

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

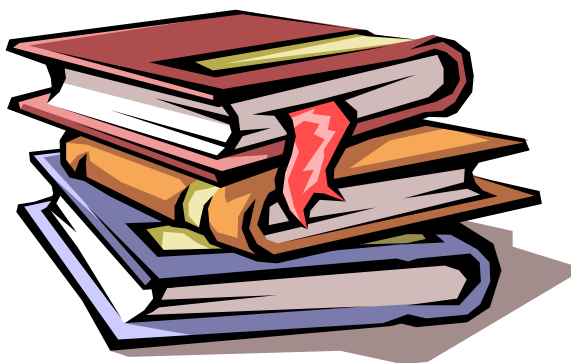
Наманганский государственный университет

Факультет естественных наук

Кафедра Химии

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ
КОМПЛЕКС**

ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
для химического направления бакалавриата



НАМАНГАН

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
для химического направления бакалавриата

Составитель: д.ф.н.(PhD)

Г.У.Сиддиков

Рецензенты: д.х.н., проф .

Ш.В.Абдуллаев

Учебно-методический комплекс был обсужден и рекомендован для утверждения на общем собрании кафедры «Химия» НамГУ протокол собрания №1 25 августа 2023 году

Зав. кафедрой:

к.т.н., доц. **Т. Саттаров**

Учебно-методический комплекс дисциплины «органическая химия» была обсуждена и одобрена 2023 году 26 августа постановлением №1 научного заседания факультета Естественных наук и географии.

Декан факультета:

г.ф.н. **А. Варатовв**

© Наманганский государственный университет

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЯ	3
1. УЧЕБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	4
1.1 ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	4
1.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЕ	99
1.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	105
2. САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	79
3. ТЕМЫ КУРСОВЫХ РАБОТ И МЕТОДИКА ИХ ВЫПОЛНЕНИЯ	121
4. ГЛОССАРИЙ	122
5. ПРИЛОЖЕНИЕ	126
5.1. УЧЕБНЫЙ ПЛАН ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	126
5.2. РАБОЧИЙ УЧЕБНЫЙ ПЛАН ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	136
5.3. ВАРИАНТЫ ТЕСТОВ	154
5.4. ЗАДАНИЯ ПО ИТОГОВОЕ КОНТРОЛЯ	157
5.5. ЗАДАНИЯ ПО ПРМИЖИТОЧНЫЕ И ТЕКУЩИЕ КОНТРОЛЯ	161
5.6. ОЦЕНКИ	170

ЛЕКЦИЯ №1.

ВВЕДЕНИЕ. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ЕЕ РАЗВИТИЯ

План

1. Предмет органической химии.
2. Основные исторические этапы развития органической химии.
3. Основные источники органических соединений.
4. Теория химического строения им. А.М. Бутлерова.
5. Классификация органических соединений:
6. Номенклатура органических соединений.

Органическая химия – наука, всесторонне изучающая органические соединения.
Органические соединения – это углеводороды и их функциональных производные.

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 настоящее время известно более 10 миллионов органических соединений, при этом число синтетических органических соединений несравнимо больше веществ, встречающихся в природе.

Таблица 1.

Распространение углерода в природе

Источники углерода	Количество, 10^9 т	Источники углерода	Количество, 10^9 т
Газы- гидраты	10^4	Наземная растительность	830
Уголь, нефть, газ	5000	Торф	500
Почва	1400	Атмосфера	3,6
Вода	980	Морские растения	3,0

Органические соединения образованы небольшим числом элементов - углеродом, водородом, серой, кислородом, азотом, фосфором. В состав организма человека, например, входит 24 элемента, на долю четырех из них – углерода, водорода, кислорода и азота приходится около 99% соединений. Архитектура, состав и строение органических соединений весьма разнообразны, разнообразны и уникальны их свойства.

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

Фундаментом теоретической органической химии является теория химического строения им. А.М. Бутлерова (1861 год), основные положения которой сформулированы следующим образом:

1. Атомы в молекулах соединяются между собой в определенной последовательности, согласно их валентности. Химическое строение – это определенная последовательность расположения связей между атомами.
2. Свойства органических веществ зависят не только от природы и числа атомов, но и от химического строения. Каждое химическое соединение имеет только одну химическую

формулу, которая дает представление об его химических свойствах.

3. Явление существования нескольких соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но с разным строением и свойствами, называется изомерией, а сами соединения – изомерами.

4. Атомы в молекулах оказывают друг на друга взаимное влияние. Химический характер каждого конкретного атома в молекуле зависит от природы связанных с ним атомов.

5. Химическое строение соединения может быть установлено по его химическим и физическим свойствам. И, наоборот, зная строение, можно определить его свойства.

Теория химического строения позволила систематизировать фактический материал органической химии, объяснять ее закономерности, предсказывать новые факты.

Достижения современной теории связаны с развитием стереохимических представлений, электронной теории, квантовой химии, глубоким проникновением физико-химических, физических и математических методов исследований, применением компьютерных технологий.

На рубеже 20 и 21 веков органическая химия достигла впечатляющих успехов в понимании тонких механизмов химических реакций, выявлении закономерностей влияния структуры на свойства органических соединений, направленного синтеза необходимых веществ и материалов.

Многие направления органической химии развивались в последние десятилетия столь интенсивно, что выросли в самостоятельные научные дисциплины – стереохимия, химия высокомолекулярных соединений и полимеров, химия природных и физиологически активных соединений, химия элементоорганических соединений, физическая органическая химия, химия гетероциклов, биоорганическая химия, молекулярная биология и т.д.

Классификация и номенклатура органических соединений

В органической химии особенно актуальны вопросы классификации и номенклатуры, т.к. объектами изучения являются миллионы соединений. Классифицировать органические соединения можно по разным признакам, например по составу, строению, свойствам, применению. Однако важнейшими признаками классификации органических соединений являются строение углеродного скелета молекулы и наличие в ее составе функциональных групп.

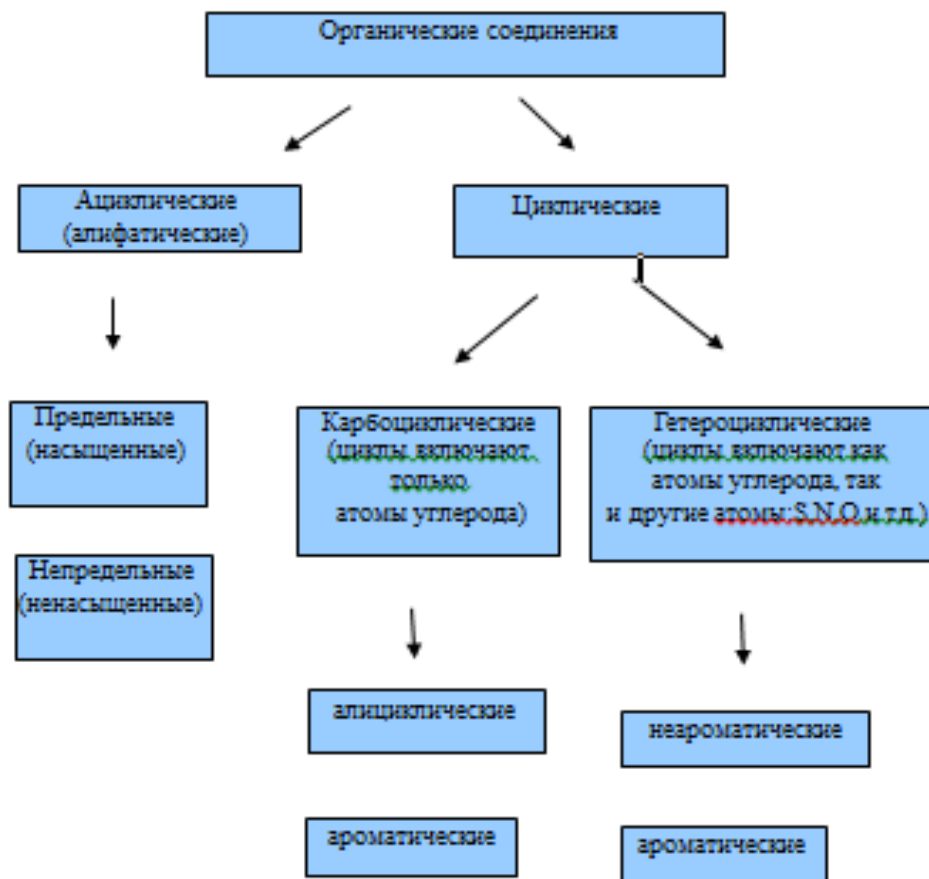
Родоначальными соединениями в органической химии являются углеводороды.

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 2.

Таблица 2.

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.

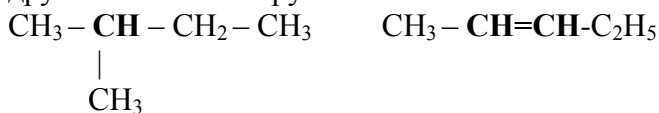
Соединения, в состав которых входит одна функциональная группа, называются монофункциональными, если несколько- полифункциональными (поли - означает «много») соединениями. Соединения, в состав которых входят разные функциональные группы, называются гетерофункциональными («гетеро» - по-латыни означает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

Номенклатура органических соединений.

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 3.

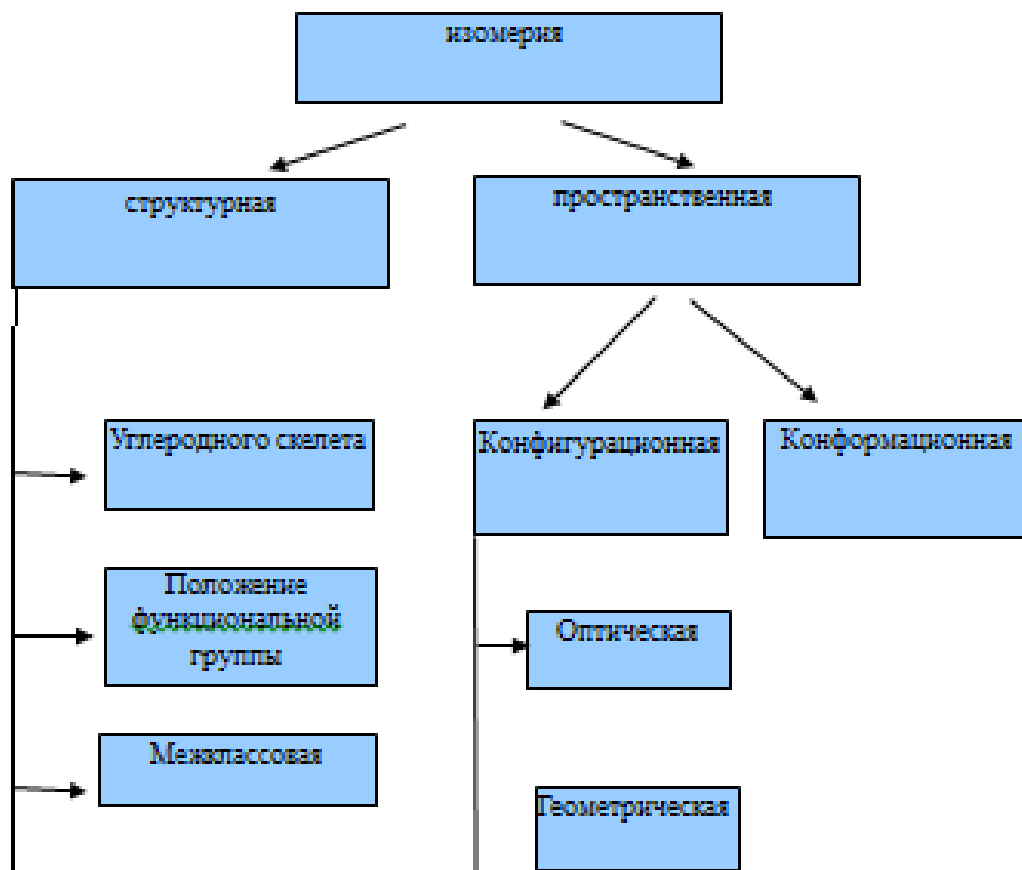
Гомологический ряд алканов

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	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

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.

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:

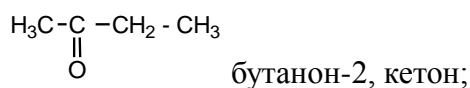
а) с различным углеродным скелетом

неразветвленная С-цепь - $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O$ (бутаналь, альдегид) и
 разветвленная С-цепь -



цикл - -ОН (циклобутанол, циклический спирт);

б) с различным положением функциональной группы



в) с различным составом функциональной группы



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 \rightleftharpoons кетоформа

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

Для ароматических соединений структурную изомерию рассматривают только для боковой цепи.

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.

1. Классификация органических реакций:

- по характеру изменения связей в реагирующих веществах;
- по конечному результату (или по направлению) реакции.

2. Кислотно-основные взаимодействия.

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 характеру изменения связей в реагирующих веществах реакции подразделяют на радикальные и ионные.

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

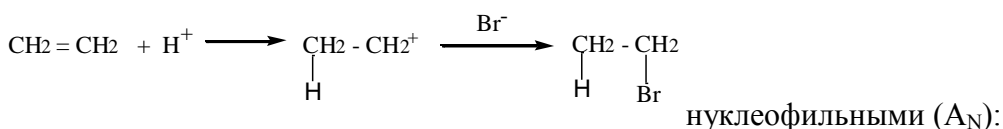
б) *Ионные реакции* протекают с участием ионов, образуемых в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи: $E:N \rightarrow E^+ + :N^-$.

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.

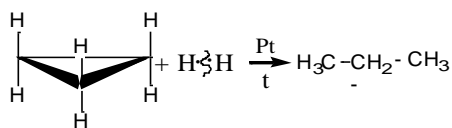
Нуклеофилы (нуклеос+фил - любящий протон) (N): $Hal^-, OH^-, RO^-, RS^-, RCOO^-, R^-, CN^-$ и нейтральные молекулы с неподеленной электронной парой, например $H_2O:, ROH, :NH_3, RNH_2$ и др. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

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

а) *реакции присоединения* - символ A (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):



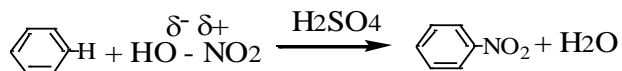
радикальными A_R :



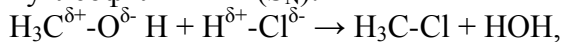
Реакции присоединения водорода называют гидрированием, воды - гидратацией, галогенов - галогенированием (хлорирование, бромирование и т.д.), галогеноводородов - гидрогалогенированием и др.

б) *реакции замещения* - символ S (анг.-substitution). Замещение происходит по σ -связям

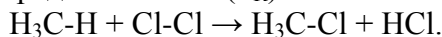
субстрата, в результате реакций образуются новые ковалентные σ -связи. Реакции замещения могут быть электрофильными (S_E):



нуклеофильными (S_N):

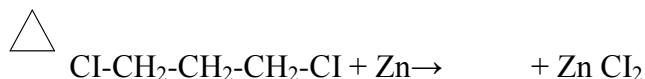
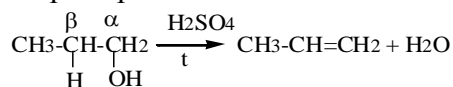


радикальными (S_R):



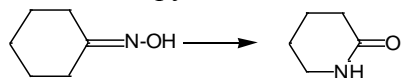
в) *реакции отщепления или элиминирования* - символ E (анг.- elimination). Отщепление происходит по σ -связям субстрата. В результате α , β -отщепления образуются новые π -связи, в результате α,γ - или α,δ -отщепления образуются новые ковалентные σ -связи циклических соединений.

Например:



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

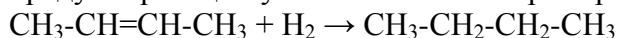
г) *перегруппировки*. В процессе перегруппировок внутри молекулы происходит миграция атома или групп атомов от одного атома к другому. Например:



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 S_N1 и S_N2), мономолекулярного и бимолекулярного отщепления (символы E1 и E2) и др.

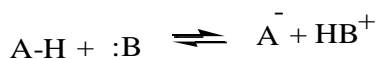
Кислотно-основные взаимодействия

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:



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

O-H-кислоты - карбоновые кислоты, спирты, фенолы;

S-H-кислоты - тиолы;

N-H-кислоты - амины, амиды, имиды;

C-H-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:

ОН-кислоты > NH-кислоты > SH-кислоты

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

ОН-кислоты < SH-кислоты

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:

N-основания > O-основания > S-основания (NOS)

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.

ЛЕКЦИЯ № 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

План

1. Типы химической связи в органических соединениях.
2. Ковалентная связь, её основные характеристики.
3. Водородная связь, межмолекулярные взаимодействия.
4. Электронные эффекты: индуктивный, мезомерный.

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 растёт 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 2π -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 - углеводородов 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 гибридных 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 \cdots . 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 $N-H\cdots O$.

ЛЕКЦИЯ 3.

УГЛЕВОДОРОДЫ. АЛКАНЫ

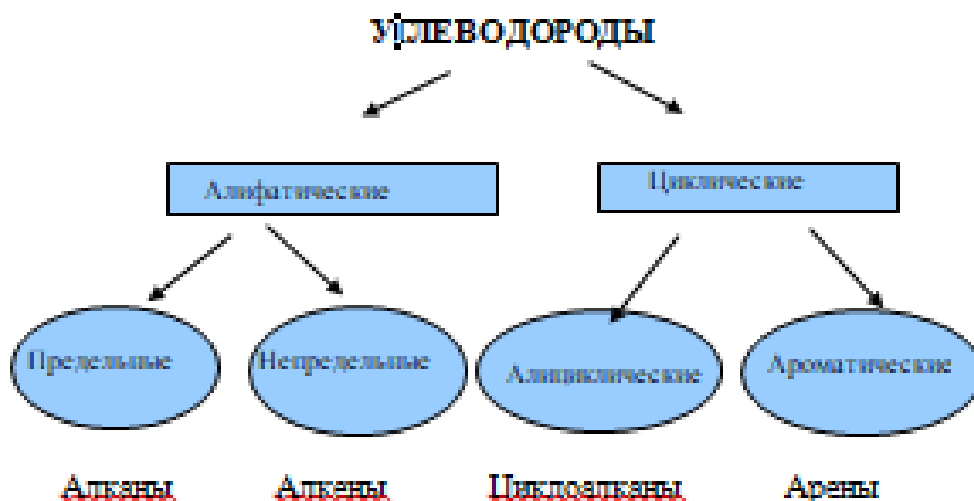
План

1. Классификация углеводородов.
2. Алканы.
3. Гомологический ряд, номенклатура, получение.
4. Изомерия, строение.
5. Свойства.

Углеводороды - органические соединения, состоящие из атомов двух элементов - углерода и водорода. Поэтому общую формулу углеводородов можно представить в виде C_xH_y .

Классификацию органических веществ, рассмотренную ранее, можно распространить и на углеводороды. Изучение углеводородов начинается с класса ациклических предельных соединений - алканов.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ



АЛКАНЫ

Алканы (парафины) - насыщенные или предельные углеводороды с открытой углеродной цепью и общей формулой – C_nH_{2n+2} .

Гомологический ряд:

метан - CH_4

этан - CH_3-CH_3

пропан - $CH_3-CH_2-CH_3$

бутан - $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

пентан - $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ и т. д.

Номенклатура. Названия нормальных алканов, за исключением четырех членов ряда (метан, этан, пропан, бутан) образованы от греческих и латинских числительных с добавлением суффикса *-ан*. Разветвленные углеводороды называют по номенклатуре ИЮПАК.

