

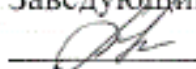
Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»

Факультет инженерных систем и экологии

Кафедра инженерной экологии и химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой

 Н. В. Левчук

«30» 09 2025 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета

 О. П. Мешик

«30» 09 2025 г.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

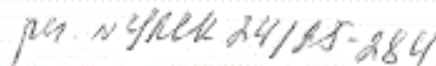
(название дисциплины)

для специальности (направления специальности):
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

(шифр и название специальности, направления специальности)

Составитель: Кириченко Л. А., старший преподаватель

Рассмотрено и утверждено на заседании научно-методического совета
университета 26.06.2025 г., протокол № 4.

 24/05-284

Пояснительная записка

Актуальность изучения дисциплины:

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, одним из базовых курсов для изучения общетехнических и специальных дисциплин в плане подготовки студентов инженерных специальностей. Органическая химия является важной составной частью химической науки. Достижения органической химии в значительной степени определяют развитие современной фармацевтики и медицины, успехи сельского хозяйства и технологии переработки продуктов питания, возможность эффективной переработки природного углеродного сырья.

Цель и задачи дисциплины:

Целью курса является изучение и формирование у студентов системы знаний и умений о структуре, свойствах, получении и применении органических соединений, а так же дальнейшее развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

На основе полученных знаний студент должен:

- сформировать основы рационального мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;
- **знать:**
 - современные представления о строении органических веществ в природе, химических связей в них;
 - особенности влияния химического строения на свойства органических соединений;
 - основные закономерности протекания химических процессов с участием органических соединений;
 - химические свойства важнейших классов органических соединений, их получение и применение;

По окончании изучения дисциплины будущий инженер должен **уметь:**

- называть органические соединения согласно тривиальной, рациональной и международной номенклатуре ИЮПАК;
- составлять уравнения химических реакций с участием органических соединений;
- использовать знания о химических процессах и свойствах органических веществ для наиболее оптимальной организации экологической безопасности технологических процессов;
- работать в химической лаборатории с химической посудой, весовым оборудованием, реактивами, проводить простые химические эксперименты и оформлять их результаты;
- прогнозировать свойства веществ, механизм протекания химических процессов, включая расчеты оптимальных и безопасных условий их реализации в промышленных и лабораторных масштабах, а также экологические последствия.

Учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Органическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных и методических материалов. ЭУМК разработан с учётом основных положений концепции системы непрерывного образования Республики Беларусь. Он **предназначен** для подготовки

студентов специальности (направления специальности): 6-05-0521-02
Природоохранная деятельность.

ЭУМК разработан в соответствии со следующими нормативными документами:

- Положением об учебно-методическом комплексе на уровне высшего образования, утвержденным постановлением Министерства образования Республики Беларусь №167 от 26.07.2011 г.

- Положением об учебно-методическом комплексе по учебной дисциплине учреждения образования «Брестский государственный технический университет» от 31.01.2019 г.

- Учебной программой по дисциплине «Органическая химия» № УД 24-2-64/уч от 15.01.2025 г. для специальности: 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность.

Цели ЭУМК:

- обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;

- организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Содержание и объем ЭУМК полностью соответствуют образовательному стандарту высшего образования специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность, а также учебно-программной документации образовательных программ высшего образования. Материал представлен на требуемом методическом уровне и адаптирован к современным образовательным технологиям.

Структура электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Органическая химия»

Теоретический раздел ЭУМК представлен конспектом лекций, рекомендованным для изучения дисциплины при организации самостоятельной работы студентов.

Практический раздел ЭУМК содержит, тематические планы, учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов, примеры решения типовых задач.

Раздел контроля знаний ЭУМК содержит материалы для текущей, промежуточной и итоговой аттестации, контрольные задачи, примерный перечень вопросов, выносимых на зачет (экзамен).

Вспомогательный раздел включает учебную программу по дисциплине основную и дополнительную литературу и другую справочную информацию.

Рекомендации по организации работы с ЭУМК

Использование разработанного ЭУМК предполагает работу студентов с конспектом лекций при подготовке к выполнению и защите лабораторных работ, к сдаче зачета или экзамена по одноименной дисциплине. Кроме того, теоретический материал полезен при выполнении соответствующих разделов дипломных проектов.

ЭУМК направлен на повышение эффективности учебного процесса и организацию целостности системы учебно-предметной деятельности по дисциплине «Органическая химия», что является одним из важнейших направлений

стратегических инноваций образовании. В этом контексте организация изучения дисциплины на основе ЭУМК предполагает продуктивную учебную деятельность, позволяющую сформировать профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных и созидательных способностей личности. ЭУМК способствует успешному усвоению студентами учебного материала, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу студентов, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения занятий.

ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ В КОМПЛЕКСЕ

Теоретический раздел

Конспект лекций по курсу «Органическая химия» для студентов технических специальностей

Тема № 1. Введение. Предмет органической химии

Тема № 2. Химические реакции

Тема № 3. Алканы

Тема № 4. Алкены. Диены

Тема № 5. Алкины

Тема № 6. Ароматические углеводороды

Тема № 7. Галогенпроизводные углеводородов

Тема № 8. Спирты и простые эфиры

Тема № 9. Фенолы

Тема № 10. Карбонильные соединения

Тема № 11. Карбоновые кислоты и их производные

Тема № 12. Углеводы

Тема № 13. Азотсодержащие соединения

Тема № 14. Гетероциклические соединения

Тема № 15. Основы химии высокомолекулярных соединений (полимеров)

Практический раздел

Тематический план лабораторных занятий

Для студентов специальности

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

Техника лабораторных работ

Примеры решения типовых задач

Раздел контроля знаний

Примерный перечень вопросов, выносимых на зачет

Вспомогательный раздел

Учебная программа для специальности

специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

Перечень рекомендуемой литературы

Основная литература

Дополнительная литература

Учебно-методические разработки

Конспект лекций по курсу «Органическая химия» для студентов технических специальностей

ТЕМА №1. ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – это раздел химической науки, связанный с изучением строения, свойств, способов получения и практического использования соединений углерода.

Происхождение соединений углерода – живая материя (растения или животные), поэтому химия углерода называется **органической химией**, а соединения, в состав которых входит углерод, – **органическими**.

В состав человеческого организма входят 24 элемента периодической системы Менделеева. Из них на долю (H, O, C, N) приходится 99% от общей массы атомов человеческого тела (70 кг): H - 6580 г; O - 43550 г; C - 12590 г; N - 1815г. Поэтому элементы **C, H, O, N** (**S**, галогены) – называют **органогенными**.

Органические соединения известны человеку с глубокой древности: этиловый спирт, уксусная кислота, масла, растительные красители и другие. Однако систематическое изучение органических соединений началось во второй половине 18 века.

Термины «органическая химия», «органические вещества» введены в начале 19 века (1809г.) шведом Й.Я. Берцелиусом для обозначения веществ, выделяемых из животных и растительных организмов.

В истории ее развития можно выделить несколько периодов:

1. Эмпирический (середина XVII – конец XVIII в.) характеризуется развитием теории «*Витализма*»: органические вещества получают только из *живой материи* и не могут быть синтезированы.

2. Аналитический (конец XVIII – середина XIX в.) характеризуется исследованием состава вещества, опровержение теории «*Витализма*», 1828 г. синтезирована мочеви́на из неорганического ционата аммония.

3. Структурный (вторая половина XIX – начало XX в.) характеризуется развитием органической химии как самостоятельной науки. Считается что ее развитие началось с открытия **теории строения органических веществ** (1861 г. А. М. Бутлеров). В 1851 г. Кекуле дает определение органической химии как химии соединений углерода, развитие представлений о 4-х валентном углероде. Каницарро – об атомных и молекулярных массах.

5. Современный (с начала XX в.) характеризуется формированием самостоятельных направлений в органической химии: химия элементоорганических соединений, химия ВМС, химия гетероциклических соединений и т.п. Активное внедрение физико-химических методов исследований в органическую химию (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, РСТА и др.)

Основные положения **теории строения органических соединений А.М. Бутлерова** (1858 – 1861 гг.)

1. Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности. Последовательность соединения атомов в молекуле называется **химическим строением**.

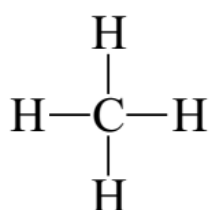
2. Свойства веществ зависят не только от состава, но и от строения их молекул.

3. Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение называются изомерами.

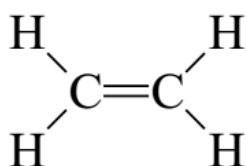
4. В молекулах органических веществ атомы и группы атомов влияют друг на друга. Это взаимное влияние определяет свойства веществ. Таким образом, изучая химические свойства и превращения отдельных веществ можно установить их строение.

Причины выделения органической химии в отдельную науку

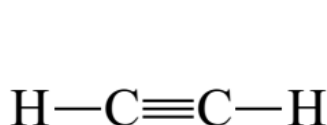
1. Четырехвалентность атома углерода.



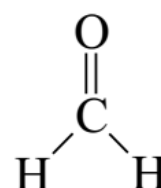
метан



этилен

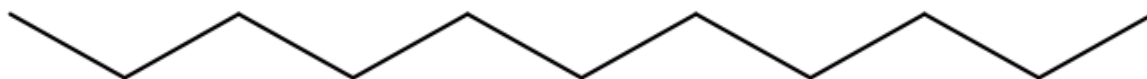


ацетилен



формальдегид

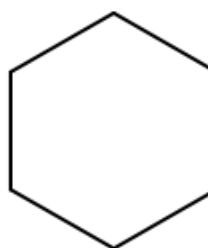
2. Способность образовывать длинные цепи и кольца (циклы).



декан



циклопропан



циклогексан

3. Способность образовывать устойчивые или очень устойчивые с другими элементами.

4. Из всех элементов периодической системы главенствующую роль в биологическом мире играет **углерод**.

5. Многообразие и многочисленность органических соединений (из более 70 миллионов соединений большая часть органические).

6. Многообразие практического применения органических соединений.
 7. Отличие в свойствах и реакционной способности органических и неорганических соединений.



Современная органическая химия характеризуется достаточно развитыми теоретическими представлениями, позволяющими систематизировать, объяснять и прогнозировать свойства, существование органических соединений и их роль в жизни человека.

Родоначальными соединениями в органической химии являются углеводороды.

По природе функциональных групп органические соединения делят на классы. Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Соединения близкого строения, но отличающиеся по составу на гомологическую разность (CH_2), называются гомологами. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их молекулярной массы, образуют гомологический ряд. Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего соединения гомологической разности. Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда.

Классификация органических соединений:

1. по строению углеродного скелета



2. по природе функциональных групп.

В молекулах производных углеводородов содержатся функциональные группы, т.е. атомы или группы атомов, определяющие свойства соединения и принадлежность его к определенному классу. Важнейшие функциональные группы и классы органических соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные классы органических соединений

Функциональная группа	Общая формула	Класс соединений
отсутствует	R-H или Ar-H	Углеводороды
карбоксильная	R-COOH	Карбоновые кислоты
алкоксикарбонильная	R-COOR	Сложные эфиры
карбонильная	R-CH=O или R ₂ C=O	Альдегиды и кетоны
гидроксильная	R-OH или Ar-OH	Спирты и фенолы
сульфгидрильная	R-SH	Тиолы
сульфо-	R-SO ₃ H	Сульфокислоты
амино-	R-NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	Амины
алкоксильная	R-O-R	Простые эфиры
нитро-	R-NO ₂	Нитросоединения
Галоген: F, Cl, Br, J (Hal)	R-Hal	Галогенопроизводные

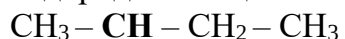
Основные химические превращения с участием органических соединений протекают по связи С-ФГ.

Соединения, в состав которых входит одна функциональная группа, называются монофункциональными, если несколько- полифункциональными (поли - означает «много») соединениями. Соединения, в состав которых входят разные функциональные группы, называются гетерофункциональными («гетеро» - по-латыни означает «разный»).

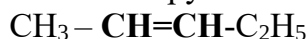
В настоящее время в органической химии общепринятой является систематическая номенклатура (заместительная и радикально-функциональная), разработанная Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). Наряду с ней сохранились и используются тривиальная и рациональная номенклатуры.

Тривиальная номенклатура состоит из исторически сложившихся названий, которые не отражают состава и строения вещества. Они являются случайными и отражают природный источник вещества (молочная кислота, лимонная кислота), характерные свойства (глицерин), способ получения (пировиноградная кислота, пиррол), имя первооткрывателя (кетон Михлера, реактив Гриньяра), область применения (аскорбиновая кислота) и т.д. Преимуществом тривиальных названий является их лаконичность, поэтому употребление некоторых из них разрешено правилами IUPAC.

Рациональная номенклатура учитывает строение называемого соединения. Названия образуются от первых членов гомологического ряда (метан, этилен, ацетилен, метиловый спирт - карбинол и т.д.), у которых один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или группы атомов:



диметилэтилметан



метилэтилэтилен

Номенклатура IUPAC является научной и отражает состав, химическое и пространственное строение соединения. Название соединения выражается при помощи сложного слова, составные части которого отражают определенные элементы строения молекулы вещества.

Название соединения представляет собой составное слово, корень которого включает название родоначальной структуры или основы (систематические – метан, этан и т.д., тривиальные – бензол, фенол и т.д.), префиксы и суффиксы, характеризующих число и характер заместителей, степень ненасыщенности.

Таблица 2. Гомологический ряд алканов

Значение n в формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Название алкана	Молекулярная формула
1	Метан	CH_4
2	Этан	C_2H_6
3	Пропан	C_3H_8
4	Бутан	C_4H_{10}
5	Пентан	C_5H_{12}
6	Гексан	C_6H_{14}

7	Гептан	C_7H_{16}
8	Октан	C_8H_{18}
9	Нонан	C_9H_{20}
10	Декал	$C_{10}H_{22}$

В молекулах углеводородов и их функциональных производных принято различать первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода. Первичный атом углерода связан только с одним атомом углерода, вторичный – с двумя, третичный – с тремя, а четвертичный – с четырьмя другими атомами углерода.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Проблема химической связи является наиболее важной в химии, так как свойства веществ, их реакционная способность зависят от состава, строения и типа химической связи между атомами.

Химическая связь есть результат взаимодействия двух или более атомов, приводящий к уменьшению энергии и образованию устойчивой многоатомной системы, например молекулы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности в области связывания атомов различают три основных типа химической связи - ковалентную, ионную и металлическую.

Молекулы органических соединений построены из атомов, как правило, соединенных друг с другом посредством ковалентных связей. Ионные связи в индивидуальных органических соединениях встречаются редко.

Для объяснения свойств химической связи в настоящее время применяют две теории - метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Согласно методу валентных связей химическая связь образуется парой электронов, имеющих противоположные спины. При этом происходит повышение электронной плотности в пространстве между ядрами, что приводит к их стягиванию. Ковалентные связи - связи локализованные. Химическая связь образуется в том направлении, где возможность перекрывания атомных орбиталей наибольшая. Чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем прочнее связь.

Известны два механизма образования общих электронных пар: обобществление неспаренных электронов с противоположными спинами двух атомов (обменный механизм) и обобществление неподеленной пары одного из атомов (донорно-акцепторный механизм).

Основные характеристики химической связи:

1. Энергия связи. Химическая связь возникает лишь в том случае, если полная энергия взаимодействующих атомов уменьшается, т.е. при образовании связи энергия всегда выделяется. Энергия связи - мера прочности связи. Чем больше выделяется энергии при образовании связи, тем больше энергии надо затратить на её разрыв, следовательно, чем больше энергия связи, тем устойчивее соединение. Энергия связи изменяется в очень широких пределах - от 10 до 1000 кДж/моль.

2. Длина связи - расстояние между ядрами связанных атомов, позволяет судить о равноценности или не равноценности химических связей, их кратности. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи обычно растет энергия связи и устойчивость молекул.

3. Насыщаемость - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей; благодаря насыщенности связей молекулы имеют определенный состав.

4. Направленность - определяет пространственную структуру молекул. Атомные орбитали пространственно ориентированы, поэтому их перекрывание происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи. Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах.

5. Полярность - смещение общей электронной пары в сторону ядра одного из атомов, критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность (ЭО). Связь неполярная, если различие электроотрицательностей атомов (Δ) меньше 0,5; если $\Delta = 0,5-2,0$ - связь полярная; если $\Delta > 2,0$, то связь ионная.

Вследствие смещения электронной пары к одному из ядер повышается плотность отрицательного заряда у данного атома, и атом получает заряд, называемый эффективным зарядом δ^- , у другого атома плотность отрицательного заряда понижается, его эффективный заряд δ^+ .

Мерой полярности связи служит дипольный момент связи $\mu = ql$ (Кл·м), равный произведению эффективного заряда на длину диполя.

Дипольный момент молекулы равен векторной сумме всех дипольных моментов химических связей, определяется геометрией молекулы. Чем больше дипольный момент молекулы, тем она полярнее. Полярность молекулы в значительной степени определяет физические и химические свойства вещества.

6. Поляризуемость - способность электронной оболочки атома или молекулы деформироваться под воздействием внешнего поля, например иона, полярной молекулы и т. д. Поляризуемость это временная поляризация, которая исчезает при снятии действия поля. Поляризуемость определяет реакционную способность молекулы и зависит от длины связи.

7. Кратность. При образовании ковалентной связи различают два типа перекрывания атомных орбиталей. Перекрывание атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра атомов, называется σ -перекрыванием или σ -связью, симметричной относительно оси связи. Боковое перекрывание p-атомных орбиталей с параллельными осями называется π -перекрыванием или π -связью, которая не обладает осевой симметрией и слабее σ -связи. По кратности различают одинарную (σ -связь), двойную (комбинация σ и π -связей), тройную (комбинация σ и 2 π -связей) связи. При увеличении кратности связи уменьшается длина связи и увеличивается её энергия.

Атом углерода формирует связи за счет электронов разных энергетических состояний – s-p-состояний, но, несмотря на различие форм исходных атомных орбиталей, образованные ими связи, например в метане оказываются равноценными. Для разрешения данной проблемы Л. Полинг сформулировал два постулата - направленной валентности и гибридизации орбиталей. Валентные орбитали, например 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z углерода при образовании связи гибридизуются (смешиваются) и образуют эквивалентные (одинаковые по форме и энергии) атомные гибридные орбитали. Электронная плотность гибридизованных орбиталей сконцентрирована по одну сторону от ядра, что обеспечивает максимальное перекрывание орбиталей, а значит образование более прочной химической связи.

sp³- гибридизация. В образовании гибридной орбитали участвуют одна s- и три p-орбитали. 4sp³- гибридизованные орбитали атома образуют 4 σ -связи с соседними

атомами. Это характерно для насыщенных соединений углерода - углеводов и их производных.

sp²- гибридизация. В ненасыщенных соединениях атом углерода находится в sp²-гибридном состоянии, в этом случае происходит смешение одной s-орбитали с двумя p-орбиталями с образованием трех эквивалентных sp²-гибридизованных орбиталей, при перекрывании которых с орбиталями соседних атомов образуются 3 σ-связи.

Перекрывание негибридизованных p-орбиталей (боковое перекрывание) приводит к образованию другого вида ковалентной связи - π-связи. Двойная связь между двумя углеродными атомами описывается в рамках теории гибридизации как сочетание одной σ- и одной π-связей.

sp- гибридизация - комбинация s-орбитали и одной p-орбитали. При этом образуются две эквивалентные гибридные sp-орбитали, при перекрывании которых с орбиталями соседних атомов образуются 2 σ-связи. У каждого атома углерода остаются по две негибридизованные p- орбитали, которые, перекрываясь, образуют две π-связи. Таким образом, тройная связь между двумя углеродными атомами - сочетание одной σ- и двух π-связей.

Различие в форме и направленности гибридизованных орбиталей проявляется в длинах связей, валентных углах и других характеристиках.

Ниже представлена зависимость структуры соединений от гибридизации атома углерода.

Гибридизация	Геометрия молекулы	Примеры
sp ³	тетраэдрическая	алканы и их производные
sp ²	тригональная	этилен и его гомологи, бензол, карбонильная и карбоксильная группы и др.
sp	линейная	ацетилен и его гомологи, нитрил, кумулированные углеводороды и др.

Ионная связь возникает при электростатическом взаимодействии отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Эта связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательности атомов.

Водородная связь. Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (фтора, кислорода, азота), способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой другого сильно электроотрицательного атома этой же или другой молекулы с образованием дополнительной слабой связи, называемой водородной связью. Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется межмолекулярной, если связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы, то она называется внутримолекулярной. Внутримолекулярная связь образуется в том случае, когда возможно замыкание пятичленного или шестичленного цикла. Водородная связь обозначается тремя точками Образование межмолекулярных водородных связей обуславливает ассоциацию молекул, что приводит к существенному изменению физических свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температур плавления и кипения, теплот парообразования и плавления.

Важную роль водородные связи играют в белках, у которых спиральные полимерные структуры объединяются связями $N-H\cdots O$. Двойные спирали нуклеиновых кислот соединяются межмолекулярными водородными связями $N-H\cdots N$ и $N-H\cdots O$.

Между молекулами органических соединений происходят вандерваальсовы взаимодействия — ориентационные, индуктивные, дисперсные, которые определяют физические свойства веществ.

Взаимное влияние атомов в молекуле. Отклонения от постоянных свойств химических связей в молекуле связаны с проявлением взаимного влияния атомов. Использование представлений о взаимном влиянии позволяет предсказывать свойства стабильных молекул, определять стабильность органических ионов и радикалов. Это влияние передается, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью так называемых электронных эффектов.

Взаимное влияние, передающееся по цепи σ -связей, называется индуктивным электронным эффектом. Индуктивный электронный эффект (обозначается буквой I) может быть положительным и отрицательным.

Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы. +I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т. е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.).

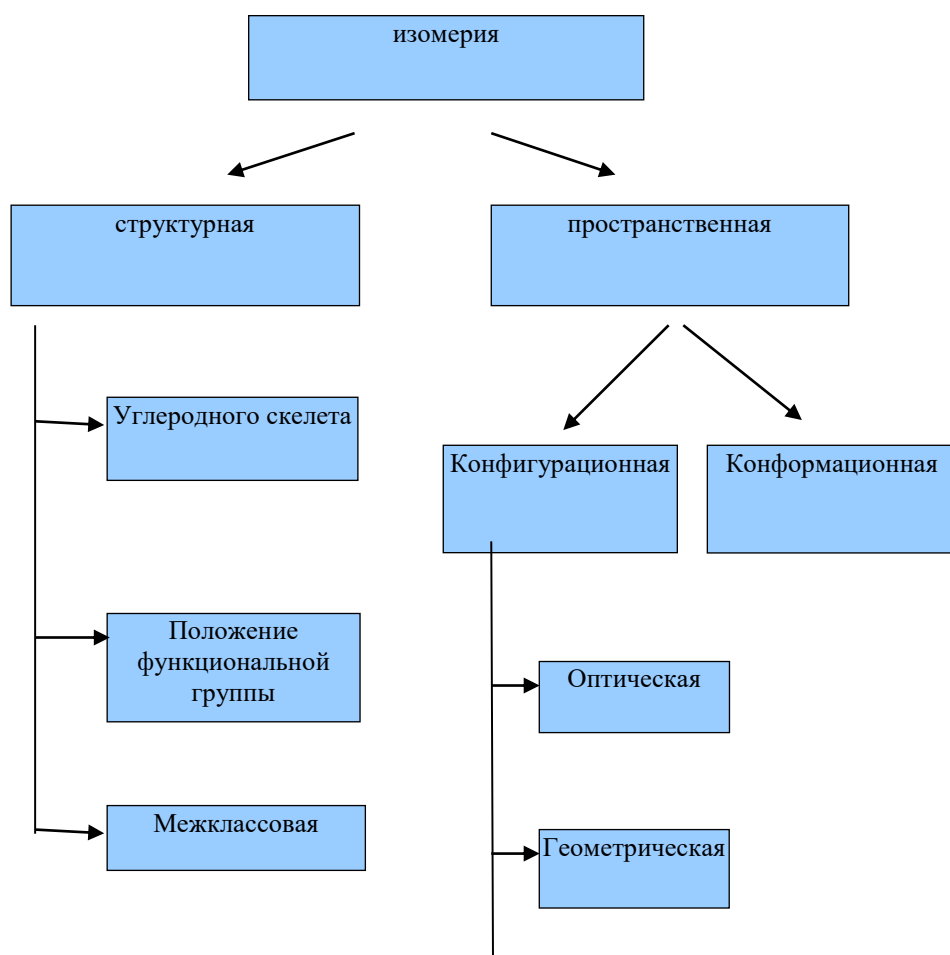
Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей указывается прямыми стрелками ($\rightarrow$).

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют мезомерным эффектом (обозначается буквой M). Мезомерный эффект может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность.

Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы, направленность химических реакций с её участием.

ИЗОМЕРИЯ

Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но разные физические и химические свойства. Различия в свойствах изомеров обусловлены различиями в их химическом или пространственном строении. В связи с этим различают два вида изомерии.



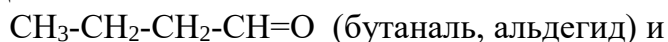
1. Структурная изомерия

Структурные изомеры отличаются химическим строением, т.е. природой и последовательностью связей между атомами в молекуле. Структурные изомеры выделяют в чистом виде. Они существуют как индивидуальные, устойчивые вещества, для их взаимного превращения необходима высокая энергия - порядка 350 - 400 кДж/моль. В динамическом равновесии находятся только структурные изомеры — таутомеры. Таутомерия - распространенное явление в органической химии. Она возможна при переносе подвижного атома водорода в молекуле (карбонильные соединения, амины, гетероциклы и т.д.), внутримолекулярных взаимодействиях (углеводы).

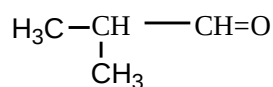
Все структурные изомеры представляют в виде структурных формул и называют по номенклатуре ИЮПАК. Например, составу C_4H_8O соответствуют структурные изомеры:

а) с различным углеродным скелетом

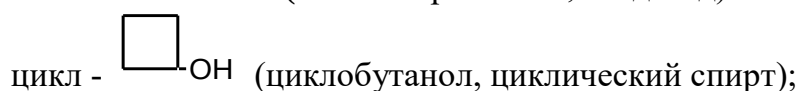
неразветвленная С-цепь –



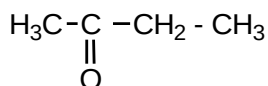
разветвленная С-цепь –



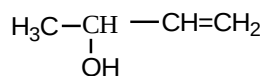
(2-метилпропаналь, альдегид) или



б) с различным положением функциональной группы



бутанон-2, кетон;

в) с различным составом функциональной группы

3-бутен-2-ол, непредельный спирт;

г) метамерии

Гетероатом функциональной группы может быть включен в углеродный скелет (цикл или цепь). Один из возможных изомеров этого вида изомерии - $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ (3-метоксипропен-1, простой эфир);

д) таутомерии (кето-енольной)

енольная форма



кетотформа

Таутомеры находятся в динамическом равновесии, при этом в смеси преобладает более устойчивая форма – кетотформа.

Для ароматических соединений структурную изомерию рассматривают только для боковой цепи.

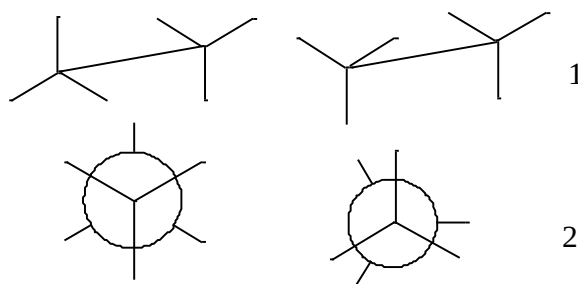
2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Пространственные изомеры имеют одинаковое химическое строение, различаются по пространственному расположению атомов в молекуле. Это различие и создает разницу в физических и химических свойствах. Пространственные изомеры изображают в виде различных проекций или стереохимических формул. Раздел химии, изучающий пространственное строение и его влияние на физические и химические свойства соединений, на направление и скорость их реакций, называется стереохимией.

а) Конформационная (поворотная) изомерия

Не меняя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм (конформаций) молекулы, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их $\sigma\text{-C-C-}$ связи. В результате такого вращения возникают поворотные изомеры (конформеры). Энергия различных конформеров неодинакова, но энергетический барьер, разделяющий различные конформационные изомеры, для большинства органических соединений невелик. Поэтому при обычных условиях, как правило, нельзя зафиксировать молекулы в одной строго определенной конформации. Обычно в равновесии сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга конформационных изомеров.

Способы изображения и номенклатуру изомеров можно рассмотреть на примере молекулы этана. Для нее можно предвидеть существование двух, максимально различающихся по энергии конформаций, которые могут быть изображены в виде *перспективных проекций* (1) («лесопильные козлы») или проекций *Ньюмена* (2):



заторможенная конформация

заслоненная конформация

В перспективной проекции (1) связь С-С надо представить себе уходящей вдаль; стоящий слева углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий справа - удален от него.

В проекции Ньюмена (2) молекулу рассматривают вдоль связи С-С. Три линии, расходящиеся под углом 120° из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома; линии, «высовывающиеся» из-за круга - связи удаленного углеродного атома.

Изображенную справа конформацию называют **заслоненной**. Это название напоминает о том, что атомы водорода обеих CH_3 -групп находятся друг против друга. Заслоненная конформация имеет повышенную внутреннюю энергию и поэтому невыгодна. Конформацию, изображенную слева, называют **заторможенной**, подразумевая, что свободное вращение вокруг связи С-С «тормозится» в этом положении, т.е. молекула существует преимущественно в этой конформации.

Минимум энергии, необходимый для полного вращения молекулы вокруг определенной связи, называется барьером вращения для данной связи. Барьер вращения в молекуле, подобной этану, может быть выражен через изменение потенциальной энергии молекулы как функции изменения двугранного (торсионного - τ) угла системы. Энергетический профиль вращения вокруг связи С-С в этане показан на рисунке 1. Барьер вращения, разделяющий две формы этана, составляет около 3 ккал/моль (12,6 кДж/моль). Минимумы кривой потенциальной энергии соответствуют заторможенным конформациям, максимумы - заслоненным. Поскольку при комнатной температуре энергия некоторых столкновений молекул может достигать 20 ккал/моль (около 80 кДж/моль), то этот барьер в 12,6 кДж/моль легко преодолевается и вращение в этане рассматривают как свободное. В смеси всех возможных конформаций преобладают заторможенные конформации.

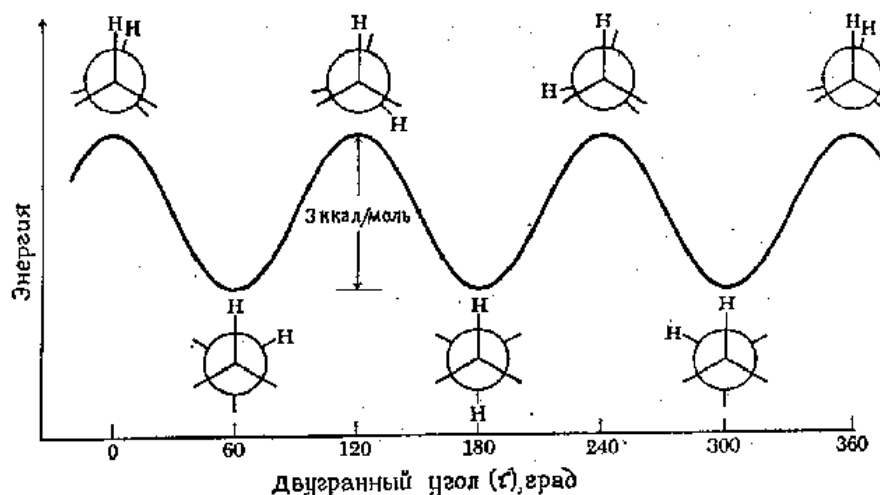
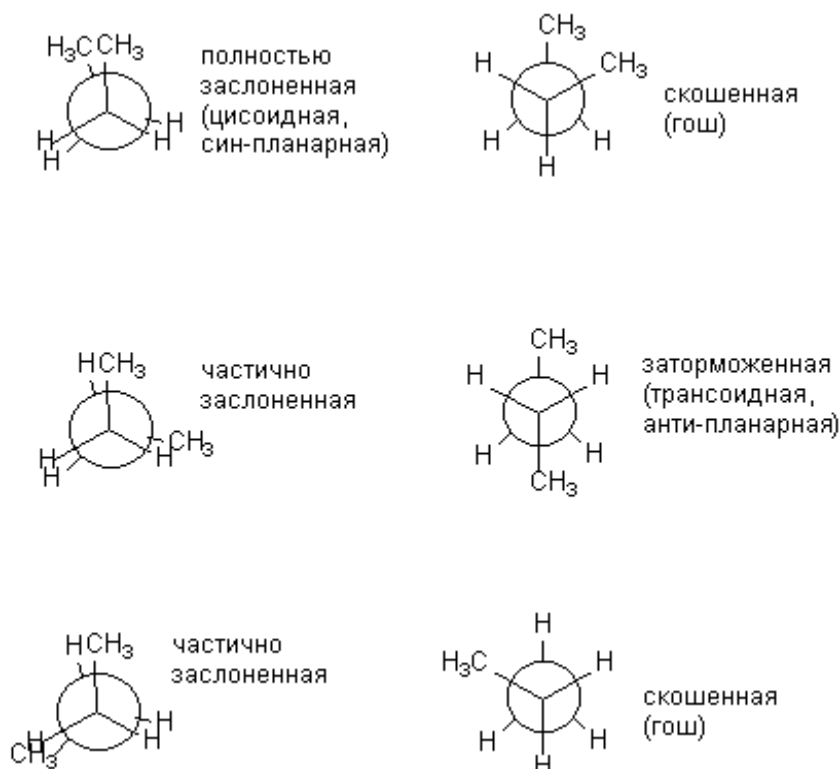


Рис.1. Диаграмма потенциальной энергии конформаций этана.

Для более сложных молекул число возможных конформаций возрастает. Так, для *n*-бутана можно изобразить уже шесть конформаций, возникающих при повороте вокруг центральной связи $C_2 - C_3$ и отличающихся взаимным расположением CH_3 -групп. Различные заслоненные и заторможенные конформации бутана отличаются по энергии. Энергетически более выгодны заторможенные конформации.



Энергетический профиль вращения вокруг связи $C_2 - C_3$ в бутане показан на рисунке 2.

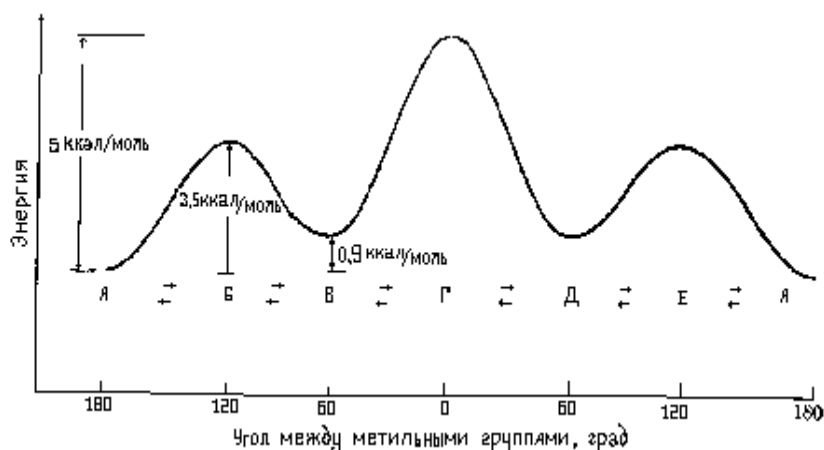


Рис.2. Диаграмма потенциальной энергии конформаций н-бутана.

Для молекулы с длинной углеродной цепью число конформационных форм возрастает.

Для молекулы алициклических соединений характерны различные конформационные формы цикла (например, для циклогексана *кресло*, *ванна*, *твист-формы*).

Итак, конформации - это различные пространственные формы молекулы, имеющей определенную конфигурацию. Конформерами являются стереоизомерные структуры, соответствующие энергетическим минимумам на диаграмме потенциальной энергии, находящиеся в подвижном равновесии и способные к взаимопревращению путем вращения вокруг простых σ -связей.

Если барьер таких превращений становится достаточно высоким, то можно разделить стереоизомерные формы (пример - оптически активные дифенилы). В таких случаях говорят уже не о конформерах, а о реально существующих стереоизомерах.

б) Геометрическая изомерия

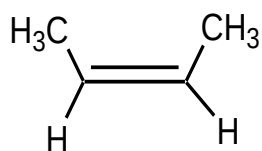
Геометрические изомеры возникают в результате отсутствия в молекуле:

1. вращения атомов углерода относительно друг друга - следствие жесткости двойной связи $C=C$ или циклической структуры;
2. двух одинаковых групп при одном атоме углерода двойной связи или цикла.

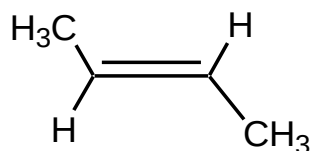
Геометрические изомеры, в отличие от конформеров, могут быть выделены в чистом виде и существуют как индивидуальные, устойчивые вещества. Для их взаимного превращения необходима более высокая энергия - порядка 125-170 кДж/моль (30-40 ккал/моль).

Различают цис-транс-(Z,E) изомеры; **цис**-формами называют геометрические изомеры, у которых одинаковые заместители лежат по одну сторону от плоскости π -связи или цикла, **транс**-формами называют геометрические изомеры, у которых одинаковые заместители лежат по разные стороны от плоскости π -связи или цикла.

Простейшим примером могут служить изомеры бутена-2, который существует в виде цис-, транс-геометрических изомеров, например:



цис-бутен-2



транс-бутен-2

температура плавления

-138,9⁰C- 105,6⁰C

температура кипения

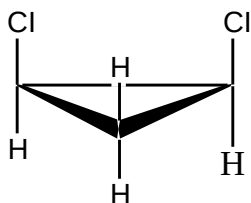
3,72⁰C1,00⁰C

плотность

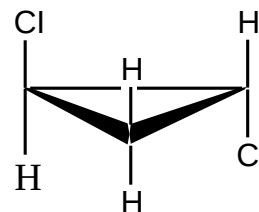
0,724

0,604

1,2 – дихлорциклопропан существует в виде цис- , транс-изомеров:

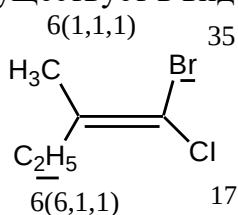


цис-1,2-дихлорциклопропан

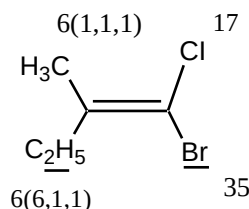


транс-1,2-дихлорциклопропан

В более сложных случаях применяется Z,E-номенклатура (номенклатура Канна, Ингольда, Прелога – КИП, номенклатура старшинства заместителей). В соединении 1-бром -2-метил-1-хлорбутен-1 (Br)(Cl)C=C(CH₃) - CH₂-CH₃ все заместители при атомах углерода с двойной связью различные; поэтому данное соединение существует в виде Z-, E- геометрических изомеров:



E-1-бром-2-метил-1-хлорбутен-1



Z-1-бром-2-метил-1-хлорбутен-1.

Для обозначения конфигурации изомера указывают расположение старших заместителей при двойной связи (или цикле) – Z-(от немецкого Zusammen - вместе) или E-(от немецкого Entgegen - напротив).

В Z,E-системе старшими считаются заместители с большим порядковым (атомным) номером. Если атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными

атомами углерода, одинаковы, то переходят ко "второму слою", в случае необходимости - к "третьему слою" и т. д.

В первой проекции старшие группы находятся напротив друг друга относительно двойной связи, поэтому это Е-изомер. Во второй проекции старшие группы расположены по одну сторону относительно двойной связи (вместе), поэтому это Z-изомер.

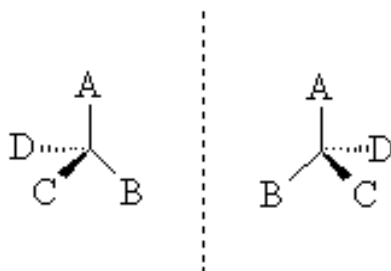
Геометрические изомеры широко распространены в природе. Например, природные полимеры каучук (цис-изомер) и гуттаперча (транс-изомер), природная фумаровая (транс-бутендиовая кислота) и синтетическая малеиновая (цис-бутендиовая кислота) кислоты, в составе жиров - цис-олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты.

в) Оптическая изомерия

Молекулы органических соединений могут быть хиральными и ахиральными. Хиральность (от греч. *cheir* - рука) — несовместимость молекулы со своим зеркальным отражением.

Хиральные вещества способны вращать плоскость поляризации света. Это явление называют оптической активностью, а соответствующие вещества - *оптически активными*. Оптически активные вещества встречаются в виде пар *оптических антиподов* - изомеров, физические и химические свойства которых в обычных условиях одинаковы, за исключением одного - знака вращения плоскости поляризации: один из оптических антиподов отклоняет плоскость поляризации вправо (+, правовращающий изомер), другой – влево (-, левовращающий). Определить конфигурацию оптических антиподов можно экспериментально с помощью прибора - поляриметра.

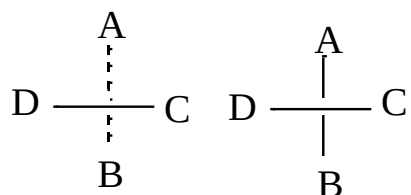
Оптическая изомерия появляется тогда, когда в молекуле присутствует *асимметрический атом углерода (существуют и другие причины хиральности молекулы)*. Так называют атом углерода в sp^3 -гибридизации и связанный с четырьмя различными заместителями. Возможны два тетраэдрических расположения заместителей вокруг асимметрического атома. При этом две пространственные формы нельзя совместить никаким вращением; одна из них является зеркальным изображением другой :



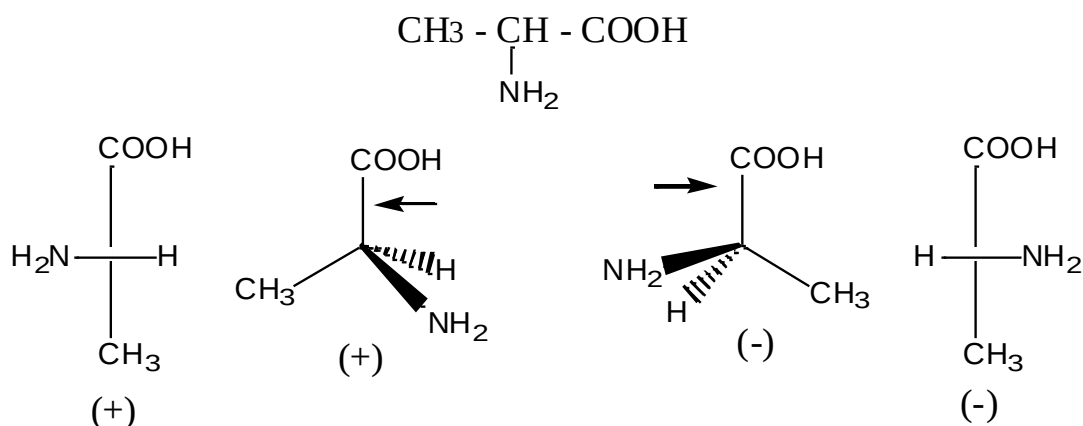
Обе зеркальные формы составляют пару оптических антиподов или **энантиомеров**.

Изображают оптические изомеры в виде проекционных формул Э. Фишера. Их получают в результате проецирования молекулы с асимметрическим атомом углерода. При этом сам асимметрический атом углерода на плоскости обозначают точкой, на горизонтальной линии указывают символы заместителей, выступающих перед плоскостью рисунка. На вертикальной линии (прерывистой или сплошной) указывают заместители, которые удалены за плоскость рисунка. Ниже приведены

различные способы записи проекционной формулы, отвечающей левой модели на предыдущем рисунке:



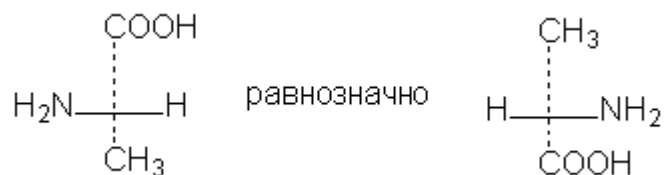
В проекции главную углеродную цепь изображают вертикально; главную функцию, если она находится в конце цепи, указывают в верхней части проекции. Например, стереохимические и проекционные формулы (+) и (-) аланина - $\text{CH}_3 - ^*\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ представляют следующим образом:



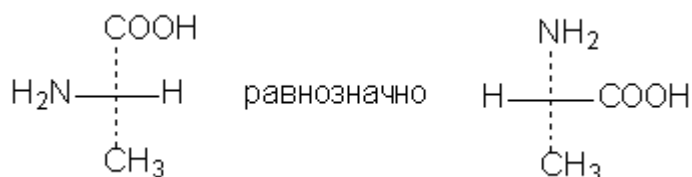
Смесь с одинаковым содержанием энантиомеров называется рацематом. Рацемат не обладает оптической активностью и характеризуется отличными от энантиомеров физическими свойствами.

Правила преобразования проекционных формул.

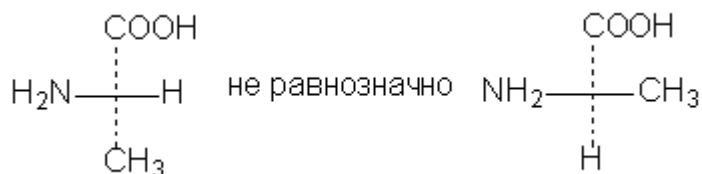
1. Формулы можно вращать в плоскости чертежа на 180° , не меняя их стереохимического смысла:



2. Две (или любое четное число) перестановки заместителей у одного асимметрического атома не меняют стереохимического смысла формулы:

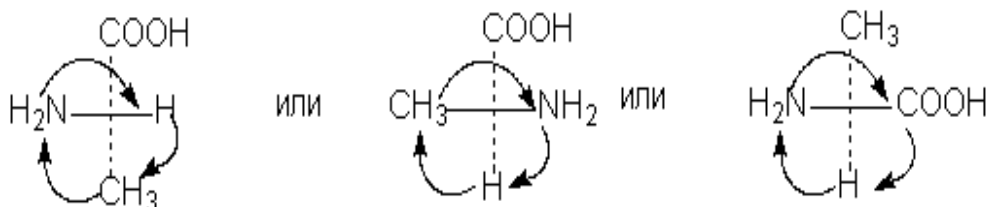


3. Одна (или любое нечетное число) перестановка заместителей у асимметрического центра приводит к формуле оптического антипода:



4. Поворот в плоскости чертежа на 90° превращает формулу в антипод.