Общая формула радикалов C_nH_{2n+1} . Названия радикалов образуют, заменяя суффикс «ан» в названии соответствующего алкана на суффикс «ил». Например, CH_4 – метан, радикал CH_3 – метил. Подробно материал по этому разделу представлен в []. При наличии в алкане или алкильном радикале фрагмента $CH_3-CH(CH_3)-$ к его названию добавляют префикс *изо*, фрагмента $CH_3-C(CH_3)_2-$ префикс *нео*, например, $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ - изобутан, $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ - неопентан.

По рациональной номенклатуре алканам дают названия как производным метана, полученным в результате замещения одного или нескольких атомов водорода на алкильные радикалы. Например, пропан $CH_3-\underline{CH_2}-CH_3$ по рациональной номенклатуре будет иметь название - диметилметан.

Нахождение и применение алканов в природе. Алканы широко распространены в природе, являются главными компонентами нефти, природного газа, попутного нефтяного газа, горючих сланцев, природных восков, озокерита.

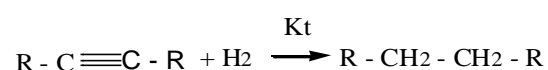
Основные области применения алканов указываются при рассмотрении свойств этих соединений.

Получение алканов.

1. Промышленные способы получения:

а) переработка различными методами природных источников (перегонка и крекинг нефти, риформинг, пиролиз);

б) гидрирование ненасыщенных углеводородов:

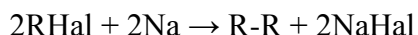


в) синтез Фишера-Тропша:

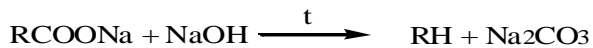


2. Лабораторные способы получения:

а) реакция Вюрца:



б) декарбоксилирование солей карбоновых кислот:

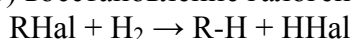


в) электролиз солей карбоновых кислот

(синтез Кольбе):



г) восстановление галогеналканов, карбонильных соединений:



Изомерия алканов.

1. Структурная изомерия

Для алканов, начиная с бутана, существуют структурные изомеры, отличающиеся строением углеродной цепи. Например, молекулярной формуле C_4H_{10} соответствует два соединения -

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ нормальный бутан и $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ изобутан (2-метилпропан).

Число изомеров возрастает с увеличением числа атомов углерода в составе молекулы.

Таблица 4.

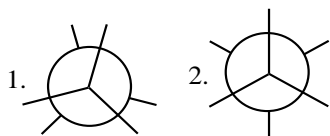
Количество структурных изомеров алканов

Количество		Количество	
атомов углерода	изомеров	атомов углерода	изомеров
5	3	10	75
6	5	20	366317
8	18	40	624911805891

Атомы углерода в молекулах алканов подразделяются на первичные, вторичные, третичные, четвертичные в зависимости от числа соседних С-атомов.

2. Конформационная изомерия

Этот вид изомерии характерен для углеводородов с числом атомов углерода два и более. Например, молекула этана существует в виде двух пространственных конформационных изомеров заслоненной и заторможенной конформаций:



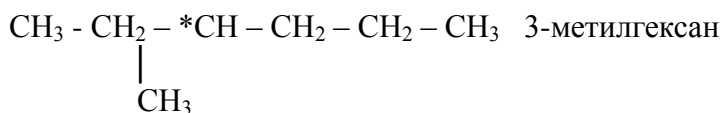
1. заслоненная конформация этана; 2. заторможенная конформация этана.

Молекулы с длинными углеродными цепями существуют, в основном, в форме зигзагообразных конформаций. При этом близко оказываются атомы 1-5 или 1-6, что способствует циклизации углеродной цепи.

3. Оптическая изомерия

Молекулы разветвленных алканов (C_7 и более) могут быть хиральными с одним или несколькими асимметрическими атомами углерода. Например:

1 2 3 4 5 6



Это соединение существует в виде двух оптических изомеров - энантиомеров (R, S-конфигурации).

Строение алканов.

Согласно теории гибридизации для атомов углерода в предельных углеводородах характерна sp^3 -гибридизация. Поэтому в соединениях данного типа существуют только ковалентные σ -связи: C-C (sp^3-sp^3 - перекрывание) и C-H (sp^3-s - перекрывание).

Ковалентные связи в алканах мало поляризуемые, неполярные. Дипольные моменты молекул предельных соединений равны нулю. В связи с этим межмолекулярные взаимодействия очень слабые, что и предопределяет физические свойства алканов.

Для σ -связей C-H и C-C характерна высокая прочность (E_{C-C} - 347 кДж/моль; E_{C-H} - 415 кДж/моль), которая зависит от типа атомов углерода. Наименее прочными является связи у третичного атома углерода, что делает такие связи наиболее уязвимыми в химических превращениях.

Пространственное строение алканов обусловлено тетраэдрической конфигурацией атомов углерода (валентный угол – $109^{\circ}28'$).

Физические свойства.

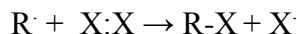
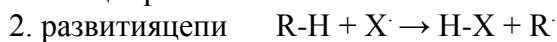
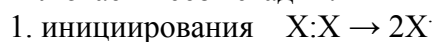
Поскольку межмолекулярные взаимодействия в алканах очень слабые, для них характерны низкие температуры кипения и плавления, низкая плотность (меньше воды). В гомологическом ряду физические константы углеводородов закономерно увеличиваются. Разветвления углеродной цепи понижают значения указанных характеристик. Алканы практически нерастворимы в воде, однако легко растворяются в мало полярных и неполярных органических растворителях. Жидкие углеводороды имеют «бензиновый» запах.

Химические свойства.

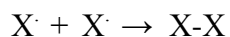
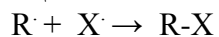
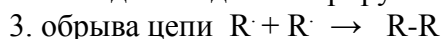
Алканы обладают низкой реакционной способностью (парафины - «низкое сродство»). Их превращения осуществляются в жестких условиях. Причем гомолитический разрыв связей требует значительно меньших энергетических затрат, чем гетеролитический разрыв, поэтому для алканов характерны радикальные реакции (замещение атомов водорода, расщепление углеродного скелета, окисление). Однако в полярных средах могут происходить гетеролитические реакции. В обычных условиях алканы устойчивы к действию концентрированных кислот и щелочей, окислителей, щелочных металлов.

1. Реакции радикального замещения (S_R)

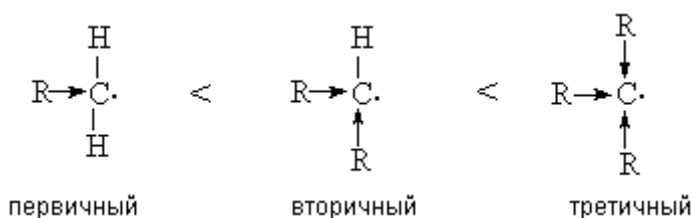
Для реакций данного типа характерен цепной радикальный механизм, который включает в себя стадии:



На каждой стадии генерируется радикал, что характерно для цепных реакций.

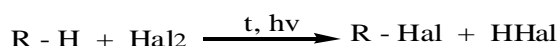


Стабильность радикалов увеличивается в ряду: метильный < первичный < вторичный < третичный:



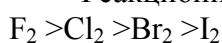
К реакциям данного типа относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирование.

а) галогенирование



Стадией, определяющей скорость реакции, является стадия отщепления водорода атомом галогена.

Реакционная способность галогенов по отношению к алканам уменьшается в ряду:



Фторирование протекает с большим выделением энергии, что приводит к полному разрушению (осмоление, деструкция) органической молекулы.

При хлорировании углеводородов, как правило, образуется смесь монохлорпроизводных, т.е. реакции протекают нерегиоселективно.

Зная относительную реакционную способность С-Н связей (*перв*-С-Н < *втор*-С-Н < *трет*-С-Н = 1,0:3,8:5,0) и количество С-Н связей определенного типа, можно рассчитать состав смеси продуктов хлорирования.

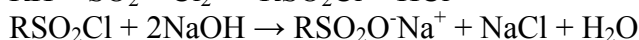
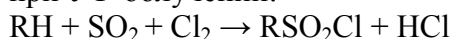
Бромирование алканов, в отличие от хлорирования, протекает региоселективно; в первую очередь образуются третичные бромпроизводные, что соответствует ряду относительной стабильности алкильных радикалов.

Иодирование – процессы эндотермические, обратимые, поэтому на практике их не проводят.

Моно- и полизамещенные галогеналканы широко используются в качестве растворителей (хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и т.д.) и для органических синтезов.

б) сульфохлорирование

Сульфохлорирование осуществляют действием смеси хлора и диоксида серы (IV) при УФ-облучении:

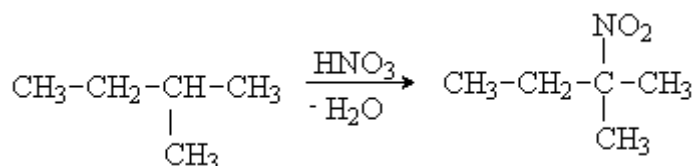


Алкилсульфохлориды (далее алкилсульфонаты) используются как поверхностно-активные вещества (ПАВ).

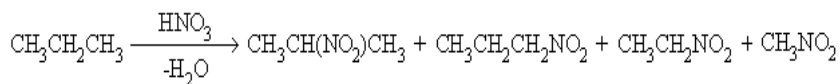
в) нитрование

Нитрование алканов проводят в жидкой (10-20% раствор HNO_3 , 120-150⁰С) и газовой фазах (концентрированная HNO_3 , 450-475⁰С).

При нагревании алканов с разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова) происходит образование нитросоединений, в первую очередь у наиболее реакционноспособного третичного атома углерода:



Газофазное нитрование протекает неселективно с образованием смеси как продуктов замещения водорода, так и продуктов расщепления С-С связей:



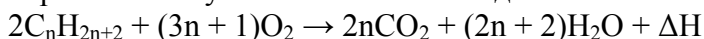
Нитроалканы широко используются в качестве растворителей и для органических синтезов.

2. Окисление

При комнатной температуре даже такие сильные окислители, как KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, не действуют на алканы.

а) полное окисление (горение)

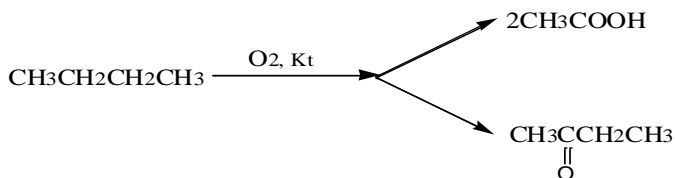
При высоких температурах в присутствии избытка кислорода алканы сгорают с образованием углекислого газа и воды:



Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, вследствие чего алканы широко используются как источники энергии (топливо для бытовых и промышленных нужд, для двигателей различного типа).

б) неполное окисление

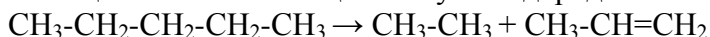
Неполное каталитическое (катализаторы - соединения марганца, кобальта, более низкая температура - не выше 200°C) окисление алканов кислородом сопровождается образованием спиртов, кетонов, карбоновых кислот:



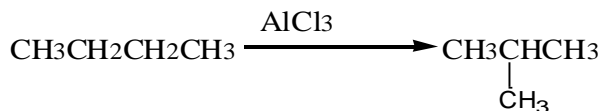
В реакции в первую очередь принимают участие наиболее реакционноспособные третичные или вторичные атомы углерода. Окисление используется в промышленности для синтеза ценных кислородсодержащих соединений и их смесей.

3. Крекинг (от англ. Crack - растрескивать, ломать) - расщепление углеводородов нефти.

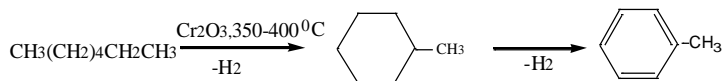
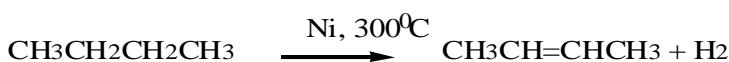
Крекинг является важнейшим методом химической переработки нефти, дает ценное химическое сырье и различные виды топлива. Осуществляют крекинг при температуре $450-600^\circ\text{C}$ либо в присутствии катализаторов (алюмосиликатов) при более низких температурах. Процесс сопровождается разрывом связей C-H и C-C с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с меньшей длиной цепи:



4. Изомеризация (протекает в присутствии катализаторов - кислот Льюиса):



5. Дегидрирование:



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО

-Химик-органик Михаил Иванович Коновалов в 1888 году открыл реакцию нитрования, его имя реакция носит и поныне. По словам Н.Д. Зелинского, М.И. Коновалов «оживил химических мертвецов».

-Академик Н.Н. Семенов (Россия) и С.-Н. Хиншелвуд (Англия) за цикл работ по разработке теории цепных реакций в 1956 году удостоены Нобелевской премии.

-Метан - болотный, рудничный газ, основной компонент природного и нефтяного газа, применяется как высококалорийное топливо и сырье для промышленных синтезов: водорода, ацетилена, нитрометана, синтез-газа и т. д. Составляет основу атмосферы некоторых планет, например, Сатурна, Юпитера.

-Пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} легкосжижаемые газы, используются в быту в виде баллонного газа. Пропан - автомобильное топливо, бутан - сырье для получения каучуков.

-Парафин - смесь твердых алканов C_{18} - C_{35} , без запаха, цвета, вкуса, жирный на ощупь продукт, получаемый из нефти.

-Вазелин - мазеобразная масса без вкуса и запаха, получаемая расплавлением парафина в минеральном масле.

-Озокерит - горный воск-минерал, состоящий из углеводородов предельного ряда, желтого, зеленого или бурого цвета, применяется в лакокрасочной, парфюмерной промышленности, медицине.

-Загрязнение атмосферы, почвы, водоемов, подземных вод происходит при добыче, транспортировке жидких и газообразных углеводородов, переработке, производстве, применении алканов.

-При галогенировании при температуре более $300^{\circ}C$ на 1 квант света образуется несколько тысяч молекул хлорметана.

- Добавление тетраэтилсвинца в бензин снижает способность детонировать (антидетонатор). Для удаления его с внутренних стенок цилиндра добавляют 1,2-дибромэтан, при этом образуется летучий тетрабромид свинца, который удаляется с выхлопными газами, является сильным ядом. Более безопасный, но дорогой, антидетонатор - циклопентадиенилпентакарбонил марганца $C_5H_5Mn(CO)_5$, повышает октановое число топлива до 135.

ЛЕКЦИЯ 4. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

План

1. Алкены:

а) гомологический ряд, номенклатура, получение;

б) изомерия, строение;

в) свойства.

2. Алкадиены.

3. Алкины.

К непредельным (ненасыщенным) углеводородам относятся соединения, в составе которых присутствуют кратные углерод-углеродные связи: двойные $C=C$ или тройные $C\equiv C$ (алкены, диены, алкины). Термин «непредельные» связан со способностью этих соединений вступать в реакции присоединения с разрывом кратных связей и с образованием соединений предельного (насыщенного) характера.

1. Алкены

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

Гомологический ряд:

этен - $CH_2=CH_2$

пропен - $CH_3-CH=CH_2$

бутен-1 - $CH_3-CH_2-CH=CH_2$

пентен-1 - $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ и т. д.

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

Простейшие углеводороды имеют не систематические названия с суффиксом *-илен*: $CH_2=$

CH_2 - этилен, $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ - пропилен.

Названия некоторых радикалов непредельных углеводородов:

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

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

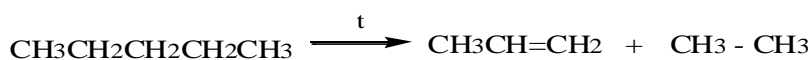
пропен $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ по рациональной номенклатуре будет иметь название - метилэтилен.

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).

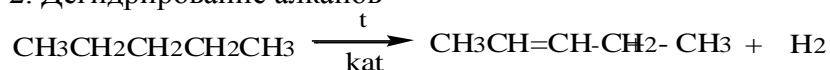
Основные области применения алкенов указываются при рассмотрении свойств этих соединений.

Получение алкенов.

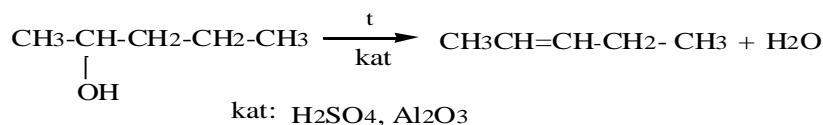
1. Крекинг алканов



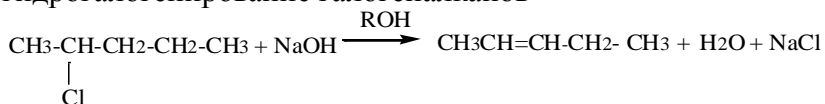
2. Дегидрирование алканов



3. Дегидратация спиртов

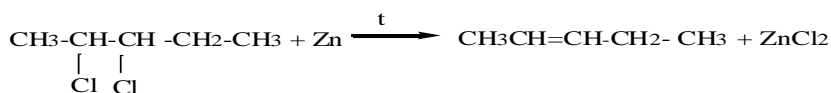


4. Дегидрогалогенирование галогеналканов



Дегидратация спиртов и дегидрогалогенирование галогеналканов протекают по правилу Зайцева.

5. Дегалогенирование vicинальных дигалогенидов

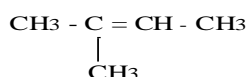


Изомерия.

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

а) различное строение углеродной цепи (для углеводородов с числом атомов углерода \geq

4) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ пентен-2 и



2-метилбутен-2

б) различное расположение кратной связи

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

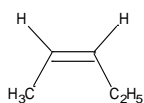
в) межклассовая

Алкены и циклоалканы с одинаковым числом атомов углерода являются

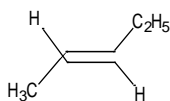


изомерами. Например, одним из изомеров будет циклопентан

2. Геометрическая:



цис-пентен-2

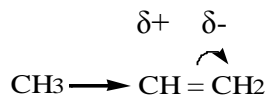


транс-пентен-2

Взаимопревращения геометрических изомеров возможны только при высоких температурах или облучении УФ-светом. Подробно материал представлен в разделе «Изомерия».

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

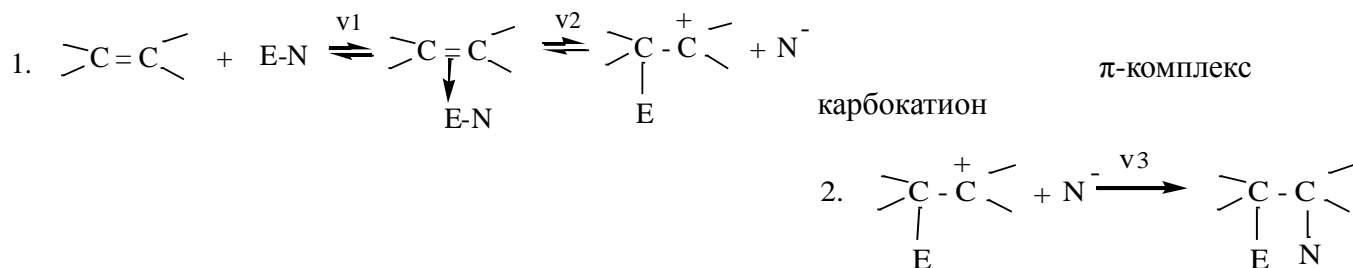
Химические свойства алкенов определяются наличием двойной углерод-углеродной

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.