5. Вращение любых трех заместителей по часовой стрелке или против не меняет стереохимического смысла формулы:



6. Проекционные формулы нельзя выводить из плоскости чертежа.

Оптической активностью обладают органические соединения, в молекулах которых хиральными центрами являются и другие атомы, например кремния, фосфора, азота, серы.

Соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода существуют в виде **диастереомеров**, т.е. пространственных изомеров, не составляющих друг с другом оптических антиподов.

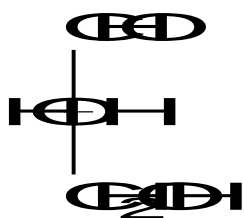
Диастереомеры отличаются друг от друга не только оптическим вращением, но и всеми другими физическими константами: у них разные температуры плавления и кипения, разные растворимости и др.

Число пространственных изомеров определяют по формуле Фишера $N=2^n$, где n - число асимметрических атомов углерода. Число стереоизомеров может уменьшаться из-за частичной симметрии, появляющейся в некоторых структурах. Оптически неактивные диастереомеры называют *мезо*-формами.

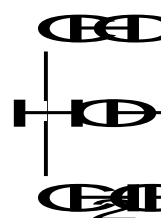
Номенклатура оптических изомеров:

а) D-, L- номенклатура

Для определения D- или L-ряда изомера конфигурацию (положение OH-группы у асимметричного атома углерода) сравнивают с конфигурациями энантиомеров глицеринового альдегида (глицериновый ключ):



L-глицериновый альдегид



D-глицериновый альдегид

Применение D-, L-номенклатуры в настоящее время ограничено тремя классами оптически активных веществ: углеводами, аминокислотами и оксикислотами.

б) R -, S-номенклатура (номенклатура Кана, Ингольда и Прелога)

Для определения R(правый)- или S(левый)-конфигурации оптического изомера необходимо расположить заместители в тетраэдре (стереохимической формуле) вокруг асимметрического углеродного атома таким образом, чтобы самый младший заместитель (обычно это водород) имел направление «от наблюдателя». Если переход трех остальных заместителей от старшего к среднему и младшему по старшинству происходит по часовой стрелке - это R-изомер (падение старшинства совпадает с движением руки при написании верхней части буквы R). Если переход происходит против часовой стрелки - это S-изомер (падение старшинства совпадает с движением руки при написании верхней части буквы S).

Для определения R- или S-конфигурации оптического изомера по проекционной формуле необходимо путем четного числа перестановок расположить заместители так, чтобы самый младший из них оказался внизу проекции. Падение старшинства остальных трех заместителей по часовой стрелке соответствует R-конфигурации, против часовой стрелки - S-конфигурации.

Получают оптические изомеры следующими методами:

- а) выделение из природных материалов, содержащих оптически активные соединения, например белки и аминокислоты, углеводы, многие оксикислоты (винная, яблочная, миндальная), терпеновые углеводороды, терпеновые спирты и кетоны, стероиды, алкалоиды и др.
- б) расщепление рацематов;
- в) асимметрический синтез;
- г) биохимическое получение оптически активных веществ.

ТЕМА №2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

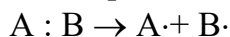
Органических реакций очень много, однако, используя различные критерии, их можно классифицировать. В результате всё многообразие реакций можно свести к небольшому числу типов реакций.

Взаимодействующие в органической реакции вещества подразделяют на реагент и субстрат. При этом считается, что реагент атакует субстрат. Субстратом, как правило, считают молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи.

Классификация органических реакций:

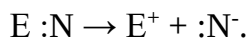
1. по способу разрыва и образования химических связей реакции подразделяют на:

- а) *Радикальные (гомолитические) реакции* протекают с участием радикалов ($R\cdot$) - частиц с неспаренным электроном и образуемых в результате гомолитического разрыва ковалентной связи следующим образом



например $Cl:Cl \rightarrow \cdot Cl + \cdot Cl$. Для радикалов характерна высокая реакционная активность, реакции с их участием протекают с очень большой скоростью. Примеры радикальных реагентов: $\cdot Cl$, $\cdot Br$, $\cdot J$, $\cdot NO_2$, $\cdot OH$, $\cdot R$ (алкил) и др.

- б) *Ионные (гетеролитические) реакции* протекают с участием ионов, образуемых в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи:

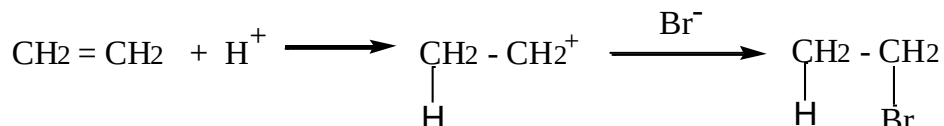


Электрофилы (электро+фил - любящий электрон) (E): Br^+ , Cl^+ , H^+ , R^+ , NO_2^+ и нейтральные молекулы с электронодефицитным центром - SO_3 , BF_3 , соли алюминия, цинка, железа (III) и др. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи.

Нуклеофилы (нуклеос+фил - любящий протон) (N): Hal^- , OH^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , R^- , CN^- и нейтральные молекулы с неподеленной электронной парой, например H_2O ., ROH , $:\text{NH}_3$, RNH_2 и др. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

2. по направлению реакции (или конечному результату превращения) подразделяют на:

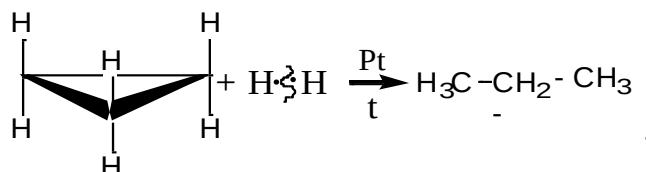
а) реакции присоединения - символ А (анг.-addition). Присоединение реагента к субстрату происходит по π -связям или по σ -связям циклических структур (размыкание цикла), в результате реакций образуются новые ковалентные σ -связи. Реакции присоединения могут быть электрофильными (A_E):



нуклеофильными (A_N):

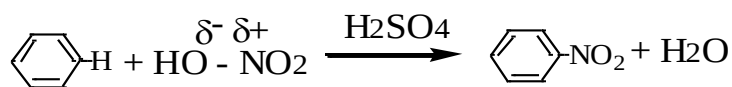


радикальными A_R :

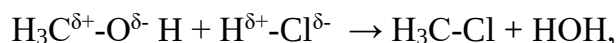


Реакции присоединения водорода называют гидрированием, воды - гидратацией, галогенов - галогенированием (хлорирование, бромирование и т.д.), галогеноводородов - гидрогалогенированием и др.

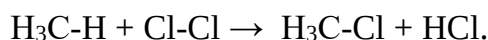
б) реакции замещения - символ S (анг.-substitution). Замещение происходит по σ -связям субстрата, в результате реакций образуются новые ковалентные σ -связи. Реакции замещения могут быть электрофильными (S_E):



нуклеофильными (S_N):

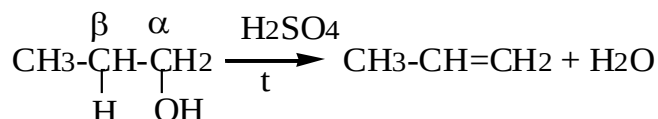


радикальными (S_R):



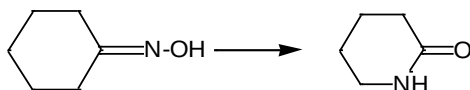
в) реакции отщепления или элиминирования - символ E (анг.- elimination). Отщепление происходит по σ -связям субстрата. В результате α , β -отщепления образуются новые π -связи, в результате α , γ - или α , δ -отщепления образуются новые ковалентные σ -связи циклических соединений.

Например:



Реакции отщепления водорода называют дегидрированием, воды - дегидратацией, галогенов - дегалогенированием (дехлорирование, дебромирование и т.д.), галогеноводородов - дегидрогалогенированием и др.

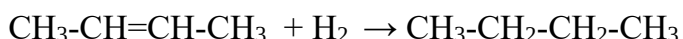
г) *перегруппировки*. В процессе перегруппировок внутри молекулы происходит миграция атома или групп атомов от одного атома к другому. Например:



д) *окислительно-восстановительные*. Окислительно-восстановительный характер органических реакций определяют иначе по сравнению с неорганическими реакциями. Так, окисление - образование новых связей углерода с атомами более электроотрицательных элементов (галогены, кислород, азот, сера и т.д.), иногда в реакциях этого типа число атомов водорода в продукте реакции может уменьшаться. Например:



Восстановление - образование новых связей C-H, при этом часто число атомов водорода в продукте реакции увеличивается. Например:



е) *по числу реагирующих частиц*. Большинство органических реакций состоят из нескольких последовательных или параллельных элементарных стадий. В зависимости от числа частиц, участвующих в скорость-определяющей стадии (самой медленной или лимитирующей), различают мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Например, реакции мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения (символы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$), мономолекулярного и бимолекулярного отщепления (символы $\text{E}1$ и $\text{E}2$) и др.

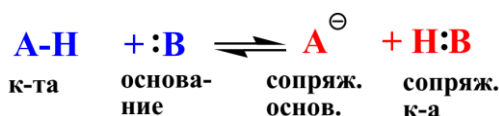
Кисотно-основные свойства органических соединений

В настоящее время существуют две основных теории кислот и оснований: теория Брэнстеда-Лоури (1923 г.) и теория Льюиса (1926 г.).

Кислоты Брэнстеда – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона).

Основания Брэнстеда – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи.

Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары:



Пример:



В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Брэнстеда:

О-Н-кислоты - карбоновые кислоты, спирты, фенолы;

S-Н-кислоты - тиолы;

N-Н-кислоты - амины, амиды, имиды;

C-Н-кислоты - углеводороды и их производные.

Мерой силы кислоты является константа кислотности (ионизации) K_a или pK_a . Чем больше K_a (или меньше pK_a), тем сильнее кислота.

В зависимости от природы атома, к неподеленной паре электронов которого присоединяется протон, основания Брэнстеда делят на три основных типа:

N (аммониевые) основания - амины, нитрилы, азотсодержащие гетероциклические соединения;

O (оксониевые) основания - спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные;

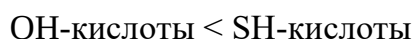
S (сульфониевые) основания - тиолы, сульфиды.

Особый тип оснований Брэнстеда представляют π -основания, в которых центром основности являются электроны π -связи (алкены, арены).

При прочих равных условиях для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, так как высокая электроотрицательность атома при кислотном центре стабилизирует образующийся при отщеплении протона анион. Так, кислотность уменьшается в ряду:

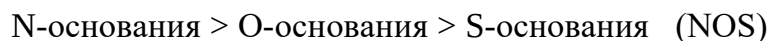


Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра и поляризуемости атома кислотность соединений увеличивается:



Введение заместителя в углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные (ЭА) заместители увеличивают, а электронодонорные (ЭД) - уменьшают кислотность, поскольку электроноакцепторные заместители стабилизируют сопряженное основание (анион), а электронодонорные заместители - дестабилизируют.

Основность уменьшается в ряду:



Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных - понижает основность.

Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований.

Основания Льюиса – это доноры пары электронов (спирты, алколюлят-анионы, простые эфиры, амины и т.д.)

Кислоты Льюиса – это акцепторы пары электронов, т.е. соединения, имеющие вакантную орбиталь (ион водорода и катионы металлов: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; галогениды элементов второго и третьего периодов BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$; галогены; соединения олова и серы: $SnCl_4$, SO_3). Кислотно-основное взаимодействие по Льюису – это доноро-акцепторное взаимодействие и любую гетеролитическую реакцию можно представить как взаимодействие кислоты и основания Льюиса.

ТЕМА №3. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Предельные углеводороды (алканы, парафины, насыщенные углеводороды) – органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными (или σ -связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} .

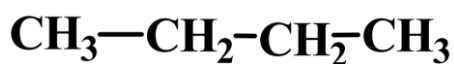
В гомологическом ряду алканов по мере увеличения числа атомов углерода повышаются температуры плавления и кипения гомологов. Первые четыре члена ряда – газы, далее до C_{16} – жидкости, начиная с C_{17} – твердые вещества (при комнатной температуре). Все алканы нерастворимы в воде, плотность их меньше 1. Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков приведены в таблице 1.1.

Таблица 3. Предельные углеводороды ряда метана

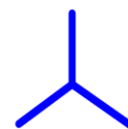
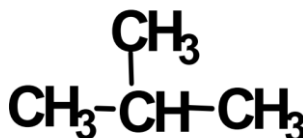
Формула		Название алканов	Остатки алканов	
суммарная	рациональная		Формула	Название
CH_4	CH_4	Метан	CH_3-	Метил
C_2H_6	CH_3-CH_3	Этан	C_2H_5-	Этил
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан	C_3H_7-	Пропил
C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Бутан	C_4H_9-	Бутил
C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Пентан	$C_5H_{11}-$	Пентил
C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Гексан	$C_6H_{13}-$	Гексил
C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Гептан	$C_7H_{15}-$	Гептил
C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Октан	$C_8H_{17}-$	Октил
C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Нонан	$C_9H_{19}-$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Декан	$C_{10}H_{21}-$	Децил
$C_{11}H_{24}$	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	Ундекан	$C_{11}H_{23}-$	Ундецил

Изомерия и номенклатура алканов. Для алканов характерно изомерия углеродного скелета. Углеводороды метан, этан и пропан изомеров не имеют. Бутан имеет 2 изомера, пентан – 3, гексан – 5, гептан – 9, пентадекан ($C_{15}H_{32}$) – 4347.

Например для вещества состава C_4H_{10} соответствуют следующие изомеры углеродного скелета по номенклатуре ИЮПАК:



бутан



2-метилпропан

Строение. В алканах присутствуют два типа химических связей: $C-C$ и $C-H$. Связь $C-C$ является ковалентной неполярной. Связь $C-H$ ковалентная слабополярная, т. к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 – для углерода и 2,1 –

для водорода). Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации или в *первом валентном* состоянии. Пространственное расположение атомов в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей (рисунок 1.1).

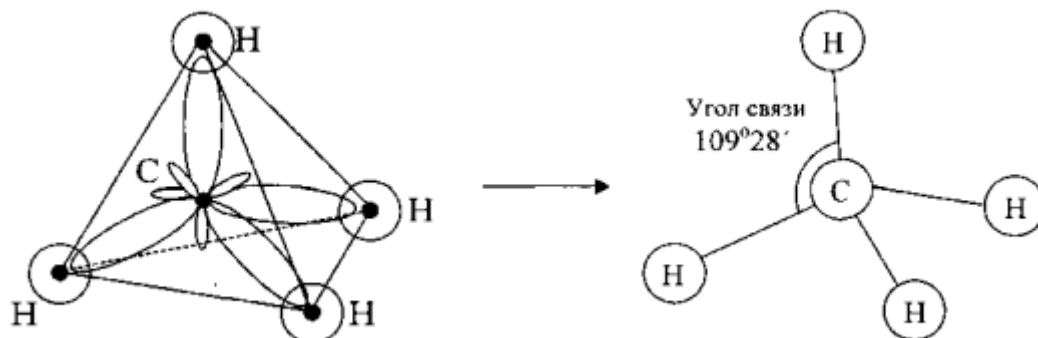


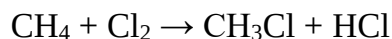
Рисунок 1.1 – Тетраэдрическая и шаростержневая модели молекулы метана

Данная структура называется **тетраэдром**.

Химические свойства. Для алканов различают следующие типы химических реакций.

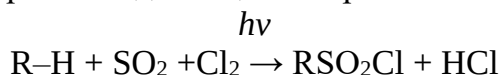
1 Реакции замещения водорода (с разрывом связи С–Н).

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции – галогеналканы или галогенопроизводные алканов. Реакция алканов с хлором и бромом протекает на свету или при нагревании. Хлорирование метана:

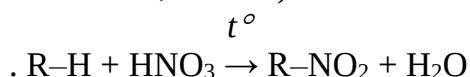


Метан	хлорметан
-------	-----------

Сульфирование. При обычной температуре серная кислота с алканами не реагирует, но при слабом нагревании дымящаяся серная кислота сульфировет алканы:

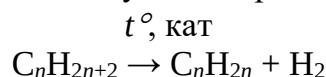


2 Нитрование (реакция Коновалова, 1888 г.)

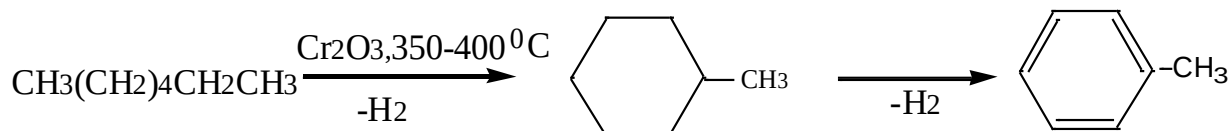
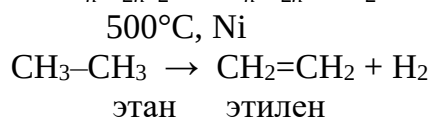


3 Реакции расщепления (с разрывом связей С-С и С-Н).

Реакция *дегидрирования* или отщепления водорода происходит в присутствии катализатора и при нагревании, то есть из предельных углеводородов за счёт разрыва связи С–Н можно получить непредельные углеводороды:

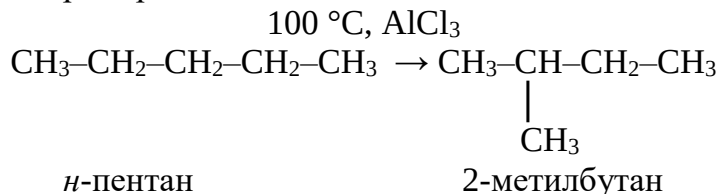


Например:

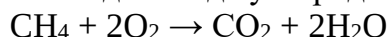


Расщепление молекул органических соединений с разрывом связей С–С под действием высоких температур, называется *крекингом*.

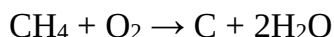
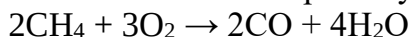
4 Изомеризация. При изомеризации происходит изменение пространственной структуры молекулы, например:



5 Реакции окисления. Окисление алканов протекает по радикальному механизму и может быть полным (с образованием диоксида углерода и воды):



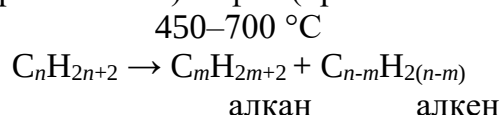
или частичным (с образованием CO или элементарного углерода):



Способы получения алканов. Газообразные алканы выделяют из отходящих газов сухой перегонки древесины, полукоксования бурого угля и гидрогенизации нефтяных остатков.

Для получения жидких и твердых алканов в промышленности используются следующие способы.

1 Крекинг (термическое разложение) нефти (промышленный способ):



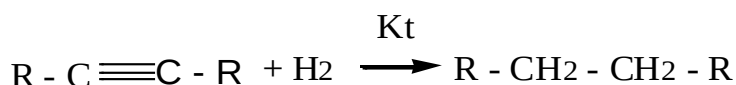
При крекинге алканы получают вместе с непредельными соединениями (алкенами).

2 Полукоксование бурого угля. Одним из продуктов процесса являются высококипящие фракции, состоящие из алканов $\text{C}_{10}\text{--C}_{30}$.

3 Каталитическое гидрирование угля, смолы и нефтяных фракций.

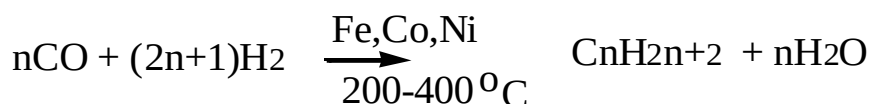
4 Гидрирование непредельных углеводородов.

Гидрирование алкенов водородом при невысоком давлении в присутствии катализатора в настоящее время является важным лабораторным способом получения алканов:



5

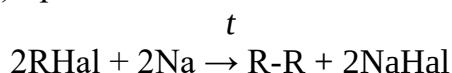
Каталитическое гидрирование монооксида углерода :



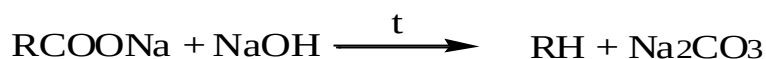
6 Разложение реагентов Гриньяра водой

7 Восстановление галогеналканов бромэтан

8 Реакция Вюрца (1855 г.) применяется для синтеза симметричных алканов:



9. Декарбосилирование солей карбоновых кислот:



10. Электролиз солей карбоновых кислот (синтез Кольбе):



Отдельные представители алканов. Применение.

Метан (CH_4) – компонент природного газа, рудничного (образуется в каменноугольных пластах) и болотного газа (выделяется при бактериальном гниении целлюлозы). Применяют в качестве топлива и исходного вещества для нефтехимических процессов. Из метана получают ацетилен, хлорпроизводные метана (растворители, продукты для производства силиконов), сероуглерод и фторуглероды (хладоагенты, мономеры в производстве термостойких пластмасс).

Этан (C_2H_6) – составная часть нефтяных попутных газов; применяют в основном для получения этилена.

Пропан (C_3H_8) получают при пиролизе в нефтехимических процессах. Применяют в качестве горючего газа (пропан-бутановые смеси). Жидкий пропан транспортируют в стальных цистернах при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и под давлением $0,8\text{ МПа}$ (критические температура и давление пропана $96,81\text{ }^\circ\text{C}$ и $4,3\text{ МПа}$).

Жидкие алканы (гомологи, жидкие при комнатной температуре) – составная часть нефти и буроугольной смолы.

Твердые алканы (парафины) содержатся в нефти. Горный воск или озокерит (в очищенном виде – церезин) являются смесью твердых парафинов. Применяют для изготовления свечей, пропитки бумаги и картона, в качестве изолирующего материала. Получаемые искусственно углеводороды C_{11} – C_{30} перерабатывают в мыла, моющие средства и пластификаторы.

ТЕМА №4. АЛКЕНЫ. ДИЕНЫ.

Алкены

Алкены (олефины) – это углеводороды общей формулой C_nH_{2n} , содержащие в молекуле одну двойную связь $\text{C}=\text{C}$.

Гомологический ряд:

этен - $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

пропен - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

бутен-1 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

пентен-1 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и т. д.

Номенклатура. Названия алкенов образуют от названий алканов, заменяя суффикс *-ан* на *-ен*.

Простейшие углеводороды имеют тривиальные названия с суффиксом *-илен*:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ - этилен,

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ - пропилен.

Названия некоторых радикалов непредельных углеводородов:

$\text{CH}_2=\text{CH}$ - винил,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ - аллил.

По рациональной номенклатуре алкенам дают названия как производным этилена, полученным в результате замещения одного или нескольких атомов водорода на алкильные радикалы. Например,

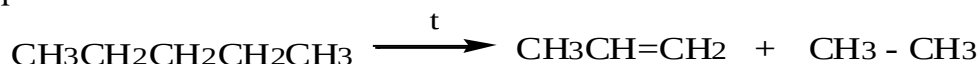
пропен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ по рациональной номенклатуре будет иметь название - метилэтилен.

Нахождение в природе. Алкены в природе встречаются в составе нефтяного газа и горючих сланцев. Алкенами являются многие природные соединения растительного и животного происхождения, играющие важную биологическую роль. Например, в составе ненасыщенных и полиненасыщенных кислот растительных жиров, феромонов (половые аттрактанты, выделяемые насекомыми для привлечения особей противоположного пола).

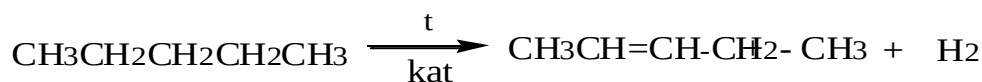
Основные области применения алкенов указываются при рассмотрении свойств этих соединений.

Получение алкенов.

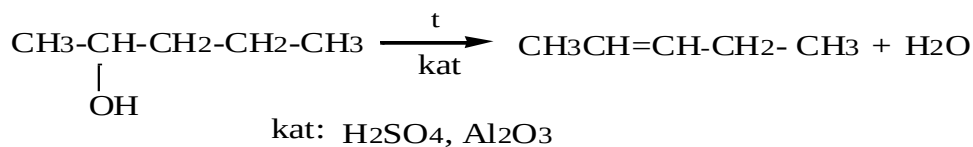
1. Крекинг алканов



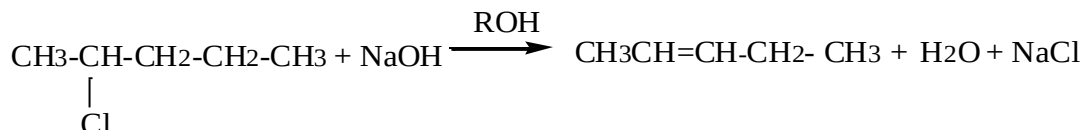
2. Дегидрирование алканов



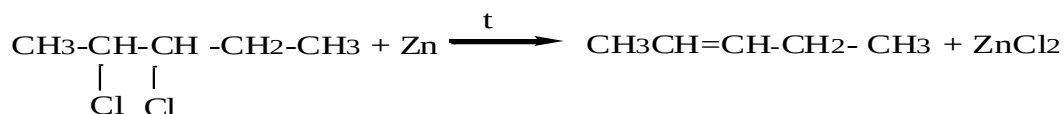
3. Дегидратация спиртов



4. Дегидрогалогенирование галогеналканов



Дегидратация спиртов и дегидрогалогенирование галогеналканов протекают по правилу Зайцева.

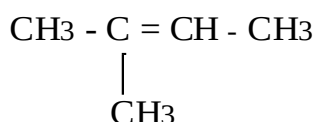
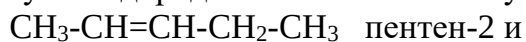


5. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

ИЗОМЕРИЯ

1. Структурная (на примере углеводорода состава C_5H_{10}):

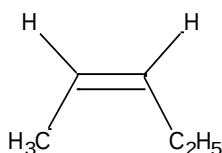
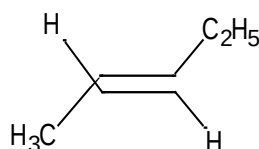
а) углеродной цепи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4)



2-метилбутен-2

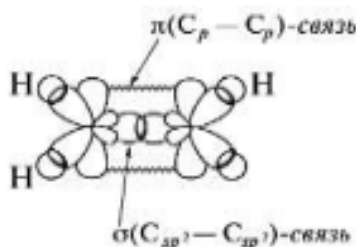
б) положения кратной связив) межклассовая

Алкены и циклоалканы с одинаковым числом атомов углерода являются изомерами. Например, одним из изомеров будет циклопентан:

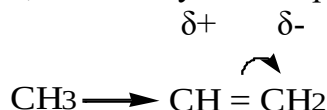
**2. Геометрическая:***цис-пентен-2**транс-пентен-2*

Взаимопревращения геометрических изомеров возможны только при высоких температурах или облучении УФ-светом.

Строение алкенов. Атомы углерода алкенов, образующие двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Двойная связь представляет комбинацию σ -C-C (перекрывание sp^2-sp^2 -орбиталей) и π -C-C связей (боковое перекрывание p-р-орбиталей). π -C-C связь, по сравнению с σ -связью, менее прочная, легко поляризуемая, более доступна для реагентов. Все σ -связи C-H образованы в результате перекрывания sp^2-s или sp^3-s -орбиталей.



Дипольный момент этилена равен нулю, поэтому соединение неполярно. У гомологов и изомеров углеводородные радикалы при двойной связи изменяют распределение электронной плотности в двойной связи, поэтому замещенные алкены имеют небольшой дипольный момент, их молекулы полярны. Например, пропен:



Молекула этилена имеет плоское тригональное строение, углы между связями соответствуют 120° , в молекулах гомологов и их изомеров находится только фрагмент плоской структуры.

Физические свойства. По физическим свойствам алкены мало отличаются от алканов. В гомологическом ряду физические свойства изменяются закономерно с ростом молекулярной массы. Различия в свойствах характерны как для структурных, так и пространственных изомеров.

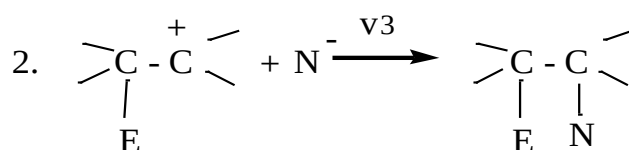
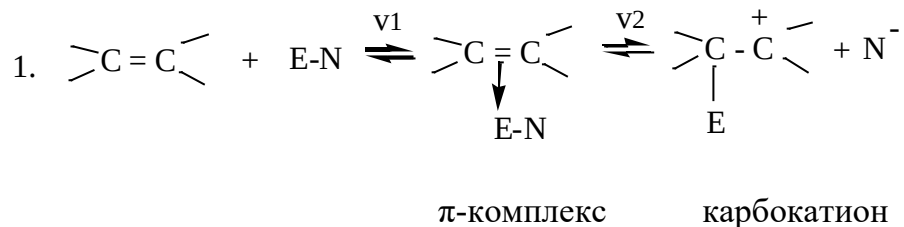
Химические свойства.

Химические свойства алкенов определяются наличием двойной углерод-углеродной связи. Поскольку π -связь обладает меньшей энергией, по сравнению с σ -связью, она легко разрывается под действием реагентов.

Для алкенов характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации. π -связь оказывает влияние на реакционную способность связи C-H в аллильном положении, что делает возможным протекание реакций радикального замещения атома водорода у α -углеродного атома.

1. Реакции электрофильного присоединения (A_E)

A_E реакции – основной тип превращений алкенов. Электрофильное присоединение происходит по ионному механизму. Реакция протекает в две стадии (E-электрофил, N-нуклеофил):



$v1$ - быстро, $v2$ - медленно, $v3$ — быстро.

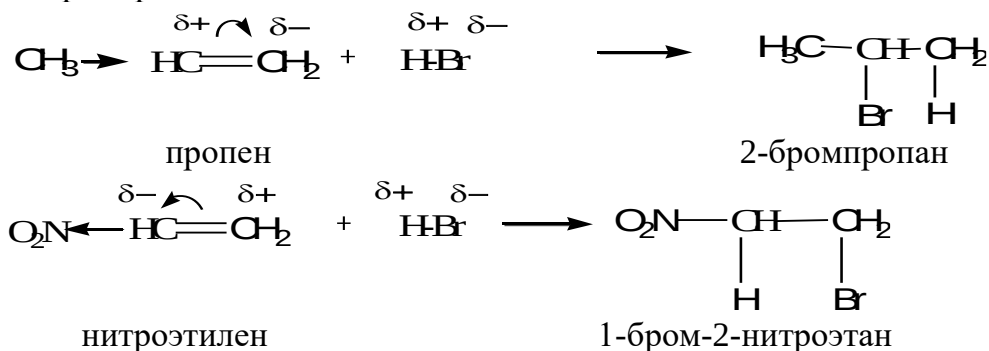
На первой стадии электрофильный реагент образует π -комплекс с алкеном, в котором двойная связь выступает как донор, а электрофильный реагент как акцептор электронов. Далее π -комплекс медленно переходит в карбокатион (или σ -комплекс). На второй стадии происходит быстрое взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом (N^-) с образованием продукта реакции.

По электрофильному механизму к алкенам могут присоединяться галогены ($\text{Hal}^{\delta+} - \text{Hal}^{\delta-}$), галогеноводороды ($\text{H}^{\delta+} - \text{Hal}^{\delta-}$), серная кислота ($\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}\text{SO}_3\text{H}$), вода ($\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}\text{H}$) и другие электрофильные реагенты ($\text{Hal}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}\text{H}$).

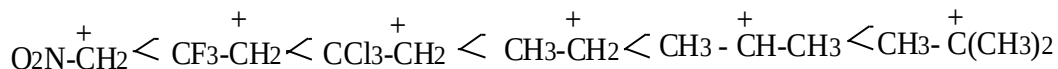
Электрофильное присоединение к несимметрично построенным алкенам протекает в соответствии с правилом Марковникова (русский химик Владимир Васильевич Марковников, 1869г): электрофил (протон H^+ или E^+) присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода при двойной связи. Правило Марковникова не является универсальным. При введении в состав непредельных углеводородов электроноакцепторной группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ и т.д.) присоединение происходит против правила Марковникова.

Региоселективное присоединение обусловлено поляризацией двойной связи в молекуле непредельного соединения и различием в устойчивости промежуточных карбокатионов.

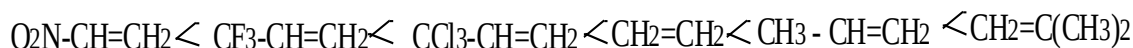
Например:



Карбокатион - промежуточный продукт реакции, очевидно, что реакция электрофильного присоединения протекает в направлении образования более стабильного карбокатиона. При этом электронодонорные группы (например, R - алкильные группы) повышают стабильность карбокатиона, электроноакцепторные (- NO₂, - CCl₃, - CCF₃) - уменьшают. Поэтому стабильность карбокатионов в нижеуказанном ряду возрастает:

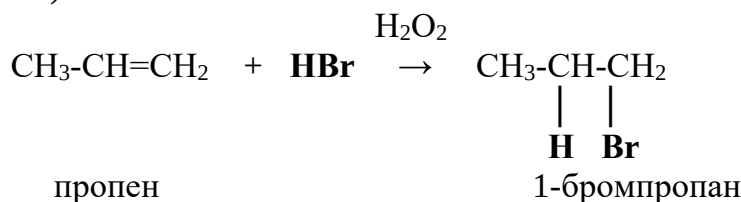


Поскольку электронодонорные группы повышают электронную плотность двойной связи, в этом же направлении (→) увеличивается и реакционная способность непредельных соединений:

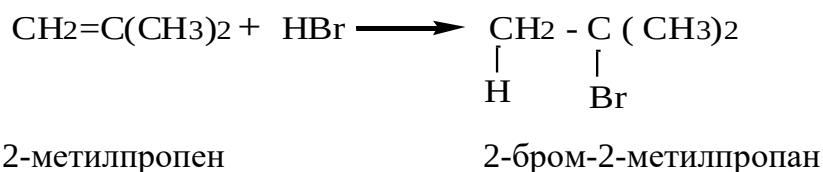


Таким образом, электрофильное присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкенам протекает в направлении образования наиболее стабильного карбокатиона.

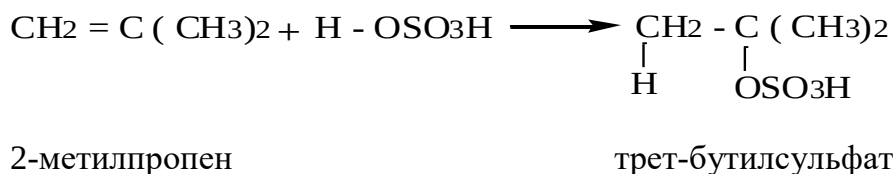
В случае изменения механизма реакции, например в реакциях свободнорадикального типа (A_R), присоединение протекает против правила Марковникова: присоединение HBr в присутствии перекиси водорода (эффект Хараша):



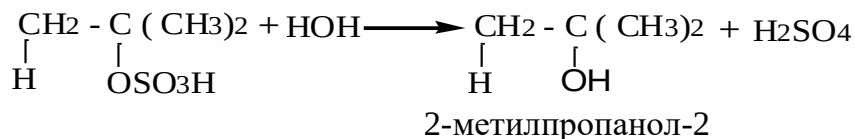
Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование). Присоединение HNaI происходит по правилу Марковникова как в газовой среде, так и в растворах. Реакционная активность галогеноводородов увеличивается с повышением кислотности в ряду HF < HCl < HBr < HI. В результате реакций образуются вторичные, третичные галогеналканы (первичные - в реакции только с этиленом).



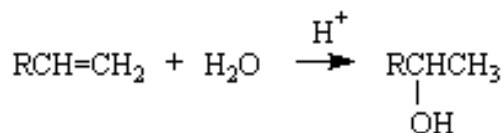
Присоединение концентрированной серной кислоты. При взаимодействии алкенов с концентрированной серной кислотой образуются моноалкилсульфаты (сложные эфиры серной кислоты).



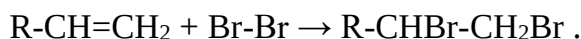
Алкилсульфаты при нагревании легко гидролизуются (разрушаются водой) с образованием спиртов:



Присоединение воды (гидратация). Алкены присоединяют воду в присутствии катализаторов (в гомогенных процессах катализаторы - минеральные кислоты, в гетерогенных - оксид алюминия, хлорид цинка и другие) с образованием спиртов. Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова. Реакции гидратации лежат в основе промышленных способов получения из алкенов вторичных и третичных спиртов, из этилена получают первичный спирт - этанол.

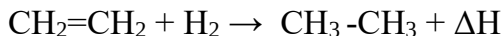


Присоединение галогенов (галогенирование). Галогены легко присоединяются к алкенам с образованием вицинальных дигалогенидов, например:



Реакционная способность галогенов возрастает в ряду: $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$. Присоединение Br_2 - качественная реакция на непредельные соединения. Фторирование и иодирование алкенов на практике не проводят.

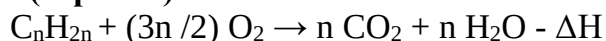
Присоединение водорода (гидрирование). Присоединение водорода к алкенам с образованием предельных углеводородов происходит только в присутствии катализатора (металлический Ni, Pt, Pd и др.):



Теплоты гидрирования дают возможность судить об устойчивости алкенов: чем больше выделяется тепла, тем устойчивее соединение. В ряду алкенов самым устойчивым является этилен.

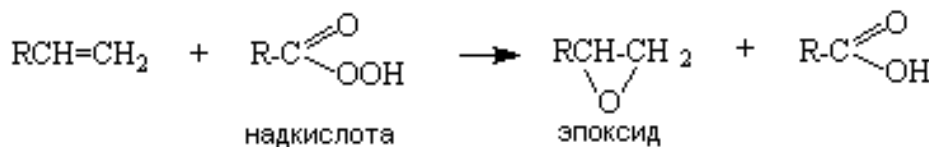
2. Окисление алкенов. Алкены легко окисляются. В зависимости от окислителя и условий реакции образуются различные кислородсодержащие соединения.

а) полное окисление (горение)



б) слабое окисление

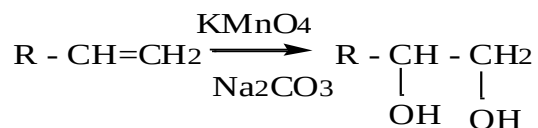
В результате окисления образуются эпоксиды (реакция Н.А. Прилежаева, 1909г.):



Эпоксиды широко используются в промышленном органическом синтезе, например для получения диолов, простых и сложных эфиров.

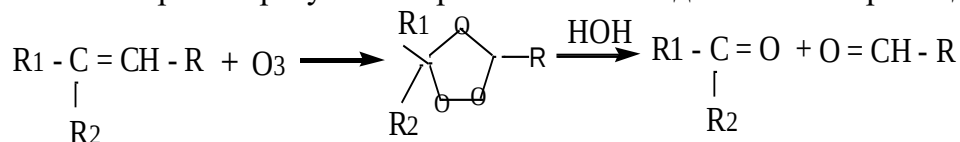
в) среднее окисление

Окисление перманганатом калия - реакция Вагнера (русский химик - Егор Егорович Вагнер, 1885г.): алкены окисляются перманганатом калия в нейтральной или слабощелочной среде при комнатной температуре с образованием двухатомных спиртов (диолов):



Реакция используется как тест на присутствие в соединении кратных C=C-связей.

Озонолиз: алкены взаимодействуют с озоном с образованием озонидов, при гидролизе которых образуются карбонильные соединения и пероксид водорода:

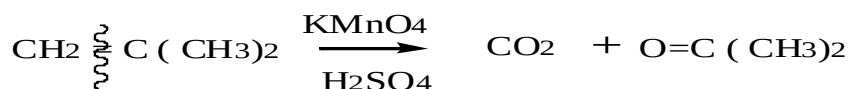


Восстановительный гидролиз озонида проводят в присутствии восстановителей (например, Zn), чтобы избежать окисления альдегидов пероксидом водорода.

Озонолиз алкенов позволяет определить их состав и положение в молекуле двойной связи.

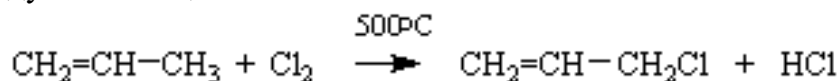
г) сильное окисление (перманганат калия в кислой среде, хромовая смесь, оксид хрома (VI), азотная кислота).

При окислении образуются карбоновые кислоты (или кетоны), при этом концевая метиленовая группа CH₂ окисляется до CO₂:



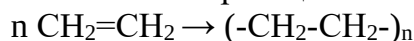
3. Радикальное замещение водорода в аллильном положении.

Галогенирование, например пропена хлором при высоких температурах приводит к образованию продукта замещения:

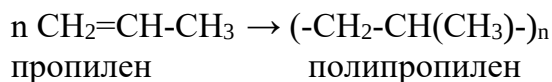


4. Полимеризация. Реакции полимеризации сопровождаются образованием алканов с высокой молекулярной массой.

Схема полимеризации этилена:



мономер полимер n - степень полимеризации
этилен полиэтилен



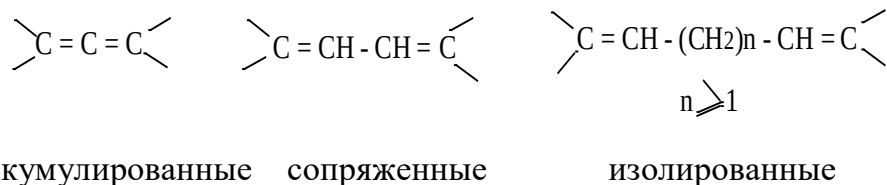
Полимеризация - процесс каталитический. Для промышленного получения полимеров осуществляют радикальную, анионную и катионную полимеризацию.

Применение алкенов:

1. сырье для промышленности тонкого и основного синтеза (спирты, карбоновые кислоты, карбонильные соединения и т.д.);
2. получение экологически безвредных средств борьбы с вредными насекомыми в сельском хозяйстве;
3. получение высокомолекулярных соединений (полиэтилен, полипропилен и т.д.).

Алкадиены (диены)

Алкадиены – это углеводороды, содержащие две C=C-связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . Классифицируют алкадиены по расположению двойных связей в молекуле:



Номенклатура. Названия алкадиенов образуют от названий алканов, заменяя суффикс *-ан* на *-диен*.

Простейшие углеводороды имеют тривиальные названия:

$CH_2=C=CH_2$ - аллен, $CH_2=CH-CH=CH_2$ - дивинил, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ - изопрен.

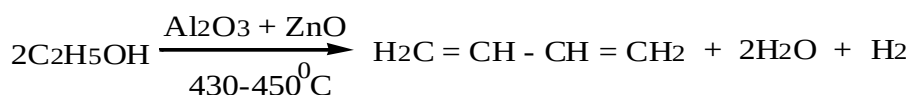
Диены с изолированными связями по строению и свойствам мало отличаются от алкенов. Кумулированные и сопряженные диены обладают рядом специфических свойств. Наибольший интерес представляют сопряженные диены.

Нахождение в природе. Изопреновый фрагмент присутствует в структуре многих природных соединений, например натурального каучука, гуттаперчи, терпенов, каротина, холестерина и т. д.

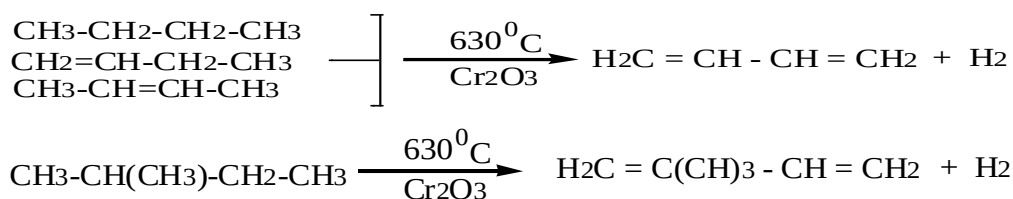
Основные области применения алкадиенов указываются при рассмотрении свойств этих соединений.

Получение сопряженных диенов. Сопряженные алкадиены получают различными реакциями отщепления из алканов и алкенов, спиртов, галогенпроизводных углеводородов.

1. Синтез С.В. Лебедева



2. Дегидрирование бутан-бутеновой фракции переработки нефти:



Мировое производство бутадиена-1,3 и изопрена составляет более десятка миллионов тонн в год, они широко используются в производстве синтетических каучуков.

Изомерия.

1. Структурная

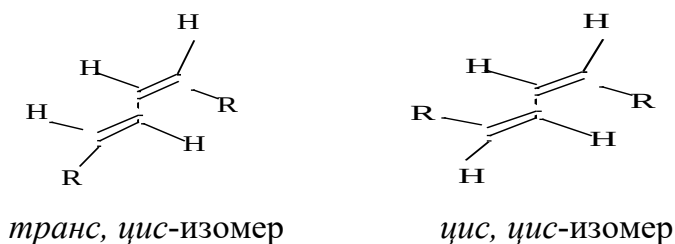
Для диенов характерны следующие виды:

- углеродной цепи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4);
- положения кратной связи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4);
- межклассовая.

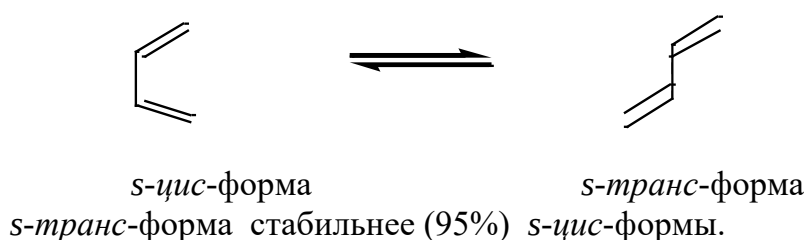
Межклассовыми изомерами алкадиенов могут быть алкины, циклоалкены.

2. Геометрическая изомерия:

Геометрическая изомерия характерна для сопряженных диенов, у которых в концевых CH_2 -группах атомы водорода замещены на другие атомы или радикалы:



Сопряженные алкадиены могут существовать в двух пространственных формах (конформациях):



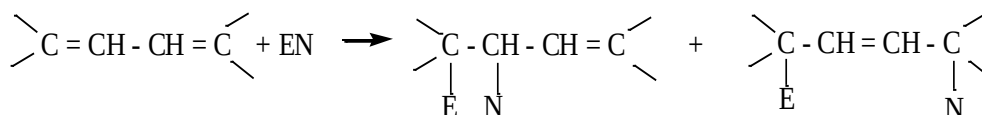
Строение алкадиенов. Строение изолированных диенов практически не отличается от алкенов.

В кумулированных диенах центральный атом углерода находится в sp -гибридизации, что и определяет пространственную форму этих соединений. Кумулированные диены не стабильны и при нагревании изомеризуются в алкины.

В молекуле сопряженных диенов π -электроны двойных связей взаимодействуют друг с другом (π , π -сопряжение), что приводит к изменению порядка и длины как простой σ -связи $\text{C}-\text{C}$, так и двойной связи $\text{C}=\text{C}$, увеличению стабильности молекулы.