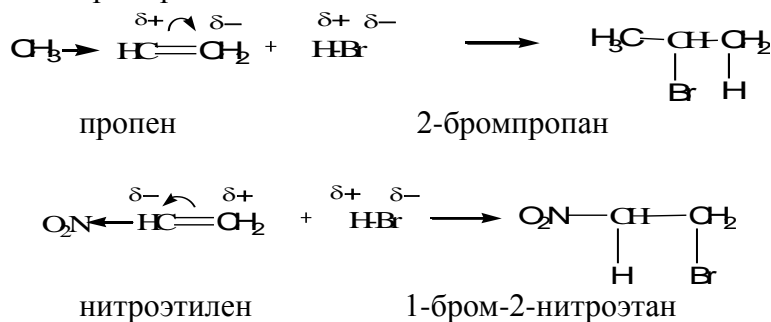
На первой стадии электрофильный реагент образует π -комплекс с алкеном, в котором двойная связь выступает как донор, а электрофильный реагент как акцептор электронов. Далее π -комплекс медленно переходит в карбокатион (или σ -комплекс). На второй стадии происходит быстрое взаимодействие карбокатиона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

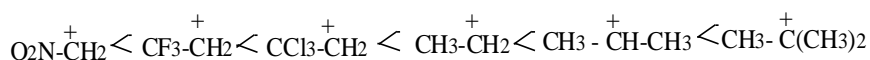
Региоселективное присоединение обусловлено поляризацией двойной связи в молекуле непредельного соединения и различием в устойчивости промежуточных карбокатионов.

Например:

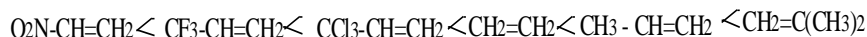


Карбокатион - промежуточный продукт реакции, очевидно, что реакция электрофильного присоединения протекает в направлении образования более стабильного карбокатиона. При этом электронодонорные группы (например, R - алкильные группы)

повышают стабильность карбокатиона, электроноакцепторные (-NO₂, -CCl₃, -CCF₃) - уменьшают. Поэтому стабильность карбокатионов в нижеуказанном ряду возрастает:

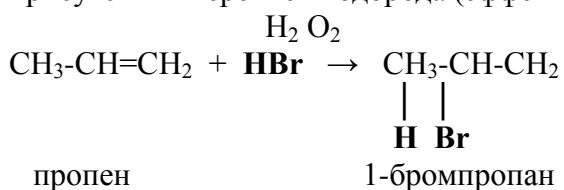


Поскольку электронодонорные группы повышают электронную плотность двойной связи, в этом же направлении (\rightarrow) увеличивается и реакционная способность непредельных соединений:

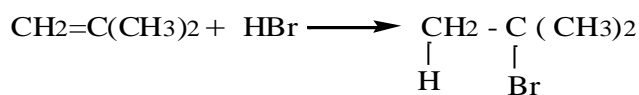


Таким образом, электрофильное присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкенам протекает в направлении образования наиболее стабильного карбокатиона.

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 HHal 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).



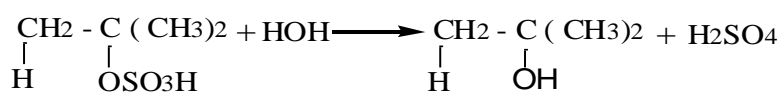
2-метилпропен 2-бром-2-метилпропан

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



2-метилпропен трет-бутилсульфат

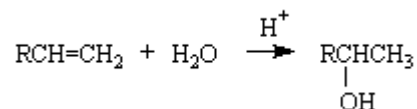
Алкилсульфаты при нагревании легко гидролизуются (разрушаются водой) с образованием спиртов:



2-метилпропанол-2

Присоединение воды (гидратация). Алкены присоединяют воду в присутствии

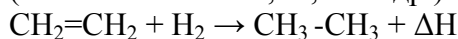
катализаторов (в гомогенных процессах катализаторы - минеральные кислоты, в гетерогенных - оксид алюминия, хлорид цинка и другие) с образованием спиртов. Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова. Реакции гидратации лежат в основе промышленных способов получения из алкенов вторичных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



Присоединение галогенов (галогенирование). Галогены легко присоединяются к алкенам с образованием вицинальных дигалогенидов, например: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}-\text{Br} \rightarrow \text{R}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

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.

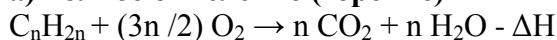
Присоединение водорода (гидрирование). Присоединение водорода к алкенам с образованием предельных углеводородов происходит только в присутствии катализатора (металлический Ni, Pt, Pd и др.):



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

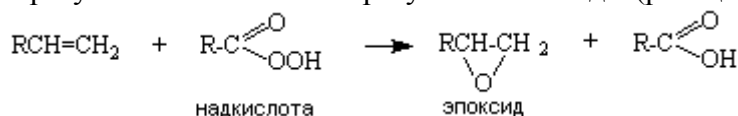
2. Окисление алкенов. Алкены легко окисляются. В зависимости от окислителя и условий реакции образуются различные кислородсодержащие соединения.

а) полное окисление (горение)



б) слабое окисление

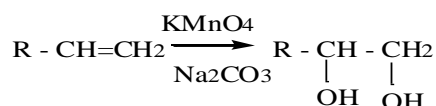
В результате окисления образуются эпоксиды (реакция Н.А. Прилежаева, 1909г.):



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

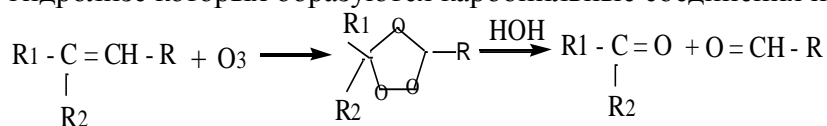
в) среднее окисление

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 С=С-связей.

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

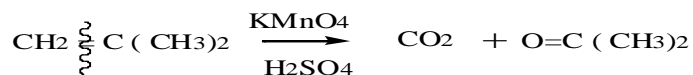


Восстановительный гидролиз озонида проводят в присутствии восстановителей (например, Zn), чтобы избежать окисления альдегидов пероксидом водорода.

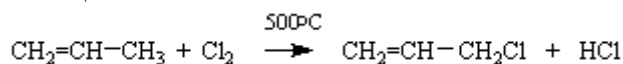
Озонолиз алкенов позволяет определить их состав и положение в молекуле двойной связи.

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 CH_2 окисляется до CO_2 :

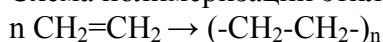


3. Радикальное замещение водорода в аллильном положении. Галогенирование, например пропена хлором при высоких температурах приводит к образованию продукта замещения:



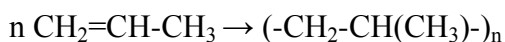
4. Полимеризация. Реакции полимеризации сопровождаются образованием алканов с высокой молекулярной массой.

Схема полимеризации этилена:



мономер полимер n - степень полимеризации

этилен полиэтилен



пропилен полипропилен

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

Применение алкенов:

1. сырье для 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.).

Знаете ли вы, что

-Олефины - «маслородные», некоторые продукты превращений, например 1,2-дихлорэтан представляют собой маслянистые жидкости.

-Этилен («воздух Бехера» со слабым чесночным запахом) открыт Бехером в 1669г. действием серной кислоты на этиловый спирт. Состав этого соединения определили через 100 лет, а ещё через 100 лет представили его формулу - $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

-Дегидрогалогенирование - (де+гидро+галоген+ирование = удалять+водород+галоген+действие).

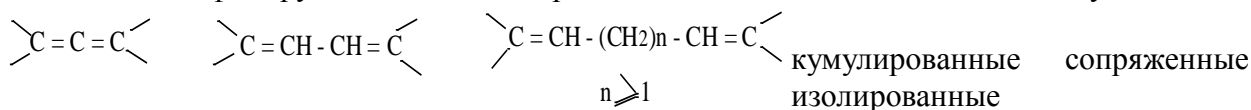
-К. Циглер и Дж. Натт - лауреаты Нобелевской премии, открыли и внедрили в промышленность катализаторы, позволяющие получать в мягких условиях полимеры с высокой молекулярной массой, с регулярным строением и отличными техническими характеристиками.

-Этилен применяют в качестве вещества, ускоряющего созревание овощей и фруктов. Он выделяется и при созревании яблок, поэтому яблоки часто кладут рядом с овощами и фруктами.

ЛЕКЦИЯ 5. АЛКАДИЕНЫ.

Алкадиены

Алкадиены – это углеводороды, содержащие две С=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.

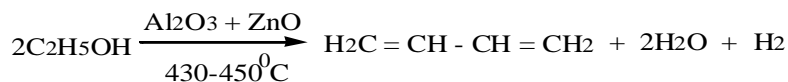
Диены с изолированными связями по строению и свойствам мало отличаются от алкенов. Кумулированные и сопряженные диены обладают рядом специфических свойств. Наибольший интерес представляют сопряженные диены.

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

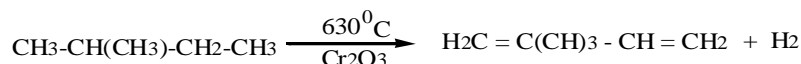
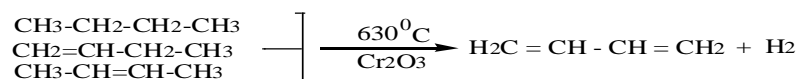
Основные области применения алкадиенов указываются при рассмотрении свойств этих соединений.

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

1. Способ 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:

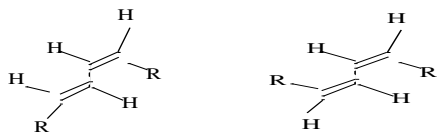
- а) различное строение углеродной цепи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4);
- б) различное расположение кратной связи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4);

в) межклассовая.

Межклассовыми изомерами алкадиенов могут быть алкины, циклоалкены.

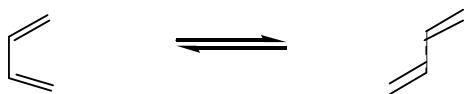
2. Геометрическая изомерия:

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



транс, *цис*-изомер *цис*, *цис*-изомер

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



s-*цис*-форма *s*-*транс*-форма

s-*транс*-форма стабильнее (95%) *s*-*цис*-формы.

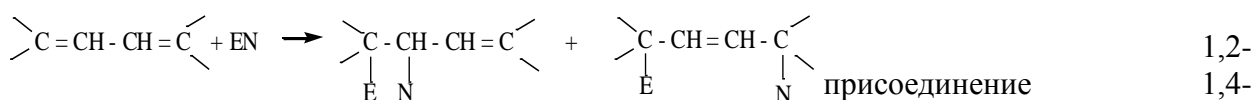
Строение алкадиенов. Строение изолированных диенов практически не отличается от алкенов.

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 C-C, так и двойной связи C=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.

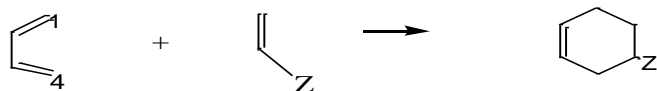


присоединение

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):



диен диенофил продукт 1,4-присоединения

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.

Знаете ли вы, что

-В 1861 году при нагревании природного каучука без доступа воздуха английским ученым К.Уильямсоном получен и назван первый диен - изопрен.

-Группа ученых под руководством Сергея Васильевича Лебедева - профессора Военно-медицинской академии г.Ленинграда в 1926 году впервые получила синтетический каучук.

-В 1928 году два немецких химика-органика Отто Пауль Дильс и Курт Альдер открыли реакцию циклоприсоединения к сопряженным диенам. В 1950 году за это открытие ученые удостоены Нобелевской премии.

-Каучук - сок дерева гевеи (от начала индийских слов: сао - дерево, чу -течь, плакать).

-В 1932 году началось мировое производство синтетического каучука, крупнейшие промышленные производители - Германия, США.

-Мировое производство каучуков приближается к 10 млн тонн в год. Из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий.

-В 1939 году Ч. Гудьир при нагревании каучука с серой получил продукт, который в 1943 году Т. Гэнкок назвал резиной, а процесс - вулканизацией.

-Производные диенов - терпены широко представлены в природе, многие являются составной частью эфирных масел, придающих растениям специфический аромат (например, лимонен в кожуре цитрусовых).

ЛЕКЦИЯ 6.

АЛКИНЫ

Номенклатура. Нахождение алкинов в природе.

Получение алкинов. Изомерия.

Строение алкинов. Химические свойства.

Алкины – углеводороды состава C_nH_{2n-2}, содержащие одну тройную углерод-углеродную связь.

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, пропин

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ по рациональной номенклатуре будет иметь название - метилацетилен.

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.

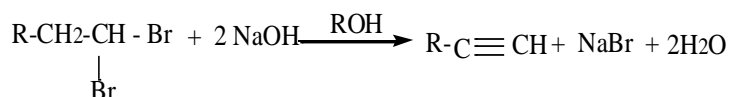
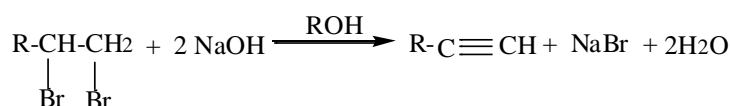
1. Пиролиз метана и алканов:



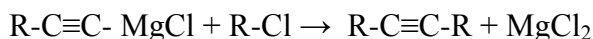
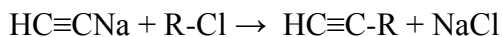
2. Гидролиз карбида кальция: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$

3. Дегидрогалогенирование вицинальных и геминальных дигалогенидов:

отщепление галогеноводорода происходит под действием спиртового раствора щелочи:



4. Алкилирование ацетилена и алкинов:



Изомерия.

1. Структурная

Для алкинов характерны следующие виды:

а) различное строение углеродной цепи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 5);

б) различное расположение кратной связи (для углеводородов с числом атомов углерода ≥ 4);

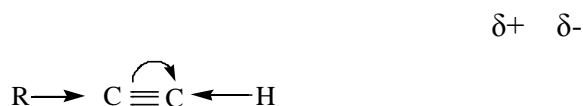
в) межклассовая.

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 -C-H-связи.

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

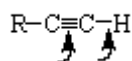


Физические свойства. Алкины представляют собой бесцветные газы или жидкости, начиная с C_{17} - твердые вещества. Поскольку для алкинов характерны значительные дипольные моменты, они, по сравнению с алканами и алкенами, имеют более высокие температуры кипения и плавления, относительную плотность. Алкины 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.

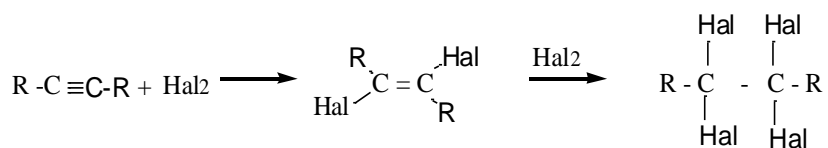
Химические свойства. Химические свойства алкинов определяются наличием $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, для которой, как и для двойной углерод-углеродной связи, характерны реакции присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов, реакции окисления и полимеризации. Алкины с концевой тройной связью 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:



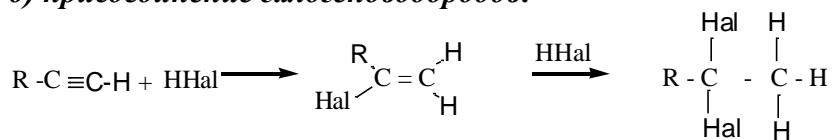
Реакции электрофильного присоединения. В реакциях электрофильного присоединения ацетилен и его гомологи по сравнению с алкенами проявляют меньшую реакционную способность, что обусловлено особенностями в строении тройной связи. Реакции протекают ступенчато (присоединение первой молекулы реагента, а затем - 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.

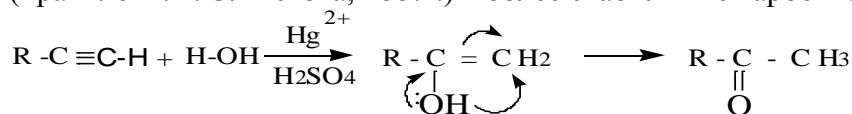
б) присоединение галогеноводородов:



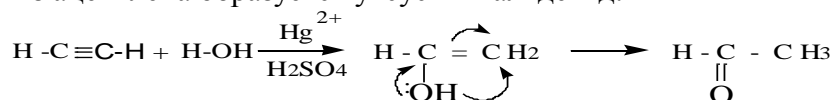
Присоединение галогеноводородов происходит по правилу Марковникова с образованием гем-дигалогенопроизводных.

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):

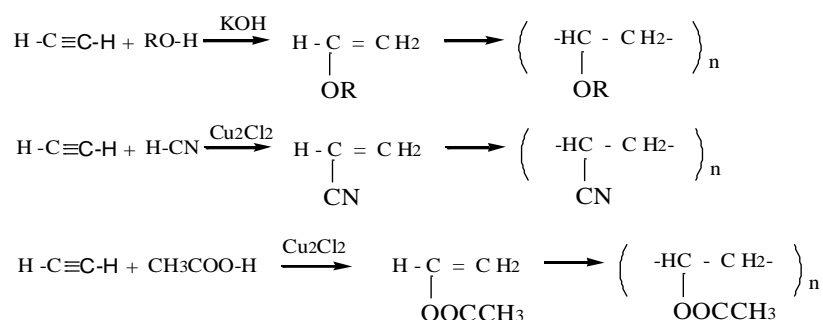


Из ацетилена образуется уксусный альдегид:



г) реакции винилирования.

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

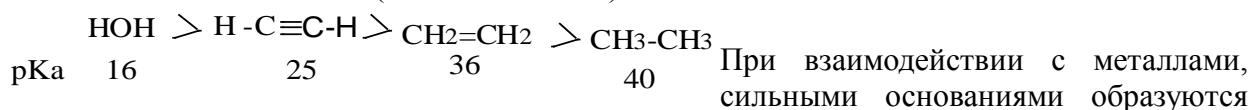


При этом получают простые и сложные эфиры, акрилонитрилы, которые в промышленном масштабе используются в качестве мономеров в реакциях полимеризации (например, при получении поливинилового эфира, поливинилацетата, полиакрилонитрила).

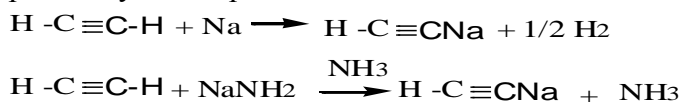
Реакции по связи С-Н:

а) кислотные свойства.

Ацетилен и алкины с концевой тройной связью вследствие высокой электроотрицательности sp-гибризованного 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:

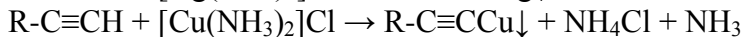
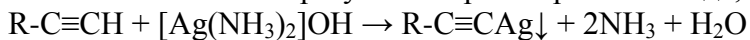


Ацетилениды щелочных металлов легко разлагаются водой.

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



тяжелых металлов образуются нерастворимые в воде, иногда окрашенные, соли:



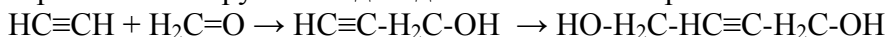
Реакции используются как качественные на концевую тройную связь.

Ацетилениды меди и серебра термически нестабильные вещества, при нагревании легко разлагаются: $\text{AgC}\equiv\text{CAg} \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{C}$.

Ацетилениды используются в различных органических синтезах.

б) взаимодействие с карбонильными соединениями.

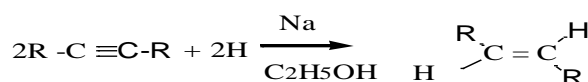
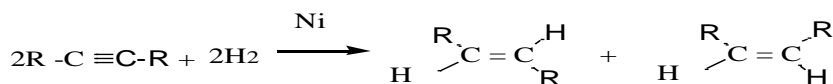
Ацетилен и алкины с концевой тройной связью в присутствии щелочей присоединяются к карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием ненасыщенных спиртов:



пропаргиловый спирт бутин-2-диол-1,4

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.

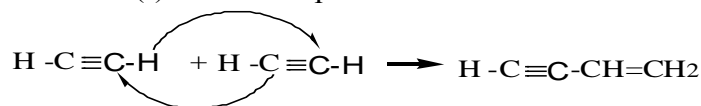
Гидрирование (восстановление) ацетиленовых углеводородов протекает с образованием алкенов, а затем алканов. Каталитическое гидрирование (катализаторы: Ni, Pt, Pd) происходит нестереоселективно, при этом образуются как *цис*-, так и *транс*-алкены. Восстановление водородом в других условиях (например,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



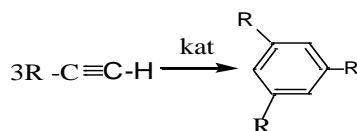
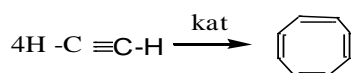
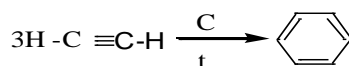
Димеризация, циклоолигомеризация и полимеризация. В

присутствии катализаторов ацетилен и алкины могут образовывать димеры, циклические тримеры и тетрамеры, линейные полимеры:

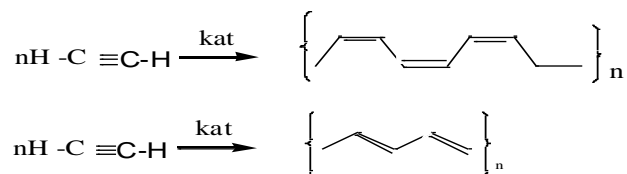
а) в присутствии ионов меди (I) в кислой среде



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.

Знаете ли вы, что

- В 1836г. из карбида кальция впервые получил ацетилен и изучил некоторые его свойства английский химик Э.Дэви.
- В 1860-х годах пиролизом метана получил углеводород состава C_2H_2 и дал название «ацетилен» французский химик Марселен Бертло.
- В середине 19 века получены ацетилениды серебра и меди, калия и натрия.
- В 1895 г. французский химик Анри Ле Шаталье провел и изучил реакцию горения ацетилена в избытке кислорода.
- Катализатор (активированный уголь) в реакции образования бензола открыт русским химиком Николаем Дмитриевичем Зелинским.
- В 1931г. американский ученый Юлиус Артур Ньюленд получил винилацетилен и совместно с коллегой Уоллесом Хьюмом Карозерсом разработал технологию получения хлоропрена и хлоропренового каучука.
- С 1906г. ацетилен широко используется для автогенной сварки и резки металлов, температура ацетилен-кислородного пламени около 3000°C . Первый сварочный аппарат изготовлен в США в 1904г.
- Полиацетилены - вещества с высокой электропроводностью («органические металлы»). В 1976 г. в лаборатории японского ученого Хидэки Сиракавы обнаружена сверхпроводимость материала, полученного обработкой полиацетилена парами иода (в миллиард раз лучше полиацетилена), область применения таких материалов - токопроводящие полимеры электронных и звуковоспроизводящих устройств.

ЛЕКЦИЯ №7 Гомофункциональные соединения

План

1. Пространственная изомерия (стереоизомерия)
2. Классификация галогенпроизводные углеводов.
3. Номенклатура галогенпроизводные углеводов, получение.
4. Изомерия, строение галогенпроизводные углеводов.
5. Свойства, галогенпроизводные углеводов.

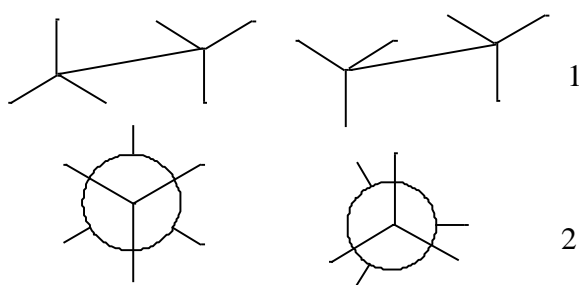
1. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

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 σ -С-С-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.

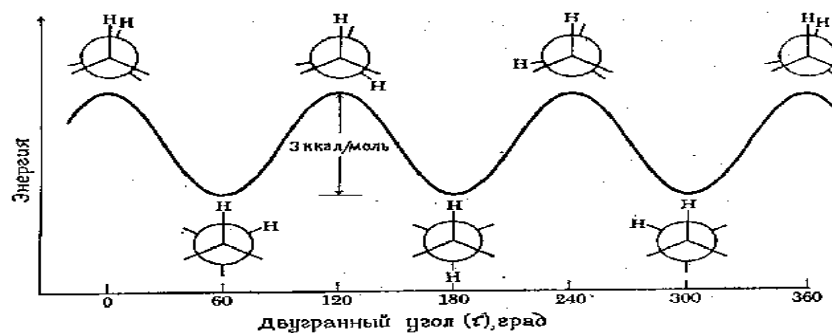
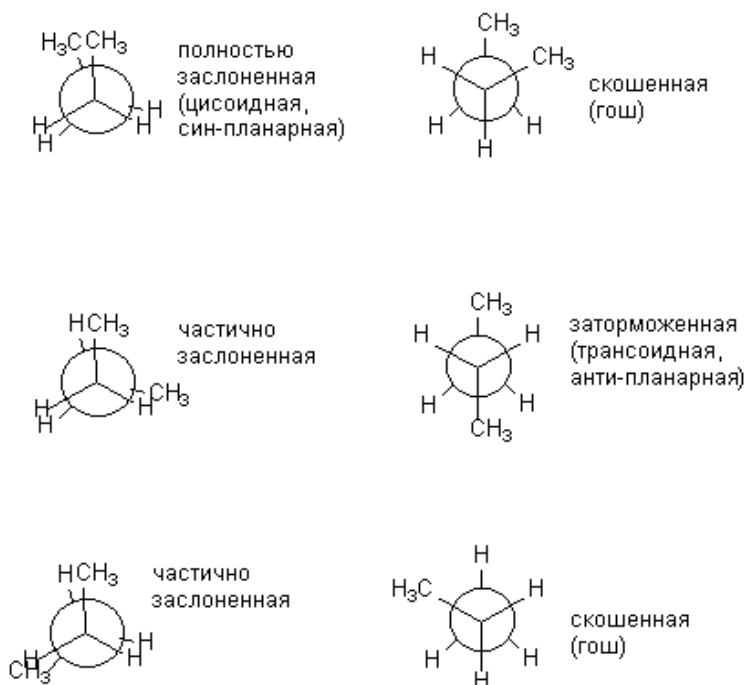


Рис.1. Диаграмма потенциальной энергии конформаций этана.

Для более сложных молекул число возможных конформаций возрастает. Так, для н-бутана можно изобразить уже шесть конформаций, возникающих при повороте вокруг центральной связи C2 - C3 и отличающихся взаимным расположением CH₃-групп. Различные заслоненные и заторможенные конформации бутана отличаются по энергии. Энергетически более выгодны заторможенные конформации.



Энергетический профиль вращения вокруг связи C₂-C₃ в бутане показан на рисунке 2.

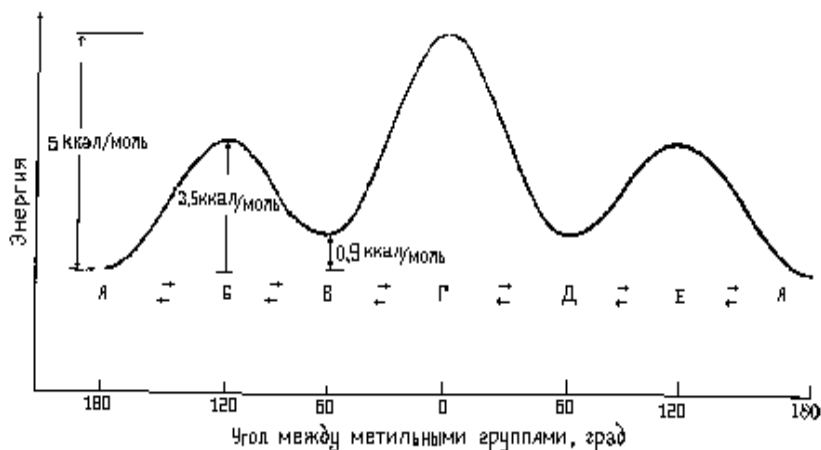


Рис.2. Диаграмма потенциальной энергии конформаций н-бутана.

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

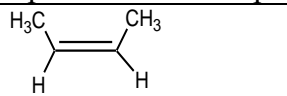
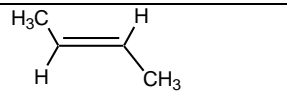
Геометрические изомеры возникают в результате отсутствия в молекуле:

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:

	
цис-бутен-2	транс-бутен-2
температура плавления	
-138,9 ⁰ C	- 105,6 ⁰ C

температура кипения

3,72⁰C

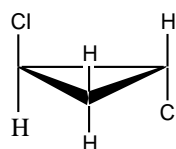
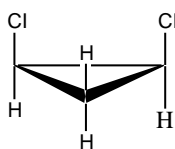
1,00⁰C

плотность

0,724

0,604

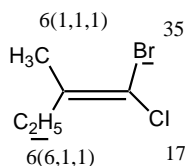
1,2 – дихлорциклопропан существует в виде цис-, транс-изомеров:



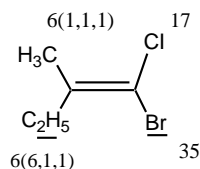
цис-1,2-дихлорциклопропан

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 E-изомер. Во второй проекции старшие группы расположены по одну сторону относительно двойной связи (вместе), поэтому это Z-изомер.

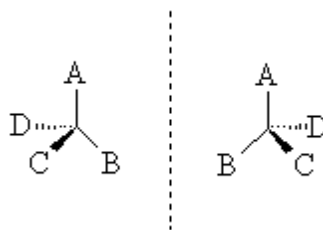
Геометрические изомеры широко распространены в природе. Например, природные полимеры каучук (цис-изомер) и гуттаперча (транс-изомер), природная фумаровая (транс-бутендиовая кислота) и синтетическая малеиновая (цис-бутендиовая кислота) кислоты, в составе жиров - цис-олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты.

в) Оптическая изомерия

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

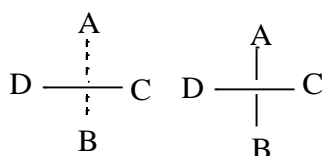
Хиральные вещества способны вращать плоскость поляризации света. Это явление называют оптической активностью, а соответствующие вещества - *оптически активными*. Оптически активные вещества встречаются в виде пар *оптических антиподов* - изомеров, физические и химические свойства которых в обычных условиях 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 sp³ - 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 :

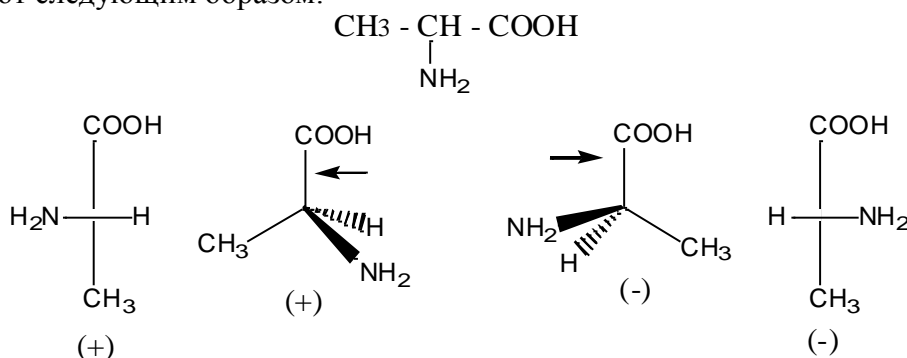


Обе зеркальные формы составляют пару оптических антиподов или **энантиомеров**.

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:



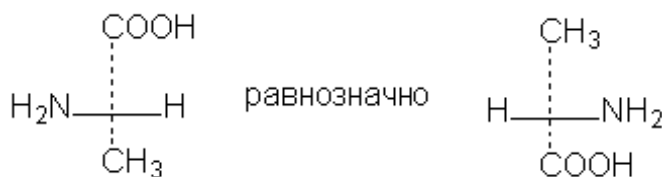
В проекции главную углеродную цепь изображают вертикально; главную функцию, если она находится в конце цепи, указывают в верхней части проекции. Например, стереохимические и проекционные формулы (+) и (-) аланина - $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ представляют следующим образом:



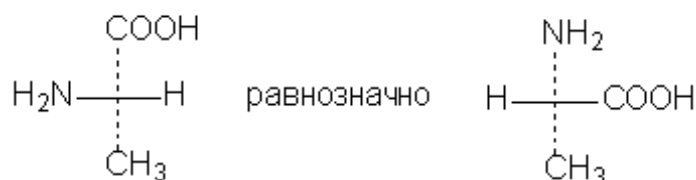
Смесь с одинаковым содержанием энантиомеров называется рацематом. Рацемат не обладает оптической активностью и характеризуется отличными от энантиомеров физическими свойствами.

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:

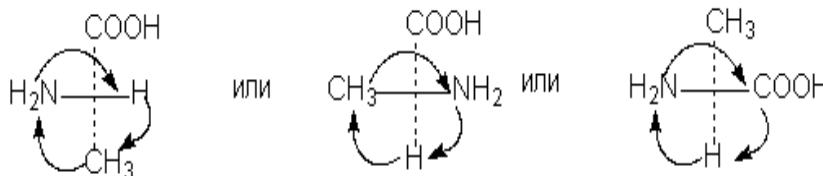


3. Одна (или любое нечетное число) перестановка заместителей у асимметрического центра приводит к формуле оптического антипода:



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.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО

-Явление изомерии (от греч.- *isos* — разный и *meros* - доля, часть) открыто в 1823г. Ю. Либихом и Ф. Вёлером на примере солей двух неорганических кислот: циановой $\text{H-O-C}\equiv\text{N}$ и гремучей $\text{H-O-N}=\text{C}$.

-В 1830 г. Ж.Дюма распространил представление об изомерии на органические соединения.

-В 1831г. термин «изомер» для органических соединений предложил Й. Берцелиус.

-Стереоизомеры природных соединений характеризуются разной биологической активностью (аминокислоты, углеводы, алкалоиды, гормоны, феромоны, лекарственные вещества природного происхождения и т.д.).

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Галогенпроизводные - это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена.

По количеству атомов галогена в составе соединений выделяют:

- а) моногалогенпроизводные $\text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}$ (Hal - F, Cl, Br, J);
- б) дигалогенпроизводные $\text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}_2$ вицинального (атомы галогена расположены у соседних атомов углерода) и геминального типа (атомы галогена расположены при одном атоме углерода);
- в) полигалогенпроизводные $\text{C}_x\text{H}_y\text{Hal}_n$, $n \geq 3$.

В зависимости от вида гибридизации атома углерода, связанного с атомом галогена, различают следующие основные типы галогенпроизводных.

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

галогеналканы $\text{R-CH}_2\text{-Hal}$, галогеналкены аллильного типа $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-Hal}$, галогеналкины $\text{R-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-Hal}$, галогенарены бензильного типа $\text{Ar-CH}_2\text{-Hal}$.

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

галогеналкены винильного типа R-CH=CH-Hal , галогенарены Ar-Hal .

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

галогеналкины $\text{R-C}\equiv\text{C-Hal}$.

Эти группы галогенпроизводных значительно различаются по физическим и особенно по химическим свойствам.

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, CBr_4 - бромформ.

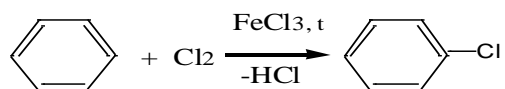
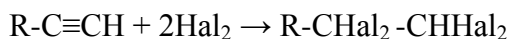
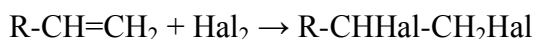
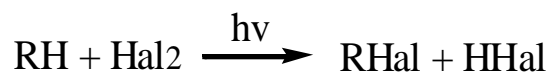
При замещении в составе углеводорода всех атомов водорода на атомы галогена в названии используют префикс *пер* - :

C_2F_6 – перфторэтан.

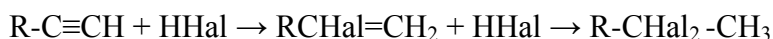
Получение.

1. Галогенирование алканов, непредельных углеводородов, аренов:

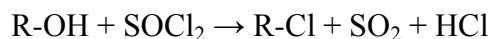
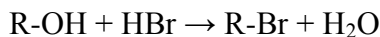
Hal: Cl, Br



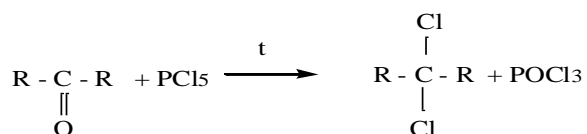
2. Гидрогалогенирование алкенов и алкинов:



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 RCH_2-Hal , вторичные $R_2CH-Hal$, третичные R_3C-Hal галогенпроизводные.

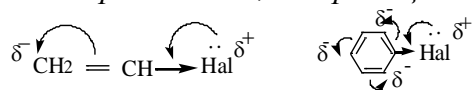
Оптическая изомерия характерна для галогенпроизводных, в составе которых присутствует асимметрический атом углерода, например в 2-бромбутане $CH_3-CH_2-\underline{C}HBr-CH_3$.

Строение.

а) *Галогенпроизводные, содержащие связь $C(sp^3)-Hal$.*

Так, в галогеналканах $R-CH_2-CH_2^{\delta+} \rightarrow Hal^{\delta-}$ $\sigma-C-Hal$ -связь образована перекрыванием $sp^3(C)-p(Hal)$ -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 $C(sp^2)-Hal$.*



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

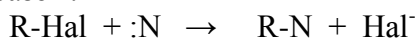
Физические свойства. Галогенпроизводные углеводородов не образуют водородных связей, поэтому для них характерны низкие значения температур кипения и плавления, при обычных условиях они являются газами или жидкостями со своеобразными запахом, в воде практически не растворяются. Физические свойства очень 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:



субстрат нуклеофил продукт уходящая группа

Примеры нуклеофилов:

- O-содержащие - щелочи, вода(гидролиз), алкоголяты, спирты (алкоголиз);
- N-содержащие - амины, аммиак (аммонолиз), нитриты;
- S-содержащие - сероводород, сульфиды щелочных металлов, роданиды;
- C-содержащие - циановодород, цианиды щелочных металлов, ацетилениды щелочных металлов;
- 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 - $OH^- > H_2O$; $RO^- > ROH$; $NH_2^- > NH_3$;
- 2) для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома нуклеофильность уменьшается:
 $NH_2^- > OH^- > F^-$ и $R_3C^- > RNH_2^- > RO^- > F^-$;
- 3) электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные – уменьшают нуклеофильность реагента. Например, для кислородсодержащих нуклеофилов установлен следующий ряд реакционной способности: $RO^- > OH^- > RCOO^- > ArO^-$.
- 4) для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра нуклеофильность реагента увеличивается: $RS^- > RO^-$ и $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

На скорость и механизм реакций нуклеофильного замещения оказывает влияние природа растворителя. Протеканию реакции по механизму S_N1 способствуют сильноионизирующие растворители. К ним относятся полярные протонные растворители (вода, спирты, карбоновые кислоты); влияние растворителя на S_N2 -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, алкоголятах или амидов щелочных металлов. Основания отщепляют протон у менее гидрированного β-углеродного атома, при этом образуется наиболее замещенный при двойной связи алкен (*правило Зайцева*):

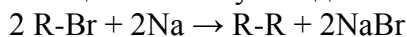


Реакции E-типа могут протекать по мономолекулярному (E1) или бимолекулярному (E2) механизмам.