Физические свойства. Бутадиены - бесцветные газообразные вещества с характерными запахами, изопрен - легкокипящая жидкость с приятным запахом. Диены по физическим свойствам близки к алкенам.

Химические свойства сопряженных диенов. Для сопряженных диенов известны все реакции, характерные для алкенов (присоединение, окисление, полимеризация). Наиболее характерным типом реакций являются реакции электрофильного присоединения (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация и др.), особенность которых состоит в том, что возможно образование продуктов 1,2- и 1,4-присоединения (по двойной связи и концам сопряженной цепи). Соотношение изомерных продуктов присоединения определяется температурным режимом, полярностью растворителя, характером реагента. Как правило, при низких температурах преобладают продукты 1,2-присоединения, при более высоких температурах и в полярных растворителях - 1,4-присоединения.



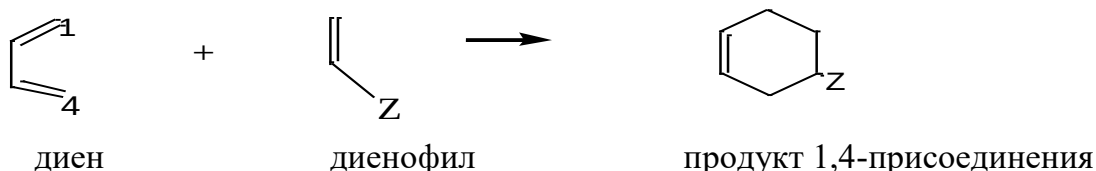
1,2-присоединение

1,4-присоединение

В реакциях электрофильного присоединения сопряженные диены более активны, чем алкены.

Полимеризацию (радикальную, ионную) сопряженных диенов осуществляют для синтеза синтетических каучуков. Синтетический каучук, по свойствам подобный натуральному, получают и координационной полимеризацией изопрена на катализаторах Циглера-Натта.

Сопряженным диенам свойственна реакция присоединения с образованием шестичленного цикла (реакция Дильса-Альдера, диеновый синтез):



Z: H, -NO₂, -C≡N, -COOH, -CHO и другие электроноакцепторные группы. Многие полученные соединения обладают высокой биологической активностью и широко используются как лекарственные препараты, средства защиты растений.

ТЕМА № 5. АЛКИНЫ.

Алкины – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2}, содержащие одну тройную углерод-углеродную связь C≡C.

Номенклатура. Названия алкинов образуют, заменяя суффикс «ан» в названии соответствующего алкана на суффикс «ин». Тривиальное название первого представителя гомологического ряда - ацетилен.

По рациональной номенклатуре алкинам дают названия как производным ацетилена, полученным в результате замещения одного или двух атомов водорода на алкильные радикалы.

Например, CH₃-C≡CH пропин (по номенклатуре IUPAC)
метилацетилен (по рациональной номенклатуре).

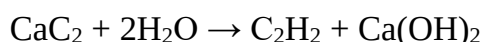
Нахождение алкинов в природе. Ацетилен и его гомологи мало распространены в природе. Более распространены полиины, которые обнаружены в некоторых растениях. В составе природных полиинов содержится от двух до пяти тройных углерод-углеродных связей.

Получение алкинов. В промышленных масштабах получают, в основном, ацетилен.

1. Пиролиз метана и алканов:

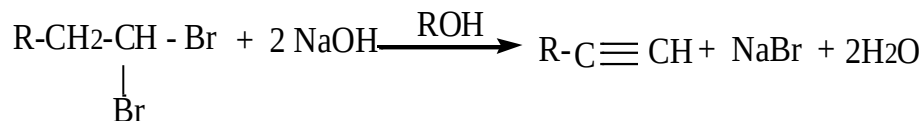
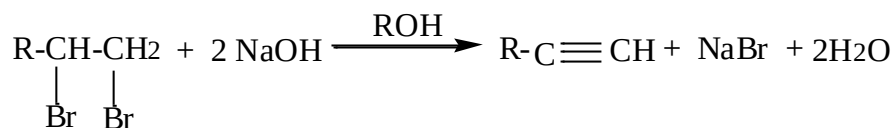


2. Гидролиз карбида кальция:

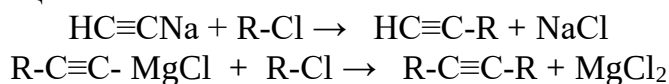


3. Дегидрогалогенирование вицинальных и гемаинальных дигалогенидов:

отщепление галогеноводорода происходит под действием спиртового раствора щелочи:



4. Алкилирование ацетилена и алкинов:



Изомерия.

1. Структурная

Для алкинов характерны следующие виды:

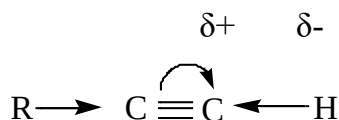
- а) углеродного скелета (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 5);*
- б) положение кратной связи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4 ;*
- в) межклассовая.*

Межклассовыми изомерами алкинов могут быть алкадиены, циклоалкены.

Строение алкинов. Атомы углерода алкинов, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp -гибридизации. Тройная связь представляет комбинацию σ -С-С (перекрывание sp - sp - орбиталей) и двух π -С-С связей (боковое перекрывание p - p -орбиталей). Молекула ацетилена имеет линейное строение, углы между связями соответствуют 180° , в молекулах гомологов и их изомеров присутствует только фрагмент линейной структуры.

Тройная связь, по сравнению с двойной, короче и более поляризуема. Увеличение электроотрицательности атома углерода в sp -гибридизации приводит к более высокой, по сравнению с алкенами, поляризации σ -С-Н-связи.

Молекула ацетилена неполярна, но при введении одной алкильной группы появляется значительный, по сравнению с этиленовыми углеводородами, дипольный момент:



Физические свойства. Алкины представляют собой бесцветные газы или жидкости, начиная с C_{17} - твердые вещества. Поскольку для алкинов характерны значительные дипольные моменты, они, по сравнению с алканами и алкенами, имеют более высокие температуры кипения и плавления, относительную плотность. Алкины нерастворимы в воде, однако хорошо растворяются в органических малополярных растворителях. Например, ацетилен хорошо растворяется в ацетоне.

Ацетилен термодинамически неустойчивое соединение, при сжижении легко разлагается на углерод и водород.

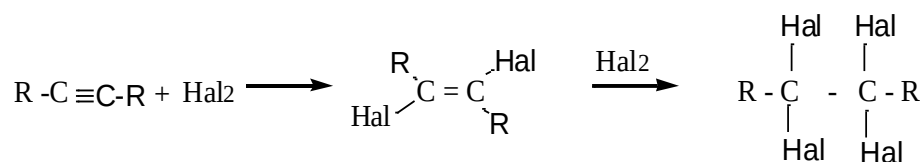
Химические свойства. Химические свойства алкинов определяются наличием $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, для которой, как и для двойной углерод-углеродной связи, характерны реакции присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов, реакции окисления и полимеризации. Алкины с концевой тройной связью вступают в реакции замещения водорода при тройной связи, который обладает слабыми кислотными свойствами.

Таким образом, молекулы алкинов содержат два основных реакционных центра – $\text{C}\equiv\text{C}$ -связь и подвижный водород:



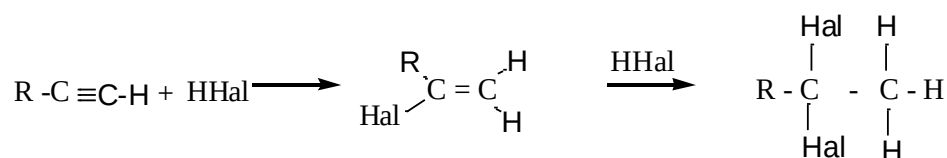
Реакции электрофильного присоединения. В реакциях электрофильного присоединения ацетилен и его гомологи по сравнению с алкенами проявляют меньшую реакционную способность, что обусловлено особенностями в строении тройной связи. Реакции протекают ступенчато (присоединение первой молекулы реагента, а затем - второй), при этом присоединение молекулы электрофила сопровождается образованием как одного геометрического изомера (стереоселективное присоединение), так и образованием смеси геометрических изомеров. Реакции присоединения к алкинам резко ускоряет присутствие в реакционной среде катализатора - соли меди (I) или ртути (II). Поэтому многие реакции присоединения к тройной связи рассматриваются как реакции нуклеофильного присоединения (вода, спирты, карбоновые кислоты и другие). В реакциях присоединения реакционная активность ацетилена по сравнению с другими алкинами мала.

а) присоединение галогенов:



Взаимодействие с молекулой галогена происходит как стереоселективное *транс*-присоединение (образование *транс*-изомера). Реакция с бромом является качественной реакцией для обнаружения как двойной, так и тройной связи.

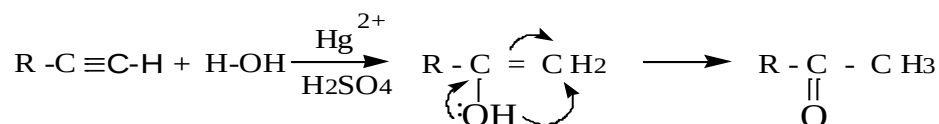
б) присоединение галогеноводородов:



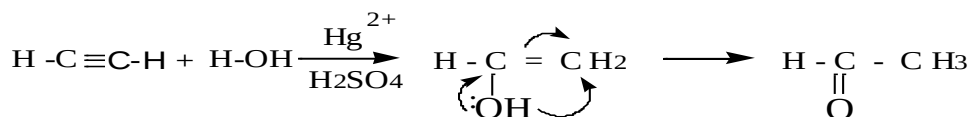
Присоединение галогеноводородов происходит по правилу Марковникова с образованием гем-дигалогенопроизводных.

в) присоединение воды.

В кислой среде в присутствии солей ртути (II) алкины взаимодействуют с водой с образованием карбонильных соединений (реакция М.Г. Кучерова, 1881г.). Присоединение воды происходит в соответствии с правилом Марковникова с образованием неустойчивых ненасыщенных спиртов (енолов), которые в условиях реакции быстро изомеризуются (правило А.П. Эльтекова, 1887г.) в более стабильные карбонильные соединения (кетоны):

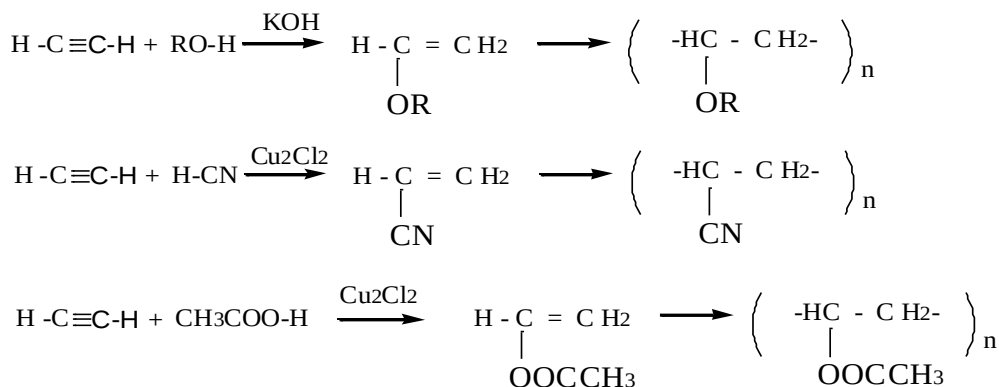


Из ацетилена образуется уксусный альдегид:



2) реакции винилирования.

В реакциях присоединения спиртов, карбоновых кислот, циановодорода и т.д. к алкинам образуются соединения с двойной углерод-углеродной связью (винильные производные):

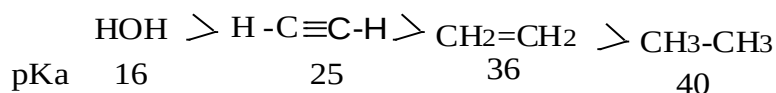


При этом получают простые и сложные эфиры, акрилонитрилы, которые в промышленном масштабе используются в качестве мономеров в реакциях полимеризации (например, при получении поливинилового эфира, поливинилацетата, полиакрилонитрила).

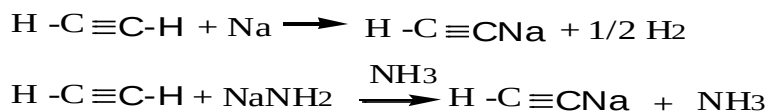
Реакции по связи С-Н:

а) кислотные свойства.

Ацетилен и алкины с концевой тройной связью вследствие высокой электроотрицательности sp -гибридизованного атома углерода проявляют кислотные свойства за счет связи С-Н (СН-кислотность). Ряд кислотности:

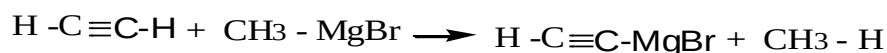


При взаимодействии с металлами, сильными основаниями образуются соли – ацетилениды, при этом связь С-металл в зависимости от природы металла имеет различную полярность:

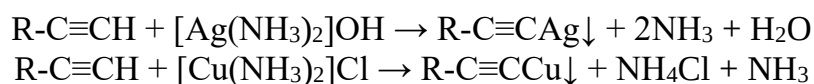


Ацетилениды щелочных металлов легко разлагаются водой.

Реакцию алкинов с магниорганическими соединениями (реактив Гриньяра) открыл Ж. Иоцич (1902 г.), в результате взаимодействия получают углеводороды:

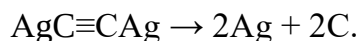


С ионами некоторых тяжелых металлов образуются нерастворимые в воде, иногда окрашенные, соли:



Реакции используются как качественные на концевую тройную связь.

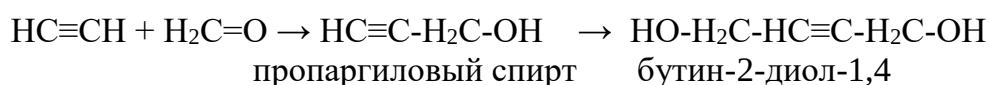
Ацетилениды меди и серебра термически нестабильные вещества, при нагревании легко разлагаются:



Ацетилениды используются в различных органических синтезах.

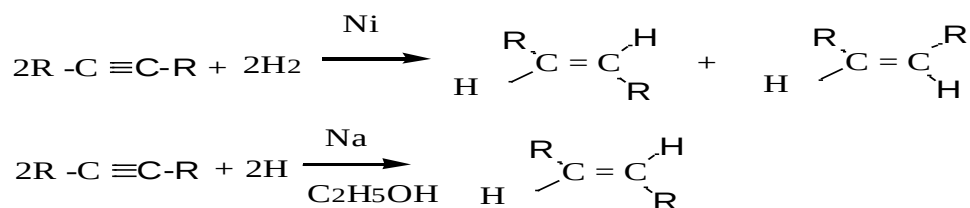
б) взаимодействие с карбонильными соединениями.

Ацетилен и алкины с концевой тройной связью в присутствии щелочей присоединяются к карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием ненасыщенных спиртов:



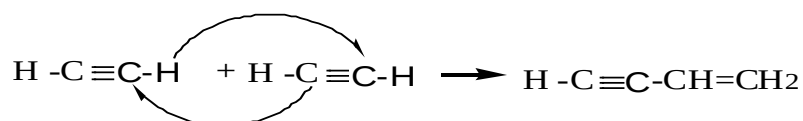
Реакции окисления и восстановления. Алкины, как и алкены, легко окисляются различными по силе окислителями (см. «Алкены»). Реакция с перманганатом калия в нейтральной или слабощелочной среде (реакция Вагнера) является качественной реакцией на ненасыщенный характер углеводородов. При полном окислении (горении) ацетилена в избытке кислорода выделяется огромное количество энергии.

Гидрирование (восстановление) ацетиленовых углеводородов протекает с образованием алкенов, а затем алканов. Каталитическое гидрирование (катализаторы: Ni, Pt, Pd) происходит нестереоселективно, при этом образуются как *цис*-, так и *транс*-алкены. Восстановление водородом в других условиях (например, в присутствии щелочного металла в спирте или цинка в соляной кислоте) преимущественно образуются *транс*-алкены:

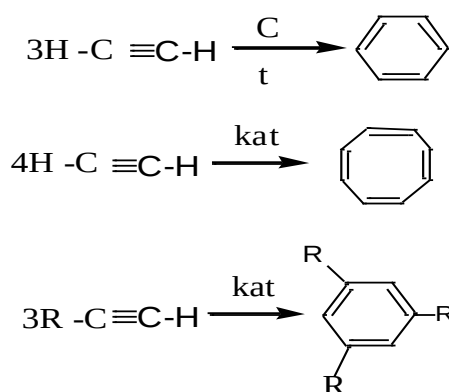


Димеризация, циклоолигомеризация и полимеризация. В присутствии катализаторов ацетилен и алкины могут образовывать димеры, циклические тримеры и тетрамеры, линейные полимеры:

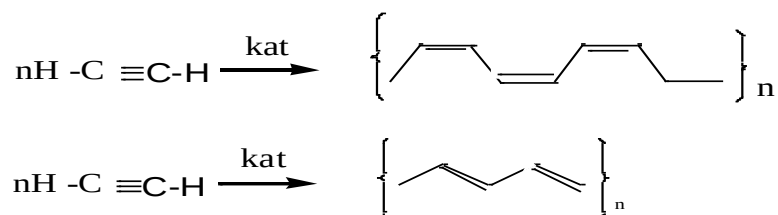
а) в присутствии ионов меди (I) в кислой среде



б) циклоприсоединение



в) полимеризация



цис-полиацетилен, красного цвета, менее устойчив; *транс*-полиацетилен, синего цвета, более устойчив.

Применение:

Основные направления применения алкинов - органический синтез, сырье для производства синтетических каучуков и других полимеров, сварка и резка металлов.

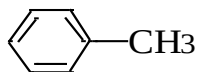
ТЕМА №6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Аренами называются органические соединения общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, молекулы которых содержат бензольное ядро и обладают особыми физическими и химическими свойствами. Арены по числу бензольных колец в молекуле и способа соединения циклов подразделяют на моноциклические (бензол и его гомологи) и полициклические (с конденсированными и изолированными циклами) соединения.

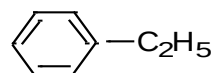
Арены бензольного ряда можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в молекуле бензола на алкильные радикалы. Общая формула таких аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. В названии монозамещенных аренов указывают название радикала и цикла (бензол):



бензол

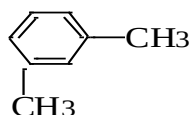


метилбензол (толуол)

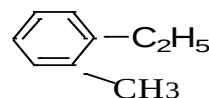


этилбензол.

В более замещенных аренах положение радикалов указывают наименьшими цифрами, в дизамещенных аренах положение радикалов называют: 1,2 - орто (*o*-), 1,3 - мета (*m*-) и 1,4 - пара (*n*-):



1,3-диметилбензол
м-диметилбензол (*м*-ксилол)



1,2-метилэтилбензол
о-метилэтилбензол (*о*-ксилол)

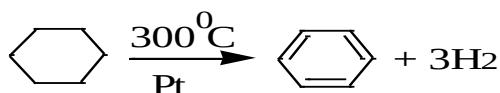
Для аренов широко распространены тривиальные названия (некоторые названия указаны в скобках).

Нахождение в природе.

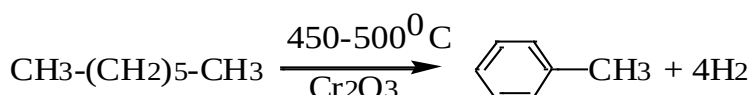
Ароматические углеводороды встречаются в растительных смолах и бальзамах. Фенантрен в частично или полностью гидрированном виде содержится в структурах многих природных соединений, например стероидов, алкалоидов.

Получение аренов:

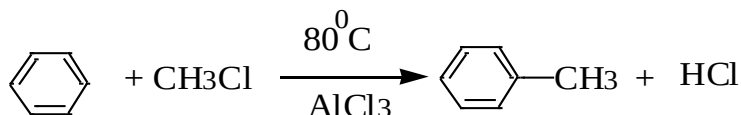
1. сухая перегонка каменного угля;
2. дегидрирование циклоалканов



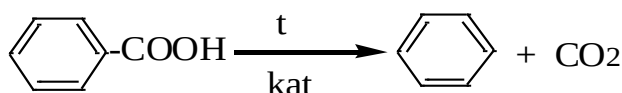
3. дегидроциклизация алканов с 6 и более атомами углерода в составе



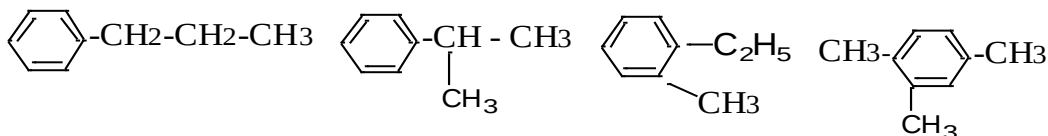
4. алкилирование бензола (получение гомологов бензола)



5. декарбоксилирование и восстановление кислородсодержащих соединений



Изомерия. Для гомологов бензола характерна структурная изомерия: различное строение углеродного скелета бокового радикала и различные состав и положение радикалов в бензольном кольце. Например, изомеры ароматических углеводородов состава C_9H_{12} (пропилбензол, изопропилбензол, *о*-метилэтилбензол и 1,2,4-триметилбензол):



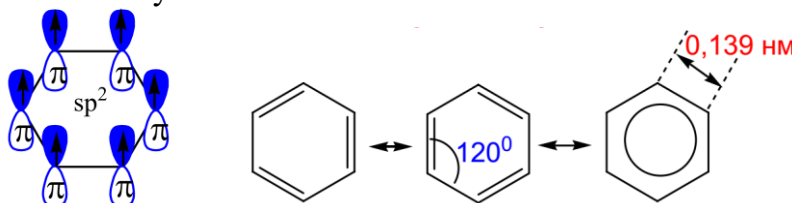
Строение. Ароматические углеводороды имеют целый ряд особенностей в электронном строении молекул.

Структурную формулу бензола впервые предложил А. Кекуле (1865 г.). Это шестичленный цикл с чередующимися двойными и одинарными связями, при этом двойные связи перемещаются в структуре:



В обеих формулах углерод четырехвалентен, все атомы углерода равноценны и дизамещенные бензола существуют в виде трех изомеров (*орто*-, *мета*-, *пара*-). Однако такая структура бензола противоречила его свойствам: бензол не вступал в характерные для непредельных углеводородов реакции присоединения (например, брома) и окисления (например, с перманганатом калия), для него и его гомологов основной тип химического превращения - реакции замещения.

Современный подход к описанию электронного строения бензола разрешает это противоречие следующим образом. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридизации. Каждый из атомов углерода образует три ковалентные σ -связи - 2 связи с соседними атомами углерода (sp^2 - sp^2 -перекрывание орбиталей) и одну с атомом водорода (sp^2 - s - перекрывание орбиталей). Негибридизованные p -орбитали за счет бокового перекрывания образуют π -электронную сопряженную систему (π , π -сопряжение), содержащую шесть электронов. Бензол представляет собой плоский правильный шестиугольник с длиной связи углерод-углерод 0,14 нм, связи углерод-водород 0,11 нм, валентными углами 120° :



Молекула бензола стабильнее циклических соединений с изолированными двойными связями, поэтому бензол и его гомологи склонны к реакциям замещения (бензольное кольцо сохраняется), а не присоединения и окисления.

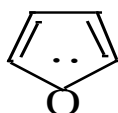
Сходство в строении и свойствах (ароматичность) с бензолом проявляют и другие циклические соединения. Критерии ароматичности (Э. Хюккель, 1931 г.):

а) плоская циклическая структура, т.е. атомы, образующие цикл, находятся в sp^2 -гибридизации; б) сопряженная электронная система; в) число электронов (N) в кольце равно $4n+2$, где n - любое целочисленное значение - 0,1,2,3 и т.д.

Критерии ароматичности применимы как к нейтральным, так и заряженным циклическим сопряженным соединениям, поэтому ароматическими соединениями будут, например:



или



фуран

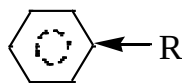


катион циклопропенила.

Для бензола и других ароматических соединений наиболее характерны реакции замещения атомов водорода при углеродных атомах в цикле и менее характерны реакции присоединения по π -связи в цикле.

Физические свойства.

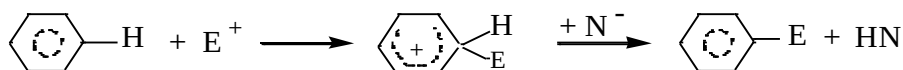
Бензол и его гомологи являются бесцветными жидкостями и кристаллическими веществами со своеобразным запахом. Они легче воды и плохо в ней растворяются. Бензол неполярное соединение ($\mu=0$), алкилбензолы -



полярные соединения ($\mu \neq 0$).

Химические свойства.

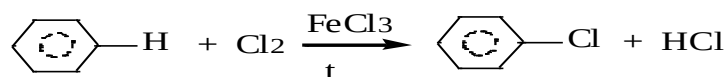
Электрофильное замещение. Наиболее характерным превращением для аренов является электрофильное замещение - S_E . Реакция протекает в две стадии с образованием промежуточного σ -комплекса:



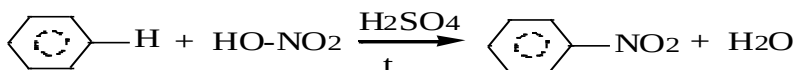
Условиях реакции: температура 60-80°C, катализаторы - кислоты Льюиса или минеральные кислоты.

Типичные S_E - реакции:

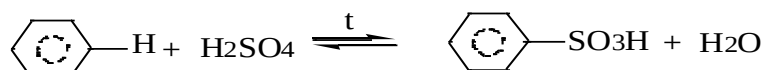
а) галогенирование (Cl_2 , Br_2):



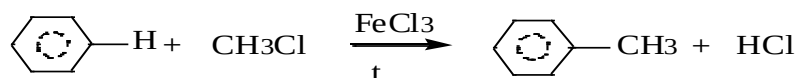
б) нитрование:



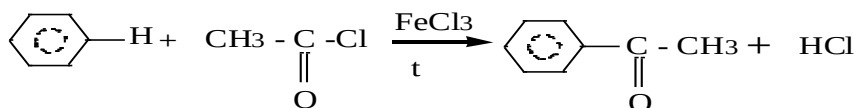
в) сульфирование (H_2SO_4 , SO_3 , олеум):



г) алкилирование по Фриделю-Крафтсу (1877г.) ($RHal$, ROH , алкены):

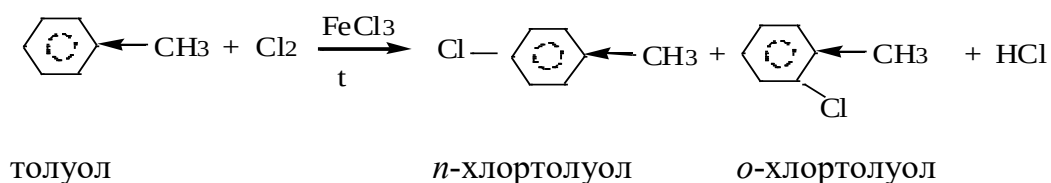


д) алкилирование по Фриделю-Крафтсу (галогенангидриды, ангидриды карбоновых кислот):

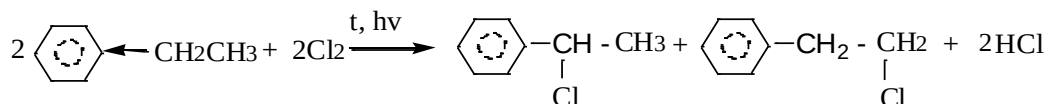


У гомологов бензола в результате влияния бокового радикала (+I-эффект, электронодонорная группа) π -электронная плотность бензольного кольца распределена неравномерно, увеличиваясь в 2,4,6-положениях. Поэтому S_E -реакции протекают направлено (в 2,4,6- или *o*- и *n*-положения). Гомологи бензола по

сравнению с бензолом в реакциях этого типа проявляют большую реакционную активность.

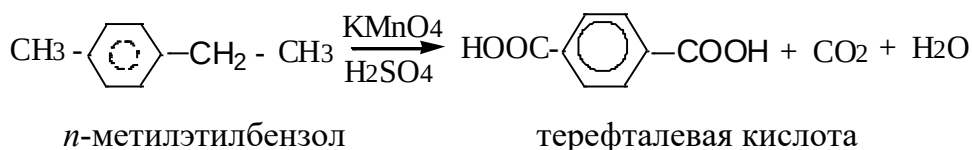
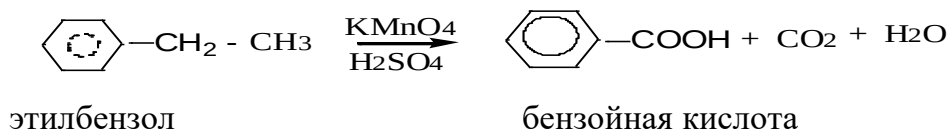


Реакции боковых радикалов в алкилбензолах (радикальное замещение - S_R и окисление).



Реакции радикального замещения протекают, как и в предельных углеводородах, по цепному механизму и включают стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Реакция хлорирования протекает ненаправленно, реакция бромирования региоселективна - замещение водорода происходит у α-углеродного атома.

В алкилбензолах боковая цепь окисляется перманганатом калия, бихроматом калия с образованием карбоновых кислот. Независимо от длины боковой цепи, окисляется атом углерода, связанный с бензольным ядром (α-углеродный или бензильный атом углерода), остальные атомы углерода окисляются до CO₂ или карбоновых кислот.

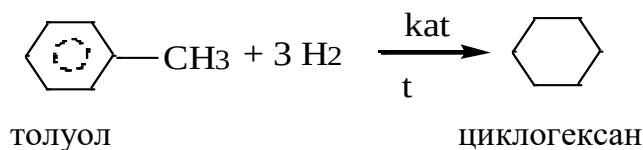


Реакции бензола с нарушением ароматической системы.

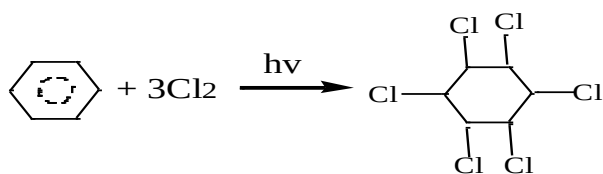
Ароматические углеводороды имеют прочный цикл, поэтому реакции с нарушением ароматической системы (окисление, радикальное присоединение) протекают в жестких условиях (высокие температуры, сильные окислители).

а) радикальное присоединение:

1. гидрирование



2. хлорирование



бензол

1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан

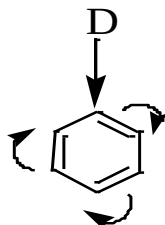
(гексахлоран).

Продукт этой реакции представляет смесь пространственных изомеров.

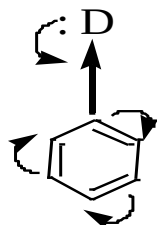
Ориентация электрофильного замещения в ароматических соединениях.

Заместители в бензольном кольце по своему ориентирующему влиянию делятся на два типа: *орто*-, *пара*-ориентанты (заместители 1 рода) и *мета*-ориентанты (заместители 2 рода).

Заместители 1 рода - это электронодонорные группы, которые повышают электронную плотность кольца, увеличивают скорость реакции электрофильного замещения и активируют бензольное кольцо в этих реакциях:

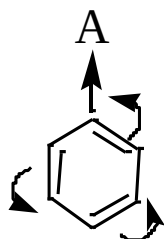


D(+I-эффект): - R, -CH₂OH, -CH₂NH₂ и т.д.

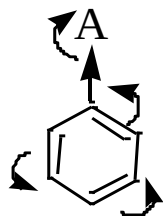


D(-I, +M-эффекты): -NH₂, -OH, -OR, -NR₂, -SH и т.д.

Заместители 2 рода - электроноакцепторные группы, которые понижают электронную плотность кольца, уменьшают скорость реакции электрофильного замещения и дезактивируют бензольное кольцо в этих реакциях:



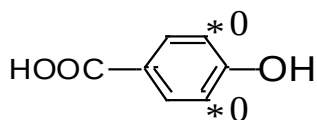
A (-I-эффект): -SO₃H, -CF₃, -CCl₃ и т.д.



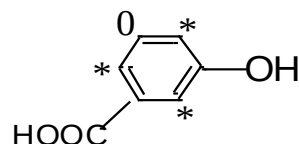
A (-I, -M -эффект): $-\text{HC}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$ и т. д.

Атомы галогенов занимают промежуточное положение - они понижают электронную плотность кольца, уменьшают скорость реакции электрофильного замещения и дезактивируют бензольное кольцо в этих реакциях, однако это *о*-,*п*-ориентанты.

Если в бензольном кольце находится два заместителя, то их ориентирующее действие может совпадать (*согласованная ориентация*) или не совпадать (*несогласованная ориентация*). В реакциях электрофильного замещения соединения с согласованной ориентацией образуют меньшее количество изомеров, во втором случае образуется смесь из большего числа изомеров. Например:



п-гидроксibenзойная кислота
(согласованная ориентация)



м-гидроксibenзойная кислота
(несогласованная ориентация)

Полициклические конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен и т.д.), в основном, по свойствам похожи на бензол, но вместе с тем имеют некоторые отличия.

Применение:

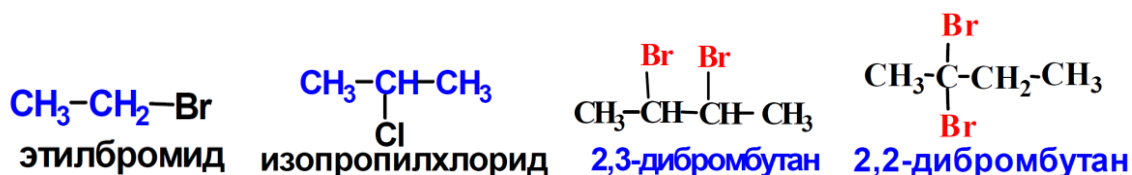
1. ароматические углеводороды - сырье для синтеза красителей, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, полимеров, поверхностно-активных веществ, карбоновых кислот, аминов;
2. жидкие ароматические углеводороды хорошие растворители органических соединений;
3. арены - добавки для получения высокооктановых бензинов.

ТЕМА №7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов – фтора, хлора, брома или йода, называют **галогенуглеводородами**.

Классификация и номенклатура.

По числу атомов галогена в молекуле различают **моно**-, **ди**- и **полигалогенпроизводные**. Дигалогенпроизводные могут быть *вицинального* (атомы галогена расположены у соседних атомов углерода) и *геминального* типа (атомы галогена расположены при одном атоме углерода); Ниже приведены примеры названий галогеналканов по рациональной и систематической номенклатуре:



В зависимости от типа атома углерода, связанного с галогеном, галогеналканы классифицируют на **первичные**, **вторичные** и **третичные**.



В зависимости от природы УВ радикала, с которым связан атомом галогена, различают следующие основные типы галогенпроизводных: алифатические (галогеналканы $\text{R-CH}_2\text{-Hal}$, галогеналкены R-CH=CH-Hal , галогеналкины $\text{R-C}\equiv\text{C-Hal}$), ароматические галогенарены Ar-Hal , жирноароматические $\text{Ar-CH}_2\text{-Hal}$.

Галогены более электроотрицательны, чем углерод, поэтому связи $\text{C(sp}^3\text{)-Hal}$ полярны. В ряду C-F , C-Cl , C-Br , C-I длина связи C-Hal увеличивается, повышается ее поляризуемость, а значит, снижается прочность.

Номенклатура галогенпроизводных углеводородов. Соединения называют по номенклатуре ИЮПАК как по заместительному варианту, так и по радикально-функциональному варианту :

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ - 1-бромпропан или пропилбромид;

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Cl}$ - 3-хлорпропен-1 или аллилхлорид;

$\text{CH}_2=\text{CH-Br}$ - бромэтен или винилбромид.

Для некоторых галогенпроизводных сохраняются тривиальные названия:

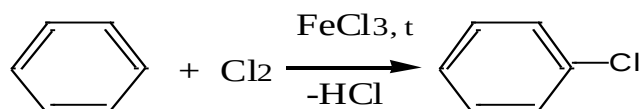
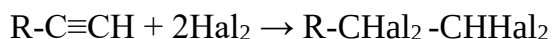
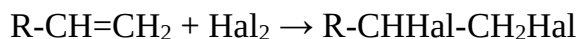
CHCl_3 - хлороформ, CHBr_3 - бромформ.

При замещении в составе углеводорода всех атомов водорода на атомы галогена в названии используют префикс *пер* - :

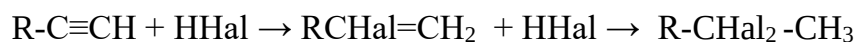
C_2F_6 – перфторэтан.

Получение.

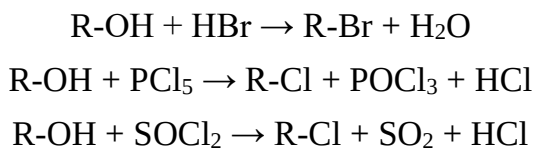
1. Галогенирование алканов, непредельных углеводородов, аренов:



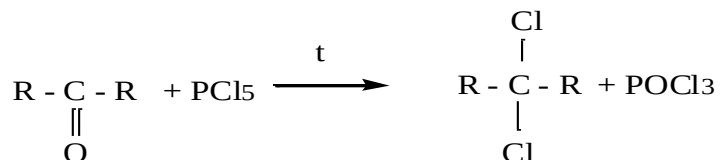
2. Гидрогалогенирование алкенов и алкинов:



3. Взаимодействие спиртов с галогеноводородами и галогенидами фосфора и серы:



4. Взаимодействие альдегидов и кетонов с галогенидами фосфора:



Изомерия.

Структурная изомерия: для алифатических соединений этот вид изомерии связан с различным строением углеродной цепи и различным расположением атомов галогена в углеродной цепи; для ароматических соединений – с различным расположением атомов галогена в кольце и боковой цепи. По положению атомов галогена в углеродной цепи различают первичные $\text{RCH}_2\text{-Hal}$, вторичные $\text{R}_2\text{CH-Hal}$, третичные $\text{R}_3\text{C-Hal}$ галогенпроизводные.

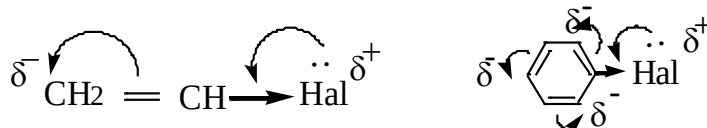
Оптическая изомерия характерна для галогенпроизводных, в составе которых присутствует асимметрический атом углерода, например в 2-бромбутане $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3$.

Строение.

а) Галогенпроизводные, содержащие связь $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Hal}$.

Так, в галогеналканах $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2^{\delta+} \rightarrow \text{Hal}^{\delta-}$ $\sigma\text{-C-Hal}$ -связь образована перекрыванием $\text{sp}^3(\text{C})\text{-p(Hal)}$ -орбиталей. Длина связи увеличивается при переходе от фтора к иоду, энергия связи в этом направлении уменьшается. Полярность связи C-Hal в ряду фтор-хлор-бром-иод уменьшается, а поляризуемость – возрастает. Моногалогенпроизводные имеют значительные дипольные моменты.

б) Галогенпроизводные, содержащие связь $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Hal}$.



В результате p, π -сопряжения (+M-эффект) в винил- и арилгалогенпроизводных соединениях σ -связь C-Hal становится короче, а следовательно, и прочнее, чем в галогеналканах, при этом уменьшается дипольный момент как σ -связи C-Hal , так и молекулы.

Физические свойства. Галогенпроизводные углеводородов не образуют водородных связей, поэтому для них характерны низкие значения температур кипения и плавления, при обычных условиях они являются газами или жидкостями со своеобразным запахом, в воде практически не растворяются. Физические свойства очень сильно зависят от природы и числа атомов галогена в составе молекулы.

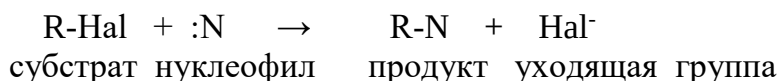
Химические свойства. Для галогенпроизводных углеводородов характерны высокая реакционная способность и разнообразие химических превращений, поэтому они широко используются в органическом синтезе для получения разнообразных органических соединений.

Основные типы реакций, характерные для галогенпроизводных, – это реакции нуклеофильного замещения (S_N) и отщепления (E), реакции с металлами, причем

различие в реакционной способности галогенпроизводных разного типа в этих реакциях очень велико. Галогенпроизводные, содержащие кратные связи или бензольное кольцо, вступают также в реакции, характерные для ненасыщенных и ароматических углеводородов, с учетом влияния на эти реакционные центры атома галогена.

1. Нуклеофильное замещение (S_N). Реакции нуклеофильного замещения легко происходят в полярных растворителях и сопровождаются гетеролитическим расщеплением σ -связи C-Hal.

Реакции нуклеофильного замещения S_N в общем виде можно представить следующим образом:



Примеры нуклеофилов:

- а) O-содержащие - щелочи, вода(гидролиз), алкоголяты, спирты (алкоголиз);
- б) N-содержащие - амины, аммиак (аммонолиз), нитриты;
- в) S-содержащие - сероводород, сульфиды щелочных металлов, роданиды;
- г) C-содержащие - циановодород, цианиды щелочных металлов, ацетилениды щелочных металлов;
- д) амбидентные нуклеофилы - нитраты, нитриты, цианиды, роданиды.

Реакционная активность галогенпроизводных в реакциях нуклеофильного типа уменьшается в следующем направлении: бензил- и аллилгалогениды > алкилгалогениды (третичные > вторичные > первичные) > винил- и арилгалогениды; в зависимости от природы галогена - иодпроизводные > бромпроизводные > хлорпроизводные > фторпроизводные.

Реакции нуклеофильного замещения у атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации протекают по двум механизмам: *бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2)* и *мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1)*.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение протекает в одну стадию. Разрыв старой σ -связи C-Hal и образование новой σ -связи C-N происходят одновременно. Скорость реакции зависит от концентрации и субстрата, и нуклеофила. Реакции **S_N2 -типа** более характерны для первичных алкилгалогенидов. Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то имеет место обращение конфигурации, т.е. в результате реакции образуется продукт противоположной конфигурации.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение протекает в две стадии. На первой стадии под действием растворителя в субстрате происходит гетеролитический разрыв σ -связи C-Hal, в результате чего образуется карбокатион. Процесс протекает медленно и определяет скорость реакции в целом. На второй стадии карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом, давая продукт замещения. Скорость реакции зависит только от концентрации субстрата, поскольку нуклеофил не участвует в лимитирующей стадии процесса. Реакции **S_N1 -типа** более характерны для бензил- и аллилгалогенидов, третичных алкилгалогенидов. Если нуклеофильное замещение происходит у асимметрического атома углерода, то, как правило, образуется рацемическая смесь.

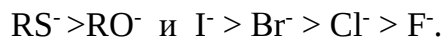
Сила нуклеофила зависит от ряда факторов:

- 1) отрицательно заряженные нуклеофилы сильнее, чем нейтральные молекулы
 $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{RO}^- > \text{ROH}$; $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$;
- 2) для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома нуклеофильность уменьшается:
 $\text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ и $\text{R}_3\text{C}^- > \text{RNH}_2^- > \text{RO}^- > \text{F}^-$;

3) электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные – уменьшают нуклеофильность реагента. Например, для кислородсодержащих нуклеофилов установлен следующий ряд реакционной способности:



4) для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра нуклеофильность реагента увеличивается:



На скорость и механизм реакций нуклеофильного замещения оказывает влияние природа растворителя. Протеканию реакции по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ способствуют сильноионизирующие растворители. К ним относятся полярные протонные растворители (вода, спирты, карбоновые кислоты); влияние растворителя на $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции проявляется в меньшей степени.

Реакции нуклеофильного замещения галогена широко используются в органическом синтезе. С их помощью можно замещать атомы галогенов галогенпроизводных на другие функциональные группы или углеводородные радикалы и получать таким образом любые классы органических соединений: спирты, простые эфиры, сложные эфиры, тиолы, сульфиды, амины, нитрилы и нитросоединения и т.д.

Винил- и арилгалогениды инертны по отношению к нуклеофильным реагентам. Замещение галогена в галогенбензолах возможно только в очень жестких условиях. Введение в кольцо электроноакцепторных заместителей в *орто*- и *пара*-положения к галогену активизируют галогенарены в S_{N} -реакциях.

2. Реакции отщепления (E).

Реакции отщепления и нуклеофильного замещения всегда протекают параллельно, поскольку реагенты в этих реакциях являются нуклеофилами и основаниями. Соотношение продуктов отщепления и замещения зависит от природы реагентов и условий проведения реакции. Протеканию реакции отщепления способствуют высокая основность реагента, малополярные растворители, высокая температура.

Реакции отщепления более характерны для галогеналканов, при этом склонность галогенпроизводных к реакциям отщепления возрастает в ряду: первичные < вторичные < третичные.

Отщепление протекает под действием сильных оснований – концентрированных растворов гидроксидов щелочных металлов в спирте, алкоголятов или амидов щелочных металлов. Основания отщепляют протон у менее гидрированного β-углеродного атома, при этом образуется наиболее замещенный при двойной связи алкен (*правило Зайцева*):

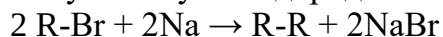


Реакции E-типа могут протекать по мономолекулярному (E1) или бимолекулярному (E2) механизмам.

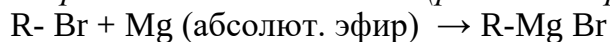
3. Взаимодействие с металлами. Галогенпроизводные углеводородов реагируют с металлами с образованием металлоорганических соединений или продуктов их дальнейшего превращения. Наиболее известные превращения – это взаимодействие с щелочными и щелочноземельными металлами.

а) Реакция Вюрца

Реакция используется для получения углеводородов:



б) Образование магнийорганических соединений (реактива Гриньяра):



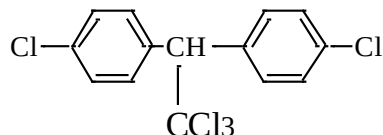
Реактив Гриньяра широко используется в органическом синтезе для получения спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот.

Применение галогенпроизводных соединений:

1. растворители неполярных и слабополярных веществ - смол, жиров, восков, лаков, каучуков, битумов, серы и др.;
2. как хладагенты, распылители (фреоны) нашли широкое применение в бытовых холодильниках, кондиционерах и аэрозольных бытовых баллончиках;
3. антипирены (противопожарные средства), используются для защиты от возгорания древесины, тканей, пластмасс и т.д.;
4. крупнотоннажные производства полимеров - поливинилхлорида, политетрафторэтилена;
5. сырье для получения глицерина, фенола, пикриновой кислоты, лекарственных средств, инсектицидов.

-Хлороформ HCCl_3 , хлорэтан используются в качестве анестезирующих веществ, арены с галогеном в боковой цепи - лакриматоров.

-Пестициды - полихлорпроизводные ароматических и алициклических углеводородов, например ДДТ – дихлордифенилтрихлорэтан, гексохлоран, хлордан, дильдрин, характеризуются высокой токсичностью, высокой стойкостью к разрушению.



-1,4-дихлорбензол - средство от моли, кристаллическое вещество со сладким запахом, пары тяжелее воздуха, проникают в толщу одежды.

-Отравляющие вещества - иприт, диоксин.

-Политетрафторэтилен (тефлон) $(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n$ - полимер, устойчивый к действию концентрированных кислот, щелочей, окислителей, поэтому его называют «кожей носорога», «алмазным сердцем».

ТЕМА №8. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

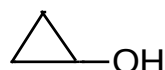
Спирты

Спиртами называются соединения, которые образуются в результате замещения в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на гидроксильные группы $(-\text{OH})$.

Классификация спиртов.

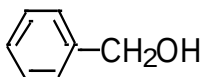
1. В зависимости от природы углеводородного радикала, с которым связан гидроксил:

- Предельные алифатические и циклические спирты, например CH_3OH и

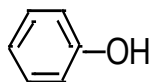


- Непредельные спирты, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$,

- Жирноароматические спирты -



- Ароматические спирты (фенолы)



2. В зависимости от характера sp^3 – гибридного атома углерода, с которым связан гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты.
3. По числу гидроксильных групп, содержащихся в молекуле, спирты и фенолы могут быть одно (одна OH-группа)-, двух (две OH-группы)-, трех- и многоатомными.

Нахождение в природе. В отличие от галогенопроизводных углеводородов спирты и фенолы, их производные широко представлены в растительном и животном мире.

Высшие спирты встречаются в свободном виде (например, цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$), в составе сложных эфиров с высшими жирными кислотами (спермацет, воски). Непредельные спирты являются составной частью эфирных масел. Природными циклическими спиртами являются ментол и холестерин. Глицерин входит в состав природных растительных и животных жиров и масел.

Фенолы и их простые эфиры входят в состав эфирных масел многих душистых растений, например чабреца, тимьяна, тмина, аниса, эстрагона, укропа и т.д. Многоатомные фенолы и их производные - душистые вещества растений (например гвоздики, мускатного ореха), составная часть гликозидов растений, дубильных веществ чая, кофе и т.д.

1. Предельные одноатомные спирты (алканола).

Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$.

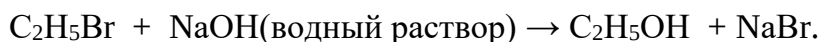
Номенклатура. По заместительной номенклатуре гидроксильная группа в названии спиртов обозначается суффиксом *-ол*. По радикально-функциональной номенклатуре в названии указывают радикал и добавляют *-овый спирт*:

C_2H_5OH - этанол или этиловый спирт,

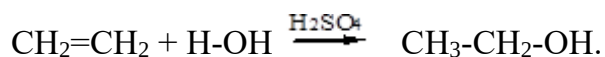
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ - пропанол-1 или пропиловый спирт.

Получение:

а) *гидролиз галогеналканов*. Галогеналканы в реакциях с водой или водным раствором щелочи легко образуют спирты (см. «Галогенпроизводные углеводородов»):



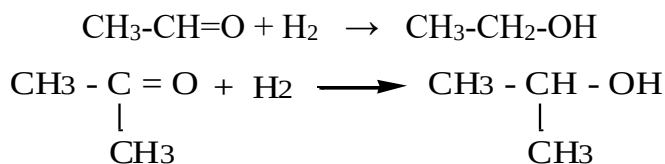
б) *гидратация алкенов*. Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии катализатора (см. «Алкены»):



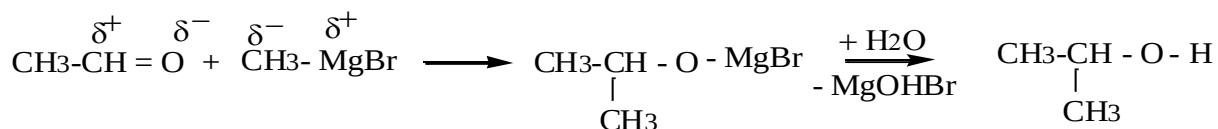
в) *гидрирование альдегидов и кетонов*.

Каталитическое гидрирование альдегидов и кетонов приводит к образованию спиртов (см. «Альдегиды и кетоны»):

Катализаторы: Ni, Pt, Pd.



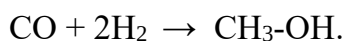
г) *реакции магнийорганических соединений*. Легко происходит присоединение магнийорганических соединений к альдегидам и кетонам (см. «Альдегиды и кетоны»):



Из метанала образуется первичный спирт, из альдегидов - вторичные спирты, кетонов - третичные спирты.

Особенность реакций этого типа - продукты реакции - спирты содержат больше атомов углерода по сравнению с исходными карбонильными соединениями.

д) *гидрирование оксида углерода (II)*. В зависимости от природы катализатора и условий реакции получают метанол или смесь различных спиртов (синтол):



Катализаторы: ZnO, Co и другие.

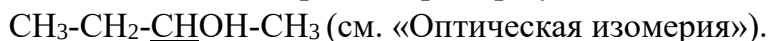
е) *спиртовое брожение углеводов*. Глюкоза в присутствии дрожжей подвергается брожению с образованием этилового спирта и углекислого газа:



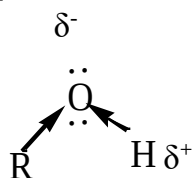
Изомерия. Для предельных спиртов характерна структурная изомерия: изомерия углеродной цепи, расположения гидроксильной группы в цепи. По положению гидроксильной группы в цепи различают первичные ($\text{R-CH}_2\text{-OH}$), вторичные ($\text{R}_2\text{CH-OH}$) и третичные ($\text{R}_3\text{C-OH}$) спирты.

Для спиртов характерна межклассовая изомерия (метамерия), спиртам изомерны простые эфиры с общей формулой R-O-R .

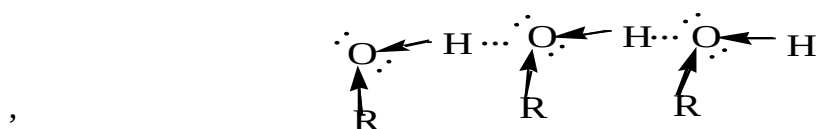
Спирты, содержащих в молекуле асимметрический атом углерода, существуют в виде оптических изомеров, например бутанол-2



Строение. В спиртах атомы углерода и кислорода находятся в sp^3 - гибридизации. Спирты содержат две полярные σ -связи: C-O ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -перекрывание) и O-H ($\text{sp}^3\text{-s}$ -перекрывание). Диполи этих связей направлены в сторону атома кислорода, причем дипольный момент связи O-H выше, чем связи C-O . Алканола являются полярными соединениями:



Ассоциация молекул спиртов осуществляется за счет образования межмолекулярных водородных связей:



в результате спирты, по сравнению с углеводородами и галогенпроизводными углеводородов, имеют более высокие температуры кипения и плавления. Образование водородных связей между молекулами спиртов и воды способствует растворению этих соединений в воде.

Химические свойства.

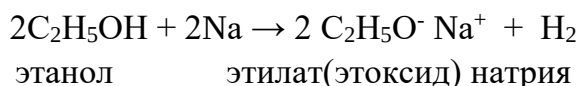
Химические свойства спиртов обусловлены наличием в молекуле полярных связей С-О и О-Н и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.

а) кислотные свойства

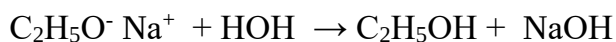
Спирты являются слабыми О-Н-кислотами. Ряд кислотности: $\text{RCOOH} > \text{HOH} > \text{ROH}$.

В водном растворе кислотность самих спиртов уменьшается в следующем направлении: метанол > первичные > вторичные > третичные.

Кислотные свойства спиртов проявляются в образовании солей (алкоголятов или алкоксидов) при взаимодействии с металлами:



В водных растворах соли гидролизуются с образованием спиртов и щелочей:

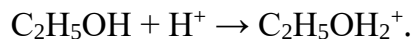


б) основные и нуклеофильные свойства

Основные и нуклеофильные свойства спиртов обусловлены неподеленной электронной парой на атоме кислорода.

Основные свойства увеличиваются в следующем направлении

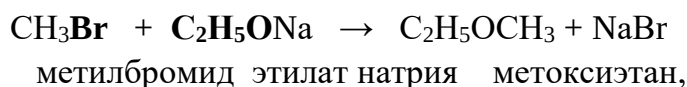
метанол < первичные < вторичные < третичные спирты и проявляются в образовании оксониевых солей:



Образование оксониевых солей играет важную роль в реакциях нуклеофильного замещения и отщепления.

Таким образом, спирты являются амфотерными соединениями.

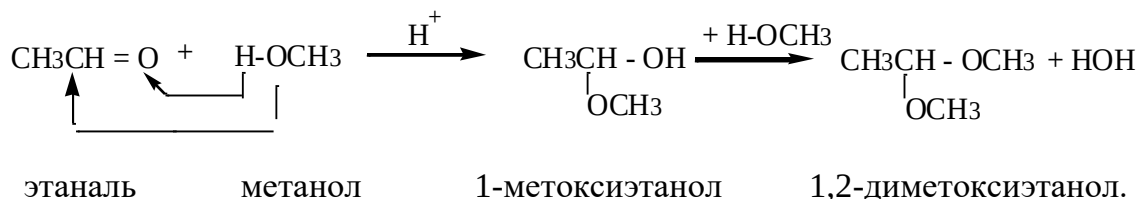
Слабые нуклеофильные свойства спиртов и алкоголятов проявляются в реакциях -алкилирования - взаимодействия со спиртами и алкоголями с образованием простых эфиров (реакция Вильямсона, протекает при нагревании):



-ацилирования - взаимодействия с карбоновыми кислотами и их производными с образование сложных эфиров (реакция этерификации, протекает в присутствии катализатора):



-с карбонильными соединениями - образование полуацеталей и ацеталей:

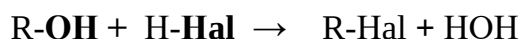
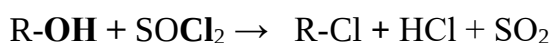


Алкоголяты по сравнению со спиртами являются более сильными основаниями и нуклеофилами.

в) реакции замещения гидроксильной группы (нуклеофильное замещение - S_N)

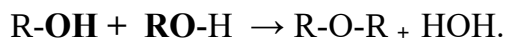
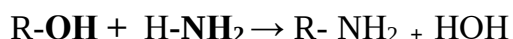
Часто в этих реакциях OH -группу модифицируют с помощью минеральных кислот или кислот Льюиса (образование оксониевых солей ROH_2^+). Модифицированная гидроксильная группа легко замещается на атом галогена, амино- и алкоксигруппу и другие группы. Реакционная активность спиртов в этих реакциях увеличивается в следующем направлении: первичные < вторичные < третичные.

Примеры реакций. Замещение гидроксильной группы на атом галогена:

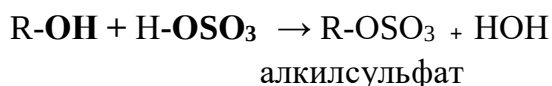
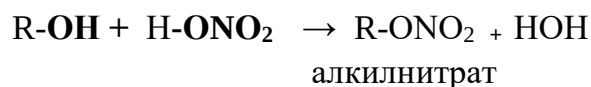


Реакционная активность галогеноводородов увеличивается в направлении $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Однако иодоводород практически не используют в реакциях этого типа, поскольку он легко восстанавливает спирты до углеводов.

Замещение гидроксильной группы на амино- и алкоксигруппу:



Взаимодействие с минеральными кислотами с образованием сложных эфиров:

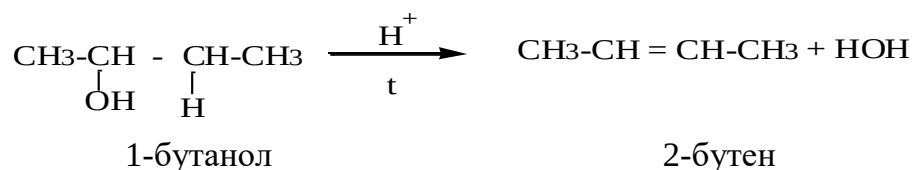


Реакции нуклеофильного замещения протекают по мономолекулярному ($\text{S}_\text{N} 1$) или бимолекулярному ($\text{S}_\text{N}2$) механизму.

г) реакции отщепления гидроксильной группы (Е-типа, дегидратация спиртов)

Отщепление воды происходит при нагревании в присутствии катализатора - серной или фосфорной кислот, оксида цинка или алюминия. Дегидратация спиртов с

образованием алкенов протекает в соответствии с правилом Зайцева: *гидроксильная группа отщепляется от α-углеродного атома, водород - от менее гидрированного β-атома углерода спирта:*



Реакционная активность спиртов увеличивается в следующем направлении: первичные < вторичные < третичные.

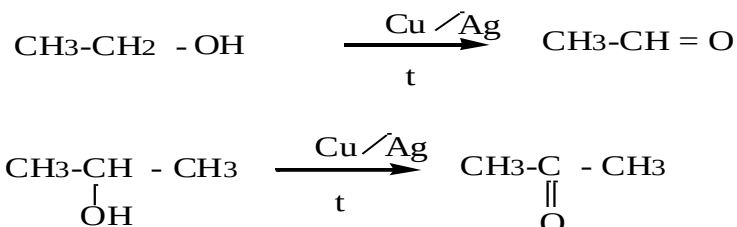
Реакции отщепления протекают по мономолекулярному (E1) или бимолекулярному (E2) механизму.

д) окисление спиртов

В реакциях окисления более активны первичные спирты, третичные спирты в аналогичных условиях не окисляются. Окислители: перманганат калия или бихромат калия в кислой среде. Первичные спирты окисляются с образованием альдегидов и далее - карбоновых кислот, вторичные спирты - кетонов:



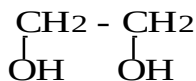
Первичные и вторичные спирты могут быть превращены в карбонильные соединения при дегидрировании. Реакции протекают при 400-500°C в присутствии катализатора - Cu/Ag:



2. Многоатомные спирты

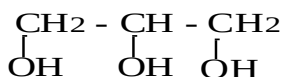
Наиболее важные представители двухатомных и трехатомных спиртов

1,2-этандиол (этиленгликоль)



и

1,2,3-пропантриол(глицерин)



Геминальные многоатомные спирты (две гидроксильные группы при одном атоме углерода) неустойчивы и переходят, теряя воду, в карбонильные соединения (правило Эльтекова).

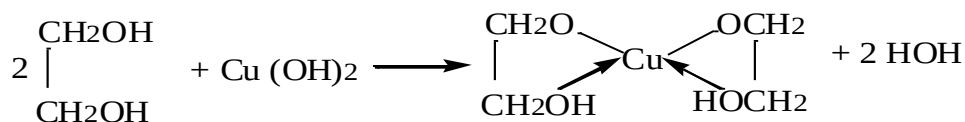
Многоатомным спиртам присущи все характерные свойства спиртов, однако присутствие нескольких гидроксильных групп влияет на физические и химические свойства этих соединений. Так, увеличение числа гидроксильных групп в молекулах спиртов сопровождается увеличением числа межмолекулярных водородных связей и,

следовательно, повышением температур кипения и плавления, растворимости в воде, вязкости.

а) Кислотные свойства

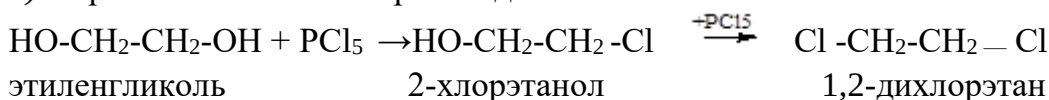
Кислотные свойства спиртов возрастают в направлении

алканолы < диолы < триолы. Диолы и триолы взаимодействуют с металлами, щелочами с образованием моно-, ди-, тризамещенных солей. Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие с гидроксидом меди (II), в результате которого образуется внутрикислечная (хелатного типа) соль меди (II), водный раствор которой имеет васильковый цвет:

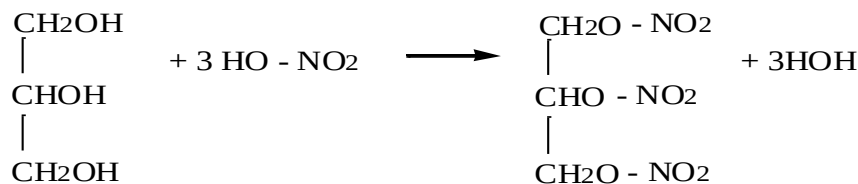


В реакциях нуклеофильного замещения многоатомные спирты образуют моно-, ди- и тризамещенные производные:

б) Образование галогенопроизводных



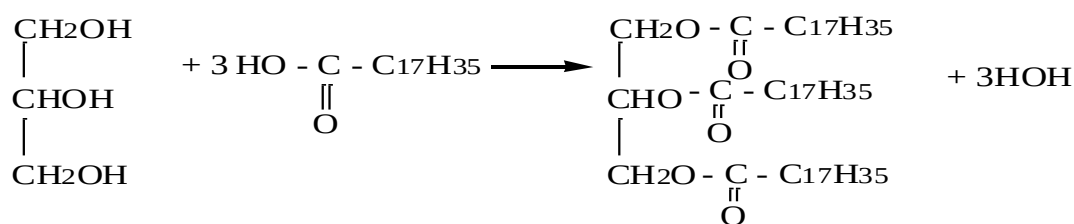
в) Образование сложных эфиров неорганических и органических кислот



глицерин

тринитрат глицерина

Тринитрат глицерина широко используется в производстве взрывчатых веществ, например динамита.



глицерин

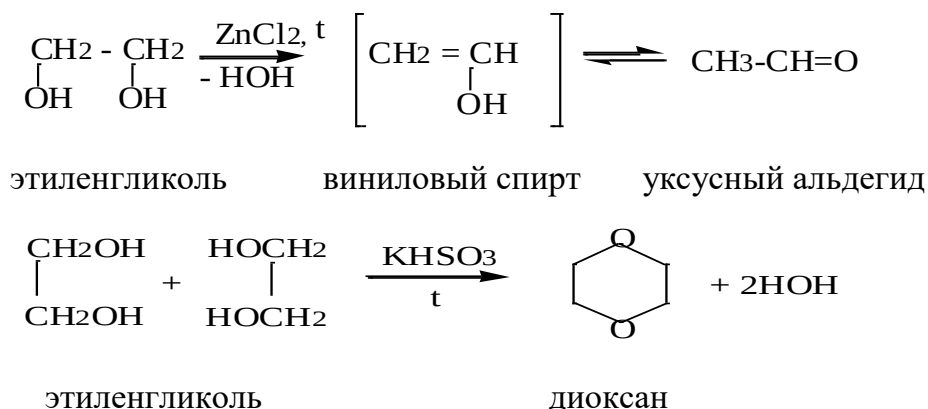
тристеарин (триглицерид)

Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот называются жирами.

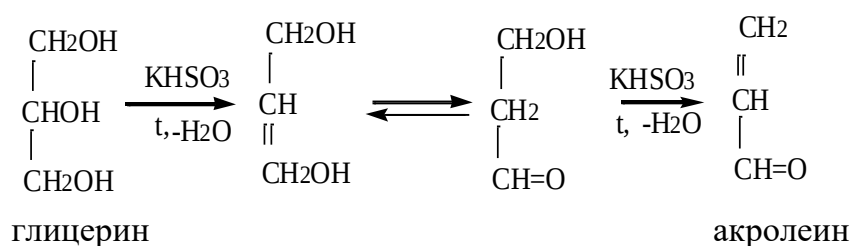
При действии на глицерин фосфорной кислоты образуется смесь глицерофосфатов. Глицерофосфаты являются структурными компонентами фосфолипидов.

г) Дегидратация

Для этиленгликоля возможна внутри- и межмолекулярная дегидратация:

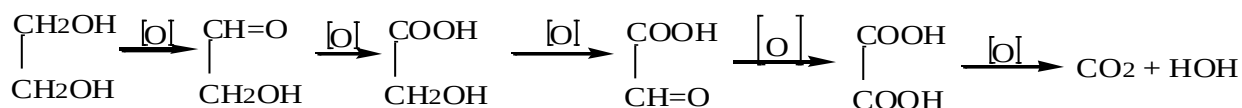


При дегидратации глицерина образуется непредельный альдегид - пропеналь (акролеин):



д) Окисление

Окисление многоатомных спиртов проходит по стадиям и в зависимости от природы окислителя сопровождается образованием разнообразных продуктов. Например, при окислении этиленгликоля образуются следующие соединения:



Примерами многоатомных спиртов, содержащих четыре, пять и шесть гидроксильных групп, могут служить соответственно *эритриты, пентиты и гекситы*.

Представители спиртов и их применение

CH_3OH —метанол, сильный яд, в малых количествах вызывает слепоту, в больших —смерть.-Применяют в качестве растворителя, а также для получения метилтретбутилового эфира (антидетонатор), формальдегида.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ —этанол, применяют -в производстве бутадиенового каучука по Лебедеву, -растворитель-консервант анатомических препаратов-в парфюмерной и лекарственной промышленности. Денатурированный спирт содержит метанол или пиридин.

Этиленгликоль (этандиол-1,2): в производстве антифризов, веществ с низкой температурой замерзания, в качестве растворителей лаков, в производстве волокна «лавсан».

Глицерин (пропантриол-1,2,3): парфюмерии, кондитерском производстве, получении нитроглицерина, в производстве бездымного пороха.

Простые эфиры

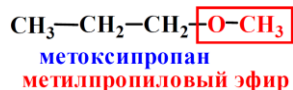
Простые эфиры—это производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы замещен углеводородным радикалом. Общая структурная формула R-O-R₁

Общая формула C_nH_{2n+2}O

Номенклатура:

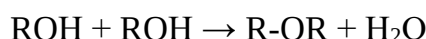
Систематическая—к названию старшего (наиболее длинного) УР в качестве приставки прибавляют название алкоксигруппы R-O.

Либо, название простого эфира строят в порядке увеличения старшинства углеводородных радикалов, добавляя название основы «эфир».

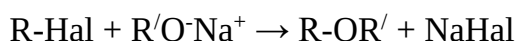


Получение

1. Межмолекулярная дегидратация спиртов



2. Алкилирование алколюлятов (реакция Вильямсона)

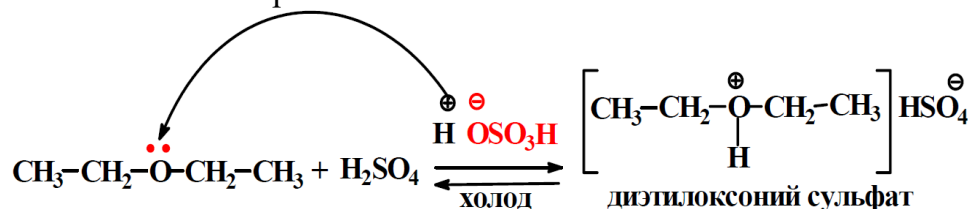


Физические свойства

Физические свойства Ткип. простых эфиров меньше Ткип. соответствующих спиртов, хотя молекулярная масса выше. Это объясняется отсутствием подвижного водорода при кислороде. Т.о. простые эфиры не образуют водородных связей. Плохо растворимы в воде, хорошо в органических растворителях.

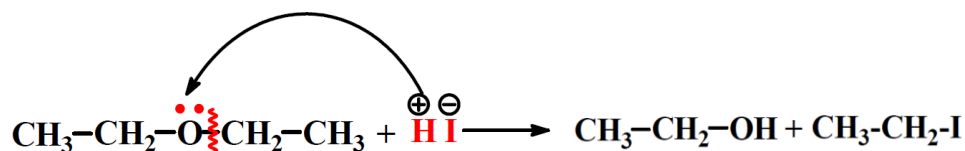
Химические свойства

1. Основность эфиров (способность присоединять протон H⁺) обусловлена наличием на кислороде электронной пары, поэтому эфиры способны образовывать оксониевые соли с сильными протонными кислотами или кислотами Льюиса.

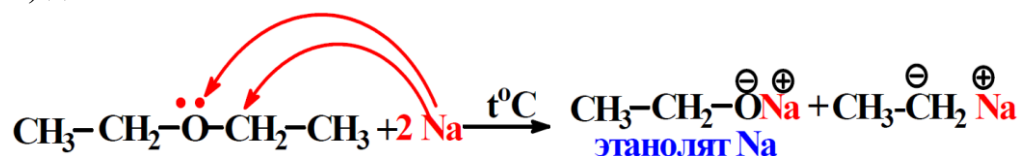


2. Расщепление простых эфиров – реакция нуклеофильного замещения S_N:

а) действием HI_{конц.}



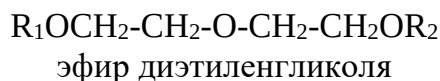
б) действием Na_{мет}



3. Окисление простых эфиров кислородом воздуха с образованием взрывчатых гидроперекисей: (наличие их проверяют йодкрахмальной бумажкой, а удаляют действием щелочи).

Применение

Применяют эфиры диэтиленгликоля в качестве смазочных масел, пластификаторов, а так же в качестве растворителей:



Диэтиловый эфир: $T_{кип.}=34,6^{\circ}C$, легко воспламеняется, пары в смеси с воздухом взрывоопасны. Используют в качестве растворителя, а так же как анестезирующее вещество в медицине.

Диоксан растворим в воде, эфире, бензоле. Используется в качестве апротонного полярного растворителя. Ядовит, при хранении образует взрывоопасные пероксиды.

ТЕМА № 9. ФЕНОЛЫ

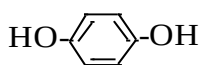
Фенолы – органические соединения, которые содержат гидроксильную группу, связанную с атомом углерода бензольного кольца.

Общая формула гомологического ряда *одноатомных фенолов* $C_nH_{2n-7}OH$ ($Ar-OH$). Простейшие представители этого ряда:

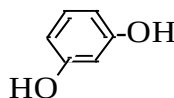


фенол 4-метилфенол(*n*-крезол) 4-этилфенол

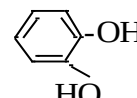
Двухатомные фенолы:



гидрохинон

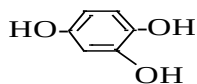


резорцин

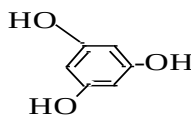


пирокатехин

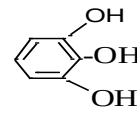
Трехатомные фенолы:



оксигидрохинон



флороглюцин

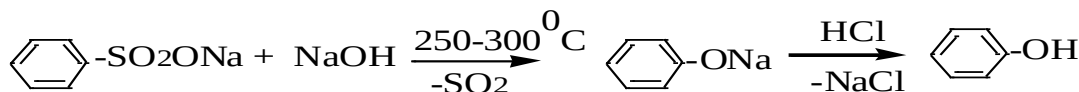


пирогаллол

Получение

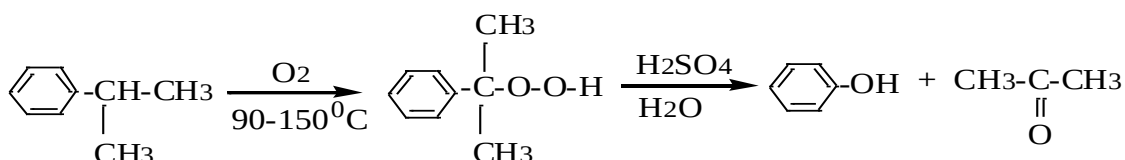
а) выделение из продуктов переработки каменного угля и нефти (каменноугольная смола, подсмольная вода);

б) сплавление солей арилсульфоновых солей со щелочами:



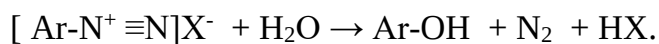
в) окисление изопропиларенов

Кумольный способ (метод П.Г. Сергеева-Р.Ю.Удриса, 1942г.) является основным способом получения фенолов. Метод основан на окислении изопропилбензола (кумола) с последующим разложением продукта реакции - гидропероксида кумола:



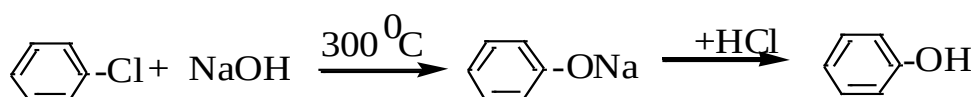
г) разложение арилдiazониевых солей

При нагревании арилдiazониевых солей в водных растворах образуются фенолы:



д) замещение атома галогена в арилгалогенидах

Реакция протекает в жестких условиях с небольшим выходом фенола:



Строение. Атом кислорода гидроксильной группы фенолов находится в sp^2 -гибридизации, одна неподеленная электронная пара атома кислорода расположена на p -орбитали. Взаимное влияние бензольного кольца и гидроксильной группы (p, π -сопряжение) приводит, по сравнению со спиртами, к некоторым изменениям в характеристиках (длина, полярность) $\sigma\text{-C-O}$ и O-H -связей (см. «Электронные эффекты»):



Фенол и его гомологи являются полярными веществами. При этом дипольный момент в отличие от спиртов направлен в сторону бензольного кольца, гидроксильная группа выступает в качестве электронодонорной группы (+М -эффект > - J -эффект). Она повышает электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца.

Физические свойства

Фенолы - бесцветные кристаллические вещества (фенол) или жидкости (крезолы) со своеобразным, сильным и устойчивым запахом, на воздухе в результате окисления постепенно темнеют. Фенолы мало растворимы в воде, водный раствор фенола называют «карболовой кислотой» или «карболкой». Многоатомные фенолы хорошо растворимы в воде и других полярных растворителях.

Химические свойства

Поскольку спирты и фенолы имеют одинаковую функциональную группу, для них характерны некоторые общие химические свойства: кислотные свойства, окисление. Однако в фенолах, по сравнению со спиртами, более подвижен атом водорода гидроксильной группы (усиление кислотных свойств) и менее подвижна сама гидроксильная группа (не характерны реакции нуклеофильного типа).

Наряду с общими химическими свойствами для фенолов характерны специфические свойства - электрофильное замещение атомов водорода в бензольном кольце (*о*-, *п*-положениях, см. «Арены»).

а) кислотные свойства

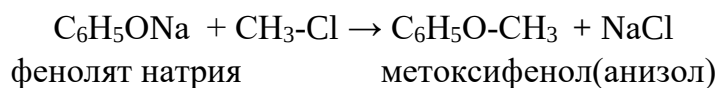
Фенолы слабые ОН-кислоты, однако в результате р,π-сопряжения поляризуемость О-Н-связи и устойчивость сопряженного фенолят-иона увеличиваются, что приводит к усилению кислотных свойств

фенолов: кислоты > фенолы > вода > спирты. Электронодонорные группы (заместители 1 рода) в ароматическом кольце кислотные свойства понижают, электроноакцепторные группы (заместители 2 рода) - усиливают: так, кислотные свойства *o*-нитрофенола в тысячу раз, а 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота) в миллион раз больше кислотных свойств фенола.

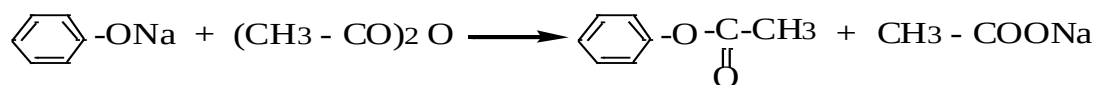
При взаимодействии с металлами, щелочами фенолы образуют соли - феноляты Ag-OMe, растворимые в воде (рН > 7). В водных растворах с хлоридом железа (III) фенолы образуют окрашенные комплексные соединения (фенол - фиолетовое, крезол - синее, пирокатехин - зеленое и т.д.).

б) алкилирование и ацилирование

В реакциях этого типа большую реакционную активность проявляют феноляты, например щелочных металлов. При взаимодействии с галогенпроизводными углеводов образуются простые эфиры:



В реакциях ацилирования с галогенангидридами, ангидридами карбоновых кислот фенолы образуют сложные эфиры:



фенолят натрия

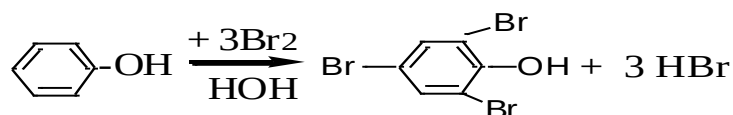
фенилацетат

Реакции этерификации для фенолов в отличие от спиртов не характерны.

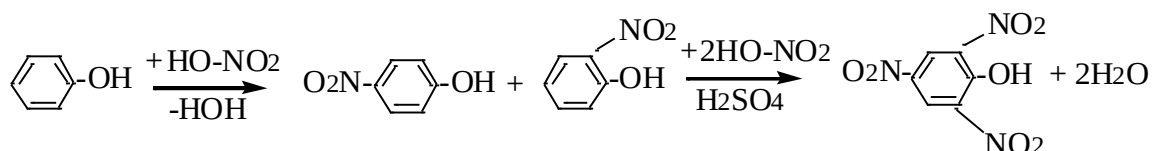
в) электрофильное замещение(S_E)

Гидроксильная группа в фенолах является *орто*-, *пара*-ориентантом, активирующим ароматическое кольцо к электрофильной атаке. В случае малоактивных электрофильных реагентов S_E-реакции проводят с фенолятами. Для фенолов характерны как общие реакции ароматических соединений (галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование и алкилирование), так и специфические - взаимодействие со слабыми электрофилами - углекислым газом, карбонильными соединениями. Некоторые реакции протекают без катализатора с образованием моно-, ди- и тризамещенных соединений. Примеры реакций:

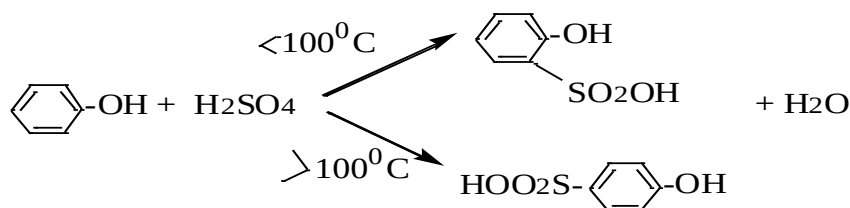
1. Легко в отсутствии катализатора происходит галогенирование, особенно бромирование, с образованием 2,4,6-трибромфенола



2. При нитровании фенола получаются нитрофенолы, конечным продуктом нитрования является 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



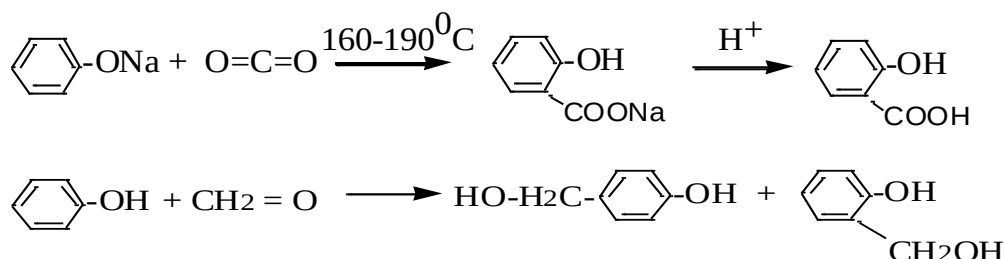
3. Сульфирование фенола ведет к образованию фенолсульфоновых кислот, соотношение изомеров определяется температурным режимом реакции:



4.

Алкилирование и ацилирование в ароматическое кольцо протекает в присутствии катализаторов - минеральных кислот или кислот Льюиса с образованием, в основном, *n*-изомеров.

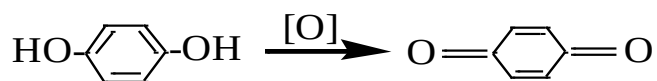
5. Взаимодействие со слабыми электрофилами:



Продукты второй реакции в присутствии кислот вступают в дальнейшие превращения с образованием высокомолекулярных соединений - фенолформальдегидных смол. Взаимодействие с кетонами (например, ацетоном) приводит к соединениям, которые широко используются для получения полимеров высокой прочности (лексан, мерлон) - материала для изготовления пуленепробиваемых стекол, жилетов.

г) Окисление

Фенолы очень легко окисляются; чем больше гидроксильных групп в составе фенолов, тем легче они окисляются. Окисление сопровождается разрушением ароматической структуры и образованием хинонов. Например, окисление двухатомного фенола - гидрохинона приводит к образованию *p*-бензохинона:



Применение

Фенолы используют для получения взрывчатых веществ, формальдегидных смол (бакелит или новолак, резол, резолит, резит).

Хиноны широко распространены в природе и играют роль антибиотиков, пигментов, витаминов, коферментов.

ТЕМА №10. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Производные углеводородов, содержащие карбонильную группу, называются **карбонильными соединениями**. Если карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и водородом, то такие соединения называются

альдегидами (группа - альдегидная группа), если с двумя радикалами - соединения называются **кетонами** (группа - кетогруппа).

В зависимости от природы радикала альдегиды и кетоны бывают :

А) алифатическими (предельные и непредельные альдегиды $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ и кетоны $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$),

Б) ароматическими (альдегиды $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ и кетоны $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}$).

Кетоны, в которых карбонильная группа связана с различными радикалами, называют смешанными кетонами (например, метилпропилкетон, метилизопропилкетон).

Общая молекулярная формула предельных альдегидов и кетонов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Гомологический ряд альдегидов:

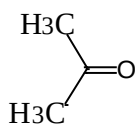
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ - метаналь, муравьиный альдегид, формальдегид(formica-муравей)

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ - этаналь, уксусный альдегид, ацетальдегид

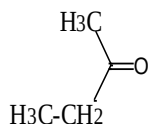
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ - пропаналь, пропионовый альдегид

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ - бутаналь, масляный альдегид, бутираль и т.д.

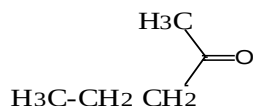
Гомологический ряд кетонов:



пропанон, диметилкетон, ацетон



бутанон-2, метилэтилкетон



пентанон-2, метилпропилкетон и т.д.

Номенклатура. По номенклатуре ИЮПАК названия карбонильных соединений образуют от названия углеводорода, добавляя суффикс *-аль* или *-он*. Номенклатура ИЮПАК для карбонильных соединений рассмотрена ранее (см. «Номенклатура органических соединений»).

Альдегиды также можно называть по названию кислот, в которые они переходят при окислении: муравьиный альдегид - муравьиная кислота, уксусный альдегид - уксусная кислота и т.д. Некоторые альдегиды и кетоны имеют тривиальные названия.

В цепи альдегидов и кетонов атомы углерода могут быть обозначены буквами греческого алфавита: α , β , γ и т.д., например

$\gamma \quad \beta \quad \alpha$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$.

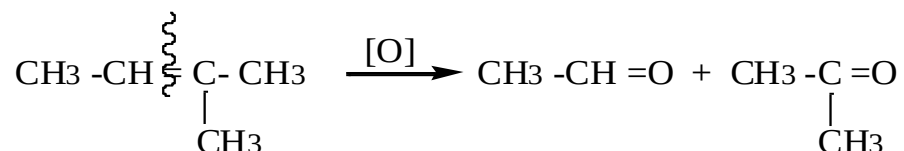
Нахождение в природе.

Карбонильные соединения широко распространены в растительном и животном мире, входят в состав эфирных масел, содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях.

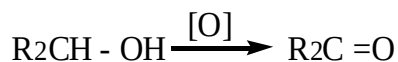
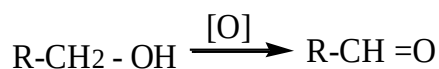
Получение.

Большинство реакций получения карбонильных соединений рассмотрены ранее при изучении химических свойств алкенов, алкинов, галогенпроизводных углеводов, спиртов. Примеры:

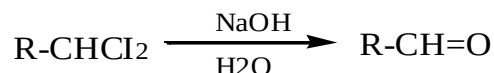
1. окисление алкенов(озонолиз)



2. окисление первичных и вторичных спиртов

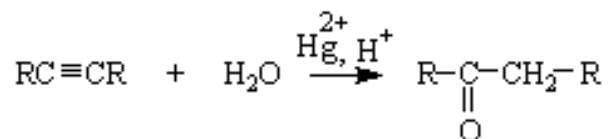
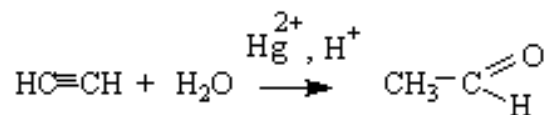


3. гидролиз геминальных дигалогенпроизводных углеводов

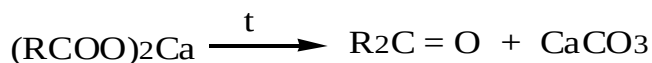


Из дигалогенпроизводных с атомами галогена при первичном атоме углерода образуются альдегиды, при вторичном - кетоны.

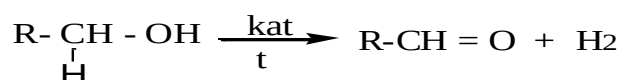
4. гидратация алкинов



5. термическое разложение кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот

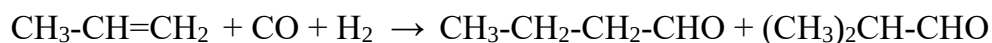


6. дегидрирование спиртов

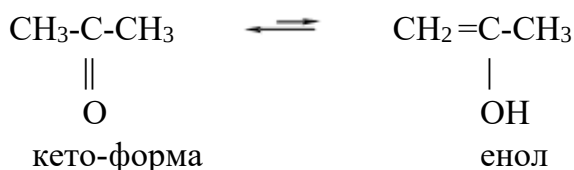


7. оксосинтез. В промышленности значительное количество альдегидов получают присоединением оксида углерода (II) и водорода к углеводородам ряда

этилена. Например, из пропилена может быть получена смесь масляного и изомасляного альдегидов

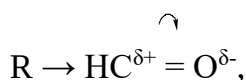


Изомерия. Для карбонильных соединений характерна структурная изомерия: различное строение углеродной цепи и различное расположение карбонильной группы в цепи. В связи с этим кетоны и альдегиды с одинаковым числом углеродных атомов являются структурными изомерами. Для карбонильных соединений характерна кето-енольная таутомерия, обусловленная существованием двух изомерных форм, находящихся в растворе в динамическом равновесии. Например, для ацетона



Содержание в смеси кето-формы, как более стабильной формы, практически всегда больше енольной формы.

Строение. Физические свойства. Атомы углерода и кислорода карбонильной группы находятся в sp^2 -гибридизации. Двойная связь C=O , подобно связи C=C , представляет собой комбинацию σ -(sp^2 - sp^2 -перекрывание) и π -(p - p -перекрывание) связей. При этом связь в карбонильной группе, в отличие от двойной связи в алкенах, характеризуется высокими полярностью и поляризуемостью



что является причиной повышенной реакционной способности альдегидов и кетонов, склонности к гетеролитическому расщеплению связей. Альдегиды и кетоны - полярные соединения. Ассоциация молекул происходит только за счет диполь-дипольного взаимодействия, поскольку образование межмолекулярных водородных связей для карбонильных соединений не характерно. Поэтому, в отличие от спиртов, карбонильные соединения имеют более низкие значения температур кипения и плавления, они менее растворимы в воде.

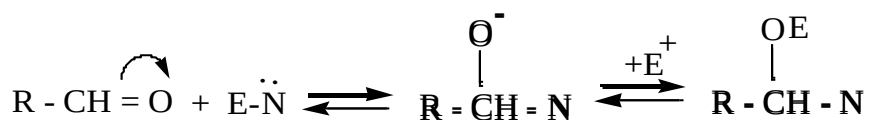
Химические свойства. Химические свойства карбонильных соединений исключительно разнообразны. Многочисленные реакции, в которые они способны вступать, позволяют получать вещества многих классов. Наиболее характерные реакции карбонильных соединений - реакции нуклеофильного присоединения (A_N), окисления-восстановления.

а) реакции нуклеофильного присоединения (A_N)

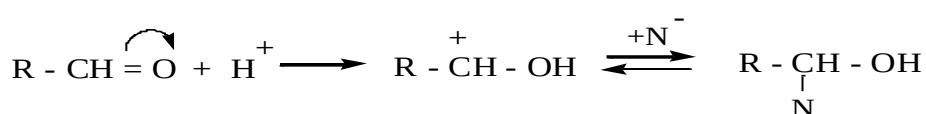
Реакционная активность карбонильных соединений в реакциях этого типа зависит от величины эффективного положительного заряда на карбонильном атоме углерода. Чем больше величина заряда, тем выше реакционная активность соединений в реакциях A_N -типа. Изменение активности в ряду метаналь > предельные

альдегиды > предельные кетоны > ароматические альдегиды > ароматические кетоны обусловлено увеличением электронодонорного характера радикалов, связанных с карбонильной группой.

Реакции нуклеофильного присоединения протекают в две стадии. Процесс начинается с атаки нуклеофила карбонильного атома углерода. Образующийся на первой стадии тетраэдрический интермедиат присоединяет электрофил и дает продукт присоединения:

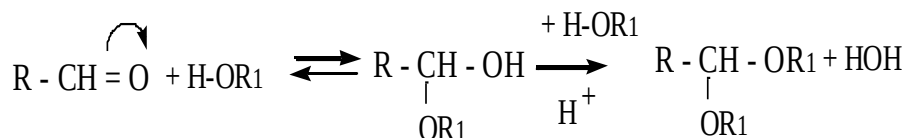


Активность карбонильных соединений повышается в присутствии кислотных катализаторов, которые увеличивают положительный заряд на карбонильном атоме углерода:

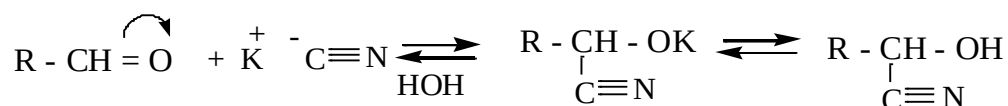


Примеры реакций.

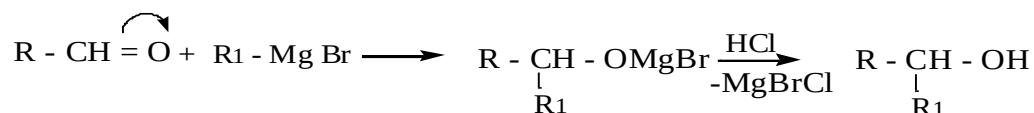
Присоединение спиртов. Присоединение одной молекулы спирта сопровождается образованием так называемых полуацеталей - неустойчивых простых эфиров, которые при дальнейшем взаимодействии со спиртом (при нагревании и присутствии катализатора, например HCl) переходят в ацетали. Ацетали устойчивы и могут быть выделены в чистом виде. Это обычно приятно пахнущие, труднорастворимые в воде жидкости. Ацетали в присутствии кислот гидролизуются, образуя исходный спирт и альдегид; в щелочной среде гидролиз не происходит.