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.

Знаете ли вы, что

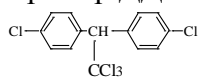
-В 1847 году Дж. Симпсон, русский хирург Н.И. Пирогов впервые хлороформ использовали для общего наркоза.

-В 1855 г. французский химик Шарль Адольф Вюрц разработал способ получения углеводородов нагреванием галогеналканов с металлическим натрием.

-В 1875 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Зайцевым открыта закономерность в направлении реакций отщепления, которая носит название *правило Зайцева*.

-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) $(-CF_2 - CF_2 -)_n$ - полимер, устойчивый к действию концентрированных кислот, щелочей, окислителей, поэтому его называют «кожей носорога», «алмазным сердцем» .

ЛЕКЦИЯ 8. СПИРТЫ.

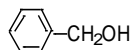
План


1. Классификация гидроксилпроизводных углеводов.
2. Предельные одноатомные спирты (алканола).
3. Многоатомные спирты.

Гидроксилпроизводными углеводов называются соединения, которые образуются в результате замещения в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на гидроксильные группы.

Гидроксилпроизводные углеводов со связью $C(sp^3)-OH$ называются спиртами. Это предельные алифатические и циклические спирты, \triangle_{-OH} например $CH_3 OH$ и ,

непредельные спирты, например $CH_2=CH-CH_2-OH$, ароматические спирты -



Гидроксилпроизводные, содержащие связь $C(sp^2)-OH$, называются енолами $R-CH=CH-OH$ и фенолами 

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 углеводов 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).

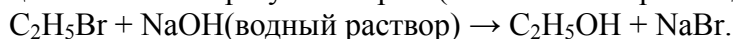
Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$.

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 углеводов»):

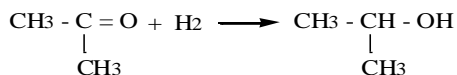
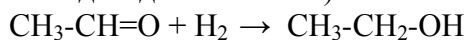


б) гидратация алкенов. Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии катализатора (см. «Алкены»):



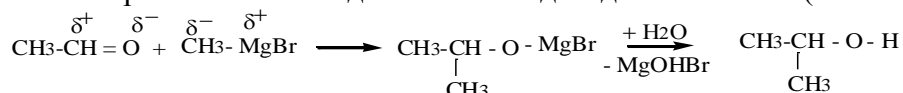
в) гидрирование карбонильных соединений.

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): $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{OH}$.

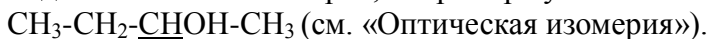
Катализаторы: ZnO, Co и другие.

е) спиртовое брожение углеводов. Глюкоза в присутствии дрожжей подвергается брожению с образованием этилового спирта и углекислого газа: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} + 2\text{CO}_2$

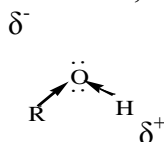
Изомерия. Для предельных спиртов характерна структурная изомерия: изомерия углеродной цепи, расположения гидроксильной группы в цепи. По положению гидроксильной группы в цепи различают первичные ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$), вторичные ($\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$) и третичные ($\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$)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

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

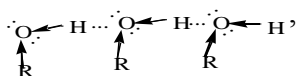
Спирты, содержащих в молекуле асимметрический атом углерода, существуют в виде оптических изомеров, например бутанол-2



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

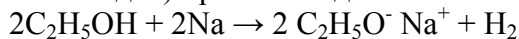
Химические свойства спиртов обусловлены наличием в молекуле полярных связей С-О и О-Н и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.

а) кислотные свойства

Спирты являются слабыми О-Н-кислотами. Ряд кислотности: RCOOH > HOH > ROH.

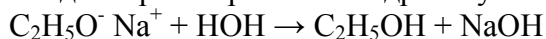
В водном растворе кислотность самих спиртов уменьшается в следующем направлении: метанол > первичные > вторичные > третичные.

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



этанол этилат(этоксид) натрия

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.

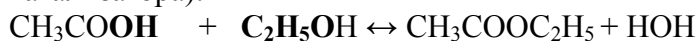
Основные свойства увеличиваются в следующем направлении метанол < первичные < вторичные < третичные спирты и проявляются в образовании оксониевых солей: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$. Образование оксониевых солей играет важную роль в реакциях 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): $\text{CH}_3\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaBr}$

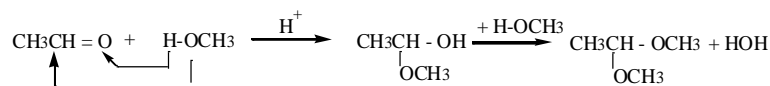
метилбромид этилат натрия метоксиэтан,

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



уксусная кислота этанол этилацетат,

-с карбонильными соединениями - образование полуацеталей и ацеталей:



этаналь метанол 1-

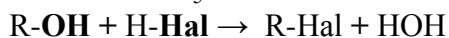
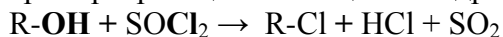
метоксиэтанол 1,2-диметоксиэтанол.

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

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

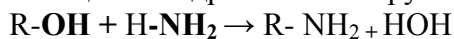
Часто в этих реакциях ОН-группу модифицируют с помощью минеральных кислот или кислот Льюиса (образование оксониевых солей ROH₂⁺). Модифицированная гидроксильная группа легко замещается на атом галогена, амино- и алкоксигруппу и другие группы. Реакционная активность спиртов в этих реакциях увеличивается в следующем направлении: первичные < вторичные < третичные.

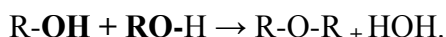
Примеры реакций. Замещение гидроксильной группы на атом галогена:



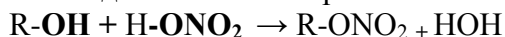
Реакционная активность галогеноводородов увеличивается в направлении HCl < HBr < HI. Однако иодоводород практически не используют в реакциях этого типа, поскольку он легко восстанавливает спирты до углеводов.

Замещение гидроксильной группы на амино- и алкоксигруппу:

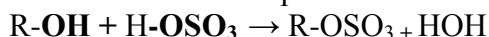




Взаимодействие с минеральными кислотами с образованием сложных эфиров:



алкилнитрат

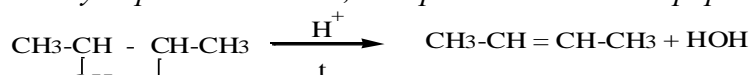


алкилсульфат

Реакции нуклеофильного замещения протекают по мономолекулярному ($S_N 1$) или бимолекулярному (S_N2) механизму.

з) реакции отщепления гидроксильной группы (E-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:



1-бутанол

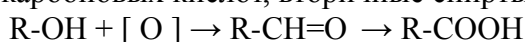
2-бутен

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

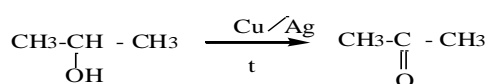
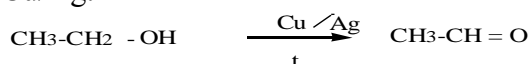
Реакции отщепления протекают по мономолекулярному (E1) или бимолекулярному (E2) механизму.

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:

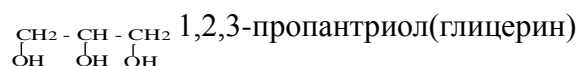
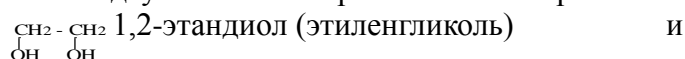


Первичные и вторичные спирты могут быть превращены в карбонильные соединения при дегидрировании. Реакции протекают при 400-500⁰С в присутствии катализатора - Cu/Ag:



2. Многоатомные спирты

Наиболее важные представители двухатомных и трехатомных спиртов



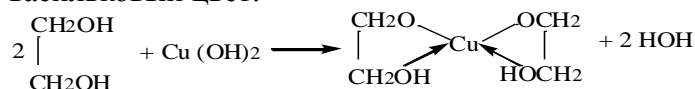
Геминальные многоатомные спирты (две гидроксильные группы при одном атоме углерода) неустойчивы и переходят, теряя воду, в карбонильные соединения (правило Эльтекова).

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,

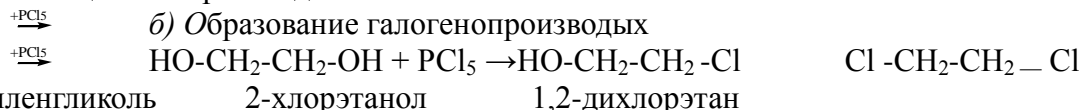
вязкости.

а) Кислотные свойства

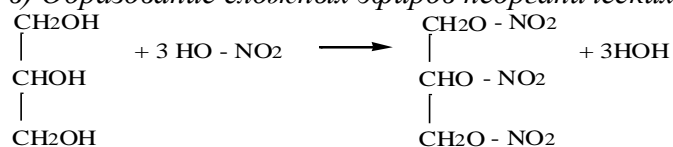
Кислотные свойства спиртов возрастают в направлении алканола <диола <триола. Диолы и триолы взаимодействуют с металлами, щелочами с образованием моно-, ди-, тризамещенных солей. Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие с гидроксидом меди (II), в результате которого образуется внутрикислотная (хелатного типа) соль меди (II), водный раствор которой имеет васильковый цвет:



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

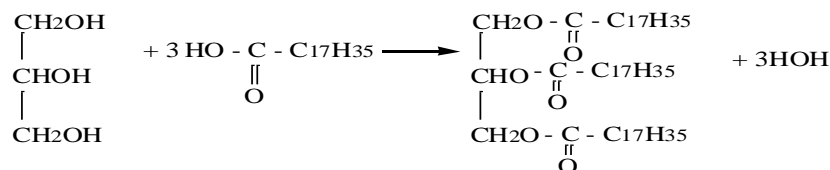


в) Образование сложных эфиров неорганических и органических кислот



глицерин тринитрат глицерина

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



глицерин тристеарин (триглицерид)

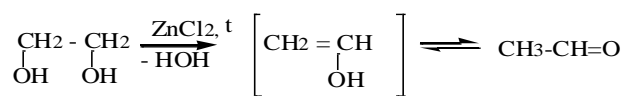
Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот называются жирами.

При действии на глицерин фосфорной кислоты образуется смесь глицерофосфатов.

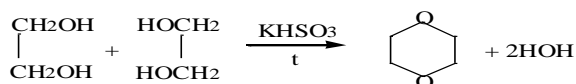
Глицерофосфаты являются структурными компонентами фосфолипидов.

г) Дегидратация

Для этиленгликоля возможна внутри- и межмолекулярная дегидратация:

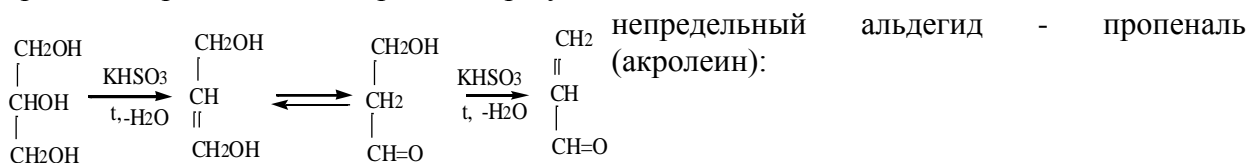


этиленгликоль виниловый спирт уксусный альдегид



этиленгликоль диоксан

При дегидратации глицерина образуется

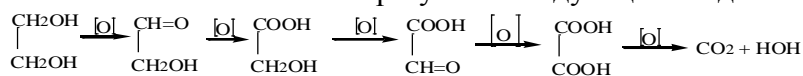


глицерин

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*.

ЛЕКЦИЯ № 9.

Тиолы и простые эфиры

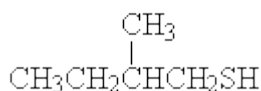
План 4

1. Номенклатура, изомерия, строение, свойства гидроксикислот.
2. Номенклатура, изомерия, строение, свойства оксокислот

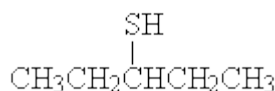
Тиолы, сульфиды, сульфоксиды и сульфоны

тиолы и сульфиды

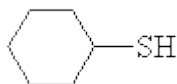
Тиолы RSH и сульфиды R^1SR^2 следует рассматривать как производные спиртов и эфиров. Тиолы в номенклатуре ИЮПАК имеют окончание тиол:



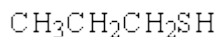
2-метил-1-бутантиол



3-пентантиол



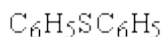
циклогексантиол



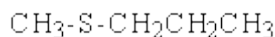
1-пропантиол

Старинное название сернистых аналогов спиртов - меркаптаны и SH-группы как меркапто- теперь редко употребляется.

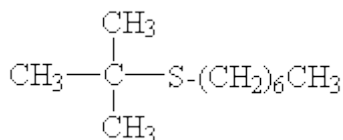
Сульфиды называют аналогично простым эфирам. В соответствии с общей номенклатурой перед словом сульфид дается название двух алкильных или арильных групп, например:



дифенилсульфид

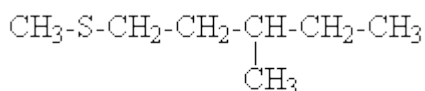


метилпропилсульфид

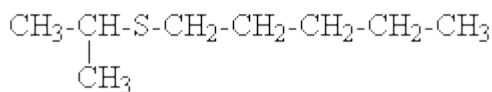


гептил-(1,1-диметил)этилсульфид

По номенклатуре ИЮПАК сульфиды называются алкилтиоалканами. Префикс алкилтио- подобен префиксу алкокси- в названии простых эфиров. Как и у простых эфиров, большая из алкильных групп дает название главной цепи алкана:

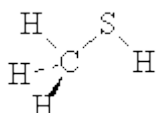


3-метил-(1-метилтио)пентан



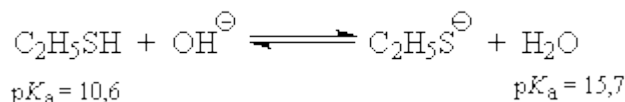
1-(изопропилтио)пентан

Номенклатура ИЮПАК для сульфидов применяется только для соединений сложной структуры, в более простых случаях пользуются общей номенклатурой, где их называют диалкил- (арил)сульфидами. Ниже приведено строение простейшего из тиолов - метантиола:



E	Длина связи,	Валентный
	угол	
	C-H, 1,10	H-C-H, 110°
	S-H, 1,33	H-C-S, 108°
	C-S, 1,82	C-S-H, 100°

По строению метантиол напоминает метанол, но связь C-S значительно длиннее связи C-O. Барьер вращения вокруг связи C-S такой же, как и для связи C-O, и составляет 1,1 ккал/моль. Тиолы проявляют свойства более сильных кислот, чем спирты, подобно тому как H₂S (pK_a=7,05) диссоциирован сильнее, чем вода. Для тиолов pK_a изменяется в интервале 9,5-11, т.е. гидроксид-ион превращает тиолы нацело в тиолат-ион:

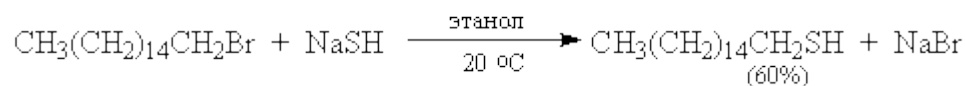
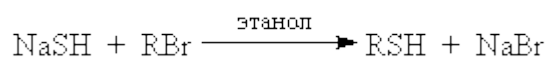


Связь S-H значительно менее полярна, чем связь O-H, и тиолы связаны между собой очень слабой межмолекулярной водородной связью в отличие от спиртов. Это выражается в более низкой температуре кипения тиолов. Так, например, этантиол кипит при 37 °С, тогда как этанол - при 78 °С.

Наиболее важным физическим свойством тиолов является отвратительный запах. Человеческий нос распознает запах тиола в концентрации 10⁷-10⁸ моль/л (т.е. 1 мл тиола в 50 миллиардах миллилитров воздуха), не доступной для многих спектральных и хроматографических методов. Тиолы в очень низкой концентрации вводят в природный газ для того, чтобы по их запаху можно было определить утечки газа в помещении. Известный своим противным запахом хорек скунс выделяет два простых тиола: 3-метил-1-бутантиол и 2-бутен-1-тиол.

I. Получение тиолов

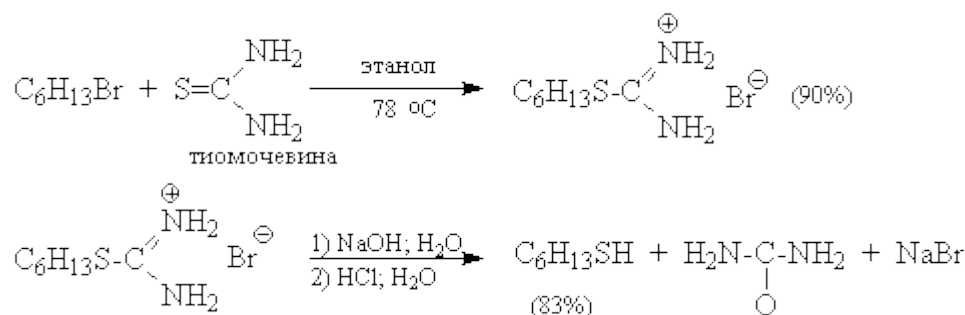
Самый старый метод получения тиолов основан на реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения галогенид-иона в первичных и вторичных алкилгалогенидах под действием гидросульфид-иона:



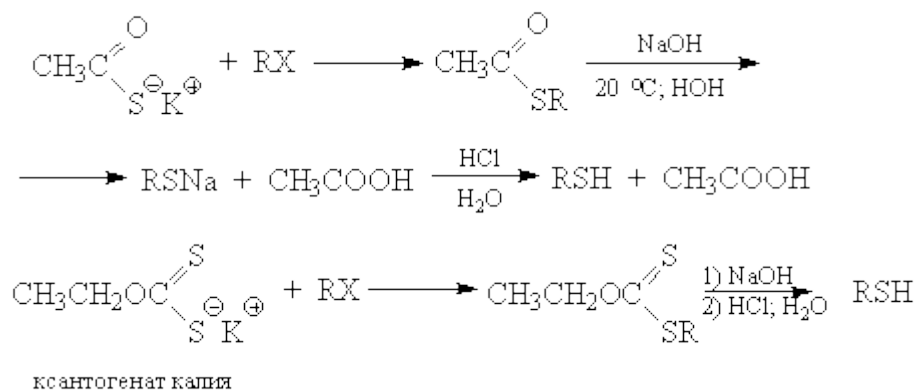
Выходы тиолов, полученных этим способом, часто бывают невысоки, поскольку тиолат-ионы очень легко подвергаются дальнейшему алкилированию, приводящему к образованию симметричных диалкилсульфидов R₂S. Для того чтобы свести к возможному минимуму эту последующую реакцию, необходимо использовать большой избыток свежеприготовленного гидросульфида натрия.

Современный метод синтеза тиолов заключается во взаимодействии алкилгалогенидов или алкилсульфонатов с тиомочевинной. Тиомочевина в этой реакции

играет роль сернистого нуклеофила, и алкилирование осуществляется исключительно по атому серы тиомочевины с образованием S-алкилтиурониевой соли. Расщепление S-алкилтиурониевой соли под действием щелочи приводит к тиолу:

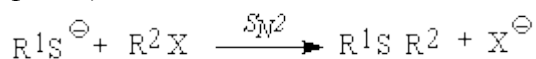


Другими разновидностями этого метода являются алкилирование тиацетата калия или ксантогената калия с последующим щелочным гидролизом:

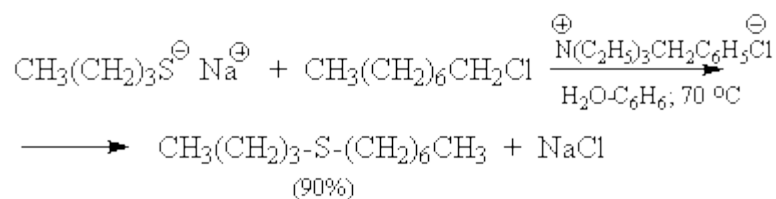
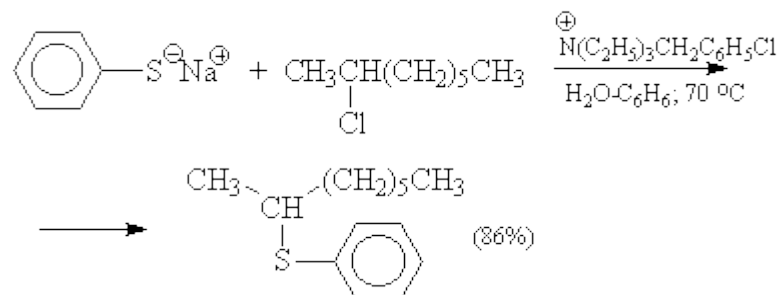


II. СВОЙСТВА ТИОЛОВ

Некоторые из свойств тиолов по существу аналогичны свойствам спиртов. Анионы тиолов вступают в реакцию Вильямсона, приводящую к получению тиоэфиров (сульфидов):

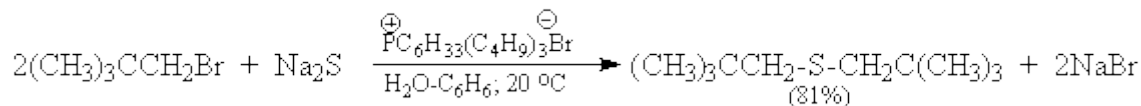
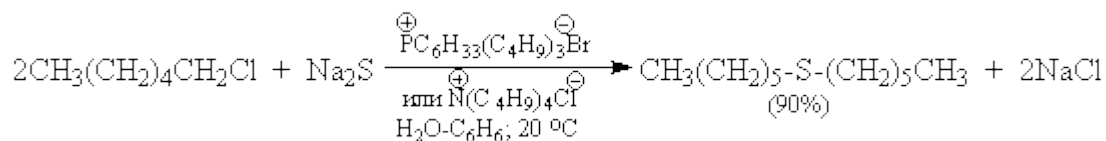
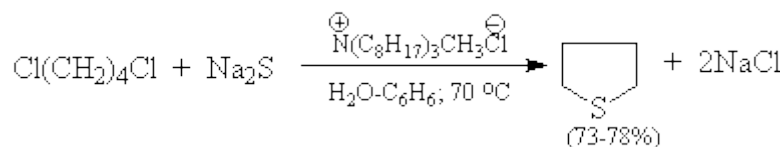


Тиолят-ионы являются более сильными нуклеофильными агентами, чем алкогилят-ионы, и скорость образования тиоэфиров в 10^3 - 10^4 раза превышает скорость реакции для их кислородных аналогов. Это позволяет осуществлять реакцию в мягких условиях. Метод межфазного катализа исключительно эффективен для синтеза сульфидов:

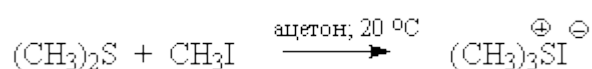


Сульфиды могут быть также получены в результате прямого взаимодействия

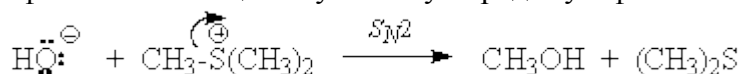
сульфида натрия с двумя молями алкилирующего агента:



Высокая нуклеофильность атома серы в сульфидах открывает возможность для получения солей сульфония в результате алкилирования сульфидов:

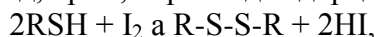


Подобно своим кислородным аналогам, сульфониевые соли могут быть использованы в качестве алкилирующих агентов в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома углерода сульфониевой соли:



Роль уходящей группы в этой реакции играет диметилсульфид, но, несмотря на наличие формального положительного заряда, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ является худшей уходящей группой по сравнению с OTs^- -и Br^- -ионами.

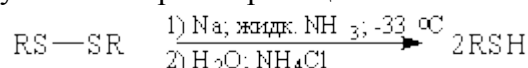
Окисление тиолов резко отличается от окисления спиртов. В зависимости от природы окислителя продуктами окисления тиолов являются дисульфиды R-S-S-R , сульфинового RSO_2H или сульфоновые RSO_3H кислоты. При действии таких окислителей, как йод, бром, пероксид водорода, MnO_3 , тиолы окисляются до дисульфидов:



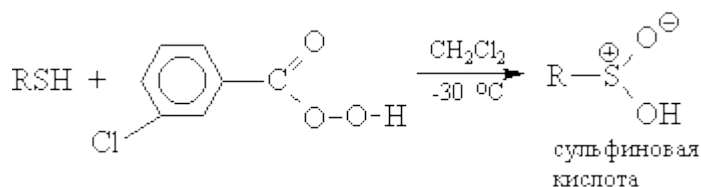
дисульфид



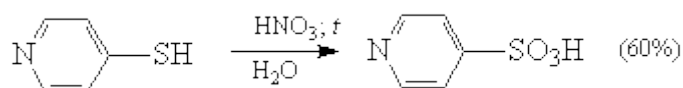
Дисульфиды легко восстанавливаются обратно до тиолов цинком в уксусной кислоте или лучше всего раствором щелочного металла в жидком аммиаке:

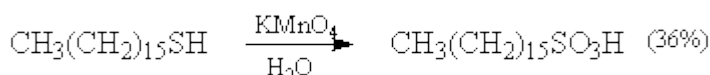
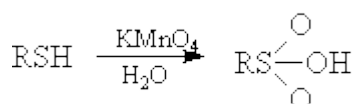


Перкислоты, например *мета*-хлорпербензойная кислота, в исключительно мягких условиях окисляют тиолы до сульфинового кислоты:

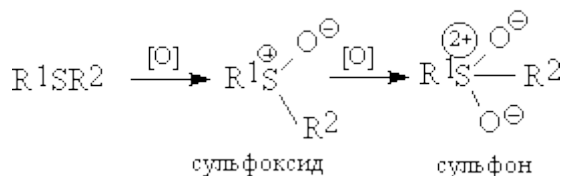


Сильные окислители - азотная кислота или перманганат калия - окисляют тиолы до сульфоновых кислот (продуктов исчерпывающего окисления органических соединений серы):

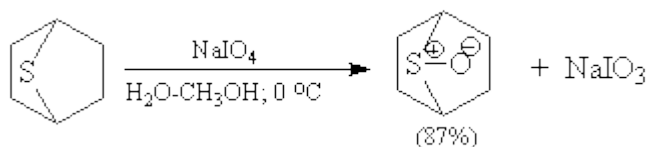
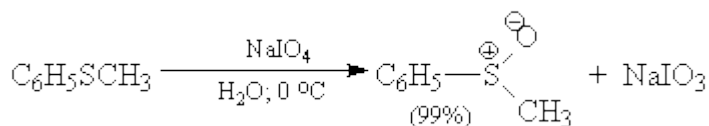
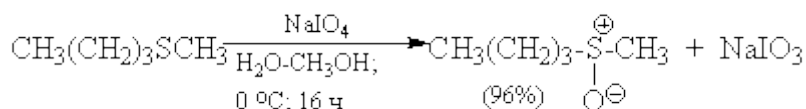




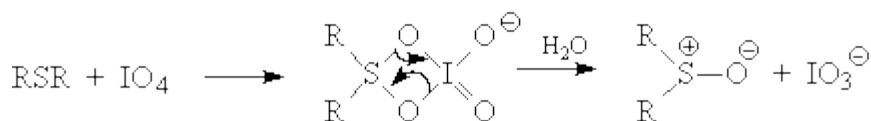
Сульфиды окисляются последовательно до сульфоксидов и далее до сульфонов:



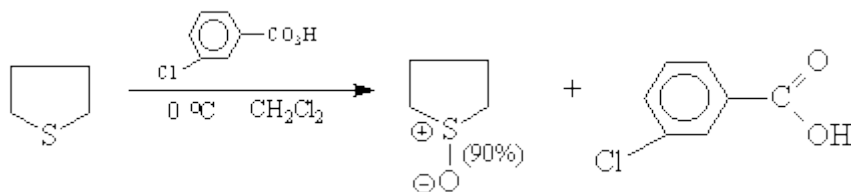
Среди огромного количества разнообразных окислителей наилучшие результаты для превращения сульфидов в сульфоксиды достигаются при использовании метапериодата натрия NaIO_4 , *мета*-хлорпербензойной кислоты и *трет*-бутилгипохлорита. Среди них наиболее широко применяется 0,5 М водный раствор метапериодата натрия. Этот реагент обеспечивает очень высокую селективность окисления сульфидов до сульфоксидов практически без примеси сульфона и других побочных продуктов, если окисление проводится при 0 °С в бинарной системе вода - органический растворитель (метанол, диоксан, ацетонитрил):

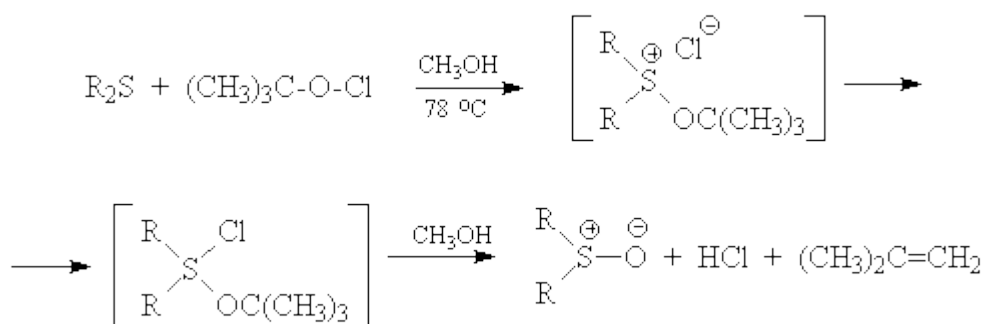


Механизм окисления сульфидов периодатом, по-видимому, аналогичен механизму расщепления 1,2-гликолей и включает циклический интермедиат:

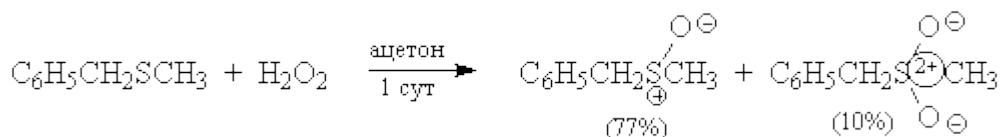


Окисление сульфидов до сульфоксидов под действием *мета*-хлорпербензойной кислоты и *трет*-бутилгипохлорита можно проиллюстрировать следующими примерами:

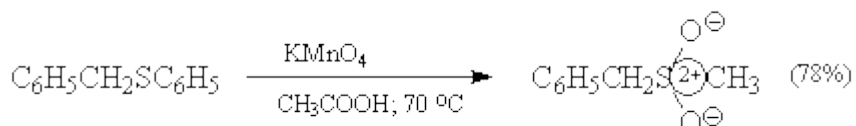




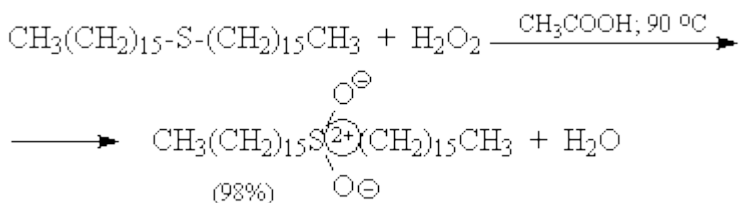
Старый способ окисления сульфидов до сульфоксидов 30%-м водным пероксидом водорода в уксусной кислоте или ацетоне при 20 °С постепенно утрачивает свое значение в лабораторной практике, так как наряду с сульфоксидом, как правило, образуется некоторое количество сульфона:



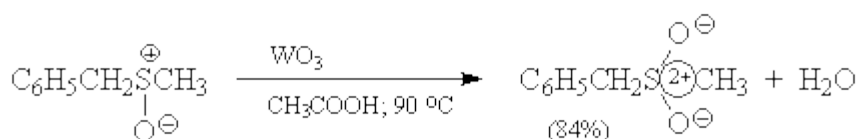
Окисление сульфидов до сульфонов осуществляется под действием более сильных окислителей (KMnO₄; HNO₃ и др.):



Окисление сульфидов в жестких условиях при 90-100 °С с помощью избытка пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида в уксусной кислоте представляет собой самый распространенный метод получения сульфонов:



Сульфоксиды также окисляются до сульфонов при взаимодействии с H₂O₂ в уксусной кислоте или ацетоне, эта реакция катализируется оксидами ванадия (V₂O₅) и вольфрама (WO₃ и H₂WO₄):

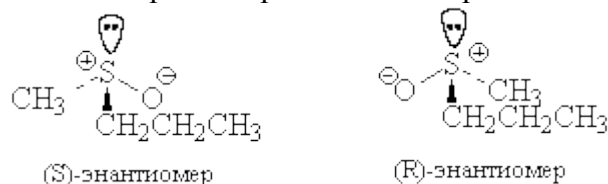


Сульфоксиды принадлежат к числу соединений с трехкоординированным атомом серы. Природа связи серы и кислорода в сульфоксиде в течение длительного времени была предметом дискуссий и острых споров. Для сульфоксидной группы обычно используют два обозначения: S⁺-O⁻, которое подчеркивает дипольную, донорно-акцепторную природу связи серы и кислорода, и S=O, которое указывает на *d*_{p*}-*p*_{p*}-взаимодействие вакантной *d*-орбитали серы и неподеленной пары *p*-электронов кислорода. Длина связи серы и кислорода в сульфоксиде 1,47 Е формально согласуется с двойной связью, поскольку одинарная связь S-O имеет длину 1,69 Е. Однако уменьшение длины связи не может рассматриваться в качестве решающего аргумента образования двойной связи в результате *d*_{p*}-*p*_{p*}-перекрывания за счет пустой *d*-орбитали серы. Атом серы как элемент III периода обладает высокой поляризуемостью, поэтому дипольная донорно-акцепторная связь S⁺-O⁻ с положительным зарядом на сере должна быть значительно

короче простой одинарной связи S-O. Величина дипольного момента как функция длины связи не позволяет сделать выбор между двумя этими структурами.

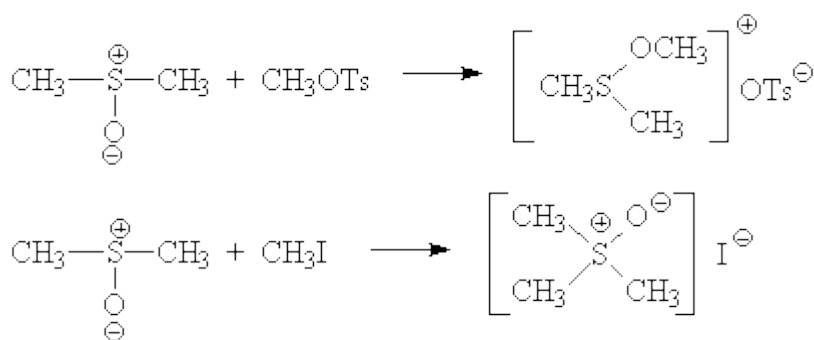
Данные квантово-химических расчетов также не дают однозначного ответа на вопрос о природе связи серы и кислорода в сульфоксидах и сульфонах, хотя современные расчеты отдают предпочтение структуре с дипольной донорно-акцепторной связью S⁺-O⁻, где дополнительное связывание осуществляется главным образом за счет электростатического взаимодействия серы и кислорода вследствие высокой поляризуемости атома серы.

Несимметричные сульфоксиды хиральны, и роль четвертого заместителя выполняет неподеленная пара электронов атома серы:



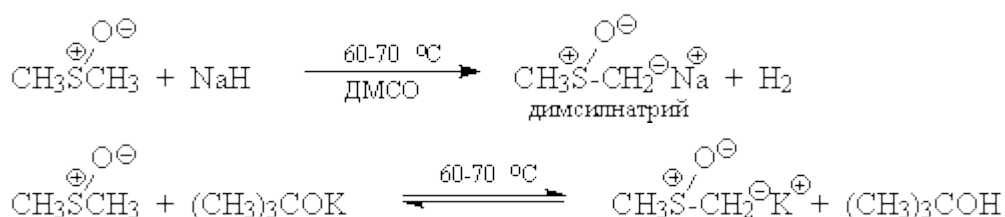
Разделение сульфоксидов на энантиомеры впервые было осуществлено Кенионом и Филлипсом в 1926 г. на примере *мета*-карбоксифенилметилсульфоксида CH₃S(O)-C₆H₄-COOH-*м*. Правовращающий энантиомер *S*-аллил-*L*-цистеинсульфоксида (*S*-аллилсульфинилаланина) является тем соединением, которое определяет запах чеснока. Рацемизация энантиомеров диарил-сульфоксидов и арилалкилсульфоксидов в растворе происходит при 150-200 °С, что соответствует энтальпии активации рацемизации DH^\ddagger порядка 35-40 ккал/моль (150-175 кДж/моль), т.е. эти энантиомеры весьма стабильны.

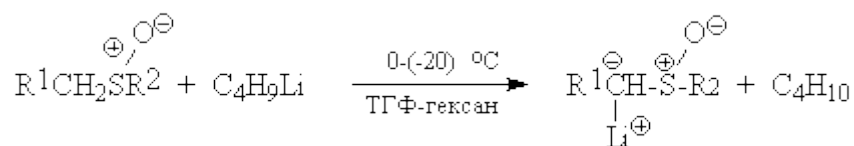
Сульфоксиды относятся к незаряженным амбидентным нуклеофилам. Термин "амбидентный нуклеофил" применяется для нейтральных соединений и анионов, содержащих два нуклеофильных центра. В сульфоксидах это атомы серы и кислорода. В соответствии с принципом ЖМКО (гл. 3, ч. 1), сера является мягким, а кислород - жестким нуклеофильным центром сульфоксидов. Мягкие электрофильные агенты, как это и предсказывает принцип ЖМКО, атакуют мягкий атом серы, а жесткие электрофилы - жесткий кислородный центр сульфоксида, например:



Амбидентный характер сульфоксидов проявляется и при образовании комплексов с катионами переходных и непереходных металлов. Мягкие катионы Pt⁺², Hg⁺², Ag⁺¹, Pd⁺² и другие координируются по атому серы, жесткие катионы щелочных, щелочноземельных металлов, Al³⁺ и др. - по кислороду.