Присоединение синильной кислоты. В реакции образуются α-гидроксинитрилы (циангидрины), которые широко используются для получения аминов, α-гидроксикарбоновых кислот, причем получаемые соединения содержат на один атом углерода больше по сравнению с исходными карбонильными соединениями. Плоды некоторых растений (например, горький миндаль) содержат циангидрины.



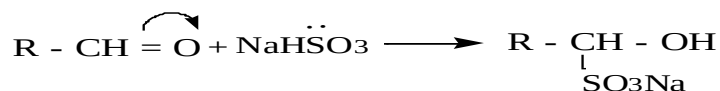
Присоединение магнийорганических соединений. Реакция лежит в основе получения спиртов разной природы и с большим числом атомов углерода в их составе:



В реакциях с метаналем образуются первичные спирты, с альдегидами - вторичные спирты, с кетонами - третичные спирты.

Аналогично протекают реакции карбонильных соединений с ацетиленом и ацетиленидами с образованием непредельных диолов.

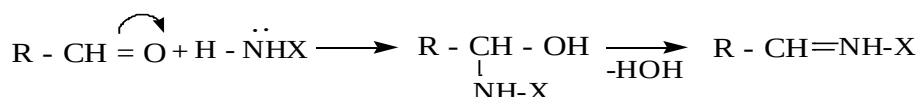
Взаимодействие с гидросульфитом натрия используют для выделения карбонильных соединений из реакционной смеси:



Реакция характерна для альдегидов и тех кетонов, у которых при карбонильной группе находится метильный радикал. В кислой и щелочной средах нерастворимые в воде гидросульфитные соединения разлагаются с образованием исходных карбонильных соединений.

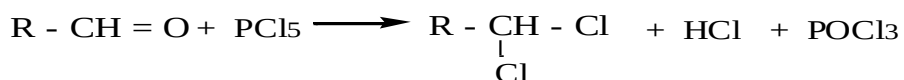
Взаимодействие с соединениями типа $\text{NH}_2\text{-X}$ ($\text{X} - \text{H}, -\text{NH}_2, -\text{OH}$ и другие). Особенность реакций с указанными нуклеофилами - продукты присоединения легко отщепляют молекулу воды с образованием

более устойчивых соединений:



Полученные в этой реакции соединения (оксимы, гидразоны, фенилгидразоны и т.д.) широко используются для идентификации карбонильных соединений и для синтеза новых соединений.

Взаимодействие с галогенидами фосфора. В результате этой реакции образуются *гем-дигалогенпроизводные*, при гидролизе которых вновь образуются карбонильные соединения:

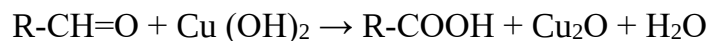
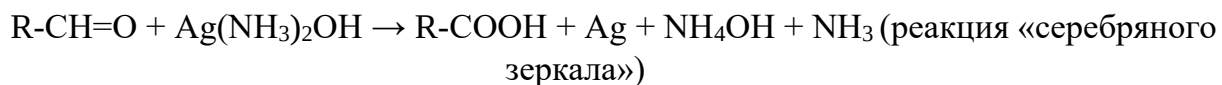


б) окисление - восстановление карбонильных соединений

Альдегиды в этих реакциях проявляют большую реакционную способность, чем кетоны. В реакциях окисления окисляется атом водорода при углеродном атоме карбонильной группы.

Примеры реакций.

Окисление альдегидов слабыми окислителями сопровождается образованием карбоновых кислот с таким же, как в исходном альдегиде, числом углеродных атомов:

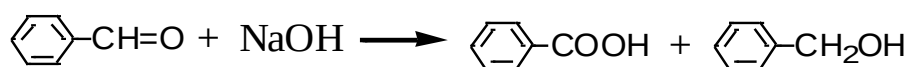
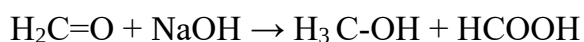


Обе реакции протекают при нагревании, являются качественными реакциями на альдегидную группу. Кетоны в этих условиях не окисляются, окисление с разрывом

углерод-углеродных связей протекает довольно в жестких условиях с образованием соединений (кетоны, карбоновые кислоты), содержащих по сравнению с исходным, меньшее число атомов углерода.

Восстановление карбонильных соединений в зависимости от природы восстановителя и условий реакций происходит до спиртов и углеводов. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, кетонов - вторичные спирты.

Под действием концентрированной щелочи альдегиды, у которых отсутствует атом водорода у α -углеродного атома, подвергаются окислительно-восстановительному превращению, приводящему к образованию спирта и карбоновой кислоты (реакция Канниццаро):

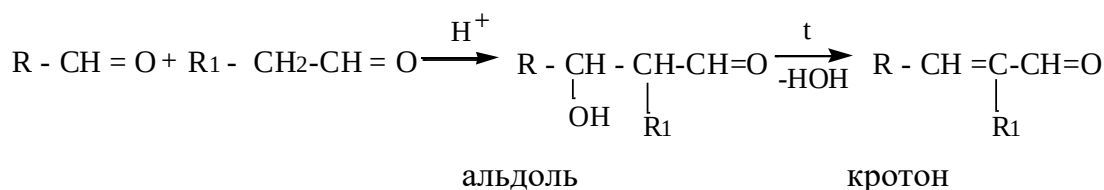


в) реакции альдольно-кетоновой конденсации

Для альдегидов и кетонов очень важными являются реакции конденсации, в частности альдольной и кетоновой конденсаций.

Так, альдольная конденсация (А.П. Бородин) идет в мягких условиях (в щелочной или кислой среде). Осуществляется по типу нуклеофильного присоединения, при этом одна молекула карбонильного соединения выступает в качестве субстрата - карбонильной компоненты, другая - в качестве реагента - метиленовой компоненты, имеющей подвижный атом водорода в α -положении радикала. В результате возникает новая С-С-связь и образуется вещество, содержащее одновременно альдегидную (или кетонную) и спиртовую группы - альдоль. Процессы альдольной конденсации имеют большое значение для синтетического получения углеводов. И в природе сложный процесс фотосинтеза углеводов в растениях проходит через стадию альдольной конденсации.

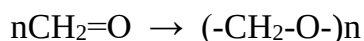
Кетоновая конденсация идет в более жестких условиях как реакция замещения атома кислорода карбонильной группы одной молекулы и двух атомов водорода в α -положении другой молекулы альдегида или кетона.



Альдегиды вступают в реакции конденсации и с соединениями других классов, например с фенолами, ароматическими аминами и т.д. На этом основано, в частности, очень важное использование их в промышленности пластических масс.

г) полимеризация альдегидов

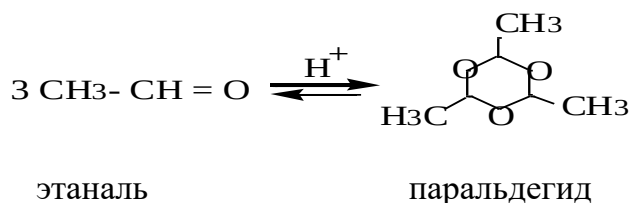
Альдегиды, особенно их низшие представители, склонны к полимеризации. Реакция идет с разрывом π -связи альдегидных групп, причем атомы карбонильного кислорода одной молекулы альдегида соединяются с атомами карбонильного углерода другой молекулы. Так, например формальдегид полимеризуется по схеме:



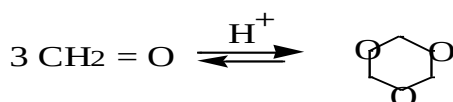
формальдегид полимер (параформ)

При длительном стоянии водных растворов формальдегида, особенно при низких температурах, а также при упаривании в них образуется белый осадок – параформ (или параформальдегид) с величиной n от 10 до 50. При нагревании до 140-160°C параформальдегид деполимеризуется и превращается в газообразный формальдегид, процесс ускоряется в присутствии кислот.

Альдегиды в реакциях полимеризации могут образовывать циклические полимеры. Так, из уксусного альдегида образуется жидкий циклический тример (полимер, образованный тремя молекулами мономера), называемый паральдегидом:



Муравьиный альдегид образует триоксиметилен или тетраоксиметилен:



Описанные процессы полимеризации альдегидов обратимы: при нагревании полимеров, особенно в присутствии следов минеральных кислот, они деполимеризуются и распадаются на молекулы исходного альдегида.

Для ароматических карбонильных соединений характерны химические реакции как по карбонильной группе, так и по бензольному кольцу (S_E). При этом в результате взаимного влияния данных групп реакционная активность карбонильных соединений несколько отлична от алифатических альдегидов и кетонов (понижается реакционная активность в реакциях A_N -типа, окисления). В реакциях электрофильного замещения карбонильная группа является заместителем 2 рода (электроноакцепторная группа) и ориентирует входящий электрофил в *мета*-положение.

Применение. Метаналь находит применение в органическом синтезе, производстве синтетических смол (фенолформальдегидная смола), лекарственных препаратов, красителей, дезинфицирующих средств, плазмасс. Этаналь широко применяется в промышленности, органическом синтезе. Ацетон - в производстве взрывчатых веществ, в органическом синтезе широкого круга соединений, в парфюмерии, является прекрасным растворителем самых разнообразных соединений.

Бензальдегид применяют в пищевой промышленности, парфюмерии, в органическом синтезе.

ТЕМА № 11. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу -COOH, называются **карбоновыми кислотами**.

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам:

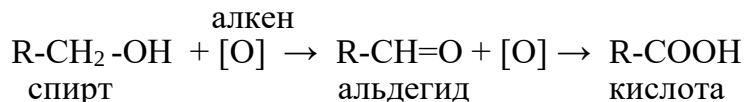
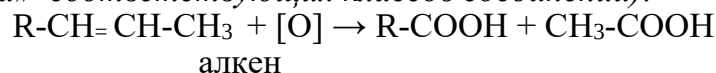
а) по природе радикала, различают - алифатические $R(\text{COOH})_n$ (предельные, непредельные) и ароматические кислоты $Ar(\text{COOH})_n$;

Б) по числу карбоксильных групп, различают - монокарбоновые ($n = 1$), ди- и поликарбоновые ($n \geq 2$) кислоты.

Номенклатура. По номенклатуре июпак названия кислот образуют от названия углеводорода, добавляя окончание *-овая кислота*, например, CH_3COOH - *этановая кислота*. Широко распространены тривиальные названия кислот: уксусная, масляная, олеиновая, винная, щавелевая и т.д.

Получение.

А) окисление алкенов, алкинов, первичных спиртов и альдегидов (см. «химические свойства» соответствующих классов соединений):



Окислители - KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде.

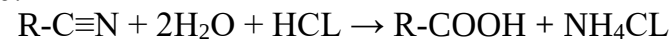
Б) окисление алканов:



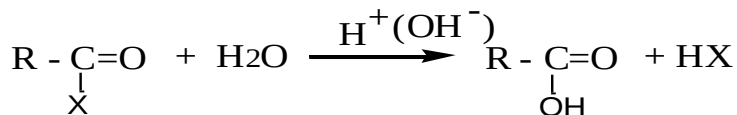
окисление осуществляют в присутствии катализаторов - солей кобальта или марганца.

В) окисление алкилбензолов (см. «химические свойства ароматических углеводородов»).

Г) гидролиз нитрилов, производных карбоновых кислот в кислой или щелочной среде:



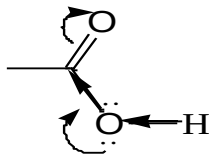
X: -OR, -Hal, -OCOR, -NH₂.



Д) металлоорганический синтез:

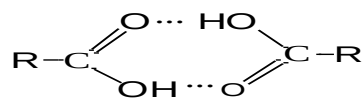
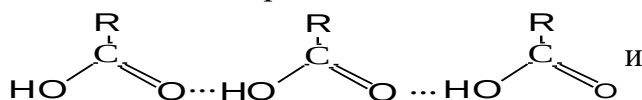


Строение. Атомы углерода и кислорода карбоксильной группы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Σ -связь $\text{C}-\text{O}$ образована перекрыванием sp^2 - sp^2 -гибридизованных орбиталей, σ -связь $\text{O}-\text{H}$ - перекрыванием sp^2 - s -орбиталей, π -связь $\text{C}-\text{O}$ - перекрыванием негибридизованных p -орбиталей. Карбоксильная группа представляет собой плоскую p, π -сопряженную систему:



в результате сопряжения связь $\text{C}-\text{O}$ становится короче по сравнению с аналогичной связью в спиртах, связь $\text{C}=\text{O}$ - длиннее по сравнению с аналогичной связью в карбонильных соединениях, т.е. Происходит заметное выравнивание длин связей в карбоксильной группе.

Межмолекулярное взаимодействие карбоновых кислот характеризуется сильными водородными связями, в результате чего образуются линейные ассоциаты и циклические димеры:



Водородная связь в карбоновых кислотах более прочная, чем в спиртах. Это обуславливает более высокие растворимость в воде, температуры кипения и плавления карбоновых кислот по сравнению со спиртами близкой молекулярной массы.

взаимное влияние карбонильной и гидроксильной групп в составе карбоксильной группы обуславливает химические свойства, отличные от свойств карбонильных соединений и спиртов. Реакции с участием карбоксильной группы протекают по следующим основным направлениям: кислотно-основное взаимодействие, нуклеофильное замещение, декарбоксилирование.

Химические свойства карбоновых кислот рассмотрены далее на примере предельных монокарбоновых кислот.

Монокарбоновые кислоты (предельные, непредельные, ароматические кислоты).

Общая молекулярная формула предельных монокарбоновых кислот $C_n H_{2n} O_2$.

Таблица 4. Гомологический ряд предельных монокарбоновых кислот

Кислота	Формула	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	Ацильный остаток - кислотный остаток
Муравьиная (метановая)	$H-COOH$	+8,25	100,5	Формил - формиаты
Уксусная (этановая)	CH_3COOH	+16,60	118,5	Ацетил - ацетаты
Пропионовая (пропановая)	CH_3-CH_2-COOH	-20,70	141,1	Пропионил - пропионаты
Масляная (бутановая)	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	-3,10	163,0	Бутирил - бутираты
Валериановая	$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	-34,50	186,0	Валерил - валераты
Капроновая	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	-1,50	205,3	Капроноил
Лауриновая	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	+44,30	225	Лаурил
Пальмитиновая	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	+62,60	271	Пальмитил-пальмитаты
Стеариновая	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	+69,40	287	Стеарил - стеараты

В таблице приведены названия ацильных ($R-CO-$) и кислотных ($R-COO-$) остатков некоторых монокарбоновых кислот предельного ряда.

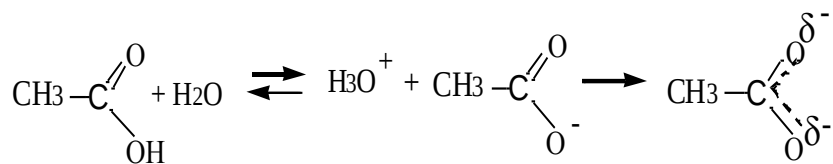
Изомерия. Для предельных монокарбоновых кислот характерна структурная изомерия (различное строение углеродной цепи и различное расположение функциональной группы). Например, молекулярной формуле $C_4H_8O_2$ соответствуют изомеры: $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ (бутановая кислота), $(CH_3)_2CH-COOH$ (2-метилпропановая или изобутановая кислота), $CH_3-CH_2-COOCH_3$ (метилпропаноат) (подробно см. Раздел «изомерия»).

Физические свойства. Кислоты с числом атомов углерода от 1 до 9 - бесцветные жидкости с неприятными запахами, с $s \geq 10$ - твердые вещества без запаха. Кислоты с числом атомов углерода от 1 до 3 хорошо растворяются в воде, с $s \geq 4$ - не растворимые в воде вещества, но хорошо растворимые в органических растворителях (спирт, эфир).

Химические свойства.

А) кислотные свойства

Водные растворы карбоновых кислот имеют кислую реакцию:



кислота

карбоксилат-ион

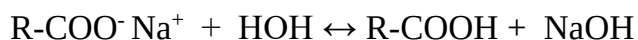
Делокализация электронной плотности (p, π -сопряжение) в карбоксилат-ионе приводит к полному выравниванию порядков длин обеих связей $\text{C}-\text{O}$, увеличению его стабильности по сравнению с алкоголят- и фенолят-ионами. Поэтому карбоновые кислоты по силе превосходят спирты и фенолы, угольную кислоту, но уступают таким минеральным кислотам, как соляная, серная, азотная и фосфорная.

На силу карбоновых кислот существенное влияние оказывает природа радикала при карбоксильной группе: электронодонорные группы дестабилизируют карбоксилат-ион и, следовательно, уменьшают кислотные свойства, электроноакцепторные - стабилизируют карбоксилат-ион и увеличивают кислотные свойства.

В гомологическом ряду предельных монокарбоновых кислот с увеличением числа атомов углерода в составе кислоты кислотные свойства понижаются. Самая сильная кислота - муравьиная.

Карбоновые кислоты образуют соли при взаимодействии с активными металлами, оксидами металлов, основаниями, солями. Например, $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Соли низших карбоновых кислот хорошо растворимы в воде, высших - растворимы только натриевые и калиевые соли. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов подвергаются гидролизу и их водные растворы имеют щелочную среду:



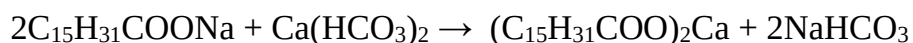
Соли карбоновых кислот используют для получения производных карбоновых кислот, углеводов, поверхностно-активных веществ.

Огромное значение в народном хозяйстве имеют натриевые и калиевые соли высших жирных кислот - мыла. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ (пальмитат натрия) и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ (стеарат натрия). Калиевые мыла - жидкие.

Мыло в глубокой древности получали из жира и буковой золы. В эпоху возрождения вернулись к забытому ремеслу, рецепты держали в секрете. Сейчас получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров.

Мыла являются поверхностно-активными веществами (пав), химическим гибридом, состоящим из гидрофильного (карбоксилат-ион) и гидрофобного (страх, боязнь) конца (углеводородный радикал). Мыла резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывают смачивание частиц или поверхностей, обладающих водоотталкивающим действием, способствуют образованию устойчивой пены.

В жесткой воде моющая способность мыла резко снижается, растворимые натриевые или калиевые соли высших жирных кислот вступают в обменную реакцию с имеющимися в жесткой воде растворимыми кислыми карбонатами щелочноземельных металлов, главным образом кальция:

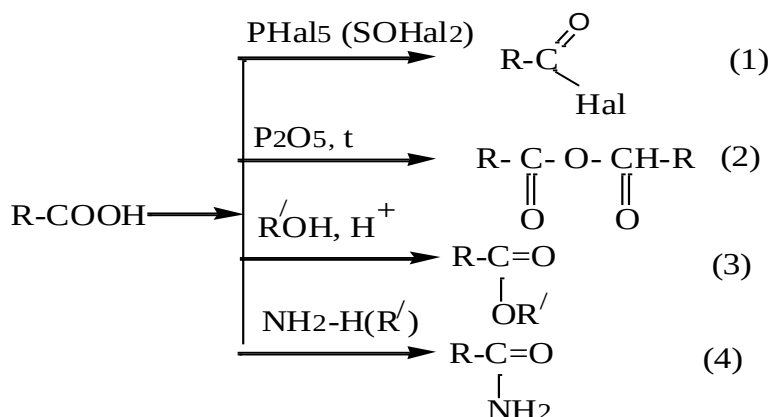


Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

Огромные количества мыла применяют в быту для гигиенических целей, для стирки и т.д., а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

Б) нуклеофильное замещение - s_n (образование функциональных производных карбоновых кислот)

Основной тип реакций карбоновых кислот - нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридизованного атома углерода карбоксильной группы, в результате которого гидроксильная группа замещается на другой нуклеофил. Вследствие p, π -сопряжения в карбоксильной группе подвижность гидроксильной группы по сравнению со спиртами значительно меньше, поэтому реакции нуклеофильного замещения проводят в присутствии катализатора - минеральной кислоты или щелочи. Реакции сопровождаются образованием функциональных производных карбоновых кислот - галогенангидридов (1), ангидридов (2), сложных эфиров (3), амидов (4):

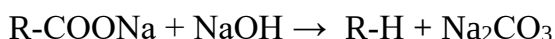


В) декарбоксилирование

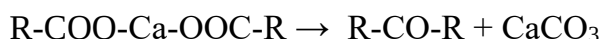
Декарбоксилирование - это удаление карбоксильной группы в виде CO_2 . В зависимости от условий реакции образуются соединения разных классов. Электроноакцепторные группы в составе радикала при карбоксильной группе облегчают протекание реакций этого типа.

Примеры реакций декарбоксилирования:

1) термический распад натриевых или калиевых солей в присутствии натронной извести



2) термический распад кальциевых или бариевых солей

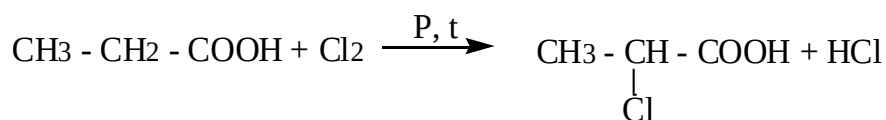


3) электролиз натриевых или калиевых солей (синтез кольбе)



Г) замещение атомов водорода у α -углеродного атома

Атом галогена в α -галогензамещенных кислотах легко замещается под действием нуклеофильных реагентов. Поэтому α -галогензамещенные кислоты являются исходными веществами в синтезе широкого круга замещенных кислот, в том числе α -амино- и α -гидрокси кислот:



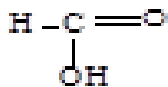
пропионовая к-та

α -хлорпропионовая к-та

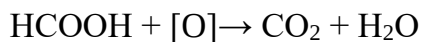
В результате влияния атома галогена на карбоксильную группу галогенпроизводные кислоты (например, трихлоруксусная кислота) являются во много раз более сильными кислотами и приближаются в этом отношении к сильным неорганическим кислотам.

Д) специфические свойства муравьиной кислоты

В составе муравьиной кислоты наряду с карбоксильной группой можно выделить карбонильную группу, поэтому муравьиная кислота проявляет свойства как карбоновых кислот, так и альдегидов:



1. Окисление

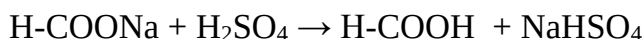
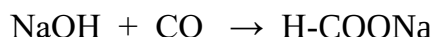


окислители: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реакция «серебряного зеркала»)

2. Дегидратация

**Нахождение в природе и применение кислот:**

А) муравьиная кислота - бесцветная жидкость с острым запахом, смешивается с водой. Впервые выделена в XVII веке из красных муравьев перегонкой с водяным паром. В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных. В промышленности муравьиную кислоту получают, пропуская оксид углерода через нагретую щелочь:



Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Б) уксусная кислота

Безводная уксусная кислота (ледяная уксусная кислота) - бесцветная жидкость с характерным острым запахом и кислым вкусом, замерзает при температуре $+16^\circ\text{C}$, образуя кристаллическую массу, напоминающую лед. 70-80 % водный раствор кислоты называется уксусной эссенцией.

Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в сыре, при скисании вина, прогаркании масла и т.п. Используют в пищевой промышленности в качестве вкусовой приправы и консерванта, широко - в производстве искусственных волокон, растворителей, в получении лекарственных препаратов.

В) масляная кислота - бесцветная жидкость, растворы кислоты имеют неприятный запах старого сливочного масла и пота. Встречается в природе в виде сложных эфиров, эфиры глицерина и масляной кислоты входят в состав жиров и сливочного масла. Используют в органическом синтезе для получения ароматных сложных эфиров.

В) изовалериановая кислота - бесцветная жидкость с острым запахом, в разбавленных растворах имеет запах валерианы. Встречается в корнях валерианы, используют для получения лекарственных веществ и эссенций.

Г) пальмитиновая, стеариновая кислоты

Это твердые вещества со слабыми запахами, плохо растворимые в воде. Широко распространены в природе, в виде сложных эфиров с глицерином входят в состав жиров. Используют для получения свечей, поверхностно-активных веществ.

Непредельные кислоты

Непредельные кислоты - карбоновые кислоты, содержащие в углеводородном радикале кратные связи (двойные или тройные). Наибольшее значение имеют непредельные моно- и дикарбоновые кислоты с двойными связями.

Номенклатура и изомерия.

Названия для непредельных кислот составляют по номенклатуре иупак, однако чаще всего применяют тривиальные названия:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ - 2-пропеновая или акриловая кислота

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

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ - 2-метилпропеновая или метакриловая кислота

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - 3-бутеновая или винилуксусная кислота

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ - олеиновая кислота

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ - линолевая кислота

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ - линоленовая кислота.

Структурная изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (например, кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи (например, кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна и геометрическая или *цис-транс* изомерия.

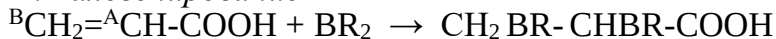
Химические свойства. По химическим свойствам непредельные кислоты аналогичны моно- и дикарбоновым кислотам, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекуле кратных связей и карбоксильной группы и их взаимным влиянием.

Непредельные кислоты, особенно содержащие кратную связь в α -положении к карбоксильной группе, являются более сильными кислотами, чем предельные. Так, непредельная акриловая кислота ($K=5,6 \cdot 10^{-5}$) в четыре раза сильнее пропионовой кислоты ($K=1,34 \cdot 10^{-5}$).

Непредельные кислоты вступают во все реакции по месту кратных связей, свойственные непредельным углеводородам.

А) электрофильной присоединение:

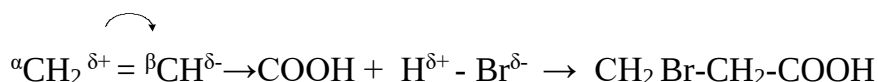
1. Галогенирование



Пропеновая кислота α, β -дибромпропионовая к-та

Это качественная реакция на непредельные кислоты, по количеству израсходованного галогена (брома или иода) можно определить количество кратных связей.

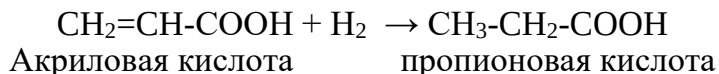
2. Гидрогалогенирование



У α, β -непредельных кислот реакция присоединения протекает против правила Марковникова.

Б) гидрирование

В присутствии катализаторов (pt, ni) водород присоединяется по месту двойной связи и непредельные кислоты переходят в предельные:



Процесс гидрирования (*гидрогенизация*) имеет большое практическое значение, особенно для превращения высших непредельных жирных кислот в предельные; на этом основано превращение жидких масел в твердые жиры.

В) окисление

В условиях реакции вагнера (см. «алкены») непредельные кислоты окисляются до дигидроксикислот, при энергичном окислении - до карбоновых кислот.

Нахождение в природе и применение кислот:

А) акриловая $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловая $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ кислоты - бесцветные жидкости с острыми запахами. Кислоты и их сложные (метилвые)

эфиры легко полимеризуются, на этом основано их использование в промышленности полимерных материалов (органического стекла).

Нитрил акриловой кислоты - акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ применяют в производстве синтетического каучука и высокомолекулярной смолы полиакрилонитрила (пан), из которой получают синтетическое волокно нитрон (или орлон) - один из видов искусственной шерсти.

Б) высшие непредельные кислоты

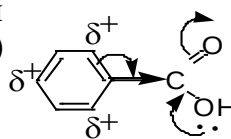
-*цис*-олеиновая кислота в виде эфира с глицерином входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения, особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле - до 80 % , калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты являются мылами;

-*цис*, *цис*-линолевая и *цис*, *цис*-линоленовая кислоты в виде эфира с глицерином входят в состав многих растительных масел, например в соевое, конопляное, льняное масло. Линолевая и линоленовая кислоты называются незаменимыми кислотами, поскольку не синтезируются в организме человека. Именно эти кислоты обладают наибольшей биологической активностью: они участвуют в переносе и обмене холестерина, синтезе простагландинов и других жизненно важных веществ, поддерживают структуру клеточных мембран, необходимы для работы зрительного аппарата и нервной системы, влияют на иммунитет. Отсутствие в пище этих кислот тормозит рост животных, угнетает их репродуктивную функцию, вызывает различные заболевания.

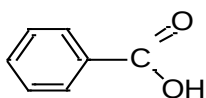
Сложные эфиры кислот используют в производстве лаков и красок (высыхающие масла).

Ароматические монокарбоновые кислоты

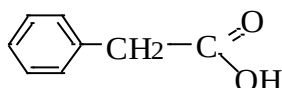
кислоты являются бесцветными кристаллическими веществами, некоторые из них имеют слабый приятный запах. Для них характерна сопряженная (π , π) система:



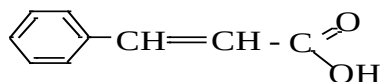
Важнейшие представители:



бензойная кислота



фенилуксусная кислота



транс-коричная кислота

Ароматические кислоты являются более сильными кислотами, чем предельные кислоты (кроме муравьиной кислоты). Для кислот этого типа характерны все реакции насыщенных карбоновых кислот в карбоксильной группе и реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (карбоксильная группа - заместитель 2 рода, *м*-ориентант).

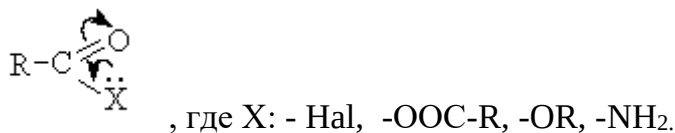
Нахождение в природе и применение кислот:

Ароматические кислоты используют для получения красителей, душистых и лекарственных веществ; сложные эфиры кислот содержатся в эфирных маслах, смолах и бальзамах. Бензойная кислота и ее натриевая соль содержатся в плодах калины, рябины, бруснике, клюкве, придают им горьковатый вкус, обладают бактерицидными свойствами, широко используются в консервировании пищевых продуктов.

Амид о-сульфобензойной кислоты называют сахарином, он слаще сахара в 400 раз.

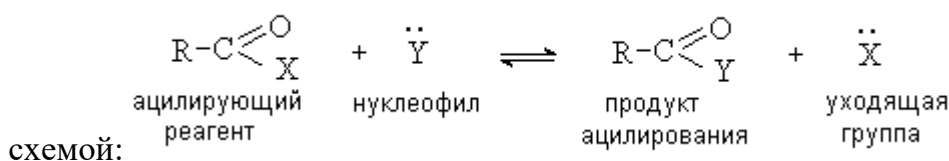
Производные карбоновых кислот

Общая формула производных карбоновых кислот:

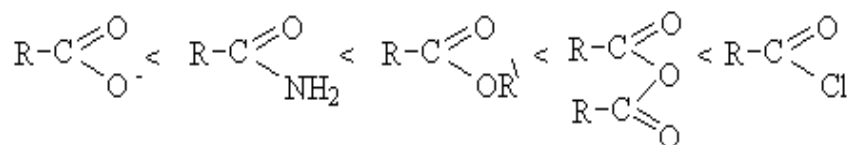


Для производных карбоновых кислот наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N). Поскольку продукты этих реакций содержат ацильную группу $\text{R}-\text{C}=\text{O}$, реакции называют ацилированием, а карбоновые кислоты и их производные - ацилирующими реагентами.

В общем виде процесс ацилирования может быть представлен следующей



По ацилирующей способности производные карбоновых кислот располагаются в следующий ряд:

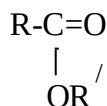


Соли < амиды < сложные эфиры < ангидриды < галогенангидриды

В этом ряду предыдущие члены могут быть получены из последующих ацилированием соответствующего нуклеофила (например, спирта, аммиака и т.д.). Все функциональные производные могут быть получены непосредственно из кислот и превращаются в них при гидролизе.

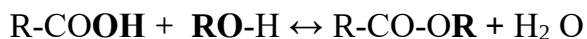
Амиды, в отличие от других производных карбоновых кислот, образуют межмолекулярные водородные связи и являются твердыми веществами (амид муравьиной кислоты HCONH_2 - жидкость).

Сложные эфиры



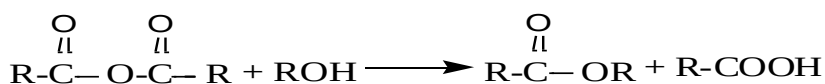
Методы получения. Основной способ получения сложных эфиров - реакции нуклеофильного замещения:

А) реакция этерификации

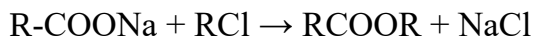


Реакцию проводят в присутствии катализатора - минеральной кислоты. Реакции этерификации обратимы. Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира используют избыток одного из реагентов или удаление продуктов из сферы реакции.

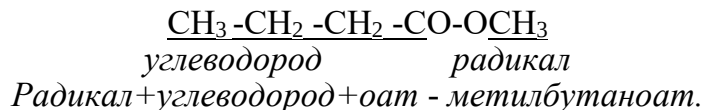
б) ацилирование спиртов галогенангидридами и ангидридами



В) из солей карбоновых кислот и алкилгалогенидов



Номенклатура. По номенклатуре иупак название сложных эфиров составляют следующим образом:

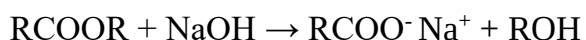
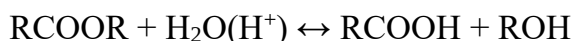


Если указывают тривиальные названия ацильных остатков, то название данного эфира - *метилбутират*. Эфиры можно называть по радикально-функциональной номенклатуре - *метиловый эфир масляной кислоты*.

Физические свойства. Сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и обладающие по сравнению с исходными кислотами и спиртами низкими температурами кипения и плавления, что обусловлено отсутствием в эфирах межмолекулярных водородных связей. Многие сложные эфиры обладают приятным запахом, часто запахом ягод или фруктов (фруктовые эссенции).

Химические свойства. Для сложных эфиров наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N), протекающие в присутствии кислотного или основного катализатора. Важнейшими S_N -реакциями являются гидролиз, аммонолиз и переэтерификация.

Кислотный гидролиз сложных эфиров - реакция обратимая, щелочной гидролиз протекает необратимо.

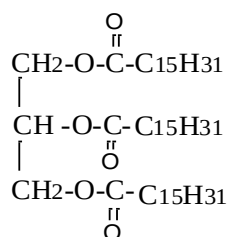


Жиры

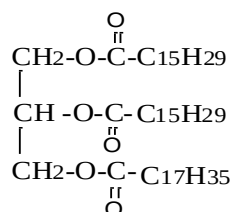
Жиры (триглицериды) - сложные эфиры, образованные глицерином и высшими предельными и непредельными кислотами.

Из жиров выделено несколько десятков разнообразных предельных и непредельных кислот; почти все они содержат неразветвленные цепи углеродных атомов, число которых, как правило, четное и колеблется от 4 до 26. Однако именно высшие кислоты, преимущественно с 16 и 18 углеродными атомами - главная составная часть всех жиров. Из предельных высших жирных кислот наиболее важны пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, из непредельных - олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ (с одной двойной связью), линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ (с двумя двойными связями) и линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ (с тремя двойными связями). Непредельные кислоты, содержащие в радикале фрагмент $(-CH_2-CH=CH-)$, называются незаменимыми.

Простые триглицериды содержат остатки одинаковых, смешанные - разных жирных кислот. Названия составляют на основе названий ацильных остатков, входящих в их состав жирных кислот:



трипальмитин



диолеостеарин

Значение жиров исключительно велико. Прежде всего они - важная составная часть пищи человека и животных наряду с углеводами и белковыми веществами. Наибольшей пищевой ценностью обладают растительные масла, которые наряду с незаменимыми жирными кислотами содержат необходимые для организма фосфолипиды, витамины, полезные фитостерины (предшественники витамина D). Суточная потребность взрослого человека в жирах 80-100г.

Жиры практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в спирте, эфире и других органических растворителях. Температура плавления жиров зависит от того, какие кислоты входят в их состав. Жиры, содержащие преимущественно остатки предельных кислот (животные жиры - говяжье, баранье или свиное сало), имеют наиболее высокие $T_{пл}$. И представляют собой твердые или мазеобразные вещества. Жиры, содержащие преимущественно остатки непредельных кислот (растительные масла - подсолнечное, оливковое, льняное и т.д.), жидкости с более низкими температурами плавления.

Химические свойства триглицеридов определяются наличием сложноэфирной связи и ненасыщенностью:

А) гидрогенизация (гидрирование) жиров

Присоединение водорода по месту двойных связей в остатках кислот ведут в присутствии катализатора - мелкоизмельченного металлического никеля при 160-240°C и давлении до 3 атм. При этом жидкие жиры и масла превращаются в твердые насыщенные жиры - саломас, который широко применяют в производстве маргарина, мыла, глицерина.

Б) гидролиз жиров

при щелочном гидролизе (омылении) жиров образуются соли жирных кислот (мыла) и глицерин, при кислотном - жирные кислоты и глицерин.

В) присоединение и окисление

Триглицериды, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойной связи (бромирование, иодирование) и окисления перманганатом калия. Обе реакции позволяют определить степень ненасыщенности жиров.

Все жиры являются горючими веществами. При их горении выделяется большое количество тепла: 1г жира при горении дает 9300кал.

Дикарбоновые кислоты

Дикарбоновые кислоты содержат две карбоксильные группы. Наиболее известными являются кислоты линейного строения, содержащие от 2 до 6 атомов углерода:

HOOC-COOH - этандиовая (номенклатура иупак) или щавелевая кислота (тривиальная номенклатура)

HOOC-CH₂-COOH - пропандиовая или малоновая кислота

HOOC-CH₂-CH₂-COOH - бутандиовая или янтарная кислота

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH - пентандиовая или глутаровая кислота

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH - адипиновая кислота

Физические свойства. Двухосновные кислоты - кристаллические вещества с высокими температурами плавления, причем у кислот с четным числом атомов углерода она выше; нечетные кислоты растворимы в воде.

Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны монокислотам, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах двух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

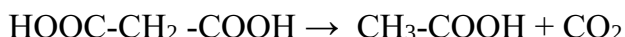
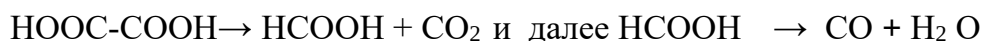
Дикарбоновые кислоты более сильные кислоты, чем монокислоты с тем же числом атомов углерода: к-н. Щавелевой кислоты (H₂C₂O₄) - $5,9 \cdot 10^{-2}$, $6,4 \cdot 10^{-5}$, уксусной кислоты - $1,76 \cdot 10^{-5}$. По мере увеличения расстояния между

карбоксильными группами кислотные свойства дикарбоновых кислот уменьшаются. Дикарбоновые кислоты могут образовывать два ряда солей - кислые, например HOOC-COONa и средние - NaOOC-COONa .

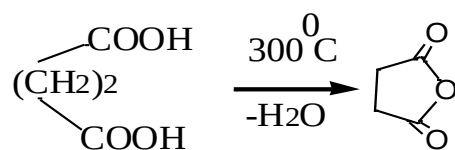
Дикарбоновые кислоты имеют ряд специфических свойств, которые определяются наличием в молекуле двух карбоксильных групп. Например, отношение дикарбоновых кислот к нагреванию.

Преращения дикарбоновых кислот при нагревании зависят от числа атомов углерода в их составе и определяются возможностью образования термодинамически стабильных пяти- и шестичленных циклов.

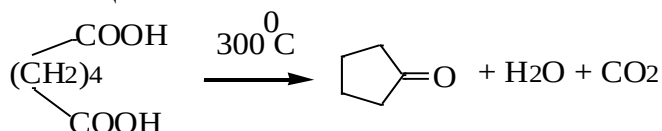
При нагревании щавелевой и малоновой кислот происходит декарбоксилирование с образованием монокрбоновых кислот:



Янтарная, глутаровая кислоты при нагревании легко отщепляют воду с образованием пяти- и шестичленных циклических ангидридов:



Адипиновая кислота при нагревании декарбоксилирует с образованием циклического кетона - циклопентанона:



Дикарбоновые кислоты взаимодействуют с диаминами и диолами с образованием соответственно полиамидов и полиэфиров, которые используются в производстве синтетических волокон.

Наряду с насыщенными дикарбоновыми кислотами известны непредельные, ароматические дикарбоновые кислоты.

Нахождение в природе и применение кислот:

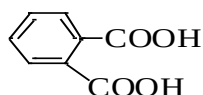
Щавелевая кислота широко распространена в растительном мире. В виде солей содержится в листьях щавеля, ревеня, кислицы. В организме человека образует труднорастворимые соли (оксалаты), например оксалат кальция, которые отлагаются в виде камней в почках и мочевом пузыре. Применяют как отбеливающее средство: удаление ржавчины, красок, лака, чернил; в органическом синтезе.

Малоновая кислота (сложные эфиры и соли - малонаты) содержится в некоторых растениях, например сахарной свекле. Широко используется в органическом синтезе для получения карбоновых кислот.

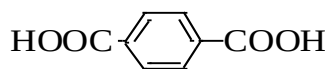
Янтарная кислота (соли и сложные эфиры называются сукцинатами) участвует в обменных процессах, протекающих в организме. Является промежуточным соединением в цикле трикарбоновых кислот. В 1556 году немецким алхимиком агриколой впервые выделена из продуктов сухой перегонки янтаря. Кислота и ее ангидрид широко используются в органическом синтезе.

Фумаровая кислота (ноос- CH=CH-COOH - транс-бутендиовая кислота), в отличие от *цис*-малеиновой, широко распространена в природе, содержится во многих растениях, много - в грибах, участвует в процессе обмена веществ, в частности в цикле трикарбоновых кислот.

Малеиновая кислота (*цис*-бутендиовая кислоты) в природе не встречается. Кислота и ее ангидрид широко используются в органическом синтезе.



орто-фталевая кислота, широкое применение имеют производные кислоты - фталевый ангидрид, сложные эфиры - фталаты (репелленты).

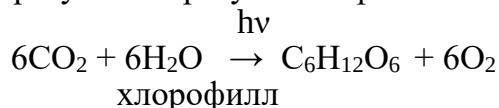


Терефталевая кислота- крупнотоннажный промышленный продукт, применяют для получения целого ряда полимеров - например, волокно лавсан, полиэтилентерефталат (пэтф), из которого изготавливают пластиковые посуду, бутылки и т.д.

ТЕМА № 12. УГЛЕВОДЫ

Углеводами называются соединения с общей формулой $C_n(H_2O)_m$, где $n \geq 4$. углеводы широко распространены в животном и растительном мире, они играют важную роль во многих жизненных процессах. до 80% сухого вещества растений приходится на углеводы, до 2% сухого вещества - в животных организмах.

в растениях углеводы образуются в результате фотосинтеза в зеленом листе:



Организм животных и человека неспособен синтезировать углеводы, поэтому удовлетворяет потребность в них с различными пищевыми продуктами растительного происхождения (в сутки взрослому человеку необходимо 400-500г углеводов).

Углеводы делятся на два вида: простые или моносахариды, монозы (не подвергаются гидролизу) и сложные - ди-, олиго- и полисахариды (способны гидролизироваться до моносахаридов).

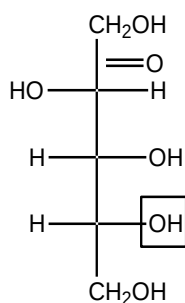
Моносахариды являются гетерофункциональными соединениями, в молекулах которых содержатся карбонильная группа (альдозы и кетозы) и несколько гидроксильных групп. по числу атомов углерода в составе моноз выделяют триозы (3 атома углерода), тетразы, пентозы, гексозы. например, альдопентоза или кетопентоза, альдогексоза или кетогексоза.

В основу наименований моносахаридов в большинстве случаев положены тривиальные названия, которые имеют окончание - оза.

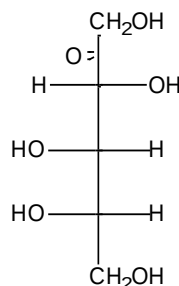
Для углеводов характерны особенности в строении, следовательно, и в свойствах.

В молекуле моносахарида имеется несколько асимметрических атомов углерода, поэтому для них характерна оптическая изомерия - наличие антиподов, диастереоизомеров, которые можно представить в виде проекций фишера. общее число стереоизомеров (n) определяют по формуле: $n = 2^n$, где n - число асимметрических атомов углерода.

Принадлежность моносахаридов к D- или L-ряду определяется по расположению он-группы у последнего асимметрического атома углерода. если эта группа расположена справа относительно углеродного скелета, что соответствует стандарту - D-глицериновому альдегиду (см. «изомерия»), то моносахариды относятся к D-ряду, если слева - к L- ряду:

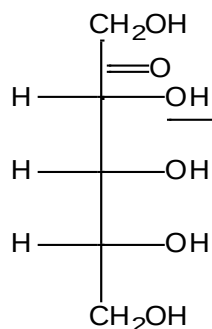
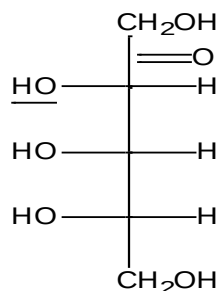


D-фруктоза



L-фруктоза

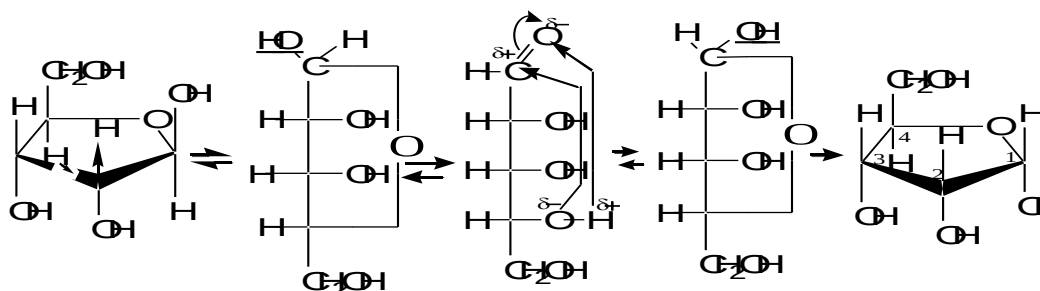
Природные монозы, за редким исключением, являются представителями d-ряда. Эпимеры - оптические изомеры (диастереомеры), отличающиеся положением гидроксильной группы у одного асимметрического атома углерода:

Эпимер D-фруктозы - **D-пси́коза**эпимер L-фруктозы - **L-пси́коза**

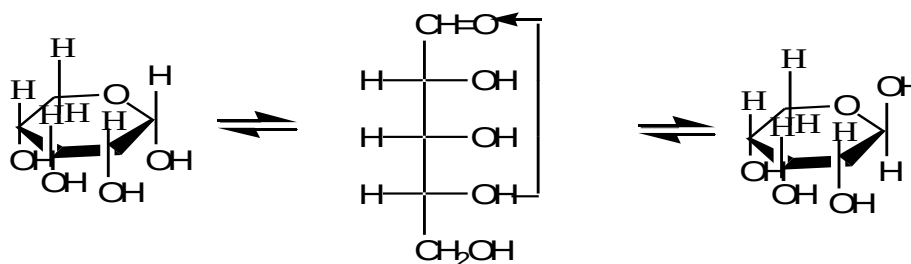
Углеводам присуще явление таутомерии - подвижного равновесия открытой (оксикарбонильной) и циклической (полуацетальной) форм.