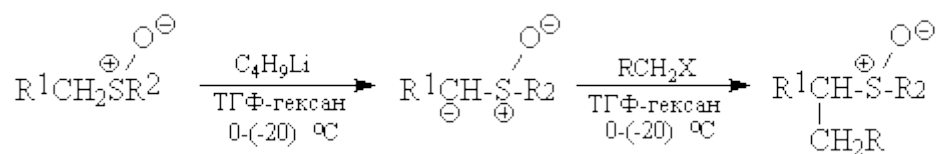
Сульфоксиды и сульфоны содержат сильные электроноакцепторные группы SO и SO₂. Эти группы за счет сильного *-I*-эффекта (см. гл. 2, ч. 1) вызывают поляризацию C-H-связи при α-углеродном атоме, и водород в виде протона отщепляется при действии очень сильных оснований, таких, как гидрид натрия, *трет*-бутилат калия или бутиллитий:



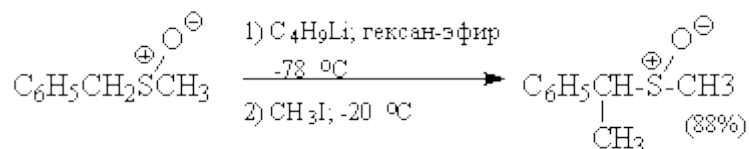


Универсальными реагентами для получения карбанионов сульфоксидов и сульфонов являются *n*-C₄H₉Li и (*изо*-C₃H₇)₂NLi, которые позволяют осуществить это превращение при -80 °С, когда сульфоксиды конфигурационно стабильны.

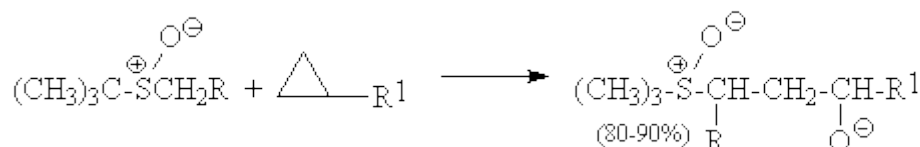
Карбанионы сульфоксидов и сульфонов проявляют свойства как сильного основания, так и мощного нуклеофильного агента, и это обстоятельство широко используется в современном органическом синтезе. Сульфинилкарбанионы легко взаимодействуют практически со всеми типами электрофильных реагентов, некоторые из наиболее важных превращений с участием сульфинилкарбанионов приведены ниже. Карбанионы сульфоксидов подвергаются алкилированию под действием первичных алкил-галогенидов, для вторичных и третичных RX преобладающим направлением оказывается элиминирование:



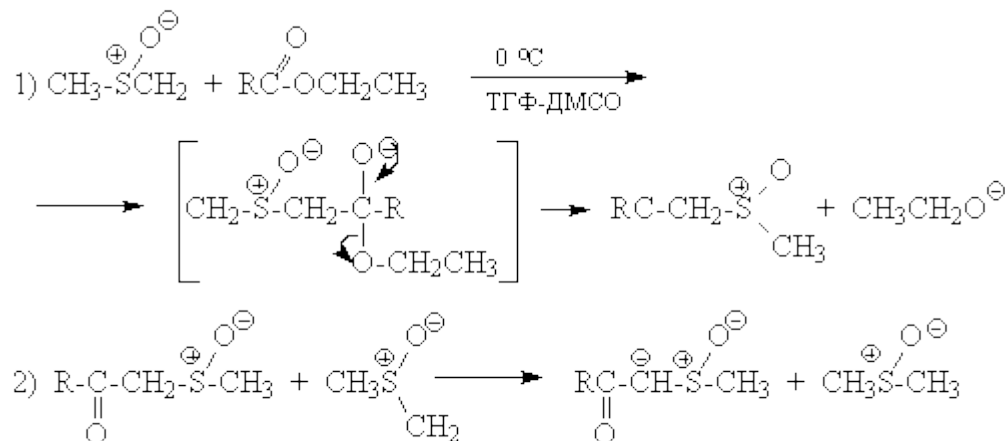
Например:

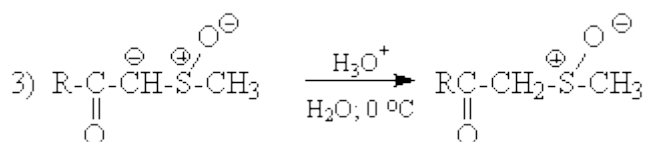


Трехчленное кольцо оксиранов раскрывается при взаимодействии с карбанионами сульфоксидов по S_N2-механизму с высокой региоселективностью с образованием *g*-гидроксисульфоксидов:

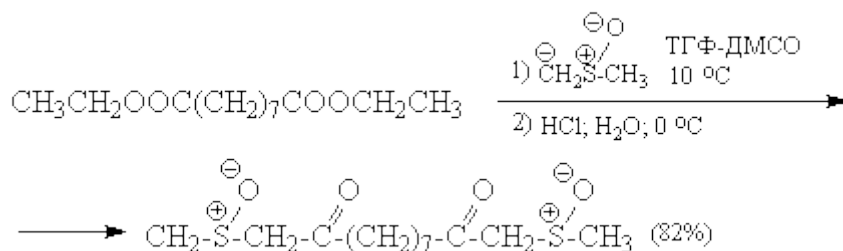
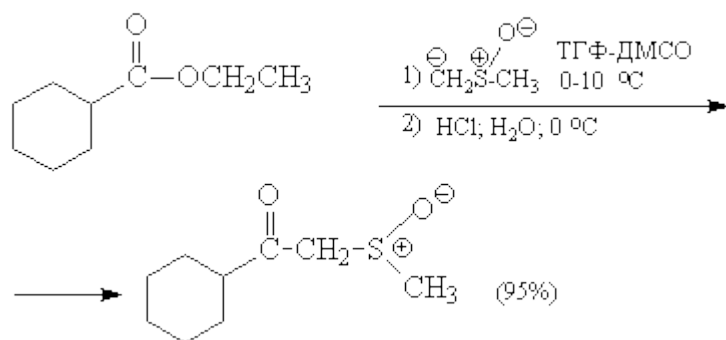
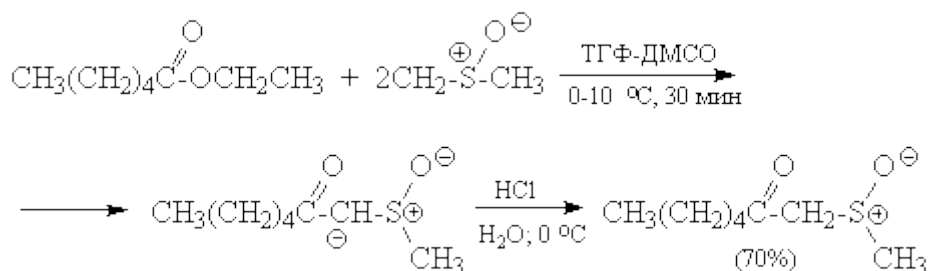


Наиболее важной в органическом синтезе является конденсация сульфинилкарбанионов со сложными эфирами, которая приводит к 1,3-кетосульфоксидам с очень высокими выходами (Э.Кори, М.Чайковский, 1965 г.):

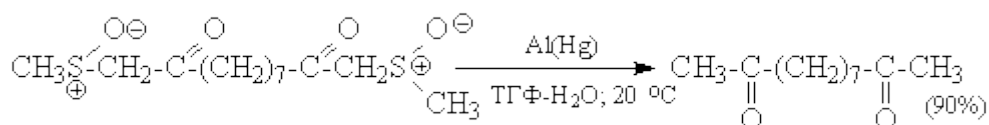
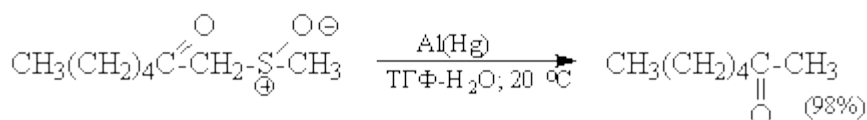


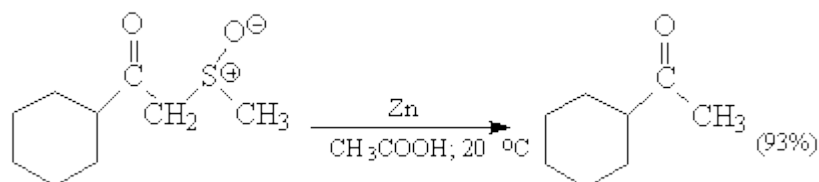


Механизм этой реакции подобен сложноэфирной конденсации Кляйзена (гл. 17). Анион ДМСО (димсилианион) первоначально присоединяется по карбонильной группе сложного эфира с образованием анионного тетраэдрического интермедиата. Этот интермедиат стабилизируется в результате отщепления этилат-иона с образованием 1,3-кетосульфоксида. 1,3-Кетосульфоксиды представляют собой достаточно сильные С-Н-кислоты с pK_a в интервале 10-12. Второй эквивалент димсилианиона переводит их в сопряженный анион, протонирование аниона с помощью минеральной кислоты регенерирует 1,3-кетосульфоксид. Ниже приведены наиболее типичные примеры конденсации димсилианиона со сложными эфирами моно- и дикарбоновых кислот:

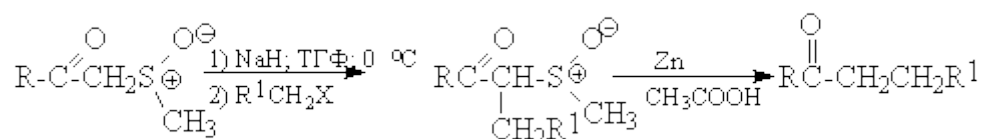


1,3-Кетосульфоксиды легко восстанавливаются до кетонов под действием амальгамы алюминия $\text{Al}(\text{Hg})$ или цинка и уксусной кислоты:

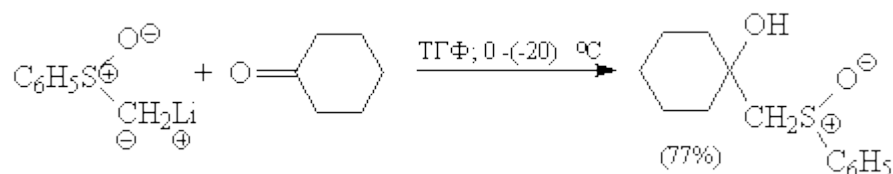




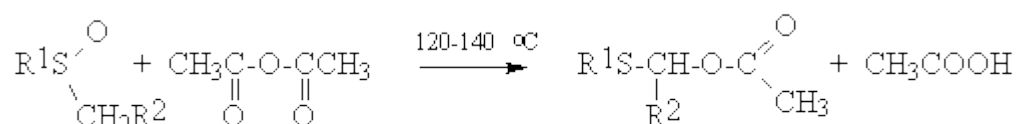
Таким образом, двухстадийный процесс, включающий конденсацию сульфинилкарбанионов со сложными эфирами с последующим восстановлением 1,3-кетосульфида, представляет собой универсальный метод синтеза кетонов. Метод легко может быть расширен с целью получения кетонов самого разнообразного строения. 1,3-Кетосульфоксид при действии таких оснований, как NaH; $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$, или даже алкоголятов щелочных металлов превращается в енолят-ион (гл. 17). Енолят-ион подвергается региоселективному С-алкилированию при взаимодействии с первичными и вторичными алкилгалогенидами. Восстановление продуктов этой реакции Al(Hg) или цинком и уксусной кислотой приводит к кетонам:



Такой способ получения кетонов успешно конкурирует с другими методами, основанными на алкилировании енолят-ионов и "кетонном расщеплении" производных ацетоуксусного эфира. Литиевые соли сульфинилкарбанионов присоединяются по карбонильной группе кетонов, например:

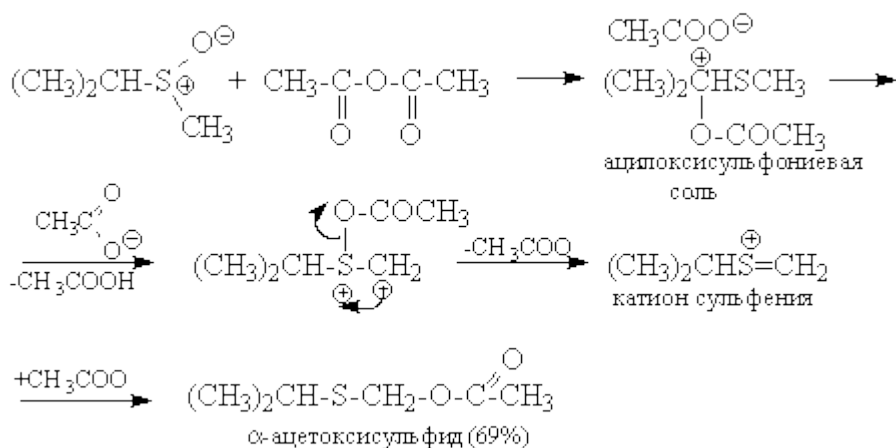


Сульфоксиды, содержащие по крайней мере один атом водорода при (α-углеродном атоме, при действии ангидридов карбоновых кислот и кислот Льюиса (SiCl_4 ; POCl_3 ; SOCl_2 ; BCl_3 ; PCl_3 и т.д.) претерпевают окислительно-восстановительное превращение в ацилоксисульфиды, получившее название перегруппировки Р.Пуммерера (1909):



где R^1 и $\text{R}^2 = \text{Alk}$; Ar

Предполагаемый механизм этой реакции включает несколько стадий, в которых последовательно образуются ацилоксисульфониевая соль, илид и сульфониевый катион, который после присоединения ацетат-иона дает α-ацетоксисульфид. В случае несимметричных сульфоксидов ацилокси группа присоединяется к наименее замещенному α-углеродному атому:



Простые эфиры можно рассматривать как производные спиртов, в которых атом водорода гидроксильной группы замещен на углеводородный радикал.

Получение.

1. Взаимодействие алкоголятов с галогенпроизводными (синтез Вильямсона): $\text{R-O}^{\ominus}\text{Na}^+ + \text{R}'\text{-Hal} \rightarrow \text{R-OR}' + \text{NaHal}$.

2. Межмолекулярная дегидратация спиртов (в присутствии серной кислоты): $\text{ROH} + \text{ROH} \rightarrow \text{R-OR} + \text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства. Простые эфиры обладают низкой реакционной способностью. Их реакции можно разделить на три группы: реакции по атому кислорода, реакции по С-Н-связи в α-положении, реакции с разрывом связи С-О. Атом кислорода с неподеленными парами электронов обуславливает основные свойства простых эфиров. Простые эфиры являются слабыми основаниями и образуют оксониевые соединения при взаимодействии с сильными протонными кислотами и кислотами Льюиса. При длительном хранении простых эфиров на свету образуются гидропероксиды – нестабильные взрывоопасные соединения. Поэтому перед использованием простые эфиры необходимо проверять на присутствие пероксидов.

Реакции с разрывом связи С-О протекают в жестких условиях в присутствии сильных кислот. Алкоголят анион RO^{\ominus} является сильным основанием и плохой уходящей группой, поэтому его отщепление возможно только после предварительного превращения в хорошую уходящую группу путем протонирования.

Применение спиртов:

-Метиловый спирт(очень ядовит) - растворитель, сырьё для получения формальдегида, полимеров, лекарственных препаратов, добавка к моторному топливу.

-Этиловый спирт - сырьё для органического синтеза, растворитель, дезинфицирующее средство, компонент спиртных напитков.

-Этиленгликоль (очень ядовит) - в производстве антифризов - водных растворов этиленгликоля, имеющих очень низкую температуру замерзания (например, температура замерзания 66%-го раствора составляет -60°C). Используют этиленгликоль для получения полимеров (например, полиэтилентерефталата, из которого изготавливают пластиковые емкости), синтетических волокон (например, лавсан), взрывчатых веществ.

-Глицерин используют для получения взрывчатых веществ, лекарственных средств (сосудорасширяющее средство), в косметической, парфюмерной, кондитерской промышленности.

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

Знаете ли вы, что

- В XVIII веке А. Лавуазье установил качественный состав этилового спирта.
- В 1833 году Й.Я.Берцелиус определил количественный состав этанола и предложил все спирты называть *алкоголями*.
- В 1834 году Ж.Б. Дюма из продуктов сухой перегонки древесных опилок выделил метиловый или древесный спирт.
- В 1858 году М. Бертелло синтетическим путем получил метиловый спирт.
- В 1779 году шведский химик Карл Шееле при нагревании оливкового масла с кислотой выделил маслянистую жидкость, сладкую на вкус, и назвал «глицерин» (от греч. Glykeros - сладкий).
- В 1846 году итальянский химик Асканьо Собrero получил тринитрат глицерина («гремучее масло»).
- В 1847 году Н.Н. Зинин впервые использовал тринитроглицерин в Крымской войне.
- В 1866 году шведский инженер-химик, изобретатель и промышленник Альфред Нобель изобрел динамит, смесь 75% нитроглицерина и 25% инфузорной земли (природная глина «кизельгур»).
- При разложении 4 моль нитроглицерина выделяется 650л газообразных веществ - CO₂, H₂O, O₂, N₂ и большое количество энергии.
- В 1834 году немецкий химик Фридрих Фердинанд Рунге из продуктов перегонки каменноугольной смолы выделил фенол.
- В 1871 году английский химик П. Вульф получил пикриновую кислоту, которую использовали в качестве красителя, для получения взрывчатых веществ (мелеит, медит, тимоза).
- В 11 веке в Италии получали этиловый спирт, который служил лекарством, называли его «жизненной водой», утешавшей человеческое тело, возвращающей старикам молодость.
- В средние века обнаружили, что при перегонке вина отгоняется бесцветная горючая жидкость, обладающая как и вино свойством опьянения. Остаток после перегонки этим свойством не обладает. Эту жидкость назвали spiritus vini - дух вина, отсюда и название-винный спирт.
- В XV веке впервые слово «алкоголь» применил к этиловому спирту немецкий врач и естествоиспытатель Теофраст Парацельс (араб. Al-kuhl - тонкий порошок).
- Метиловый спирт - сильный яд, 5- 10мл спирта при попадании в организм вызывает слепоту, доза в 30 мл смертельна для человека.
- При метаболизме этанола в организме человека выделяется около 770кДж/моль энергии, т.е. алкогольные напитки весьма калорийны.
- Пирокатехин является структурным элементом многих биологически активных веществ, например катехоламинов. Монометиловый эфир пирокатехина, гваякол, используется как лекарственное средство для лечения заболеваний верхних дыхательных путей.
- Резорцин применяется как антисептическое средство при лечении кожных заболеваний.
- Гидрохинон является структурным элементом природных соединений, например витаминов группы Е. Восстановительная способность гидрохинонового фрагмента используется в окислительно-восстановительных процессах, сопровождающих дыхание. Сам гидрохинон служит исходным веществом в синтезе многих лекарственных средств.

ЛЕКЦИЯ № 10. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

План

1. Классификация карбонильных соединений.
2. Гомологический ряд, номенклатура, получение.
3. Изомерия, строение.
4. Свойства.

Производные углеводов, 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

алифатическими (предельные и непредельные альдегиды $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ и кетоны $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$),
 ароматическими (альдегиды $\text{Ar}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ и кетоны $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$). 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.

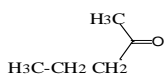
Гомологический ряд кетонов:



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

γ β α

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

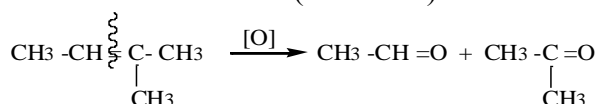
Нахождение в природе.

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

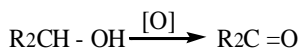
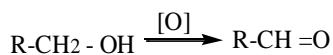
Получение.

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

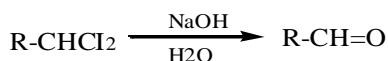
1. окисление алкенов(озонолиз)



2. окисление первичных и вторичных спиртов

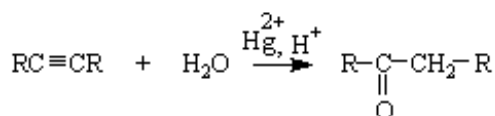
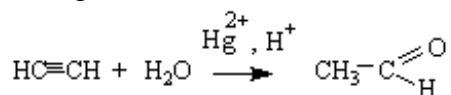


3. гидролиз геминальных дигалогенпроизводных углеводородов

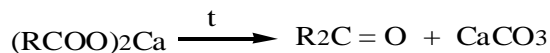


Из дигалогенпроизводных с атомами галогена при первичном атоме углерода образуются альдегиды, при вторичном - кетоны.