В циклической форме атом углерода с полуацетальным гидроксидом становится асимметрическим и поэтому его пространственное строение дает два изомера - α - и β -формы.

Образование циклических форм происходит за счет присоединения спиртового гидроксидила у 4-го или 5-го атома углерода к карбонильной группе углевода, при этом образующаяся пятичленная циклическая форма называется фуранозной, шестичленная - пиранозной. При углероде карбонильной группы появляется новый гидроксид (он) - гликозид или полуацетальный:

 β ,D-рибофураноза α ,D-рибофураноза

α - И β - формы являются диастереомерами (аномеры). у α -формы гликозид и гидроксид у последнего асимметрического атома углерода расположены по одну сторону углеродной цепи, а у β -формы - по разные стороны:

 α , D-рибопираноза

D-рибоза

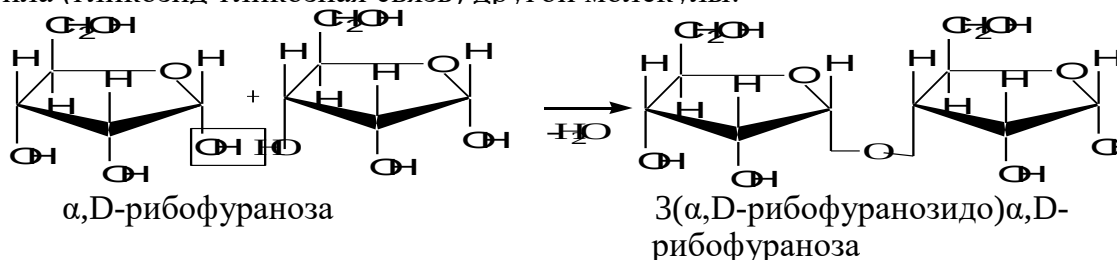
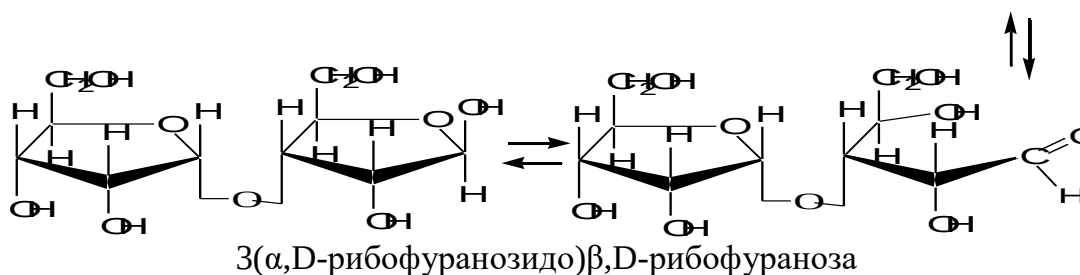
 β , D-рибопираноза

Название циклических форм углеводов составляют согласно схеме - **корень углевода + название цикла** (5-членный - фуран, 6-членный - пиран) + окончание - **оза: рибофураноза и рибопираноза.**

Переход аномеров из одной формы в другую ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) называется *мутаротацией*. Поскольку моносахариды в растворах существуют в двух таутомерных формах, то в зависимости от реагентов и условий в реакцию вступает одна из форм. Открытая форма моносахаридов легко вступает в реакции по карбонильной группе (окисление, восстановление, нуклеофильное присоединение и т.д.) (см. «альдегиды и кетоны»).

Циклическая форма моноз в реакциях проявляет свойства многоатомных спиртов (образование солей, простых и сложных эфиров, окисление, дегидратация) (см. «многоатомные спирты»). При этом полуацетальный гидроксил наиболее активен и при взаимодействии со спиртами образует полуацетали, которые в классе углеводов называются гликозидами (природные гликозиды: солонин, амигдалин, сердечные гликозиды и т.д.).

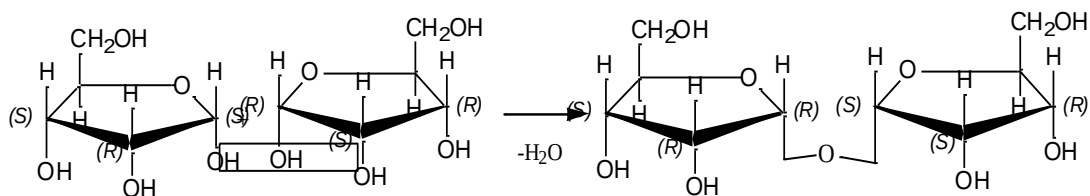
дисахариды (биозы) классифицируют на восстанавливающие и невосстанавливающие. Восстанавливающие дисахариды образуются за счет полуацетального гидроксила одной молекулы монозы и любого другого спиртового гидроксила (гликозид-гликозная связь) другой молекулы:

 α , D-рибофураноза3(α , D-рибофуранозидо) α , D-рибофураноза3(α , D-рибофуранозидо) β , D-рибофураноза

В полученных дисахаридах остается один свободный полуацетальный гидроксил, за счет которого в водных растворах возможно существование таутомерных форм, т.е. Восстанавливающие дисахариды в водном растворе мутаротируют.

Восстанавливающие дисахариды, как и моносахариды, легко вступают в реакции по карбонильной группе (окисление, восстановление, нуклеофильное присоединение и т.д.).

Невосстанавливающие дисахариды образуются в результате взаимодействия полуацетальных гидроксилов двух молекул моноз (гликозид-гликозидная связь):

 α ,D-рибофураноза1(α ,D-рибофуранозидо) α ,D-рибофуранозид

В полученном дисахариде отсутствует полуацетальный гидроксил, поэтому углевод в водном растворе не образует таутомерных форм (не мутаротирует). Такие дисахариды проявляют свойства только многоатомных спиртов.

Полисахариды (полиозы) образуются из моносахаридов в циклической форме. Относятся они к невозстанавливающим углеводам и дают реакции только в циклической форме подобно многоатомным спиртам. Важнейшими полисахаридами являются крахмал, целлюлоза, гликоген, построенные из фрагментов D-глюкозы. В растениях встречаются и другие полисахариды, содержащие фрагменты D-галактозы, D-маннозы, D-фруктозы и т.д.

Крахмал - запасный углевод растений, накапливается в зернах и клубнях растений. Крахмал состоит из двух полисахаридов - амилозы и амилопектина. Амилоза - биополимер неразветвленного строения, построен из остатков α ,D-глюкозы. Амилопектин построен также из остатков α ,D-глюкозы, но имеет разветвленную макромолекулу (ответвление у шестого атома углерода остатка α ,D-глюкозы). Крахмал широко применяется в различных отраслях промышленности. Из него получают сироп и глюкозу, он является главной составной частью пищевых продуктов (хлеб, крупа, мука, картофель, кукуруза). Из крахмала в ферментативных процессах получают этиловый и бутиловый спирты, молочную и лимонную кислоты и др. Используют крахмал в текстильной промышленности и для получения клеев и красок.

Гликоген («животный крахмал») запасный полисахарид животных, накапливается в печени, мышцах, по строению сходен с амилопектином, но имеет более разветвленную структуру.

Целлюлоза - полисахарид, содержащийся в растениях (чистая целлюлоза - хлопок, вата, фильтровальная бумага) и состоящий из остатков β ,D-глюкозы. Используют целлюлозу для получения бумаги, фотопленок, цветных лаков, искусственных волокон (вискоза, ацетатный шелк и др.), взрывчатых веществ, спиртов и т.д.

Крахмал, гликоген расщепляются ферментами, например желудочно-кишечного тракта, целлюлоза - только бактериями (почвенные, желудочно-кишечного тракта, грибы и т.д.), которые гидролизуют и окисляют целлюлозу до углекислого газа, завершая таким образом круговорот органического углерода на земле.

ТЕМА № 13. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азотсодержащие соединения объединяют органические соединения, являющиеся производными УВ, в молекуле которых содержится азот в виде нитро-, аминогруппы.

Нитросоединения-производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу. Общая формула $R-NO_2$.

Амины

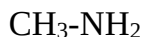
Амины - производные аммиака, в молекуле которого атомы водорода замещены на углеводородные радикалы алифатического (R) или ароматического ряда (Ar).

В зависимости от числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные ($-NH_2$), вторичные ($-NH-$) и третичные амины ($>N-$). Алифатические амины: $R-NH_2$, R_1-NH-R_2 , $R_1-N(R)_2$

Ароматические амины: Ar-NH_2 , Ar-NH-Ar , $(\text{Ar})_3\text{N}$.

Жирноароматические амины: Ar-NH-R .

Номенклатура. Названия аминов образуются из названий углеводородных радикалов и слова *амин*:



метиламин

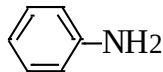


диметиламин

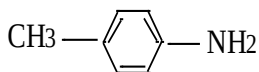


3-гексиламин (3-аминогексан)

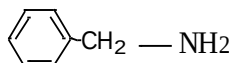
Для некоторых ароматических аминов сохраняются тривиальные названия:



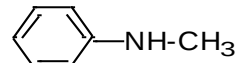
анилин



n-толуидин



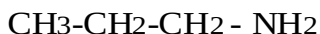
бензиламин



N-метиланилин

Изомерия. Для аминов характерна, в основном, структурная изомерия. Для алифатических аминов:

а) изомерия углеродного скелета (на примере $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$)



пропиламин



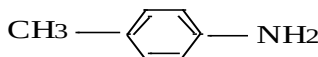
изопропиламин

б) метамерия



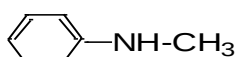
триметиламин

Для ароматических аминов - различное расположение радикалов и аминогруппы в бензольном кольце. Например,



n-метиланилин

n-толуидин



N-метиланилин



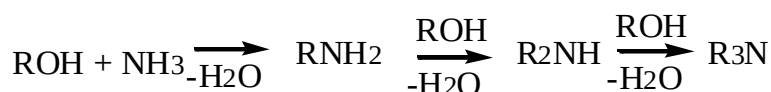
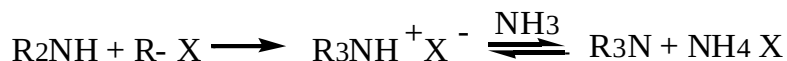
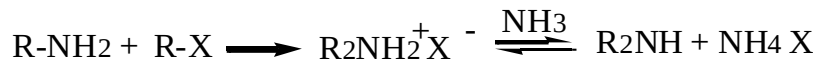
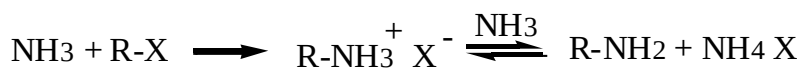
бензиламин

Нахождение в природе. Природные амины животного происхождения: адреналин, норадреналин, серотонин, гистамин, тирамин - участвуют в регуляции центральной нервной, пищеварительной, эндокринной, сердечно-сосудистой и других систем.

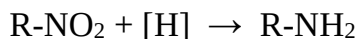
Амины растительного происхождения - алкалоиды, характеризующиеся высокой физиологической активностью.

Получение

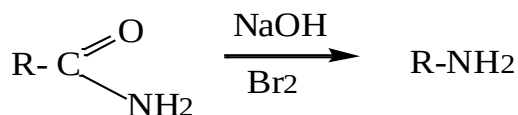
1. Алкилирование аммиака и аминов (реакция Гофмана). Алкилирующие агенты: галогенопроизводные углеводородов, спирты.



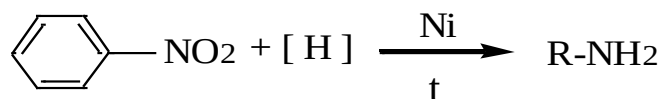
2. Восстановление азотсодержащих органических соединений. Нитросоединения, оксимы, нитрилы в присутствии катализаторов могут быть восстановлены до аминов.



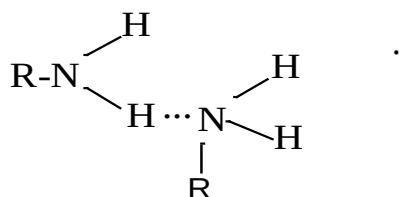
3. Для получения алкиламинов разработано множество специальных методов, например расщепление амидов карбоновых кислот галогенами в щелочной среде (перегруппировка Гофмана):



4. Восстановление ароматических нитросоединений (реакция Зинина):

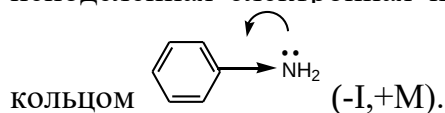


Строение. Атом азота в алкиламинах находится в sp^3 -гибридизации, ковалентная Б-С-N-связь образована перекрыванием sp^3 (C) – sp^3 (N) - орбиталей, дипольный момент этой связи отличен от нуля. Аминогруппа в алкиламинах обладает электроноакцепторным характером по отношению к углеводородному радикалу ($-I$ -эффект): $\text{R}^{\delta+} \rightarrow \text{NH}_2^{\delta-}$. Алкиламины образуют межмолекулярные водородные связи:



Пространственная форма аминов представляет собой искаженный тетраэдр.

В ароматических аминах атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации, неподеленная электронная пара азота участвует в p, π - сопряжении с бензольным



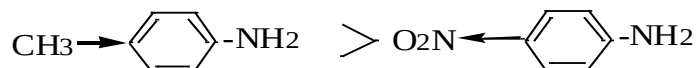
Таким образом, аминогруппа в ароматических аминах проявляет электронодонорные свойства, в результате этого электронная плотность на атоме азота понижается, в *орто*- и *пара*-положениях кольца электронная плотность увеличивается.

Физические свойства аминов. Ассоциация молекул первичных и вторичных алкиламинов обуславливает более высокие температуры кипения и плавления по сравнению с близкими по массе углеводородами. Однако по сравнению со спиртами амины имеют более низкие значения температур плавления и кипения, что связано с образованием аминами менее прочных водородных связей. Низкомолекулярные амины смешиваются с водой в любых соотношениях благодаря образованию водородных связей. Ароматические амины - это жидкие или твердые вещества с характерными запахами, плохо растворимые в воде. **Химические свойства.** Химическое поведение аминов определяется главным образом присутствием неподеленной электронной пары у атома азота.

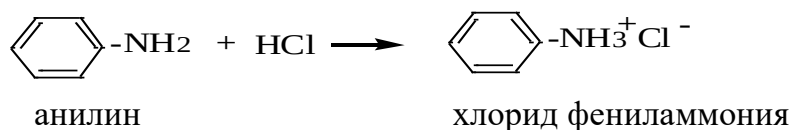
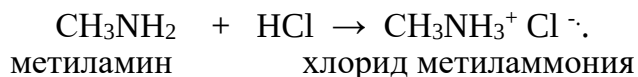
а) **Основные и кислотные свойства.** Основные свойства аминов обусловлены наличием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы и зависят от природы и числа радикалов в их составе. Увеличиваются основные свойства в следующем направлении:

ароматические амины < аммиак < алифатические амины.

Уменьшение основности ароматических аминов по сравнению с алифатическими (почти в миллион раз) связано со значительной делокализацией неподеленной электронной пары атома азота. При этом электронодонорные заместители кольца увеличивают основные свойства, электроноакцепторные - уменьшают. Так, *para*-метиланилин более сильное основание по сравнению с *para*-нитроанилином:



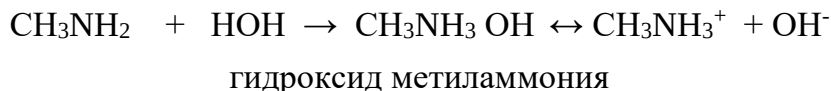
Амины как основания легко присоединяют протон с образованием солей:



Аммонийные соли неустойчивы, особенно в ароматическом ряду, и способны разлагаться в присутствии щелочей:



Водные растворы алифатических аминов имеют щелочную реакцию:



Первичные и вторичные алифатические амины являются слабыми N-H кислотами ($\text{pK}_a=33-35$). При взаимодействии с активными металлами образуют соли(амиды):

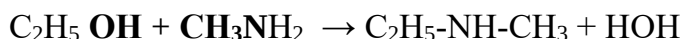


б) Нуклеофильные свойства. Нуклеофильные свойства амины проявляют в реакциях нуклеофильного замещения (S_N) и нуклеофильного присоединения (A_N).

1. Нуклеофильное замещение (S_N):

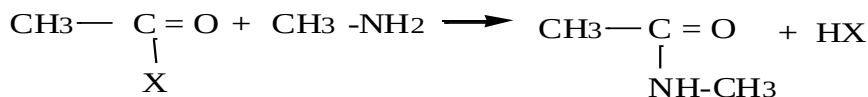
Алкилирование аминов

Амины алкилируются спиртами, галогенпроизводными углеводородов:



Ацилирование аминов

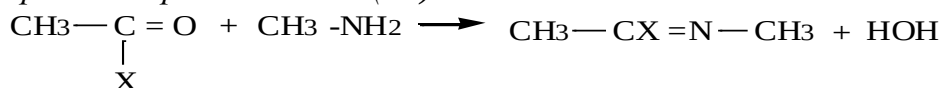
Амины ацилируются карбоновыми кислотами и их производными с образованием амидов карбоновых кислот:



X: -OH, -OR, -Hal, -OOCR₁

В результате сопряжения неподеленной электронной пары атома азота с карбонильной группой (p,π-сопряжение) основные и нуклеофильные свойства аминогруппы в амидах слабо выражены.

2. Нуклеофильное присоединение (A_N):



X: H, R

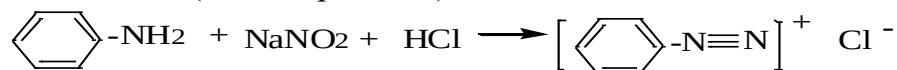
в) Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

Первичные, вторичные и третичные амины по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой. Эта реакция может служить качественной реакцией для определения строения аминов. Неустойчивую азотистую кислоту генерируют действием сильной кислоты на нитриты.

Первичные алифатические амины реагируют с азотистой кислотой с выделением газообразного азота и образованием молекулы спирта:



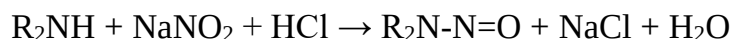
Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония (диазотирование):



Особенности реакции диазотирования: 1) температура реакционной среды $0^\circ - +5^\circ$; 2) реакция идет в кислой среде; 3) реагентом служит смесь нитритов натрия или калия и минеральной кислоты.

Соли диазония широко используют в органическом синтезе для получения различных классов ароматических соединений и азокрасителей, при этом превращения солей диазония могут протекать с выделением или без выделения азота.

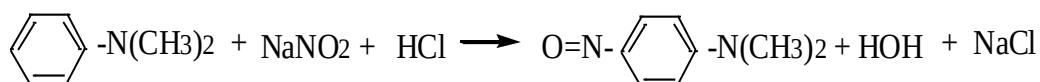
Вторичные алифатические и ароматические амины образуют с азотистой кислотой *N*-нитрозоамины – жидкие или твердые вещества желтого цвета:



амин

нитрозоамин

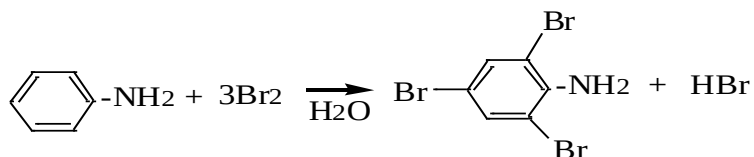
Третичные алифатические амины при обычной температуре с азотистой кислотой не взаимодействуют, ароматические амины образуют *пара*-нитрозопроизводные:



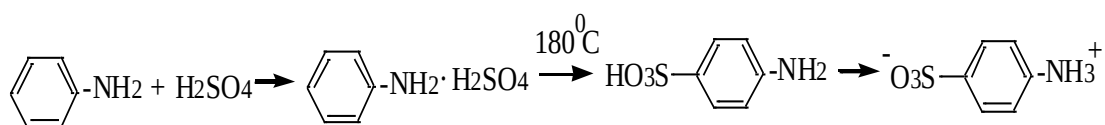
г) Электрофильное замещение в ароматических аминах

В ароматических аминах аминогруппа как заместитель 1 рода значительно облегчает электрофильную атаку ароматического кольца и направляет входящие группы в *орто*- и *пара*-положения.

Галогенирование. Бромирование и хлорирование ароматических аминов протекает очень легко. В случае анилина образуются тригалогенамины:

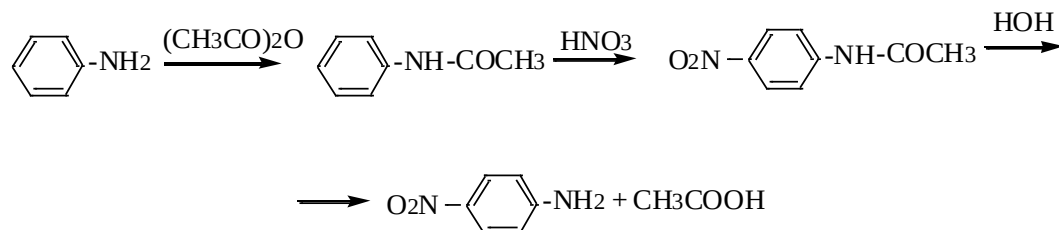


Сульфирование. Действием концентрированной серной кислотой на ароматические амины получают соли - гидросульфаты, которые при нагревании образуют сульфопроизводные ароматических аминов:



В случае анилина образуется сульфаниловая кислота, имеющая биполярную структуру. Огромный практический интерес представляют амиды этой кислоты (сульфаниламиды), многие из которых являются эффективными лекарственными препаратами (красный и белый стрептоцид, сульфадиметоксин, фталазол и другие).

Нитрование. Реакции нитрования проводят с предварительной защитой аминогруппы (например, ацилирование уксусным ангидридом), в противном случае происходит её окисление. После проведения реакции ацильную защиту снимают кислотным или щелочным гидролизом:



Окисление. Характер окисления аминов зависит от природы радикала и аминогруппы, окислителя. Легко окисляются ароматические амины (особенно первичные), при этом образуется смесь продуктов, в том числе нитросоединения. Первичные алифатические амины могут быть окислены до нитросоединений. Горение алифатических аминов сопровождается образованием углекислого газа, азота, воды:



Применение.

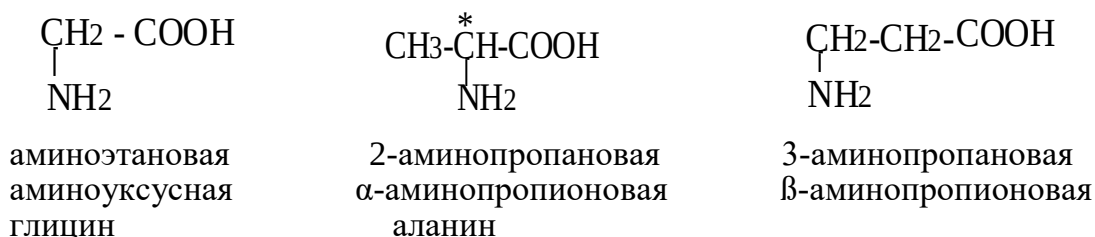
Ароматические амины - ингибиторы коррозии, сырье для получения антиоксидантов, полимеров, красителей, некоторые из ароматических аминов обладают ядовитыми и канцерогенными свойствами.

Алифатические амины используют в качестве растворителей, для получения инсектицидов, фунгицидов, синтетических волокон, разнообразных лекарственных соединений, служат сырьем для органического синтеза.

Аминокислоты

Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, содержащие одну или две карбоксильные и аминогруппы. По природе радикала различают алифатические и ароматические аминокислоты. По взаимному расположению функциональных групп выделяют α -, β -, γ - и т.д. аминокислоты. Наибольшее значение среди аминокислот имеют α -аминокислоты, которые широко распространены в природе и, будучи составными частями белков, участвуют в процессах жизнедеятельности организмов. Из природных объектов выделено около 200 аминокислот, из белков - около двадцати, среди которых незаменимые аминокислоты: лизин, треонин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, изолейцин и валин.

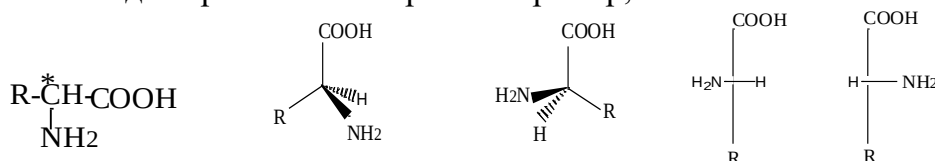
Номенклатура. Названия алифатических аминокислот составляют по номенклатуре ИЮПАК, некоторые кислоты имеют тривиальные названия.



Изомерия. Для аминокислот характерны структурная и оптическая изомерия.

Структурная изомерия: а) изомерия углеродного скелета; б) изомерия положения аминогруппы (например, α- и β-аминопропионовые кислоты).

Некоторые аминокислоты содержат асимметрический атом углерода и могут существовать в виде пары энантиомеров. Например,



α-аминокислота

S-конфиг.

R-конфиг.

L-ряд

D-ряд

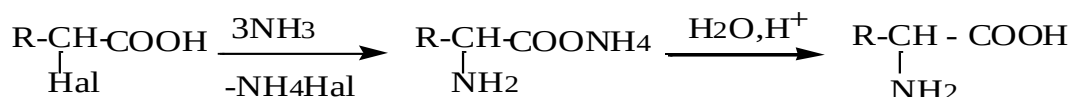
S-конфиг.

R-конфиг.

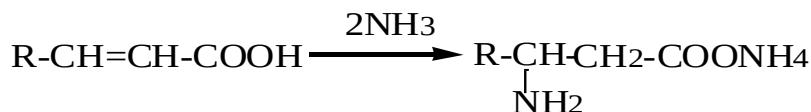
Большинство природных α-аминокислот принадлежит к стереическому L-ряду (S-конфигурация). Аминокислоты D-ряда обнаружены в некоторых антибиотиках.

Получение.

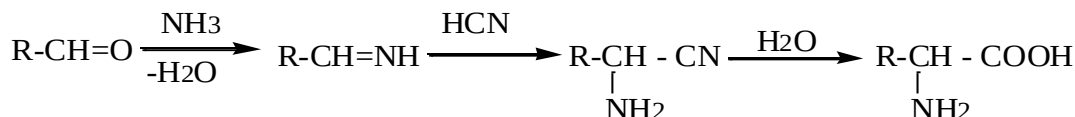
а) *Аминирование галогензамещенных карбоновых кислот*, применяется для получения аминокислот любого типа:



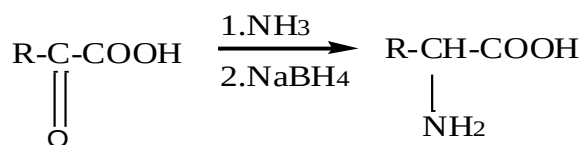
б) *Присоединение аммиака к α, β-непредельным карбоновым кислотам* (получения β-аминокислот):



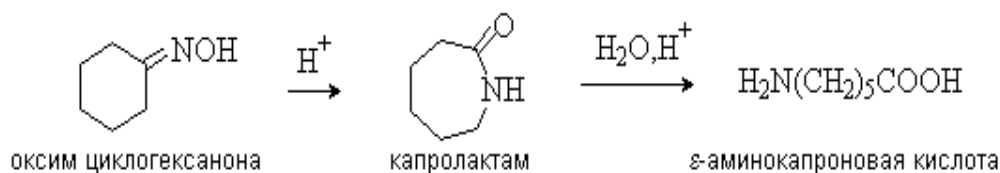
в) *Образование и гидролиз аминонитрилов* (получения α-аминокислот):



г) *Восстановительное аминирование оксокислот:*

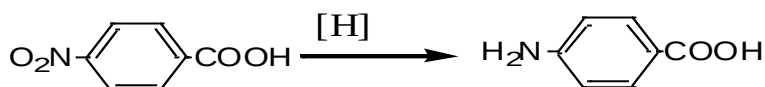


д) *Из оксимов циклических кетонов перегруппировкой Бекмана:*



Метод используется для синтеза ε-аминокислот.

е) *Восстановление нитроароматических кислот:*

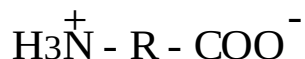


Химические свойства.

Аминокислоты дают реакции, характерные для карбоксильной и аминогрупп, проявляют специфические свойства, обусловленные наличием двух функциональных групп и их взаимным расположением.

а) Кисотно-основные свойства

Молекулы аминокислот имеют две функциональные группы, противоположные по характеру, кислую карбоксильную группу и основную аминогруппу, являются амфотерными соединениями. В кристаллическом состоянии существуют в виде внутренних солей, т.е. биполярных ионов:

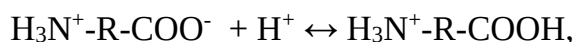


Для ароматических аминокислот образование биполярных ионов менее характерно из-за меньшей основности аминогруппы.

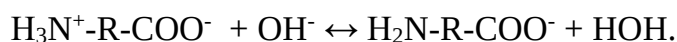
Аминокислоты - нелетучие кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Они нерастворимы в неполярных органических растворителях и растворимы в воде. Их молекулы обладают большими дипольными моментами.

Поведение биполярного иона в водных растворах:

в кислой среде аминокислоты присоединяют протон и существуют преимущественно в виде катионов:



в щелочной среде биполярный ион отдает протон и превращается в анион:



Значение pH, при котором молекула аминокислоты находится в растворе в виде биполярного иона, называется изоэлектрической точкой. Для α-аминокислот pH ~ 6,1.

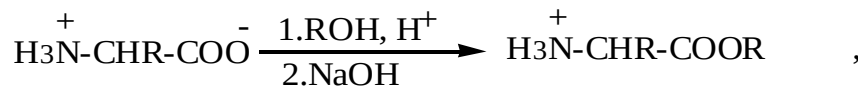
Диаминокарбоновые кислоты или аминокдикарбоновые кислоты также образуют внутренние соли, но из-за присутствия второй амино- или карбоксильной группы сохраняют основную или кислую реакцию.

б) Реакции карбоксильной группы

Аминокислотам присущи характерные свойства карбоновых кислот - образование солей



сложных эфиров



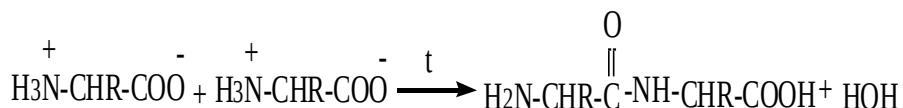
образование галогенангидридов и ангидридов требует предварительной защиты аминогруппы, например ацилированием.

в) Реакции аминогруппы

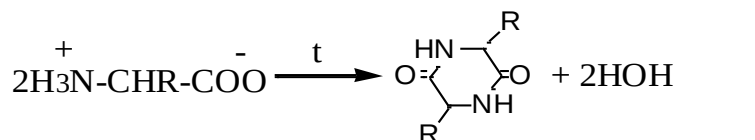
Аминокислоты дают все реакции первичных аминов (см. «Амины») - взаимодействие с азотистой кислотой, алкилирование и ацилирование в щелочной среде.

г) Реакции с одновременным участием карбоксильной и аминогрупп:

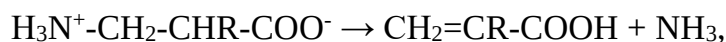
1. образование пептидной связи, полученное соединение называется дипептидом.



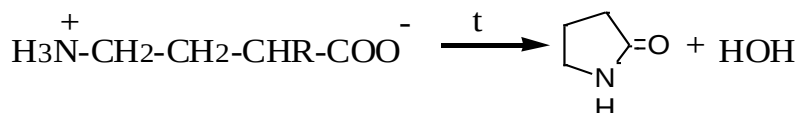
2. отношение к нагреванию α-аминокислот (образование дикетопиперазинов):



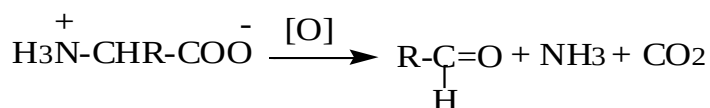
β-аминокислот (образование непредельных кислот):



γ, δ, ε-аминокислот (образование циклических амидов - лактамов):



д) действие окислителей на α-аминокислоты сопровождается образованием альдегидов:



Пептиды

Пептиды - это полиамиды - продукты поликонденсации, построенные из α-аминокислот. По числу аминокислотных остатков в молекуле пептида различают *дипептиды*, *трипептиды*, *тетрапептиды* и т.д. Пептиды, содержащие до 10 аминокислотных остатков, называют *олигопептидами*, более 10 аминокислотных остатков - *полипептидами*. Природные полипептиды, включающие более 100 аминокислотных остатков, называют *белками*.

Название пептида строят на основе тривиальных названий входящих в его состав аминокислотных остатков, которые перечисляют, начиная со свободной аминогруппы. При этом в названиях всех аминокислот, за исключением последней, суффикс «ин» заменяют на суффикс «ил».

Белки наряду с нуклеиновыми кислотами играют важную роль в живой природе. Число белков велико, разнообразны и их функции. Существуют простые белки (протеины) и сложные белки (протеиды), содержащие и небелковую часть.

Различают несколько уровней организации белковых макромолекул: первичная, вторичная, третичная и четвертичная (см. рисунок).

Первичная структура - это полипептидная цепь с определенной последовательностью аминокислотных остатков.

Вторичная структура - это определенная пространственная форма полипептидной цепи: α-спираль и структура складчатого листа (β- структура). Вторичная структура образована водородными связями



Третичная структура характеризует пространственное расположение α-спирали или другой формы вторичной структуры.

Четвертичная структура характеризует ассоциацию нескольких полипептидных цепей.

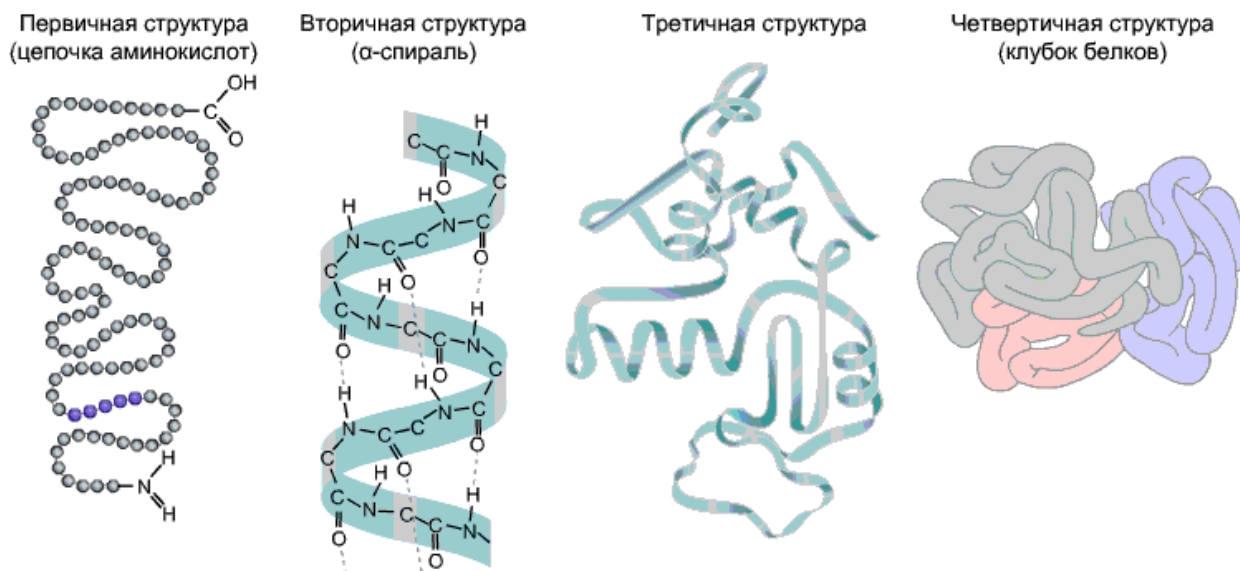


Рисунок 4. Различные уровни упаковки белковых молекул.

Поскольку белки построены из молекул α -аминокислот, то они по химическим свойствам им подобны. Белки обладают амфотерными свойствами. Существуют качественные реакции, определяющие особенности в строении молекулы белка. Для белков характерно явление осаждения: обратимое осаждение или высаливание и необратимое осаждение или денатурация.

ТЕМА № 14. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклическими называют соединения, молекулы которых содержат циклы, включающие наряду с атомами углерода один или несколько гетероатомов. Гетероциклы – самый многочисленный класс органических соединений, на долю которого приходится около $2/3$ всех известных природных и синтетических органических веществ. К гетероциклам относятся многие алкалоиды, витамины, природные пигменты. Они являются структурными фрагментами молекул нуклеиновых кислот и белков. Более 60% наиболее известных и широко употребляемых лекарственных препаратов являются гетероциклическими соединениями.

Классификация.

Гетероциклы классифицируют по следующим основным признакам:

- а) по природе и числу гетероатомов;
- б) по размеру цикла;
- в) по степени ненасыщенности.

Наибольшее распространение в природе имеют пяти- и шестичленные гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов азот, кислород и серу.

По степени ненасыщенности различают насыщенные, ненасыщенные и ароматические гетероциклы. Гетероциклы неароматического характера по своим свойствам сходны с соответствующими ациклическими соединениями (аминами, амидами, простыми и сложными эфирами и т.д.). 5- и 6-членные гетероциклы, замкнутая сопряженная система которых включает $(4n + 2)$ электронов, обладают ароматическим характером. Такие соединения по свойствам родственны бензолу и относятся к ароматическим гетероциклическим соединениям. Для них, как и для бензоидных систем, наиболее характерны реакции электрофильного замещения. Именно ароматические гетероциклические соединения широко распространены в природе.

Номенклатура. Присутствие гетероатома в цикле указывается специальными префиксами: О-оксо, S-тия, N-аза. Согласно номенклатуре ИЮПАК величину цикла обозначают суффиксами: 5-членный - *ол*, 6-членный - *ин*. Для многих гетероциклических соединений сохраняются тривиальные названия.

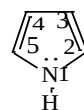
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом:



тиофен
(тиол)



фуран
(оксол)

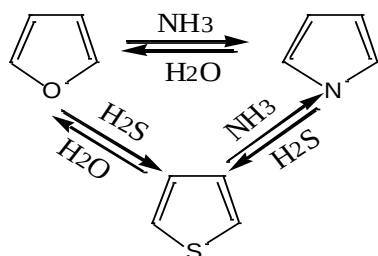


пиррол
(азол)

Положения 2,5 в названиях замещенных гетероциклов указывают буквой α ; 3,4 - β .

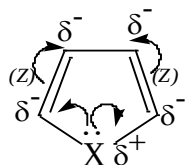
Получение. а) Пиррол, фуран, тиофен и их производные получают синтетически, при переработке некоторых природных продуктов, например белков, углеводов, а также выделяют из каменноугольной смолы.

б) Взаимные каталитические превращения. Над катализатором Al_2O_3 при нагревании до $400-500^\circ\text{C}$ возможны превращения (цикл Юрьева):



Реакцию открыл в 1936 году Ю.К. Юрьев.

Строение. Молекулы пиррола, фурана и тиофена плоские, содержат систему сопряженных связей и гетероатом с неподеленной электронной парой. Общее количество электронов в кольце равно 6 (4 π -электрона от двух двойных связей и 2р от гетероатома), что соответствует правилу Хюккеля. Таким образом, эти соединения имеют ароматический характер. Неподеленная электронная пара на гетероатоме действует как электронодонор, поэтому на углеродных атомах цикла электронная плотность увеличивается, а на гетероатоме - уменьшается. Делокализация электронов в гетероциклах по сравнению с бензолом меньше и уменьшается в следующем направлении: бензол > тиофен > пиррол > фуран.

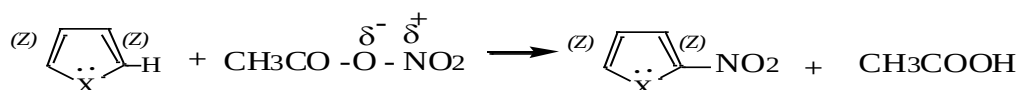


Физические и химические свойства. Пиррол, фуран и тиофен - бесцветные жидкости с приятным запахом.

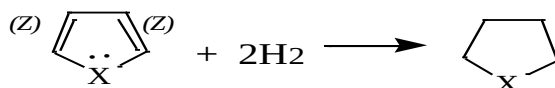
Общие химические свойства.

а) *Реакции электрофильного замещения.* Реакционная активность уменьшается в следующем направлении - пиррол > фуран > тиофен $\approx$ бензол. Реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование и ацилирование - см. «Арены») осуществляются в положении 2 (α), протекают в отсутствие ионов водорода H^+ и действия очень слабых электрофилов.

Нитрование:

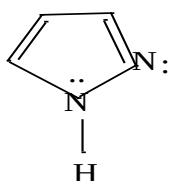


б) *Каталитическое гидрирование.* Водород присоединяется в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) при нагревании, при этом образуются тетрагидропроизводные (тетрафуран, тетрапиррол, тетратиофен):

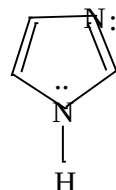


Природные соединения гетероциклов. Пиррол образует порфирины (содержат 4 молекулы пиррола), которые входят в состав природных соединений, например гема - небелковой части гемоглобина, хлорофилла, витамина В₁₂. Группировка пиррола с бензолом (индол) содержится в триптофане, серотонине, некоторых алкалоидах (резерпин, лизергиновая кислота и т.д.).

Наиболее важные пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота:



пиррол



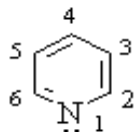
имидазол

Соединения проявляют амфотерные свойства.

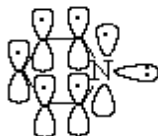
Имидазол (1,3-дiazол) входит в состав пуриновых оснований, из него получают лекарственные препараты - антипирин, амидопирин, анальгин и т.д.

Шестичленные азотсодержащие гетероциклы с одним и двумя гетероатомами

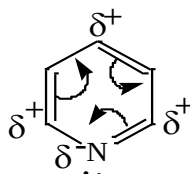
Пиридин (азин) – 6-членный ароматический гетероцикл с одним атомом азота.



Ароматическая система пиридина включает 6 π -электронов и подобна ароматической системе бензола: каждый атом цикла подает в ароматический секстет один p -электрон. Неподделенная пара электронов азота в силу своей пространственной ориентации в сопряжении не участвует:



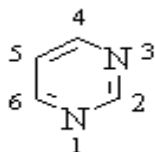
Атом азота действует как акцептор и понижает электронную плотность на атомах углерода цикла в положениях 2, 4, 6:



Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы (электрофильное замещение в 3 и 5 положениях кольца, по активности в этих реакциях уступает бензолу) и основного атома азота (образует соли). Нуклеофильное замещение протекает в положениях 2,4 или 6. Пиридин и метилпиридины (пикколины) — бесцветные жидкости с неприятным запахом, получают из каменноугольной

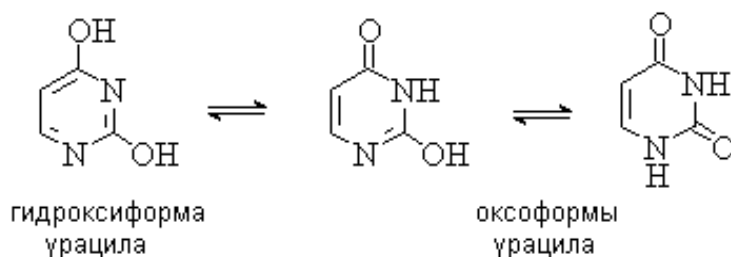
смолы и широко используют в органическом синтезе. При окислении алколоида — никотина впервые была получена никотиновая кислота (3-карбоксипиридин), являющаяся провитамином, а её амид — витамином РР. Недостаток этого витамина вызывает заболевание кожи, называемое пеллагрой.

Пиримидин (1,3-дiazин) — 6-членный ароматический гетероцикл с двумя атомами азота:

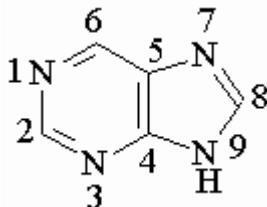


Ароматическая система пиримидина подобна ароматической системе пиридина.

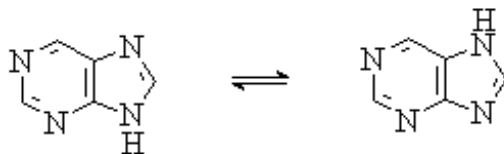
Важную биологическую роль играют гидрокси- и аминопроизводные пиримидина: урацил, тимин и цитозин — нуклеиновые основания; входят в состав нуклеозидов, нуклеотидов, нуклеиновых кислот. Существуют в таутомерных оксо- и гидроксиформах:



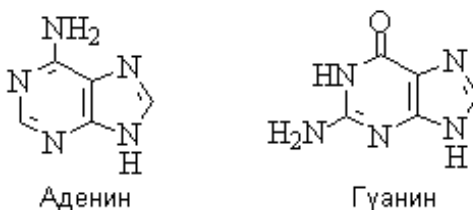
Пурин — ароматическое гетероциклическое соединение, содержащее конденсированные пиримидиновый и имидазольный циклы:



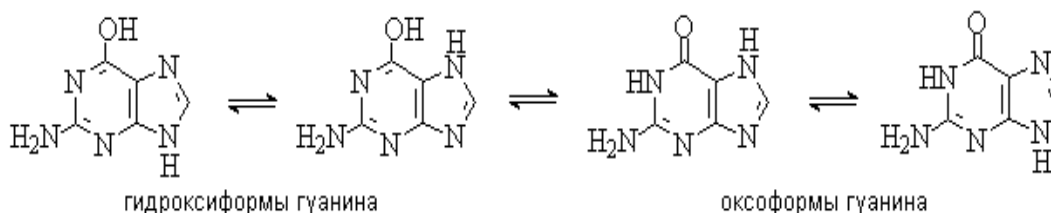
Пурин, подобно имидазолу, существует в виде двух таутомерных форм. Более стабильной является форма с атомом водорода в положении 7:



Гидрокси- и аминопроизводные пурина: *аденин* и *гуанин* — нуклеиновые основания; входят в состав нуклеозидов, нуклеотидов, в том числе нуклеотидных коферментов, нуклеиновых кислот.



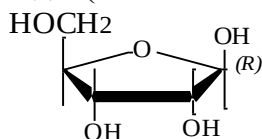
Для аденина известны две таутомерные формы, являющиеся результатом миграции протона между атомами азота имидазольного цикла. У гуанина существуют таутомерные гидрокси- и оксоформы:



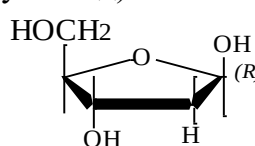
Стабильными таутомерными формами гуанина являются оксо-формы.

Нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) – биополимеры, которые содержатся в клетках любого живого организма и выполняют важнейшие функции по хранению и передаче генетической информации, участвуют в механизмах ее реализации в процессе синтеза клеточных белков.

В результате последовательного гидролитического расщепления ДНК и РНК можно выделить следующие структурные компоненты: полинуклеотиды → нуклеотиды (рибоза или 2-дезоксирибоза + азотистое основание + фосфорная кислота) → нуклеозиды (азотистое основание + углевод) → азотистое основание.



β,D-рибофураноза



2-дезоксi-β,D-рибофураноза

ТЕМА № 15. ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ)

Основные определения

Полимеры – это природные и синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

Составное звено – группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера.

Повторяющееся составное звено – составное звено, которое многократно повторяется.

Концевые группы – группы на концах полимерной цепи.

Макромолекула – молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп.

Мономеры – вещества, из которых образуются полимер.

Мономерное звено – это повторяющееся составное звено, имеющее тот же состав, что и мономер, использованный для получения полимера.

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста повторяющихся звеньев. Комплекс свойств полимера остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев. Молекулярная масса большинства полимеров больше 5000. Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают олигомеры.

Олигомером называется вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства

олигомеров изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Молекулярная масса олигомеров лежит в пределах 500 - 5000.

Сополимер – полимер, образованный мономерами двух и более типов.

Полимеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер.

Олигомеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер.

Функциональная группа – часть молекулы, определяющая принадлежность вещества к тому или иному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность.

Реакционный центр – активная часть макромолекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии.

Численные характеристики

Степенью полимеризации (n) полимера называют число повторяющихся элементарных составных звеньев полимерной цепи. Для большинства синтетических полимеров степень полимеризации находится в пределах 10^2 - 10^4 , для природных полимеров эта величина существенно больше.

Произведение степени полимеризации на молекулярную массу повторяющегося составного звена (M_0) есть молекулярная масса полимера (M):

$$M = nM_0$$

Химические реакции в процессе синтеза полимеров носят вероятностный характер. По этой причине практически невозможно получить макромолекулы одинаковой длины. Эта неоднородность полимерных макромолекул по размерам получила название полидисперсности. По этой причине численные характеристики полимеров усредняются по какому либо параметру и носят статистический характер.

Среднемассовая молекулярная масса (M_w) вычисляется из соотношения:

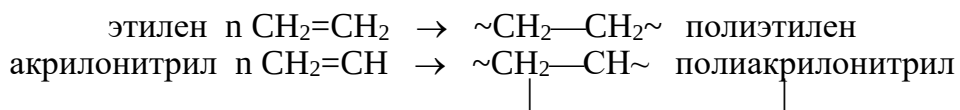
$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum f_i M_i$$

Среднемассовая молекулярная масса – это средняя статистическая величина, определяемая массовыми долями молекул каждого размера. Более тяжелые макромолекулы входят в сумму с большим статистическим весом. Для полидисперсных систем $M_n < M_w$.

Номенклатура

На сегодняшний день существуют две различные номенклатуры высокомолекулярных соединений: *рациональная* (исторически сложившаяся) и *систематическая* (рекомендованная ИЮПАК – Международным союзом по теоретической и прикладной химии). На практике для наименования полимера чаще применяют более простую рациональную номенклатуру. Рассмотрим ее основные положения.

Для полимеризационных полимеров название образуется от названия исходного мономера с приставкой **поли-**:





Для поликонденсационных полимеров названия основываются на химическом строении повторяющегося составного звена. Название полимера состоит из приставки **поли-** и названия структурной повторяющейся группы, определяющей собой класс полимера (сложный эфир, амид и т.д.)

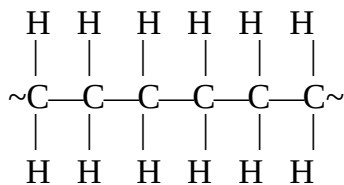
Классификация полимеров

Существует несколько признаков, положенных в основу классификации полимеров.

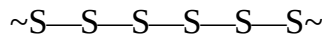
I. По происхождению полимеры подразделяют на *природные* (входящие в состав животных или растительных организмов), *искусственные* (получаемые модификацией природных) и *синтетические* (получаемые из низкомолекулярных веществ (мономеров)). К природным полимерам относятся белки, целлюлоза, хитин, натуральный каучук, крахмал, нуклеиновые кислоты и др.; к искусственным полимерам относятся многочисленные производные целлюлозы – ацетаты, нитраты и др.; к синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды, силиконы и многие другие.

II. По строению основной цепи макромолекулы полимеры подразделяются на две группы:

1. *Гомоцепные полимеры*. Содержат в основной цепи макромолекулы только атомы одного вида. В случае, когда цепь образована только атомами углерода полимеры называются *карбоцепными*.

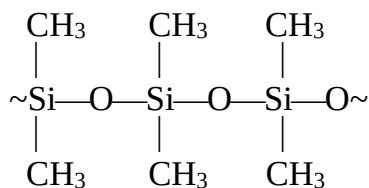


Полиэтилен

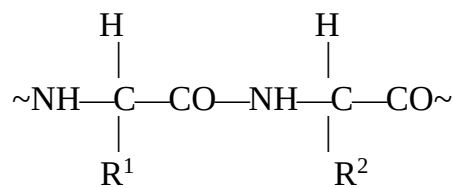


Полимерная сера

2. *Гетероцепные полимеры*. Содержат в основной цепи атомы нескольких элементов (углерод, кислород, азот, сера, кремний и др.):



Полидиметилсилоксан



Полипептид

III. По химической природе составного повторяющегося звена полимеры подразделяются на несколько групп. К наиболее многочисленным относятся:

Полиолефины – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей атомы водорода или алкильные группы (*полиэтилен, полипропилен, полибутен-1 и др.*).

Галогенсодержащие полианы – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей помимо атомов водорода атомы галогенов (*поливинилхлорид, политетрафторэтилен и др.*).

Полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы $—CO—O—$ (*полибутилентерефталат, поли-β-гидроксibuтират и др.*).

Полиамиды – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы $—CO—NH—$ (*полигексаметиленсебацинамид, поликапроамид и др.*).

IV. По строению макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными либо сшитыми (сетчатыми).

Линейные полимеры характеризуются плотной упаковкой и поэтому имеют высокую плотность, прочность на разрыв и температуру плавления (например, *полиэтилен высокой плотности, полиоксиметилен и др.*).

Разветвленные полимеры характеризуются рыхлой упаковкой и поэтому имеют меньшую прочность на разрыв и более низкие температуры плавления, чем линейные полимеры (например, *полиэтилен низкой плотности и др.*).

Сшитые или *сетчатые полимеры* образуются в результате соединения линейных или разветвленных макромолекул поперечными химическими связями с формированием пространственной трехмерной сетки и представляют собой фактически одну большую макромолекулу. Эти полимеры характеризуются высокими твердостью, жесткостью и хрупкостью (например *отвержденные фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы и др.*).

V. По методу получения полимеры делятся на *полимеризационные* (получаемые в результате реакции полимеризации) и *поликонденсационные* (получаемые реакцией поликонденсации). К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. К поликонденсационным относятся полиамиды, полиэфиры, поликарбонаты и др.

Материалы, получаемые на основе полимеров также относят к различным классам:

- пластические массы;
- эластомеры или каучуки;
- волокна.

Пластические массы (пластики, пластмассы) – материалы, основой которых являются высокомолекулярные соединения, которым можно придать необходимую форму при воздействии температуры и (или) давления. В зависимости от поведения при нагревании пластмассы делят на термопласты и реактопласты.

Термопласты (термопластические пластмассы) размягчаются при нагревании и в горячем состоянии формуются в изделия, а при охлаждении затвердевают и сохраняют заданную форму; причем цикл нагревания/охлаждения можно повторять многократно. Макромолекулы термопластов преимущественно линейные, иногда с небольшим разветвлением цепей, поэтому почти полностью отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. К термопластам относятся *полиолефины, поливинилхлорид, линейные полиуретаны, полиоксиметилен и др.*

Реактопласты (термореактивные полимеры) размягчаются при нагревании и способны при этом необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, вследствие химических реакций, протекающих под влиянием высокой температуры или катализаторов. Реактопласты, как правило, являются сетчатыми полимерами. К ним относятся *отвержденные эпоксидные смолы, полиэфирные смолы и др.*

Эластомеры – материалы на основе высокомолекулярных соединений обладающие высокоэластическими свойствами, т.е. способные к большим по величине обратимым деформациям. Примером эластомеров являются натуральные и синтетические каучуки: *полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен и др.*

Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений

Значительная молекулярная масса и цепное строение макромолекул приводит к следующим отличиям в свойствах полимеров от обычных низкомолекулярных соединений:

Высокомолекулярные соединения могут существовать только в конденсированной фазе (твердое или жидкое агрегатное состояние). Переход в газообразное состояние без разрушения молекул полимера невозможен.

Цепное строение макромолекул приводит к сильному сцеплению между ними, благодаря чему полимеры приобретают пленко- и волокнообразующие свойства.

Растворы полимеров обладают высокой вязкостью, вследствие больших размеров макромолекул. Растворение полимеров происходит с очень низкой скоростью. Стадии полного растворения предшествует стадия набухания (одностороннего поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара объемом полимера). Сшитые полимеры с трехмерной структурой неспособны к полному растворению без разрушения химических связей между макромолекулами. Растворы полимеров значительно отклоняются от идеальности, для них не выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа.

Гибкость макромолекул и их цепное строение обуславливают эластичность полимеров, т.е. способность полимеров к обратимым деформациям под действием небольших нагрузок.

Структура полимеров приводит к значительному отличию в скорости и полноте протекания химических реакций от аналогичных с участием низкомолекулярных веществ. Практически всегда протекают побочные химические реакции. Свойства высокомолекулярных соединений могут значительно изменяться под воздействием небольших количеств других химических соединений (сера в реакциях вулканизации, озон в реакциях деструкции, кислоты в реакции гидролиза и т.д.).

ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

для студентов специальности
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

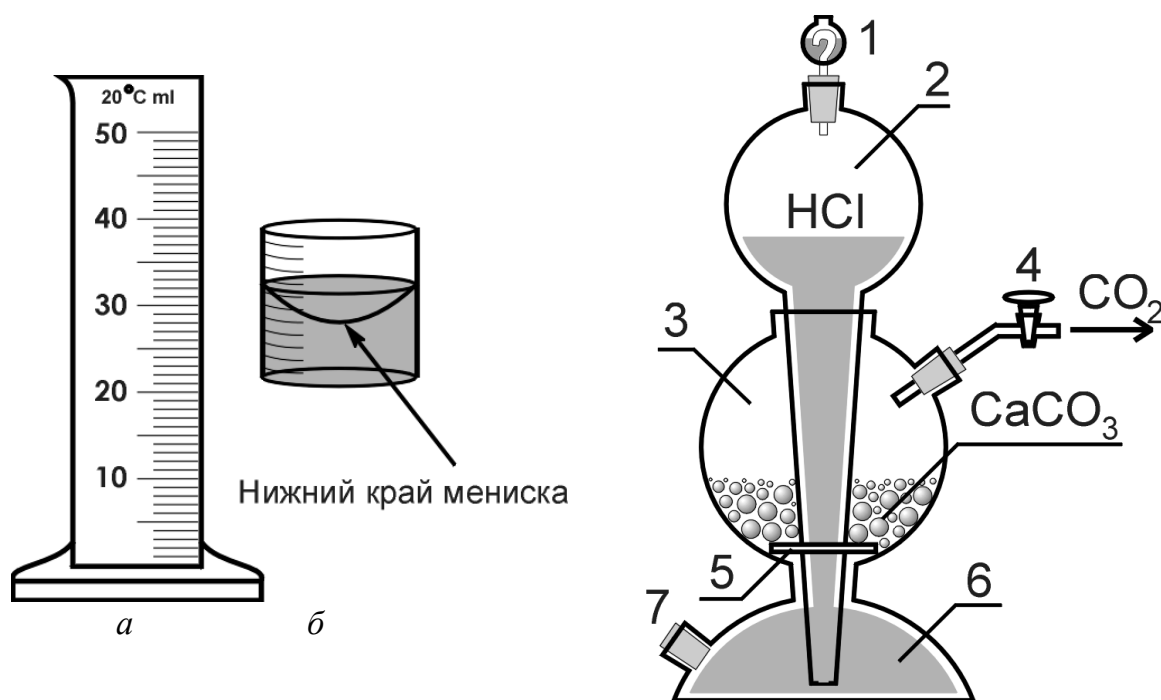
№	Тема работы
1	Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности; оформлению отчетов по лабораторным работам. Качественный элементный анализ.
2	Обнаружение кратной связи.
3	Обнаружение гидроксильной группы.
4	Обнаружение карбонильной группы.
5	Обнаружение карбоксильной группы.
6	Углеводы. .
7	Амины. Аминокислоты. Белки.
8	Витамины.

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа с мерной посудой и аппаратом Киппа

При проведении лабораторных работ используется химическая посуда, изготовленная из специальных сортов стекла. Данная посуда выдерживает воздействие химических реагентов, колебания температуры. Чтобы правильно измерить требуемый объем реагентов, необходимо уметь правильно обращаться с мерной посудой.

Мерные цилиндры. Служат для отмеривания с небольшой точностью объемов жидкости. Они представляют собой толстостенные градуированные стеклянные цилиндры с широкой подставкой для их устойчивости (рисунок 1, а). Мерные цилиндры бывают различной емкости – от 10 мл до 2 л. Объем при градуировке цилиндров, как правило, указывается в миллилитрах.



а – общий вид; б – измерение уровня жидкости по нижнему краю мениска (для жидкостей, смачивающих стекло)

Рисунок 1 – Мерный цилиндр

Рисунок 2 – Аппарат Киппа

Правила работы. Необходимо наполнить цилиндр жидкостью до объема немного меньше требуемого. Затем, добавляя жидкость по каплям, довести объем до необходимого уровня.

В случае прозрачной жидкости уровень следует отмеривать по *нижнему* краю мениска, глядя на цилиндр сбоку на уровне мениска (рисунок 1, б).

Аппарат Киппа. Для получения газов, имеющих малую растворимость в воде, в химических лабораториях широко используется аппарат (рис. 2), изобретенный в 1853 г. голландским химиком и аптекарем Петером Якобом Киппом и названный в его честь аппаратом Киппа.

При получении углекислого газа в колбу-реактор (3), вынув верхнюю воронку (2), загружают кусочки мрамора (CaCO₃). После этого верхнюю воронку ставят обратно на место и заливают через нее соляную кислоту (HCl). В нижнюю часть колбы-реактора вставлен пористый вкладыш (5), который предотвращает попадание мрамора в нижний резервуар (6). Кран (4) служит для выпуска образующегося углекислого газа (CO₂). Пробка (7) необходима для слива отработанной кислоты, а предохранительный сосуд (1) предотвращает выход углекислого газа и паров кислоты в атмосферу.

При открытом кране (4) соляная кислота под действием силы тяжести сливается из воронки (2) в резервуар (6), а оттуда через узкую часть аппарата поступает в колбу (3), где происходит реакция кислоты с мрамором и образуется углекислый газ.

Если кран (4) закрыть, то давлением выделяющегося углекислого газа соляная кислота будет вытеснена из колбы (3) обратно в резервуар (6), а оттуда частично и в воронку (2). Поскольку кислота после этого покидает зону реакции, то новые порции углекислого газа больше не образуются.

2. Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1. Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2. Токсические свойства соединений, используемых в лабораторных работах и меры неотложной помощи при поражении ими.

Соляная кислота (HCl). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

Серная кислота (H₂SO₄). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

☑ *Первая помощь.* При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз – обильно промыть водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь – обильное питье, вызвать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксид натрия (NaOH). При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-го раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени.

Хроматы и дихроматы. Хромат калия (K₂CrO₄). **Дихромат калия** (K₂Cr₂O₇). При попадании концентрированных растворов на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза вызывают химические ожоги. Помимо этого соединения хрома (VI) обладают канцерогенным действием, поражают центральную нервную систему, оказывают повреждающее действие на репродуктивные органы.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить повязку с нейтральной мазью. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени, закапать 30 % раствор альбумида.

Соединения свинца. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). **Нитрат свинца** ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Соединения свинца поражают репродуктивные органы, органы кроветворения, замещают кальций в костных тканях, угнетают центральную нервную систему. Их главная опасность состоит в том, что они способны накапливаться в организме, т.е. обладают кумулятивным эффектом.

☑ **Первая помощь.** При попадании вовнутрь организма необходимо немедленно принять вовнутрь 10 % водный раствор сульфата магния.

1. Качественный элементный анализ

Цель работы: Изучить качественный состав органических веществ и реакции на обнаружение продуктов распада веществ.

Принадлежность органических веществ к определенным классам соединений, их строение, степень чистоты устанавливается с помощью элементного и функционального анализа.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества: количественный элементный анализ устанавливает элементный состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении элементного анализа органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO_2 , водород – в H_2O , азот – в N_2 , NO_3^- или ионы CN^- и т.п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

1.1. Отношение органического вещества к нагреванию

Материалы: какие-либо малолетучие или нелетучие органические вещества (сахар, глицерин, бензойная кислота, винная кислота, лимонная кислота, натриевые или кальциевые соли органических кислот и т.п.).

Методика проведения: небольшое количество ($\sim 0,2$ г) вещества помещают в маленькую фарфоровую чашечку. Нагревают чашечку с веществом в вытяжном шкафу – на треугольнике в кольце штатива либо в щипцах – сначала осторожно, затем сильнее и наблюдают: плавится ли вещество, улетучивается ли, горючи ли его пары, бесцветное или коптящее пламя, образуются ли при горении пары воды (конденсирующиеся на поднесенной к пламени холодной пробирке). Если вещество не улетучивается полностью, усиливают нагревание остатка до его потемнения (обугливания) и прокалывают его до последующего побеления. Дают чашечке охладиться, добавляют к остатку от прокалывания несколько капель воды, перемешивают палочкой и помещают каплю жидкости на красную лакмусовую бумажку. Если остаток не растворился в воде, то испытывают растворимость его в соляной кислоте, добавляя несколько капель кислоты при помешивании.

Органические соединения, не содержащие металлов, при нагревании обычно улетучиваются или разлагаются (обугливаются), но затем при прокаливании сгорают полностью. В данном опыте обнаруживается, способно ли вещество кипеть при атмосферном давлении или плавиться без разложения. Сильно коптящее пламя горячих паров вещества указывает на высокое процентное содержание углерода, т.е. заставляет предполагать наличие кратных связей, бензольных колец или длинных углеродных цепей. Образование паров воды обнаруживает наличие водорода в молекуле вещества (см. следующий опыт).

При сильном прокаливании солеобразных органических соединений, содержащих металлы (соли кислот, феноляты и т.п.), образуются нелетучие карбонаты щелочных металлов (K, Na) либо оксиды щелочноземельных металлов (Ca, Ba, а также Mg). Все

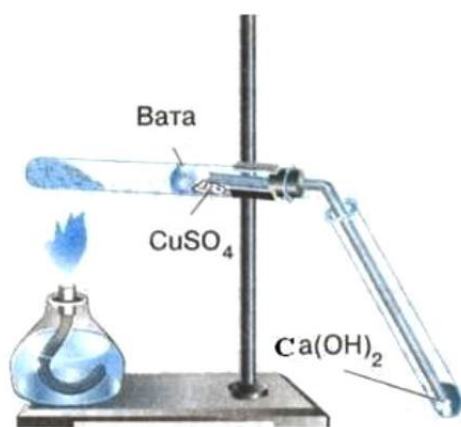
эти продукты прокаливания с водой дают щелочную реакцию и полностью растворимы в соляной кислоте; наличие нерастворимого в ней остатка указывает на присутствие в испытуемом веществе тяжелых металлов.

Некоторые металлоорганические соединения (например, тетраэтилсвинец) при нагревании в описанных условиях улетучивается без остатка, не разлагаясь; это характерно для веществ, содержащих металл, непосредственно связанный с углеродом органической молекулы.

1.2. Открытие углерода и водорода в органическом веществе

Материалы: какое-либо малолетучее органическое вещество (сахар, нафталин, глицерин, парафин и т.п.), оксид меди (в порошке); безводный CuSO_4 , известковая или баритовая вода (свежеприготовленный насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$, пробирка, пробка с газоотводной трубкой, вата, держатель или штатив с лапкой, спиртовка, спички.

Методика проведения: 0,2-0,3 г испытуемого жидкого или твердого вещества смешивают с 1-2 г порошка оксида меди на часовом стекле или на бумажке. Смесь пересыпают в сухую пробирку. В верхнюю часть пробирки вводят в виде пробки небольшой неплотный комочек ваты. Насыпав на вату тонкий слой обезвоженного медного купороса плотно закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с CuSO_4 . Пробирку укрепляют в лапке штатива почти горизонтально и конец трубки вводят в другую пробирку, содержащую 2-3 см³ прозрачной известковой или баритовой воды, так, чтобы трубка почти касалась поверхности жидкости (см. рисунок 1.). Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее.



При прокаливании органического вещества с оксидом меди весь содержащийся в веществе углерод превращается в CO_2 , а водород – в H_2O . Оксид меди, окисляя органическое вещество, сам восстанавливается до металлической меди.

Как обнаруживаются образовавшиеся CO_2 и в H_2O ? Для чего необходимы CuSO_4 и раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения соответствующих реакций.

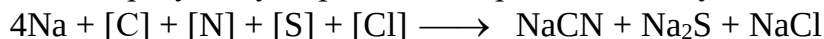
Рисунок 1. Обнаружение С и Н в орг. в-ве

Используемое вещество для анализа предварительно высушивают для удаления гигроскопической и кристаллизационной воды.

1.3. Открытие азота, серы и галогенов в органическом веществе

Для обнаружения присутствия азота, серы или галогенов обычно необходимо полностью разрушить органическое вещество прокаливанием со щелочью, например с натронной известью. При этом сера и галогены переходят в неорганические соли – сульфиды и хлориды (бромиды, йодиды), а большая часть азота выделяется в виде аммиака. Все эти образовавшиеся вещества могут быть обнаружены обычными ионными реакциями. Галогены часто удается отщепить и перевести в соли галогеноводородных кислот также действием металлического натрия на спиртовой раствор испытуемого вещества (способ Степанова). Для одновременного открытия

азота, серы хлора, брома и йода в органических соединениях удобен предложенный Лассенем метод прокаливания вещества с металлическим натрием. При этом сера и галоиды связываются так же, как и при их прокаливании со щелочью, азот же частично образует с углеродом и натрием цианистую соль:



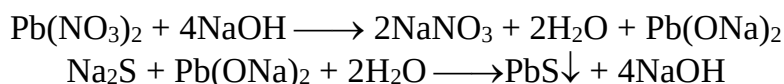
Если в органическом соединении содержится галоген, то образуется легко открываемая обычными методами соответствующая натриевая соль.

При содержании в органическом соединении азота образуются цианиды, легко обнаруживаемые по образованию комплексного цианида – *берлинской лазури*.

Если в органическом соединении содержатся азот и сера (что характерно, например, для тиомочевина, а также цистеина), то они легко идентифицируются по появлению красной окраски при добавлении к раствору продуктов прокаливания солей железа (III): это по существу качественная реакция на образование роданид-иона CNS^- .



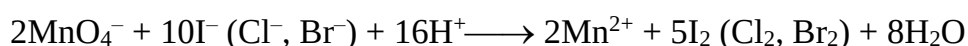
Открытие серы основано на переводе полученного сульфида натрия в нерастворимый в щелочах сернистый свинец буро-черного цвета:



Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ образует с сернистым натрием нестойкое комплексное соединение фиолетового цвета, которому приписывают строение $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ONSNa}]$.

Если при пробе на галоиды (после прокаливания с натрием) не удалены кипячением с азотной кислотой присутствующие в растворе H_2S и HCN , то добавление азотнокислого серебра может дать черный осадок Ag_2S или белый осадок AgCN ; этот последний по характеру и цвету совершенно схож с хлористым серебром, но не темнеет на свету за несколько минут как AgCl .

Перманганат калия в кислой среде окисляет ионы галоидов до свободных галоидов:



Бром и йод, легко растворяясь в органических растворителях, окрашивают их в характерный цвет.

Примечание. Некоторые органические вещества (CH_3NO_2 , CHCl_3 , CCl_4 , соли диазония, ди- и тринитросоединения) при прокаливании с металлическим натрием иногда реагируют бурно, со взрывом.

Материалы: какое-либо органическое соединение, содержащее указанные элементы (например, анилин, его хлоргидрат, тиомочевина, сульфаниловая кислота, мочевины, йодоформ); натрий металлический; азотнокислый свинец (10%-ный водный раствор); нитропруссид натрия (свежеприготовленный 0,5%-ный водный раствор); сернокислое железо закисное (железный купорос); хлороформ или бензол, пробирка, держатель, спиртовка, спички.

Методика проведения: несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в узкую пробирку (из стеклянной трубки), держа ее наклонно, и кладут туда же (немного выше) кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия размером с пшеничное зерно.

Держа пробирку почти горизонтально (в деревянном зажиме), сначала нагревают натрий до его расплавления; затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия упала на вещество (**осторожно, ВСПЫШКА!**), после чего нагревают смесь до красного каления. Горячую пробирку быстро опускают в ступку с 5-6 см³ дистиллированной воды так, чтобы пробирка растрескалась. Эту операцию следует проводить за стеклянной дверцей вытяжного шкафа или же работать в защитных очках.

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения; отфильтровывают щелочную жидкость через маленький складчатый фильтр и используют ее для проб на серу, азот и галоиды. Жидкость должна быть бесцветной; желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторить с новой порцией того же вещества.

1.3.1. Проба на серу

Методика проведения:

а) к 1 см³ раствора азотнокислого свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида и затем добавляют несколько капель отфильтрованной щелочной жидкости (см. выше).

Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка сульфида свинца, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу.

б) к 1 см³ отфильтрованной щелочной жидкости добавляют 1-2 капли раствора нитропруссиды натрия.

В присутствии серы смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

1.3.2. Проба на азот

Методика проведения: отлив половину полученной фильтрацией щелочной жидкости, добавляют к ней маленький кристаллик железного купороса, кипятят смесь в течение 1-2 минут, охлаждают, дают постоять 3-5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Образование синего осадка берлинской лазури указывает на то, что исходное вещество содержало азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

1.3.2.1. Проба на аммиачный азот

Многие азотсодержащие вещества при нагревании с избытком натронной извести выделяют аммиак, который узнается либо по запаху, либо по посинению универсальной индикаторной бумаги (или красной лакмусовой бумаги).

Материалы: какое-либо органическое соединение, содержащее аммиачный азот (мочевина, аминокислоты, амины и т.п.), баритовая или известковая вода (свежеприготовленная), универсальная индикаторная бумага, пробирка, пробка резиновая, водяная баня.

Методика проведения: Для открытия азота поместите в сухую пробирку один шпатель (около 10 мг) азотсодержащего испытуемого вещества. Добавьте 5-6 капель баритовой или известковой воды. Старайтесь наливать раствор так, чтобы не смочить стенок пробирки сверху. Закройте пробирку пробкой, но не плотно, иначе при нагревании раствора пробка выскочит из пробирки. Между пробкой и стенками пробирки вставьте смоченную в воде полоску индикаторной бумаги.

Поставьте пробирку в нагретую до кипения электрическую водяную баню. Через 10-15 мин обратите внимание на изменения, произошедшие в пробирке. Что это доказывает? Запишите уравнения протекающих реакций.

1.3.3. Проба на галоиды

Методика проведения: вторую половину щелочной жидкости подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота необходимо кипятить этот кислый раствор в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. К части остывшей прозрачной кислой жидкости добавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра.

Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галоида.

Хлористое серебро – белое (затем темнеющее на свету), бромистое – желтоватое, а йодистое – желтое.

Если желательно уточнить, присутствует ли бром или йод, то к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 см³ хлороформа или бензола и затем при встряхивании 2-3 капли 1%-го раствора марганцевокислого калия. Дав смеси отстояться, отмечают окраску органического слоя; фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – на присутствие брома.

Однако избыток перманганата может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

1.3.4. Проба Бейльштейна на галоиды

Материалы: какие-либо не слишком летучие органические соединения, содержащие галоид (бромбензол, хлорбензол, хлоруксусная кислота, йодоформ), раствор HCl, медная проволока, держатель, спиртовка, наждачная бумага.

Методика проведения: предварительно очищенную тонкую проволоку из красной меди загибают на конце в петлю диаметром 1-2 мм и прокалывают этот конец в бесцветном пламени горелки до прекращения окрашивания пламени. Помещают несколько крупинок исследуемого вещества в петлю или обмакивают ее в исследуемую жидкость и снова вводят ее в наиболее горячую часть бесцветного пламени. В присутствии галогенов пламя принимает зеленую окраску вследствие образования летучего соединения меди с галогеном.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокалывают. Если пламя недостаточно горячо (например, пламя спиртовки), то в петле или спирали медной проволоки закрепляют зернышко оксида меди.

Окраска пламени объясняется образованием летучих при высокой температуре галоидных солей меди. Этот проба чрезвычайно чувствительна, и положительный ее результат может быть обусловлен наличием в исследуемом веществе лишь следов примесей, содержащих галоид. Этим путем легко обнаруживается, например, хлор в слюне.

Известны также азотистые вещества, не содержащие галоида, но дающие положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианида меди. К их числу относятся некоторые производные пиридина, хинолина, мочевины и др.

Присутствие фтора пробой Бейльштейна не обнаруживается, так как фтористая медь нелетуча.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задачи на вывод формулы органического вещества

Пример 1. Более двух столетий назад химики уже умели определять качественный и количественный состав веществ. Например, было известно, что в состав одного из органических веществ входят углерод и водород, причём массовая доля углерода составляет 75 %, а водорода — 25 %. То есть в 100 г вещества содержится 75 г углерода и 25 г водорода. Используя эти данные, определите формулу органического вещества.

Решение

Поскольку неизвестное органическое вещество состоит только из углерода и водорода, то его молекулярную формулу можно представить в виде C_xH_y . Таким образом, решение задачи сводится к нахождению индексов x и y в формуле вещества. Индексы x и y в формуле показывают количества атомов углерода и водорода в молекуле органического вещества, поэтому на первом этапе решения подобных задач необходимо найти простейшее целочисленное соотношение между количеством атомов углерода и водорода в неизвестном веществе:

$$x : y = n(C) : n(H).$$

По условию, масса атомов углерода равна 75 г, водорода — 25 г. Тогда:

$$x : y = n(C) : n(H) = \frac{m(C)}{M(C)} : \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{75}{12} : \frac{25}{1} = 6,25 : 25.$$

Точность промежуточных вычислений должна соответствовать точности исходных данных, то есть промежуточные значения должны содержать не меньше значащих цифр, чем данные задачи.

Видно, что полученное соотношение не является целочисленным. Чтобы получить целочисленные значения индексов x и y , выполняют следующие действия: сначала все числа полученного соотношения делят на наименьшее (в одном случае уже будет единица), и при необходимости умножают полученные числа на натуральное число (2, 3 и т. д.) для получения целочисленного соотношения:

$$x : y = \frac{6,25}{6,25} : \frac{25}{6,25} = 1,00 : 4,00, \text{ или } 1 : 4.$$

Тогда формула соединения — CH_4 . Это вещество нам хорошо известно, оно называется **метан**.

О т в е т: CH_4 .

Пример 2. Некоторое органическое вещество состоит из углерода и водорода. Массовая доля углерода в веществе составляет 82,8 %. Установите молекулярную формулу вещества.

Решение

Поскольку неизвестное органическое вещество состоит только из углерода и водорода, то его формула — C_xH_y . В условии задачи даны массовые доли элементов в веществе. В таких случаях при решении задачи удобно рассмотреть определённую массу вещества, которую обычно принимают равной 100 г. В этом случае массовые доли элементов будут совпадать по величине с их массами. Тогда простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y = n(C) : n(H) = \frac{82,8}{12} : \frac{17,2}{1} = 6,90 : 17,2 = 1,00 : 2,49 = 2,00 : 4,98, \text{ или } 2 : 5.$$

Следовательно, *простейшая формула* органического вещества — C_2H_5 . Устойчивого органического вещества с такой формулой не существует. Действительно, формула C_2H_5 соответствует этильному радикалу. Чтобы определить *истинную формулу* органического вещества, будем учитывать, что удвоение, утроение и т. д. индексов в формуле не изменяет соотношение между ними. Удвоив индексы в *простейшей формуле* C_2H_5 , получим формулу C_4H_{10} . Эта формула соответствует углеводороду **бутану**. Таким образом, *истинная формула* вещества — C_4H_{10} .

О т в е т: C_4H_{10} .

Пример 3. Молярная масса углеводорода равна 42 г/моль. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,7 %. Установите молекулярную формулу углеводорода.

Решение

Формула углеводорода — C_xH_y . Найдём простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y = n(C) : n(H) = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1,00 : 2,00, \text{ или } 1 : 2.$$

Следовательно, *простейшая формула* углеводорода — CH_2 . Удвоив индексы в *простейшей формуле* CH_2 , получим формулу C_2H_4 . Эта формула соответствует углеводороду **этилену**. Если утроить индексы в *простейшей формуле* CH_2 , то получится формула C_3H_6 . Данная формула соответствует углеводороду **пропилену**. То есть, найденному соотношению индексов соответствует множество веществ, поэтому в данном случае, используя лишь массовые доли элементов, невозможно установить истинную формулу вещества.

Для установления истинной формулы сравним молярную массу углеводорода с молярной массой простейшей формулы CH_2 :

$$\frac{M(\text{углеводорода})}{M(CH_2)} = \frac{42}{14} = 3.$$

Следовательно, чтобы получить истинную формулу, необходимо увеличить индексы в простейшей формуле CH_2 в 3 раза. Тогда истинная формула углеводорода — C_3H_6 .

О т в е т: C_3H_6 .

Пример 4. Установите простейшую формулу вещества, содержащего 37,50 % углерода, 12,50 % водорода и 50,00 % кислорода (по массе).

Решение

Простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$\begin{aligned} x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) &= \frac{37,50}{12} : \frac{12,50}{1} : \frac{50,00}{16} = \\ &= 3,125 : 12,50 : 3,125 = 1 : 4 : 1. \end{aligned}$$

Простейшая формула вещества CH_4O . Этой молекулярной формуле соответствует метиловый спирт CH_3-OH .

О т в е т: CH_4O или CH_3-OH .

Пример 5. В результате сжигания 1,50 г органического вещества получено 2,20 г углекислого газа и 0,90 г воды. Молярная масса вещества равна 60 г/моль. Установите формулу вещества.

Решение

Поскольку при сжигании вещества образовались только углекислый газ и вода, то в состав вещества могли входить лишь атомы углерода, водорода и кислорода. Тогда формула вещества — $C_xH_yO_z$. Соотношение индексов в формуле будем находить из условия:

$$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O).$$

Составим схему реакции:



Из схемы реакции видно, что углерод из органического вещества переходит в CO_2 , водород — в H_2O . Таким образом количества углерода и водорода в CO_2 и H_2O будут такими же, как в органическом веществе.

Найдём количество углерода в CO_2 :

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{2,20}{44} = 0,05 \text{ моль.}$$

В молекуле воды содержится два атома водорода, следовательно, количество (моль) водорода в два раза больше количества воды:

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \frac{0,90}{18} = 0,1 \text{ моль.}$$

Определим количество (моль) атомов кислорода в веществе. Для этого рассчитаем массы углерода и водорода в данной порции вещества:

$$m(C) = n(C) \cdot M(C) = 0,05 \cdot 12 = 0,6 \text{ г;}$$

$$m(H) = n(H) \cdot M(H) = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу и количество кислорода в веществе:

$$m(O) = m(\text{вещества}) - m(C) - m(H) = 1,5 - 0,6 - 0,1 = 0,8 \text{ г;}$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{0,8}{16} = 0,05 \text{ моль.}$$

Простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 0,05 : 0,1 : 0,05 = 1 : 2 : 1.$$

Таким образом, *простейшая формула* органического вещества CH_2O .

Для установления истинной формулы сравним молярную массу вещества с молярной массой простейшей формулы — CH_2O :

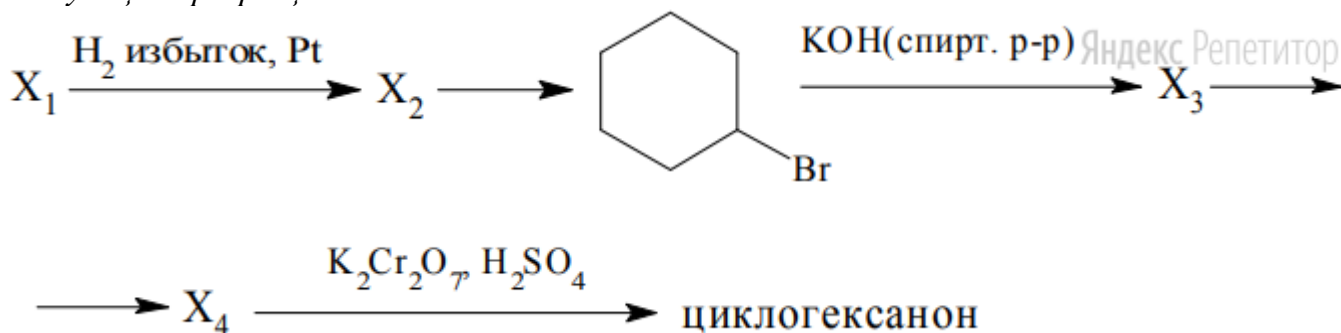
$$\frac{M(\text{вещества})}{M(CH_2O)} = \frac{60}{30} = 2.$$

Следовательно, чтобы получить истинную формулу, необходимо увеличить индексы в простейшей формуле CH_2O в два раза. Тогда истинная формула вещества — $C_2H_4O_2$. Одним из веществ, имеющих такую молекулярную формулу, является уксусная кислота $CH_3 - COOH$.

О т в е т: $C_2H_4O_2$.

Взаимосвязь органических соединений

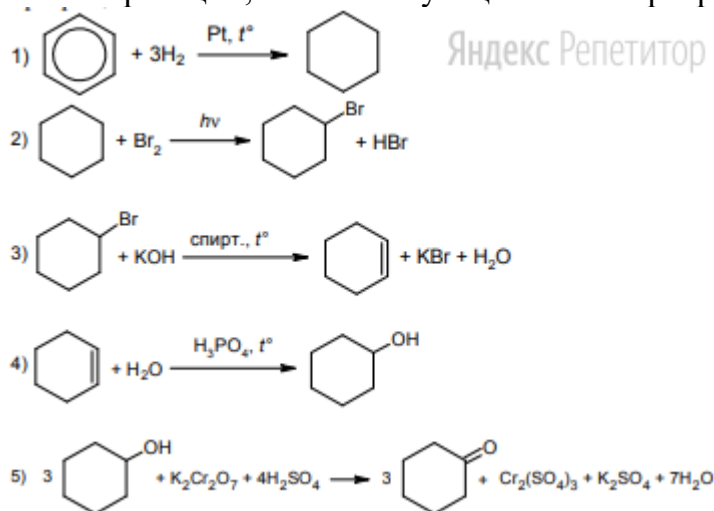
Пример 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

Решение

Написаны пять уравнений реакций, соответствующих схеме превращений:

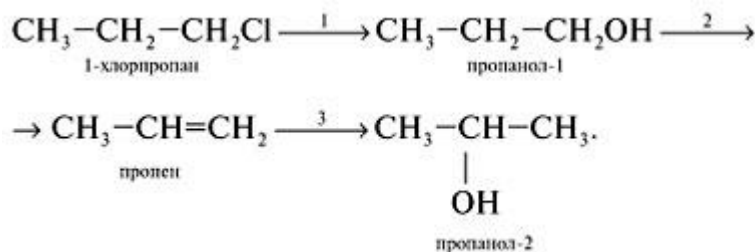


Примечание. Допустимо использование структурных формул разного вида (развёрнутой, сокращённой, скелетной), однозначно отражающих порядок связи атомов и взаимное расположение заместителей и функциональных групп в молекуле органического вещества.

Пример 2. Написать схему получения изопропилового спирта из 1-хлорпропана и уравнения реакций по схеме.

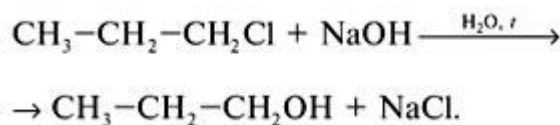
Решение

1. Составить схему превращений:



2. Составить уравнения реакций по схеме с указанием условий течения и типов реакций.

1) Щелочной гидролиз:



3. Отличие кислотных свойств – фенол ярче проявляет кислотные свойства, он взаимодействует не только с натрием, но и с гидроксидом натрия:



РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Контрольные задачи для текущей аттестации

Вывод формулы вещества

1. При анализе азотосодержащего вещества при сжигании 22,5 г его над CuO получено 11,2 см³ N_2 (нормальные условия). Каково процентное содержание азота в исследуемом веществе?
2. При анализе вещества, имеющего молекулярную формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, найдено: $\text{C} = 60,40\%$; $\text{H} = 8,5\%$. Каково расхождение полученных данных с вычисленными значениями?
3. По данным элементного анализа углеводород содержит 92,31% углерода и 7,69% водорода. Плотность паров вещества по водороду равна 39. Найдите молекулярную формулу.
4. При сжигании вещества, имеющего молекулярную формулу $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, получены следующие результаты: $\text{C} = 68,63\%$, $\text{H} = 8,53\%$. Каково расхождение этих данных с вычисленными значениями?
5. Найдите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 13,8 г его получили 26,4 г оксида углерода (IV) и 16,2 г воды. Плотность его паров по водороду равна 23.
6. Сколько граммов CO_2 и H_2O получится при сжигании над окисью меди (без доступа воздуха): а) 0,2840 г *n*-декана; б) 0,228 г изооктана. Сколько грамм окиси меди требуется для сжигания.
7. Выведите молекулярную формулу вещества, в котором на одну массовую долю водорода приходится 6 массовых долей углерода и 8 массовых долей кислорода. Молярная масса вещества равна 180 г/моль.
8. В состав ароматического углеводорода входит 93,75% углерода и 6,25% водорода. Молярная масса углеводорода равна 128 г/моль. Выведите молекулярную формулу и напишите структурную формулу, имея в виду, что в состав молекулы входят два бензольных ядра.
9. По данным элементного анализа углеводород содержит 90% углерода и 10% водорода. Плотность паров этого соединения по водороду составляет 20. Найдите его молекулярную формулу.
10. Элементным анализом установлено, что газ имеет следующий состав: 52,2% углерода, 13,0% водорода и кислород. Объем этого газа 1 дм³, а масса 2,05 г (н.у.). Вычислите эмпирическую и молекулярную формулу соединения, зная, что оно не взаимодействует с металлическим натрием.
11. После сжигания 9 г органического вещества получено (н.у.) 2,24 дм³ N_2 , 8,96 дм³ CO_2 и 12,6 г H_2O . В состав 1 моль соединения входит 1 моль азота. Установите формулу вещества.
12. Выведите формулу янтарной кислоты на основании следующих данных: углерода – 40,68%, водорода – 5,08% и кислорода – 54,24%. Янтарная кислота образует с натрием две соли: кислую и нейтральную.
13. Установите эмпирическую формулу по следующим данным: $\text{C} = 30,70\%$; $\text{H} = 3,82\%$, $\text{Cl} = 45,23\%$. Качественным анализом никаких других элементов не обнаружено, плотность, его по водороду 39,25.
14. Анализ жидкого соединения дал 40,0% углерода, 6,7% водорода и кислород. При температуре 200°C и давлении $10,13 \times 10^4$ Па соединение массой 10 мг занимает объем 6,47 см³. Определите молекулярную формулу вещества.

15. При сжигании $2,24 \text{ дм}^3$ (н.у.) газообразного органического вещества получили $2,24 \text{ дм}^3$ (н.у.) CO_2 и $1,8 \text{ г}$ H_2O . на горение было затрачено $3,2 \text{ г}$ O_2 . Определите формулу вещества.

16. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). $6,35 \text{ г}$. паров этого соединения занимают объем $1,12 \text{ л}$ (н.у.). при гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт. Запишите уравнения соответствующих реакций.

17. При сжигании $0,1 \text{ моль}$ УВ получено $5,4 \text{ г}$ H_2O и $8,96 \text{ дм}^3$ (н.у.) CO_2 . Установите формулу УВ и изобразите его возможные изомеры.

18. В результате полного сжигания вещества, относительная плотность паров которого по водороду 15,5, получено (н.у.) $2,24 \text{ дм}^3$ N_2 , $4,48 \text{ дм}^3$ CO_2 и 9 г H_2O . на горение затрачено $14,4 \text{ г}$ (н.у.) кислорода. Определите формулу соединения.

Углеводороды

1) Опишите электронное и пространственное строение атома углерода в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. С помощью атомных орбиталей изобразите строение молекул: а) этана, б) этилена, в) ацетилен, г) пропана, д) пропена, е) пропиона, ж) бутана, з) 2-бутена, и) 2-бутина, к) этилэтилена. Дайте определение σ - и π - ковалентным связям. Опишите свойства рассматриваемых кратных связей.

2) Приведите уравнения реакций и назовите алканы, образующиеся при: действии металлического натрия и при нагревании с йодистоводородной кислотой (в запаянной трубке) следующих галогеналканов: а) 2-йодопентана, б) 3-метил-2-йодобутана, в) йодистого изобутила, г) бромистого втор-бутила, д) 1-бром-2-метилпентана.

3) Определите строение углеводорода молекулярной формулы C_5H_{10} , если при каталитическом гидрировании его получается метилбутан; при обработке HBr (в отсутствие перекисей) и последующем гидролизе галогенпроизводного образуется спирт, который при окислении дает кетон.

Кислородсодержащие органические соединения

1. Напишите структурные формулы изомерных спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ и назовите их по тривиальной и систематической номенклатурам. Напишите уравнения реакций окисления этих спиртов.

2. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза 2-бромпропана; йодистого изопропила; хлористого изобутила; этиленхлоргидрина; 1,4-дибромбутана? Назовите полученные соединения.

3. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения кислотности: этиленгликоль, этанол, третичный бутиловый спирт, 2-пентанол.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропанола-3 со следующими веществами: металлическим натрием, HCl , CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 , PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 . Что образуется при окислении пропанола-2.

5. Установите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Это вещество взаимодействует с металлическим натрием, выделяя водород. При действии окислителя образует вещество состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, реагирующее с аммиачным раствором гидроксида серебра. Если исследуемое соединение нагревать с серной кислотой, то образуется углеводород состава C_4H_8 , который при озолизе дает муравьиный альдегид и ацетон.

6. Гидратацией, каких этиленовых углеводов можно получить следующие спирты: изопропиловый, трет.бутиловый, 2-метилбутанол-3? Напишите уравнения реакций гидратации в присутствии серной кислоты.

7. Какие продукты образуются при окислении этиленгликоля, глицерина.

8. Как с помощью химических реакций отличить друг от друга пропанол-1 и фенол. Запишите соответствующие уравнения.

9. Напишите возможную структурную формулу вещества $C_7H_{16}O$, обладающего следующими свойствами: а) при действии метилмагнийиодида выделяет метан; б) при дегидратации переходит в углеводород C_7H_{14} , который при озоноллизе дает смесь уксусного и изовалерианового альдегида.

10. Напишите структурную формулу соединения $C_4H_{10}O$, если оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон с тем же числом атомов углерода.

11. Превращение сложных эфиров в спирты методом восстановления может быть осуществлено двумя путями: а) действием водорода в момент выделения; б) каталитическим восстановлением под давлением. Напишите уравнения реакций восстановления следующих сложных эфиров: $CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5$; $CH_3(CH_2)_{16}COOC_4H_9$.

12. Какие соединения образуются, если на пропилмагнийиодид подействовать: а) формальдегидом и водой; б) уксусным альдегидом и водой; в) метилэтилкетон и водой; г) этиловым эфиром уксусной кислоты и водой. Назовите полученные соединения по карбинольной и женевской номенклатурам.

13. Сравните физические свойства этилового спирта и диметилового эфира. Чем обусловлена хорошая растворимость в воде первых членов гомологического ряда спиртов?

14. Какие продукты можно получить при сухой перегонке кальциевых солей следующих кислот: а) фенилуксусной; б) смеси бензойной и муравьиной; в) смеси бензойной и пропионовой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

15. При помощи каких реакций можно отличить пропиловый спирт от пропионового альдегида? Приведите примеры реакций.

16. Объясните с точки зрения электронной теории большую кислотность дикарбоновых кислот по сравнению с монокарбоновыми. Расположите в порядке уменьшения кислотности уксусную, пропионовую и муравьиную кислоты.

17. При помощи каких реакций можно отличить фенол от пропионовой кислоты? Приведите примеры.

18. Напишите уравнения реакций янтарной кислоты с: а) гидроксидом кальция; б) карбонатом натрия; в) аммиаком при последующем нагревании; г) избытком тионилхлорида; д) этанолом; е) азотной кислотой. Во всех ли случаях будут происходить реакции?

19. При помощи каких реакций можно отличить диметилкетон от пропионовой кислоты? Приведите примеры.

20. При окислении этиленового углеводорода C_8H_{16} образуется в качестве единственного продукта реакции вещество C_4H_8O , не дающее реакции серебряного зеркала. Дальнейшее окисление C_4H_8O в жестких условиях приводит к образованию смеси CO_2 , уксусной и пропионовой кислот. Какова структурная формула углеводорода?

21. Для количественного определения альдегидов и кетонов применяют метод оксимирования, основанный на взаимодействии альдегидов и кетонов с

раствором солянокислого гидроксилamina, освобождающуюся при этом соляную кислоту оттитровывают. Определите процентное содержание пропионового альдегида в смеси, если при обработке 1 г этой смеси хлоргидратом гидроксилamina выделяется 0,12 г хлористого водорода.

22. Какое строение имеет соединение состава $C_8H_{14}O_4$, если оно было получено при последовательном воздействии на диэтиловый эфир малоновой кислоты: этилата натрия, этилового эфира хлоруксусной кислоты, воды (при нагревании), этилового спирта (2 моль). Назовите полученное вещество. Напишите уравнения протекающих реакций.

23. В водном растворе содержится уксусная кислота с примесью серной кислоты. Каким способом можно очистить уксусную кислоту от примеси серной кислоты?

24. Напишите уравнения реакций, при помощи которых фенилуксусную кислоту можно превратить в: а) фенилацетат натрия; б) этилфенилацетат; в) фенилацетамид; г) *n*-бромфенилуксусную кислоту.

25. При помощи каких реакций можно отличить уксусный альдегид от пропионовой кислоты? Приведите примеры.

26. Продукт хлорирования уксусного альдегида (хлораль) применяется в производстве инсектицида ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметана) при взаимодействии его с хлорбензолом. Составить соответствующие уравнения реакций.

27. Напишите уравнения реакций взаимодействия янтарного ангидрида с: а) водным раствором аммиака; б) бензиловым спиртом; в) анилином с последующим сильным нагреванием; г) горячим водным раствором гидроксида натрия; д) водой. Во всех ли случаях пойдет реакция?

28. При помощи каких реакций можно отличить пропионовый альдегид от пропионовой кислоты?

29. Метальдегид $(C_2H_4O)_4$, называемый в быту "сухим спиртом", получается в результате реакции полимеризации уксусного альдегида. Сколько литров метана необходимо сжечь, чтобы получить такое количество углекислого газа, которое получается при сжигании 120 г "сухого спирта"?

30. Сколько граммов оксида серебра можно восстановить с помощью 200 см³ 36%-го раствора муравьиного альдегида, удельный вес 1,11?

31. При помощи каких реакций можно отличить этанол от щавелевой кислоты?

32. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от пропионовой кислоты?

33. Какой этиленовый углеводород дает при озonoлизе смесь пропионового альдегида и метилэтилкетона?

34. При помощи каких реакций можно отличить щавелевую кислоты от пропионовой кислоты?

35. Какие продукты получаются при омылении жира $C_3H_5(C_3H_5COO)_3$? Составьте уравнение реакции и дайте название продуктам омыления.

36. При помощи каких реакций можно отличить фенол от уксусного альдегида?

37. Напишите структурную формулу ненасыщенной кислоты молекулярной формулы $C_{18}H_{34}O_2$, если при восстановлении водородом получается стеариновая кислота, при окислении перманганатом в щелочной среде образуется *n*-пеларгоновая

кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и *n*-азелаиновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, при озонлизе образуется альдегид пеларгоновой кислоты и полуальдегид азелаиновой кислоты.

38. При помощи каких реакций можно отличить формальдегид от уксусного альдегида?

39. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида?

40. Напишите структурную формулу кетона, при окислении которого были получены следующие кислоты: уксусная, изовалериановая, пропионовая и изомасляная.

41. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, если водный раствор его имеет кислую реакцию, а при прокаливании его натриевой соли с гидроксидом натрия образуется этан. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих свойства этого соединения.

42. Напишите структурную формулу спирта $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, если при его окислении образуется кетон $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Окисление последнего приводит к образованию смеси уксусной, пропионовой, масляной и валериановой кислот.

43. Какое соединение образуется, если этилпропилкетон восстановить, полученный спирт обработать последовательно бромистым водородом; магнием в эфирном растворе; формальдегидом; разбавленной соляной кислотой и смесью йода и красного фосфора, затем металлическим натрием?

44. Напишите и назовите структурные формулы всех изомерных кислот состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, при декарбоксилировании которых получается метилбутан.

45. Реакция взаимодействия альдегидов и некоторых кетонов с бисульфитом натрия используется для выделения и очистки этих соединений. Напишите реакцию образования бисульфитного соединения пропионового альдегида и реакции разложения этого соединения в присутствии соляной кислоты и соды.

46. При помощи каких реакций можно разделить смесь, состоящую из амилового спирта, валерианового альдегида и валериановой кислоты?

47. При помощи каких реакций можно отличить уксусную кислоту от малоновой кислоты?

48. Поясните кольчато-цепную таутомерию моносахаридов на примере D-рибозы. Напишите перспективные (по Хеурсу) формулы β ,D-рибофуранозы и β ,D-дезоксирибофуранозы.

49. Приведите строение фрагмента целлюлозы (по Хеурсу) и схему реакции ее ацетилирования. Чем отличаются моно-, ди- и триацетаты целлюлозы? Какое применение имеют указанные продукты в промышленности?

50. Напишите качественные реакции позволяющие отличить алканол от диуглевода.

51. Продукт гидролиза крахмала восстанавливает серебро из аммиачного раствора окиси серебра, а с уксусной кислотой образует сложный эфир. Какое вещество образовалось в результате гидролиза крахмала.

52. Напишите качественные реакции позволяющие отличить алканол от полиуглевода.

53. На мальтозу действовали аммиачным раствором гидроксида серебра. Полученный продукт подвергли гидролизу. Напишите уравнения реакций. Пойдут ли такие реакции с сахарозой? Ответ поясните.

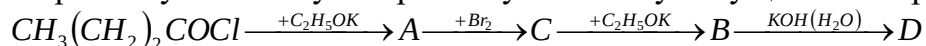
54. Напишите качественные реакции позволяющие отличить карбонильное соединение от диуглевода.

55. Тростниковый сахар последовательно обработали при нагревании водным раствором серной кислоты, а затем избытком фенилгидразина. Напишите уравнения реакций, которые при этом протекали.

Азотсодержащие органические соединения

1. Осуществите превращение: алкен → спирт → альдегид → карбоновая кислота → галогензамещенная кислота → аланин → трипептид. Дайте характеристику аланина: изомеры, физические и химические свойства, получение и применение.

2. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и карбоновую кислоту. Осуществите превращение:



3. Какие качественные реакции позволяют определить наличие серосодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

4. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и карбонильное соединение.

5. Осуществите превращение: ароматический углеводород → нитропроизводное арена → аминопроизводное → алкиламинопроизводное → *n*-аминобензойная кислота → трипептид. Опишите физические, химические свойства, получение и применение *n*-аминобензойной кислоты.

6. Какие качественные реакции позволяют определить наличие фенолсодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

7. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и многоатомный спирт.

8. Осуществите превращение: алкан → галогенпроизводное → спирт → карбоновая кислота → α -хлоркарбоновая кислота → валин → трипептид. Опишите физические и химические свойства валина. Оптические изомеры. Основные источники получения и применение.

9. Какие качественные реакции позволяют определить наличие конденсированных ароматических колец в белках? Какие это аминокислоты?

10. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и моноуглевод (глюкозу).

11. Осуществите превращения: алкен → галогенпроизводное → нитроалкан → хлорнитроалкан → α -хлоркарбоновая кислота → аланин → трипептид. Дайте характеристику оптических изомеров аланина: физические и химические свойства, основные источники получения и применение.

12. Какие реакции позволяют отличить белок от amino- и оксикарбоновых кислот?

13. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и моноуглевод (фруктозу).

14. Осуществите превращения: алкен → дигалогенпроизводное → динитрилпроизводное → дикарбоновая кислота → хлордикарбоновая кислота → аспарагиновая кислота → трипептид. Опишите физические и химические свойства аспарагиновой кислоты, ее оптических изомеров, основные источники получения и применение.

15. Какие качественные реакции позволяют определить наличие аминокислот, содержащих гетероциклические соединения в белках? Какие это аминокислоты?

16. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и непредельный углеводород.

17. Осуществите превращение: хлоралкан $\rightarrow$ алкен $\rightarrow$ дигалоген-производное $\rightarrow$ динитрилпроизводное $\rightarrow$ дикарбоновая кислота $\rightarrow$ хлордикарбоновая кислота $\rightarrow$ яблочная кислота. Дайте описание физических и химических свойств яблочной кислоты, ее оптические изомеры, методы получения и применение.

18. Какие реакции позволяют отличить белок от amino- и оксикарбоновых кислот?

19. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и одноатомный спирт.

20. Осуществите превращение: алкан $\rightarrow$ галогенпроизводное $\rightarrow$ алкен $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ оксинитрил $\rightarrow$ оксималяная кислота $\rightarrow$ α -аминомасляная кислота $\rightarrow$ трипептид. Охарактеризуйте физические и химические свойства аминомасляной кислоты, ее оптических изомеров, основные источники получения и применение.

21. Какие качественные реакции позволяют определить наличие фенолсодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

22. Осуществите превращение: алкен $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ карбоновая кислота $\rightarrow$ хлоркарбоновая кислота $\rightarrow$ оксикарбоновая кислота $\rightarrow$ изолейцин $\rightarrow$ трипептид. Дайте характеристику физических и химических свойств изолейцина, его оптических изомеров, основные источники получения и применение.

23. Какие качественные реакции позволяют определить наличие конденсированных ароматических колец в белках? Какие это аминокислоты?

24. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и галогеналкан.

25. Осуществите превращение: изомер гексана $\rightarrow$ первичное бром-производное $\rightarrow$ спирт $\rightarrow$ карбоновая кислота $\rightarrow$ α -хлоркарбоновая кислота $\rightarrow$ лейцин $\rightarrow$ трипептид. Охарактеризуйте физические, химические свойства лейцина, его оптических изомеров, получение и применение.

26. Какие качественные реакции позволяют определить наличие серосодержащих аминокислот в белках? Какие это аминокислоты?

27. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и диуглевод (лактозу, целобиозу).

28. Осуществите превращение: изомер пентана $\rightarrow$ первичное хлор-производное $\rightarrow$ спирт $\rightarrow$ альдегид $\rightarrow$ оксинитрил $\rightarrow$ оксикислота $\rightarrow$ изолейцин $\rightarrow$ трипептид. Дайте характеристику изолейцина: физические, химические свойства, его оптические изомеры. Получение и применение

29. Какие качественные реакции позволяют определить наличие пептидных связей в белках?

30. Напишите какими качественными реакциями можно отличить аминокарбоновую кислоту и полиуглевод (целюлозу, крахмал).

31. Осуществите превращение: алкен $\rightarrow$ дихлоралкан $\rightarrow$ алкин $\rightarrow$ альдегид (конденсация) $\rightarrow$ оксикислота $\rightarrow$ 3-аминомасляная кислота $\rightarrow$ трипептид. Опишите физические и химические свойства аминокислоты, ее оптические изомеры, получение и применение.

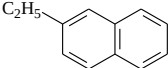
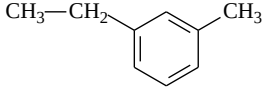
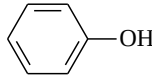
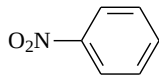
ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ, ВЫНОСИМЫХ НА ЗАЧЕТ

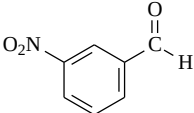
1. Предмет изучения органической химии. Основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.
2. Ковалентная связь в органических соединениях: σ -связь, π -связь. Состояния гибридизации орбиталей атомов углерода в молекулах органических соединений.
3. Основные характеристики химической связи в органических соединениях. Длина связи, энергия связи, кратность связи, полярность связи.
4. Классификация органических соединений. Ациклические и циклические соединения.
5. Основные классы органических соединений. Функциональная группа. Гомологический ряд.
6. Изомерия органических соединений. Структурные и пространственные изомеры. Цис- и транс-изомеры.
7. Электронные эффекты в органической химии. Индуктивный эффект. Отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект). Положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект).
8. Электронные эффекты в органической химии. Мезомерный эффект. Отрицательный мезомерный эффект ($-M$ -эффект). Положительный мезомерный эффект ($+M$ -эффект).
9. Типы реакций и реагентов. Реакционная способность. Субстрат и реагент. Реакционный центр.
10. Классификация реагентов в органической химии. Радикальные, электрофильные и нуклеофильные реагенты.
11. Разрыв и образование связей в органических соединениях. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи.
12. Классификация органических реакций. Радикальные и ионные реакции.
13. Типы реакций. Реакции замещения (S), присоединения (A), отщепления (E) и перегруппировки. Реакции мономолекулярные и бимолекулярные.
14. Углеводороды. Предельные углеводороды (алканы). Номенклатура алканов. Структурные изомеры алканов.
15. Нахождение в природе и основные методы получения алканов.
16. Физические и химические свойства алканов. Характерные реакции алканов. Галогенирование, нитрование, дегидрирование и окисление алканов.
17. Циклоалканы. Номенклатура и изомерия циклоалканов. Устойчивость циклоалканов.
18. Природные источники и основные методы получения циклоалканов.
19. Химические свойства циклоалканов.
20. Непредельные углеводороды. Алкены. Номенклатура и изомерия алкенов.
21. Основные методы получения алкенов. Правило Зайцева.
22. Химические свойства алкенов. Характерные реакции алкенов.
23. Галогенирование алкенов, присоединение галогеноводородов и воды. Правило Марковникова.
24. Гидрирование, окисление и полимеризация алкенов.
25. Диеновые углеводороды (алкадиены). Кумулированные, изолированные и сопряженные диены. Особые свойства сопряженных диенов. Номенклатура диенов.
26. Методы получения важнейших диенов. Химические свойства диенов.
27. Алкины. Номенклатура и изомерия.
28. Методы получения алкинов.

29. Химические свойства алкинов.
30. Нефть и продукты ее переработки. Вторичная переработка нефти. Крекинг.
31. Октановое число. Способы повышения октанового числа. Цетановое число.
32. Ароматические углеводороды (арены). Общая характеристика аренов. Строение молекулы бензола. Правило Хюккеля.
33. Изомерия углеводородов ряда бензола.
34. Методы получения аренов.
35. Химические свойства аренов. Реакции замещения.
36. Правила ориентации заместителей в бензольном кольце. Заместители (ориентанты) I рода.
37. Правила ориентации заместителей в бензольном кольце. Заместители (ориентанты) II рода.
38. Химические свойства аренов. Реакции присоединения.
39. Галогенопроизводные углеводородов. Первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные. Моно-, ди- и полигалогенопроизводные. Номенклатура и изомерия моногалогенопроизводных предельных углеводородов.
40. Методы получения галогенопроизводных.
41. Химические свойства галогенопроизводных.
42. Спирты. Одно-, двух-, трех- и многоатомные спирты.
43. Предельные одноатомные спирты. Первичные, вторичные и третичные спирты. Номенклатура и изомерия одноатомных спиртов.
44. Методы получения спиртов.
45. Химические свойства спиртов.
46. Двухатомные спирты (гликоли). Методы получения и химические свойства.
47. Трехатомные спирты. Методы получения и химические свойства.
48. Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны. Номенклатура и изомерия.
49. Методы получения альдегидов и кетонов.
50. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции присоединения.
51. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции замещения, окисления и конденсации.
52. Карбоновые кислоты. Одноосновные предельные карбоновые кислоты. Номенклатура и изомерия.
53. Методы получения одноосновных предельных кислот.
54. Химические свойства одноосновных предельных кислот.
55. Двухосновные предельные кислоты.
56. Непредельные карбоновые кислоты: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства, основные представители.
57. Сложные эфиры: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
58. Жиры: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
59. Углеводы: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.
60. Азотсодержащие органические соединения: классификация
61. Амины: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.
62. Аминокислоты: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.

63. Белки: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.

ПРИМЕР ВАРИАНТА ЗАДАНИЙ К ЗАЧЕТУ

Органическая химия		
БИЛЕТ №1 (250 баллов)		
Классификация, номенклатура, изомерия (20 баллов)		
1	А. Назовите соединения по систематической номенклатуре (IUPAC): а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ б)  в) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ г) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ д) 	1
	Б. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) этилизобутилметан б) 1,2,3-триметилбензол в) <i>транс</i>-бутен-2 г) метилэтилацетилен д) антрацен	
Физические свойства (20 баллов)		
2	Нижеприведенные соединения расположите в ряд по возрастанию их температур кипения. А. а) декан б) метан в) гептан Б. а) 2-метилбутан б) 2,2-диметилпропан в) пентан	2
Электронное строение (50 баллов)		
3	А. Расположите нижеприведенные частицы в порядке возрастания их устойчивости а) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\overset{\oplus}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ в) $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Б. Расположите нижеприведенные соединения в порядке возрастания их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения а)  б)  в)  В. Расположите нижеприведенные соединения в порядке возрастания их кислотности	3

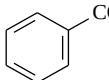
	А. а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ в) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	
	Г. В нижеприведенных соединениях укажите распределение электронной плотности, назовите электронные эффекты функциональных групп а) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 	б)

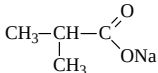
Механизмы реакций (50 баллов)

4	Отрадите все стадии, описывающие механизм реакции гидробромирования 2-метилбутена-2 в кислой среде. Укажите продукт, который образуется в наибольшем количестве. Отметьте лимитирующую стадию	4
---	---	---

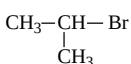
Химические свойства и методы получения (80 баллов)

Напишите конечные продукты реакций:

1.  + HNO₃ $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{t^\circ\text{C}}$

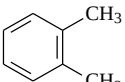
2.  + H₂O $\xrightarrow{\text{yeaëoöi èèc}}$

3. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Hg}^{2+}}$

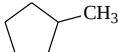
4.  $\xrightarrow{\text{Na}}$

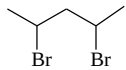
5. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \xrightarrow[-80^\circ\text{C}]{\text{H}^+}$

6. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ}$

7.  + KMnO₄ + H₂SO₄ $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$

8.  + HBr $\xrightarrow{\text{ROOR}}$

9.  + Br₂ $\xrightarrow{h\nu}$

10.  $\xrightarrow[\text{Br}]{\text{Zn}, t^\circ}$

Комплексная задача (30 баллов)

6	Приведите последовательность реакций получения нитробензола, используя в качестве единственного источника органических соединений только метан.	6
---	---	---

ПРИЗ!!! (30 баллов)

7	Напишите структурные формулы двух изомеров углеводорода C_6H_{10} , из которых один при окислении перманганатом калия дает одну кислоту, а другой – две кислоты, из которых одна – масляная кислота ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Оба изомера не дают реакции с аммиачным раствором хлорида меди. Приведите описанные реакции.	7
---	--	---

Итоговый контроль

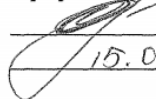
Для допуска к зачету необходимо показать прочные умения и навыки решения типовых практических задач, выполнение лабораторных работ. За ответ студент может получить максимально 250 баллов. Перевод баллов в оценку: 80–100% – «отлично», 65–79% – «хорошо», 50–64% – «удовлетворительно», 0 – 49% – «неудовлетворительно». При получении неудовлетворительной оценки итоговая аттестация «незачтено».

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ**Учебная программа для специальности
6-05-0521-02 Прородоохранная деятельность**

Р-1	2025
-----	------

Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе


15.01.2024

Регистрационный № УД-
24-2-64 /уч.

Органическая химия

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной
дисциплине для специальности

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

Учебная программа составлена на основе учебного плана специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность, утвержденного 02.05.2024 г.

СОСТАВИТЕЛЬ:

Кириченко Л. А., старший преподаватель кафедры инженерной экологии и химии;

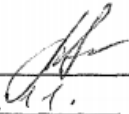
РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Ступень Н. С., заведующий кафедрой химических и биологических технологий УО «Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина», к.т.н., доцент;

Мороз В. В., заведующий кафедрой природообустройства УО «Брестский государственный технический университет», к.т.н., доцент.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой инженерной экологии и химии

Заведующий кафедрой  Н.В. Левчук
(протокол № 3 от 05.11. 2024);

Методической комиссией факультета инженерных систем и экологии

Председатель методической комиссии  В.Г. Новосельцев
(протокол № 1 от 28.11. 2024);

Научно-методическим советом БрГТУ (протокол № 2 от 27.12.2024 2024)

методист УМО  Т.В. Турчиовский

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Место учебной дисциплины

Данная учебная дисциплина включена в раздел 1 модуль "Химия" на основании примерного учебного плана специальности 6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность», утвержденного 02.05.2024 и относится к базовой (общепрофессиональной) части. Осваивается на 1 курсе, 2 семестр (очная форма).

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Органическая химия является важной составной частью химической науки. Достижения органической химии в значительной степени определяют развитие современной фармацевтики и медицины, успехи сельского хозяйства и технологии переработки продуктов питания, возможность эффективной переработки природного углеродного сырья.

Цель преподавания учебной дисциплины

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов системы знаний и умений о структуре, свойствах, получении и применении органических соединений, а так же дальнейшее развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

Задачами обучения органической химии в вузе являются:

- формирование представлений об особенностях химического строения и природе химической связи в органических соединениях, а так же о механизмах реакций в органической химии.
- формирование у студентов научного мировоззрения, понимания значения методов химической науки, направленных на познание окружающего мира;
- формирование у студентов рациональных приемов мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;
- развитие навыков самостоятельной работы, нацеленных на приобретение новых знаний, необходимых для будущей профессиональной деятельности.

Изучение органической химии в вузе реализуется в системе непрерывного химического образования и должно базироваться на знаниях, умениях и навыках, полученных ранее в средних общеобразовательных учреждениях.

В результате изучения учебной дисциплины «Органическая химия» формируются следующие **компетенции**: быть способным применять основные фундаментальные знания и понятия общей, неорганической и органической химии, основные химические свойства и методы получения простых веществ, оценивать их влияние на окружающую среду и здоровье человека (БПК-3).

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

знать современные представления о строении органических веществ в природе, химических связей в них; особенности влияния химического строения на свойства органических соединений; основные закономерности протекания химических процессов с участием органических соединений; химические свойства важнейших классов органических соединений, их получение и применение;

уметь называть органические соединения согласно тривиальной, рациональной и международной номенклатуре ИЮПАК; составлять уравнения химических реакций с участием органических соединений; использовать знания о химических процессах и свойствах органических веществ с целью наиболее оптимальной организации экологической безопасности технологических процессов;

владеть теоретическими положениями органической химии, техникой химических расчетов; методами химических экспериментальных исследований органических веществ; методами химического анализа органических веществ.

Связи с другими учебными дисциплинами

«Органическая химия» является базовой дисциплиной при изучении таких профилирующих предметов как мониторинг окружающей среды, химия окружающей среды и др.

Контролем знаний студентов является: 2-й семестр зачет.

План учебной дисциплины для дневной формы получения высшего образования

Код специальности (направления специальности)	Наименование специальности (направления специальности)	Курс	Семестр	Всего учебных часов	Количество зачетных единиц	Аудиторных часов (в соответствии с учебным планом УВО)					Академических часов на курсовой проект (работу)	Форма текущей аттестации
						Всего	Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	Семинары		
6-05-0521-02	Природоохранная деятельность	1	2	112	3,0	50	34	16	-	-	-	зачет

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

1. ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ, ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1.1. Основы органической химии

Исторический обзор развития органической химии. Теория химического строения веществ А.М.Бутлерова. Источники сырья для получения органических веществ. Методы выделения и очистки органических соединений. Классификация, номенклатура и изомерия органических соединений. Методы выделения органических веществ.

Типы химических связей в органических соединениях. Понятие о гибридизации электронных орбиталей. Классификации органических реакций (по числу частиц, участвующих в элементарной стадии, по типу разрыва связей и по характеру участвующих частиц).

1.2. Алканы, циклоалканы

Природа C–C и C–H связей в алканах, sp^3 -гибридизация. Физические свойства алканов. Понятие о гомологии. Номенклатура алканов. Химические свойства алканов. Относительная устойчивость алкильных радикалов (первичные, вторичные и третичные радикалы). Реакции каталитического окисления алканов. Индуктивный (+I) эффект алкильной группы.

1.3. Алкены и алкины

Природа C–C связей в алкенах (sp^2 -гибридизация), номенклатура, пространственное строение и физические и химические свойства алкенов (реакции присоединения, окисления, полимеризации). Реакции электрофильного присоединения к двойной связи. Правило Марковникова. Электронные эффекты заместителей и их влияние на реакционную способность двойной связи.

Алкадиены с изолированными, кумулированными и сопряженными двойными связями. Строение молекул 1,3-бутадиена, изопрена и хлоропрена. Реакции полимеризации аллена и 1,3-бутадиена (натуральный каучук и гуттаперча). Синтетические каучуки.

Природа C–C связей в алкинах (sp -гибридизация), пространственное строение алкинов и их номенклатура. Физические и химические свойства алкинов. Реакции галогенирования, гидрогалогенирования. Гидратация ацетилена (реакция Кучерова). Промышленное применение ацетилена.

1.4. Ароматические углеводороды

Природа химических связей в бензоле. Многоядерные ароматические системы с изолированными (дифенил, трифенилметан) и конденсированными бензольными ядрами (нафталин, антрацен, пирен и др.). Наиболее характерные химические реакции бензола.

Гомологи бензола и номенклатура замещённых бензола (орто-, мета- и пара-производные бензола). Реакции окисления и радикального галогенирования боковой цепи бензола. Влияние заместителей в бензольном кольце на реакции электрофильного замещения. Согласованная и несогласованная ориентация

нескольких заместителей в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце.

Гетероароматические соединения (фуран, тиофен, пиррол). Взаимопревращения гетероароматических соединения друг в друга (реакция Юрьева).

1.5. Галогенпроизводные углеводородов

Классификация галогенпроизводных углеводородов, их изомерия и номенклатура. Физические и химические свойства. Механизмы нуклеофильного замещения атома галогена. Реакции элиминирования галогенводорода (правило Зайцева), каталитического гидрирования, взаимодействия с натрием (реакция Вюрца). Реактивы Гриньяра, их синтез и использование в органическом синтезе (магнийорганический синтез). Галогенпроизводные ненасыщенных углеводородов (хлористый винил, тетрафторэтилен) и синтетические полимеры на их основе.

1.6. Спирты и простые эфиры

Классификация и номенклатура спиртов и простых эфиров. Первичные, вторичные и третичные спирты. Физические и химические свойства спиртов (влияние водородных связей). Реакции окисления спиртов. Алкоголяты спиртов. Реакции этерификации и их механизм.

Простые эфиры и их номенклатура. Методы получения и свойства простых эфиров. Применение простых эфиров. Тиолы (меркаптаны).

1.7. Гликоли, фенолы

Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин. Природные источники многоатомных спиртов (жиры, липиды). Кислотные свойства этиленгликоля. Образование хелатных комплексов этиленгликоля с солями тяжёлых металлов. Глицерин и его эфиры.

Фенолы. Кислотность фенолов. Антиоксиданты на основе производных фенола. Конденсация фенолов с альдегидами (фенолформальдегидные смолы, бакелиты, резиты, резолы и резитолы). Изомерные двухатомные фенолы (пирокатехин, резорцин и гидрохинон). Хиноны.

1.8. Карбонильные соединения

Альдегиды, их номенклатура, физические и химические свойства. Характерные особенности карбонильной группы в альдегидах.

Кетоны, их номенклатура, физические и химические свойства. Характерные особенности карбонильной группы в кетонах. Циклические кетоны.

1.9. Карбоновые кислоты и их производные

Строение карбоксильной группы и карбоксилат иона. Кислотность карбоновых кислот. Сложные эфиры. Реакция этерификации и ее механизм. Жирные кислоты, липиды, жиры. Реакции конденсации с участием сложных эфиров.

Ненасыщенные карбоновые и дикарбоновые кислоты. Основные представители ненасыщенных кислот: акриловая, метакриловая кислоты и полимеры на их основе. Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, адипиновая и фталевая кислоты.

1.10. Углеводы

Классификация, номенклатура, биологическая роль и распространённость углеводов. Стереоизомерия моносахаридов. Альдозы. Кетозы. Пиранозная и фуранозная формы сахаров. Проекционные формулы сахаров Фишера. Перспективные формулы сахаров Хеуорса.

Олиго- и полисахариды. Типы олигосахаридов, их строение и номенклатура. Сахароза, инверсионный сахар. Мальтоза. Целлобиоза. Целлюлоза. Крахмал.

1.10. Амины, аминокислоты и белки

Амины, их классификация и номенклатура. Алифатические и ароматические амины. Первичные, вторичные и третичные амины. Влияние заместителей на основные свойства аминов. Химические свойства аминов. Амины как органические основания и нуклеофилы.

Номенклатура и строение аминокислот. Стереохимия природных α -аминокислот. Свойства аминокислот (амфотерность). Характерные реакции по карбоксильной и аминогруппе.

Белки. Строение, свойства, получение. Качественные реакции на белки.

1.11. Гетероциклические соединения

Классификация, номенклатура гетероциклов. Фуран, тиофен, пиррол, пиридин, их ароматичность и реакции электрофильного замещения. Пиридин как основание. Производные пиррола и пиридина в природе. Гетероциклы, присутствующие в молекулах нуклеиновых кислот (пиримидиновые и пуриновые основания). Роль водородных связей между гетерооснованиями в процессе образования двойной спирали в молекулах ДНК.

1.12. Основы химии высокомолекулярных соединений

Основные понятия и численные характеристики высокомолекулярных соединений. Классификация полимеров. Основные отличия полимеров от низкомолекулярных веществ. Полимеризация и поликонденсация. Структура полимеров. Полимерная химия в Беларуси.

Полиэтилен. Полипропилен. Полистирол. Поливинилхлорид. Пластифицированный и непластифицированный поливинилхлорид.

Фенолформальдегидные смолы. Свойства.

Полимерные композиционные материалы.

Основные методы утилизации отходов полимеров. Рециклинг, захоронение, сжигание, пиролиз.

2.1. ПРАКТИЧЕСКИЕ (СЕМИНАРСКИЕ) ЗАНЯТИЯ, ИХ СОДЕРЖАНИЕ

1. Алканы, циклоалканы
2. Алкены и алкины
3. Ароматические углеводороды
4. Спирты и простые эфиры
5. Гликоли, фенолы и амины
6. Карбонильные соединения
7. Карбоновые кислоты и их производные
8. Углеводы и аминокислоты

2.2. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ, ИХ НАЗВАНИЕ

1. Качественный элементный анализ органических соединений.
2. Качественный функциональный анализ органических соединений.
Углеводороды.
3. Спирты.
4. Гликоли, фенолы.
5. Карбонильные соединения.
6. Карбоновые кислоты и их производные.
7. Углеводы.
8. Амины, аминокислоты и белки.

3.1. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ (дневная форма получения высшего образования)

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия	
1.1.	Основы органической химии.	4	—	2	самост раб. защита л.р.
1.2.	Алканы, циклоалканы	2	—	—	самост раб.
1.3.	Алкены и алкины	4	—	1	защита л.р.
1.4.	Ароматические углеводороды	2	—	1	защита л.р.
1.5.	Галогенпроизводные углеводородов	2	—		контр. раб.
1.6.	Спирты и простые эфиры	2	—	1	защита л.р.
1.7.	Гликоли, фенолы	2	—	1	защита л.р.
1.8.	Карбонильные соединения	2	—	2	защита л.р.
1.9.	Карбоновые кислоты и их производные	4	—	2	защита л.р.
1.10.	Углеводы	4	—	4	защита л.р.
	Амины и аминокислоты	2	—	2	защита л.р.
1.11.	Гетероциклические соединения	1	—	—	самост раб.
1.12.	Основы химии высокомолекулярных соединений	1	—	—	контр. раб.
	ИТОГО	34	—	16	зачёт

4. ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Перечень литературы (учебной, учебно-методической, научной, нормативной, и др.)

Основная

1. Артеменко, А. И. Органическая химия [Текст] : учебник для строит. спец. вузов / А. И. Артеменко. - 6-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2007. - 559 с. : ил. - ISBN 978-5-06-003834-7
2. Иванов, В. Г. Органическая химия [Текст] : учебное пособие / В. А. Горленко, О. Н. Гева. - 5-е изд., стер. - М. : Академия, 2009. - 624 с. - ISBN 978-5-7695-5834-4
3. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу [Текст] : учебное пособие / под ред. А. Э. Щербины. - Минск : БГТУ, 2006. - 416 с. - ISBN 985-434-678-1

Дополнительная

4. Баркан, Я. Г. Органическая химия [Текст] : учеб. пособие / Я. Г. Баркан. - М. : Высш. шк., 1973. - 552 с.
5. Жиряков, В. Г. Органическая химия [Текст] / В. Г. Жиряков. - 5-е изд., доп. и испр. - М. : Химия, 1974. - 407 с.
6. Грандберг, И.И. Органическая химия : учеб. пособие для сельск. вузов. - М. : Высш. шк., 1974. - 416 с.
7. Гордон, Д. Органическая химия растворов электролитов [Текст] : пер. с англ. / под ред. И. П. Белецкой. - М. : Мир, 1979. - 712 с.
8. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Бойд : пер. с англ. канд. хим. наук В.А. Смита ; под ред. проф. И.К. Коробицыной. - М. : Мир, 1974. - 1132 с.
9. Нейланд, О. Я. Органическая химия [Текст] : учебник. - М. : Высш. шк., 1990. - 750 с.
10. Петров, А. А. Органическая химия [Текст] : учебник / Х. В. Бальян, А. Т. Терещенко ; под ред. А. А. Петрова. - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1981. - 592 с.
11. Потапов, В. М. Органическая химия : пособие для учителя. - 3-е изд., перераб. - М. : Просвещение, 1983. - 367 с.
12. Артеменко, А. И. Органическая химия [Текст] : учебник / А. И. Артеменко. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1987. - 430 с.
13. Стародубцев, Д. С. Органическая химия [Текст] : учебник для вузов / Д. С. Стародубцев. - М. : Высш. шк., 1991. - 367с.

4.2. Перечень компьютерных программ, наглядных и других пособий, методических указаний и материалов, технических средств обучения, оборудования для выполнения лабораторных работ

14. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия" раздел "Органическая химия" для студентов специальности 1-37 01 07 "Природоохранная деятельность" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: Л. А. Кириченко, Е. К. Антонюк. – Брест : БрГТУ, 2021. – 45, [3] с.

15. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия", раздел "Органическая химия" для студентов специальности 1-37 01 07 "Природоохранная деятельность" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: Н. М. Голуб, Л. А. Кобринец. – Брест : БрГТУ, 2013. – 59, [1] с.

16. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине "Органическая химия" для студентов специальности 1-70 01 01 "Производство строительных изделий и конструкций" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: В. А. Халецкий, Е. К. Антонюк. – Брест : БрГТУ, 2011. – 19 с.

17. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Органическая химия" для студентов специальности Т.19.02 "Производство строительных изделий и конструкций" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: П. П. Строкач [и др.]. – Брест : БрГТУ, 2001. – 58 с.

4.3. Перечень средств диагностики результатов учебной деятельности

Основным инструментом диагностики компетенций студентов в результате освоения содержания дисциплины «Химия» являются письменные отчеты по лабораторным работам. При изучении некоторых тем используется устная форма диагностики компетенций, а именно собеседования по тематике занятия, понимаемого как прагматический тест коммуникативной компетенции, представляющий собой прямое речевое взаимодействие между преподавателем и обучающимся. Кроме перечисленных инструментов диагностики также используются письменная контрольная работа, самостоятельная работа.

Для диагностики результатов учебной деятельности используются:

1. самостоятельная работа;
2. контрольная работа;
3. письменные отчеты о выполнении лабораторных работ;
4. решение задач;
5. зачет.

В семестре предусмотрены две текущие аттестации. Текущие аттестации студентов проводятся в виде: а) письменные отчеты о выполнении лабораторных работ, б) контрольная работа (самостоятельная работа или решение задач).

При расчете итоговой отметки по текущей аттестации учитывается объем качественно выполненных к моменту аттестации отчетов о выполнении лабораторных работ.

4.4. Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы обучающихся по учебной дисциплине

Основной учебной работой студента является самостоятельная работа в течение всего срока обучения. Начинать изучение дисциплины необходимо с

ознакомления с целями и задачами дисциплины, а также с формулировки знаний и умений, которые студент должен приобрести в процессе обучения. Далее следует ознакомить студента с перечнем рекомендуемой литературы, рассмотрев темы лекционных и практических занятий. Все неясные вопросы по дисциплине студент может разрешить в ходе консультации с преподавателем.

4.4.1. Перечень вопросов для самостоятельной работы

Алканы, алкены, алкины, спирты, карбоновые кислоты, галогеносодержащие органические соединения. Строение, номенклатура, свойства и применение.

4.4.2. Вопросы к зачету

8. Предмет изучения органической химии. Основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.
9. Ковалентная связь в органических соединениях: σ -связь, π -связь. Состояния гибридизации орбиталей атомов углерода в молекулах органических соединений.
10. Основные характеристики химической связи в органических соединениях. Длина связи, энергия связи, кратность связи, полярность связи.
11. Классификация органических соединений. Ациклические и циклические соединения.
12. Основные классы органических соединений. Функциональная группа. Гомологический ряд.
13. Изомерия органических соединений. Структурные и пространственные изомеры. Цис- и транс-изомеры.
14. Электронные эффекты в органической химии. Индуктивный эффект. Отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект). Положительный индуктивный эффект ($+I$ -эффект).
15. Электронные эффекты в органической химии. Мезомерный эффект. Отрицательный мезомерный эффект ($-M$ -эффект). Положительный мезомерный эффект ($+M$ -эффект).
16. Типы реакций и реагентов. Реакционная способность. Субстрат и реагент. Реакционный центр.
17. Классификация реагентов в органической химии. Радикальные, электрофильные и нуклеофильные реагенты.
18. Разрыв и образование связей в органических соединениях. Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной связи.
19. Классификация органических реакций. Радикальные и ионные реакции.
13. Типы реакций. Реакции замещения (S), присоединения (A), отщепления (E) и перегруппировки. Реакции мономолекулярные и бимолекулярные.
14. Углеводороды. Предельные углеводороды (алканы). Номенклатура алканов. Структурные изомеры алканов.
15. Нахождение в природе и основные методы получения алканов.
16. Физические и химические свойства алканов. Характерные реакции алканов. Галогенирование, нитрование, дегидрирование и окисление алканов.
17. Циклоалканы. Номенклатура и изомерия циклоалканов. Устойчивость циклоалканов.

18. Природные источники и основные методы получения циклоалканов.
19. Химические свойства циклоалканов.
20. Непредельные углеводороды. Алкены. Номенклатура и изомерия алкенов.
21. Основные методы получения алкенов. Правило Зайцева.
22. Химические свойства алкенов. Характерные реакции алкенов.
23. Галогенирование алкенов, присоединение галогеноводородов и воды. Правило Марковникова.
24. Гидрирование, окисление и полимеризация алкенов.
25. Диеновые углеводороды (алкадиены). Кумулированные, изолированные и сопряженные диены. Особые свойства сопряженных диенов. Номенклатура диенов.
26. Методы получения важнейших диенов. Химические свойства диенов.
27. Алкины. Номенклатура и изомерия.
28. Методы получения алкинов.
29. Химические свойства алкинов.
30. Нефть и продукты ее переработки. Вторичная переработка нефти. Крекинг.
31. Октановое число. Способы повышения октанового числа. Цетановое число.
32. Ароматические углеводороды (арены). Общая характеристика аренов. Строение молекулы бензола. Правило Хюккеля.
33. Изомерия углеводородов ряда бензола. Методы получения аренов.
34. Химические свойства аренов. Реакции замещения.
35. Правила ориентации заместителей в бензольном кольце. Заместители (ориентанты) I рода.
36. Правила ориентации заместителей в бензольном кольце. Заместители (ориентанты) II рода.
37. Химические свойства аренов. Реакции присоединения.
38. Галогенопроизводные углеводородов. Первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные. Моно-, ди- и полигалогенопроизводные. Номенклатура и изомерия моногалогенопроизводных предельных углеводородов.
39. Методы получения галогенопроизводных.
40. Химические свойства галогенопроизводных.
41. Спирты. Одно-, двух-, трех- и многоатомные спирты.
42. Предельные одноатомные спирты. Первичные, вторичные и третичные спирты. Номенклатура и изомерия одноатомных спиртов.
43. Методы получения спиртов. Химические свойства спиртов.
44. Двухатомные спирты (гликоли). Методы получения и химические свойства.
45. Трехатомные спирты. Методы получения и химические свойства.
46. Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны. Номенклатура и изомерия.
47. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции присоединения.
48. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции замещения, окисления и конденсации.
49. Карбоновые кислоты. Одноосновные предельные карбоновые кислоты. Номенклатура и изомерия. Методы получения одноосновных предельных кислот.
50. Химические свойства одноосновных предельных кислот.

51. Двухосновные предельные кислоты.
52. Непредельные карбоновые кислоты: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства, основные представители.
53. Сложные эфиры: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
54. Жиры: номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
55. Углеводы: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.
56. Азотсодержащие органические соединения: классификация
57. Амины: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.
58. Аминокислоты: классификация, номенклатура и изомерия, методы получения, физические и химические свойства. Качественные реакции.
59. Гетероциклические соединения: классификация, номенклатура, свойства, применение. Гетероциклы в природе.
60. Высокомолекулярные соединения (полимеры): классификация, номенклатура, свойства, получение и применение.

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Артеменко, А. И. Органическая химия [Текст] : учебник для строит. спец. вузов / А. И. Артеменко. - 6-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2007. - 559 с. : ил. - ISBN 978-5-06-003834-7
2. Иванов, В. Г. Органическая химия [Текст] : учебное пособие / В. А. Горленко, О. Н. Гева. - 5-е изд., стер. - М. : Академия, 2009. - 624 с. - ISBN 978-5-7695-5834-4
3. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу [Текст] : учебное пособие / под ред. А. Э. Щербины. - Минск : БГТУ, 2006. - 416 с. - ISBN 985-434-678-1

Дополнительная литература

1. Баркан, Я. Г. Органическая химия [Текст] : учеб. пособие / Я. Г. Баркан. - М. : Высш. шк., 1973. - 552 с.
 2. Жиряков, В. Г. Органическая химия [Текст] / В. Г. Жиряков. - 5-е изд., доп. и испр. - М. : Химия, 1974. - 407 с.
 3. Грандберг, И.И. Органическая химия : учеб. пособие для сельск. вузов. - М. : Высш. шк., 1974. - 416 с.
 4. Гордон, Д. Органическая химия растворов электролитов [Текст] : пер. с англ. / под ред. И. П. Белецкой. - М. : Мир, 1979. - 712 с.
 5. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Бойд : пер. с англ. канд. хим. наук В.А. Смита ; под ред. проф. И.К. Коробицыной. - М. : Мир, 1974. - 1132 с.
 6. Нейланд, О. Я. Органическая химия [Текст] : учебник. - М. : Высш. шк., 1990. - 750 с.
 7. Петров, А. А. Органическая химия [Текст] : учебник / Х. В. Бальян, А. Т. Терещенко ; под ред. А. А. Петрова. - 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1981. - 592 с.
 8. Потапов, В. М. Органическая химия : пособие для учителя. - 3-е изд., перераб. - М. : Просвещение, 1983. - 367 с.
 9. Артеменко, А. И. Органическая химия [Текст] : учебник / А. И. Артеменко. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1987. - 430 с.
- Стародубцев, Д. С. Органическая химия [Текст] : учебник для вузов / Д. С. Стародубцев. - М. : Высш. шк., 1991. - 367с.

Учебно-методические разработки

1. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия" раздел "Органическая химия" для студентов специальности 1-37 01 07 "Природоохранная деятельность" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: Л. А. Кириченко, Е. К. Антонюк. – Брест : БрГТУ, 2021. – 45, [3] с.
2. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Химия", раздел "Органическая химия" для студентов специальности 1-37 01 07 "Природоохранная деятельность" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра

инженерной экологии и химии ; сост.: Н. М. Голуб, Л. А. Кобринец. – Брест : БрГТУ, 2013. – 59, [1] с.

3. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине "Органическая химия" для студентов специальности 1-70 01 01 "Производство строительных изделий и конструкций" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: В. А. Халецкий, Е. К. Антонюк. – Брест : БрГТУ, 2011. – 19 с.

4. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Органическая химия" для студентов специальности Т.19.02 "Производство строительных изделий и конструкций" / Министерство образования Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Кафедра инженерной экологии и химии ; сост.: П. П. Строкач [и др.]. – Брест : БрГТУ, 2001. – 58 с.