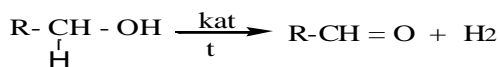
4. гидратация алкинов



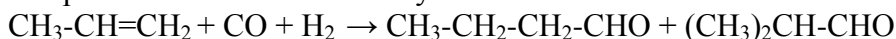
5. термическое разложение кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот



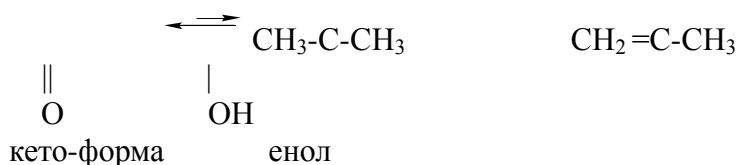
6. дегидрирование спиртов



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 изомаляного 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 -($\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -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

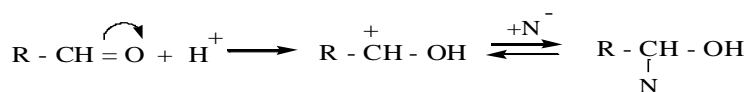
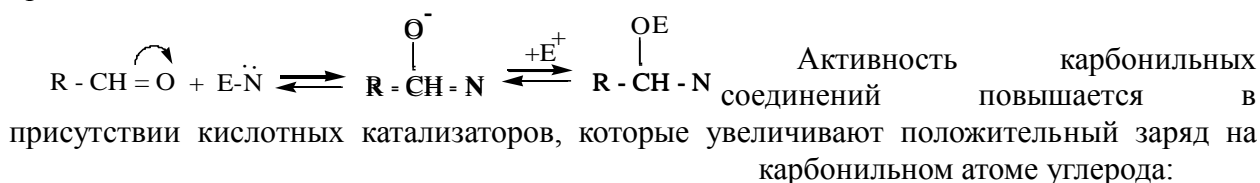
\curvearrowright
 $R \rightarrow HC^{\delta+} = O^{\delta-}$, что является причиной повышенной реакционной способности альдегидов и кетонов, склонности к гетеролитическому расщеплению связей. Альдегиды и кетоны - полярные соединения. Ассоциация молекул происходит только за счет диполь-дипольного взаимодействия, 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)

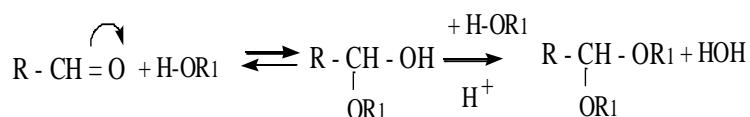
Реакционная активность карбонильных соединений в реакциях этого типа зависит от величины эффективного положительного заряда на карбонильном атоме углерода. Чем больше величина заряда, тем выше реакционная активность соединений в реакциях A_N -типа. Изменение активности в ряду метаналь > предельные альдегиды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



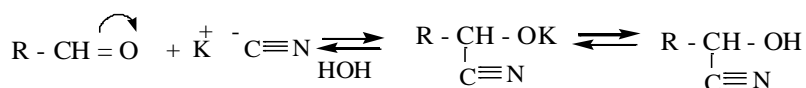
Примеры реакций.

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.



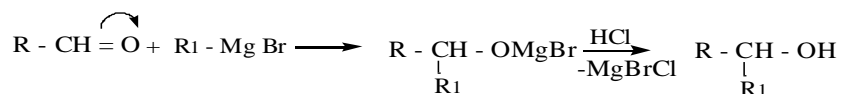
Присоединение синильной

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

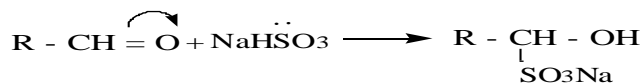
магнийорганических соединений. Реакция лежит в основе получения спиртов разной природы и с большим числом атомов углерода в их составе:



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

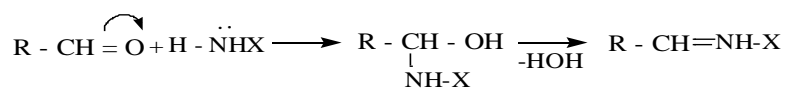
Аналогично протекают реакции карбонильных соединений с ацетиленом и ацетиленидами с образованием непредельных диолов.

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



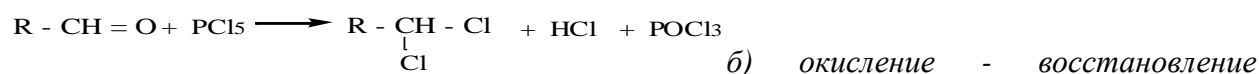
Реакция характерна для альдегидов и тех кетонов, у которых при карбонильной группе находится метильный радикал. В кислой и щелочной средах нерастворимые в воде гидросульфитные соединения разлагаются с образованием исходных карбонильных соединений.

Взаимодействие с соединениями типа NH₂-X (X - H, -NH₂, -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:

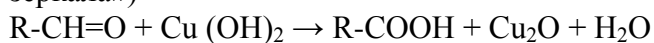
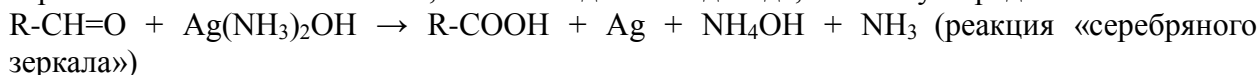


б) окисление - восстановление карбонильных соединений

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

Примеры реакций.

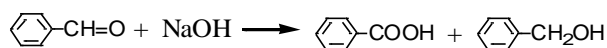
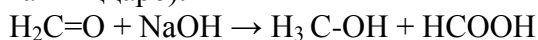
Окисление альдегидов слабыми окислителями сопровождается образованием карбоновых кислот с таким же, как в исходном альдегиде, числом углеродных атомов:



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 Каннищаро):

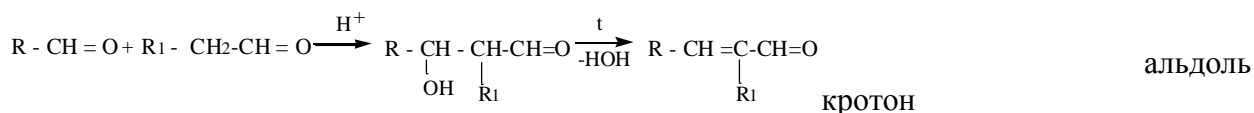


в) реакции альдольно-кетоновой конденсации

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.

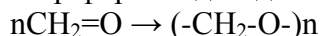
Кетоновая конденсация идет в более жестких условиях как реакция замещения атома кислорода карбонильной группы одной молекулы и двух атомов водорода в α -положении другой молекулы альдегида или кетона.



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

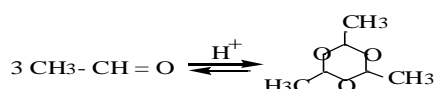
Альдегиды, особенно их низшие представители, склонны к полимеризации. Реакция идет с разрывом π -связи альдегидных групп, причем атомы карбонильного кислорода одной молекулы альдегида соединяются с атомами карбонильного углерода другой молекулы. Так, например формальдегид полимеризуется по схеме:



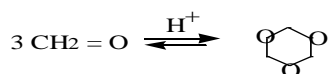
формальдегид полимер (параформ)

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 образовать циклические полимеры. Так, из уксусного альдегида образуется жидкий циклический тример (полимер, образованный тремя молекулами мономера), называемый паральдегидом:



этаналь паральдегид
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.

Знаете ли вы, что

-В середине 19 века(1835г.) Либих, действуя различными окислителями на спирты, получил соединения, в которых на 2 атома водорода меньше, чем в исходном спирте, поэтому название полученных соединений - **алкоголь дегидрированный** или альдегид.

-А.М. Бутлеров в первые получил уротропин - продукт присоединения аммиака к формальдегиду (6:1). При нитровании уротропина образуется сильнейшее взрывчатое вещество - гексоген. Смесь уротропина и хлорида кальция используется в медицине («Кальцекс»), смесь уротропина и парафина является основным компонентом «сухого горючего».

-В 1872 году русский химик и музыкант Александр Порфирьевич Бородин впервые осуществил альдольную конденсацию.

-Как душистые вещества, ацетали используются в парфюмерии. -Небольшое количество ацеталей (50-200 мг/г) образуется в виноградных винах в процессе их "созревания" и "старения" – в результате взаимодействия содержащихся в винах спиртов (главным образом, этилового) с альдегидами (образующихся в вине в качестве продуктов окисления этих спиртов). В числе других веществ ацетали создают характерный аромат ("букет") вин.

-Формальдегид образуется при неполном сгорании различных органических веществ. Он содержится в дыме угля, дерева, на этом основано консервирующее действие дыма при получении мясных и рыбных копченостей. Формальдегид - токсичен.

-Акролеин содержится в дыме, в жаренных продуктах, карамели, сильно раздражает дыхательные пути.

-Многие карбонильные соединения имеют приятные запахи, например фенилуксусный альдегид – запах гиацинта, коричный альдегид - запах корицы, бензальдегид - горького миндаля, гептанон-2 - гвоздичный запах, запах сыра «рокфор», ацетофенон – запах черемухи.

ЛЕКЦИЯ № 11.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

План

1. Классификация карбоновых кислот.
2. Номенклатура, получение.
3. Изомерия, строение.
4. Монокарбоновые кислоты (предельные, непредельные, ароматические).
5. Дикарбоновые кислоты.
6. Производные карбоновых кислот.

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

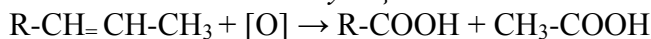
Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам:

- а) по природе радикала, различают - алифатические R(COOH)_n (предельные, непредельные) и ароматические кислоты Ar(COOH)_n;
- б) по числу карбоксильных групп, различают - монокарбоновые (n = 1), ди- и поликарбоновые (n ≥ 2) кислоты.

Номенклатура. По номенклатуре ИЮПАК названия кислот образуют от названия углеводорода, добавляя окончание *-овая кислота*, например, CH₃COOH - *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):

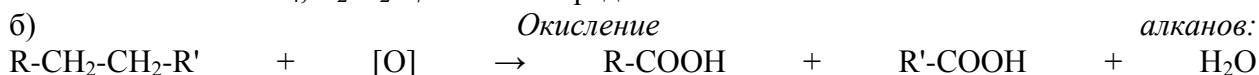


алкен



спирт альдегид кислота

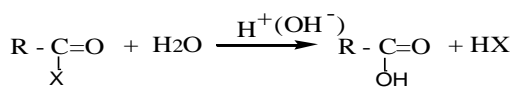
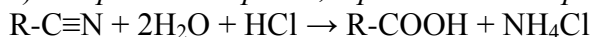
Окислители - KMnO₄, K₂Cr₂O₇ в кислой среде.



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:

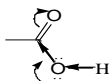


X: -OR, -Hal, -OCOR, -NH₂

- д) Металлорганический синтез:

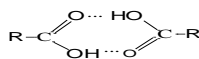
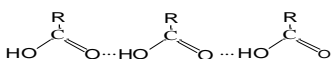


Строение. Атомы углерода и кислорода карбоксильной группы находятся в состоянии sp²-гибридизации. σ-связь C-O образована перекрыванием sp²-sp²-гибридизованных орбиталей, σ-связь O-H - перекрыванием sp²-s-орбиталей, π-связь C-O - перекрыванием негибридизованных p-орбиталей. Карбоксильная группа представляет собой плоскую p,π-сопряженную систему:



В результате сопряжения связь C-O становится короче по сравнению с аналогичной связью в спиртах, связь C=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:



и

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

$\text{C}_n \text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Таблица 4.

Гомологический ряд предельных монокарбоновых кислот

Кислота	Формула	$T_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Ацильный остаток - кислотный остаток
Муравьиная (метановая)	$\text{H}-\text{COOH}$	+8,25	100,5	формил - формиаты
Уксусная (этановая)	CH_3COOH	+16,60	118,5	ацетил - ацетаты
пропионовая (пропановая)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-20,70	141,1	пропионил - пропионаты
масляная (бутановая)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-3,10	163,0	бутирил - бутираты
валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-34,50	186,0	валерил - валераты
капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-1,50	205,3	капроноил
лауриновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	+44,30	225□□	лаурил
пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	+62,60	271□□	пальмитил-пальмитаты
стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	+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 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ соответствуют изомеры: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (бутановая кислота), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$ (2-метилпропановая или изобутановая кислота), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ (метилпропаноат) (подробно см. раздел «Изомерия»).

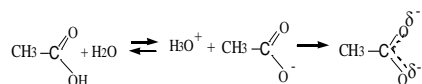
Физические свойства. Кислоты с числом атомов углерода от 1 до 9 - бесцветные

жидкости с неприятными запахами, с $C \geq 10$ - твердые вещества без запаха. Кислоты с числом атомов углерода от 1 до 3 хорошо растворяются в воде, с $C \geq 4$ - 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

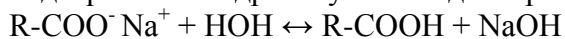
Делокализация электронной плотности (p, π - сопряжение) в карбоксилат-ионе приводит к полному выравниванию порядков длин обеих связей С-О, увеличению его стабильности по сравнению с алколят- и фенолят-ионами. Поэтому карбоновые кислоты по силе превосходят спирты и фенолы, угольную кислоту, но уступают 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:



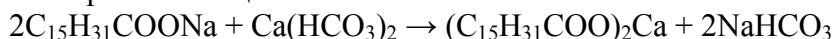
Соли карбоновых кислот используют для получения производных карбоновых кислот, углеводов, поверхностно-активных веществ.

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.

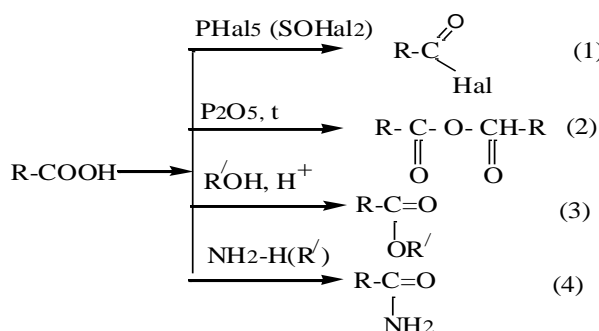
Огромные количества мыла применяют в быту для гигиенических целей, для стирки

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

(4) Декарбоксилирование - это удаление карбоксильной группы в виде CO_2 . В зависимости от условий реакции

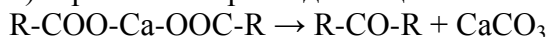
образуются соединения разных классов. Электроноакцепторные группы в составе радикала при карбоксильной группе облегчают протекание реакций этого типа.

Примеры реакций декарбоксилирования:

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



2) термический распад кальциевых или бариевых солей

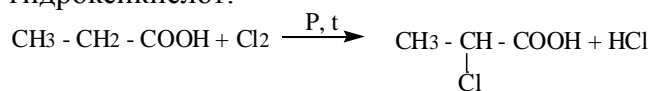


3) электролиз натриевых или калиевых солей (синтез Кольбе)



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:



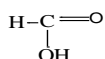
пропионовая к-та α -хлорпропионовая к-та

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.

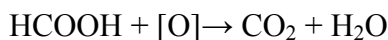
д) специфические свойства муравьиной кислоты

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

кислот, так и альдегидов:

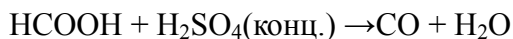


1. окисление



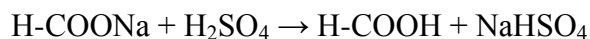
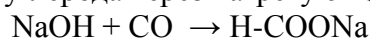
окислители: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реакция «серебряного зеркала»)

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 ИЮПАК, 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.

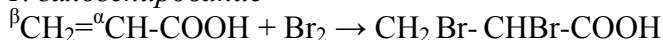
Химические свойства. По химическим свойствам непредельные кислоты аналогичны моно- и дикарбоновым кислотам, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекуле кратных связей и карбоксильной группы и их взаимным влиянием.

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:

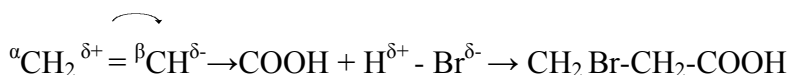
1. галогенирование



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.

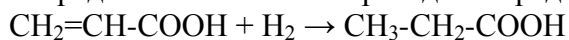
2. гидрогалогенирование



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:



акриловая кислота пропионовая кислота

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 (метилловые) 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

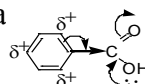
-*цис*-олеиновая кислота в виде эфира с глицерином входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения, особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле - до 80 % , калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты являются мылами;

-*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.

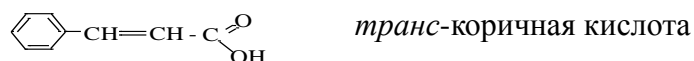
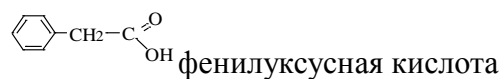
Сложные эфиры кислот используют в производстве лаков и красок (высыхающие масла).

Ароматические монокарбоновые кислоты

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



Важнейшие представители:



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).

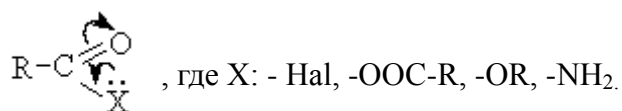
Нахождение в природе и применение кислот:

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.

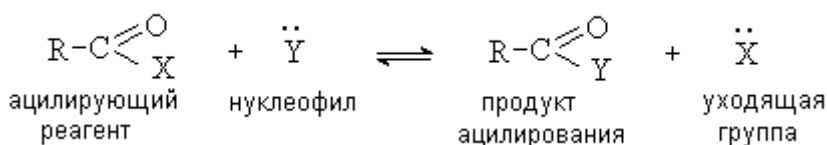
Производные карбоновых кислот.

Общая формула производных карбоновых кислот:

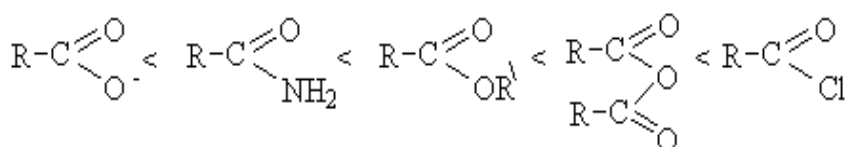


Для производных карбоновых кислот наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N). Поскольку продукты этих реакций содержат ацильную группу $R-C=O$, реакции называют ацилированием, а карбоновые кислоты и их производные - ацилирующими реагентами.

В общем виде процесс ацилирования может быть представлен следующей схемой:



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

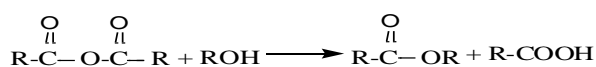


Методы получения. Основной способ получения сложных эфиров - реакции нуклеофильного замещения:

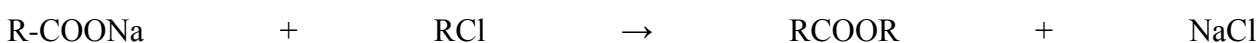


Реакцию проводят в присутствии катализатора - минеральной кислоты. Реакции этерификации обратимы. Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира используют избыток одного из реагентов или удаление продуктов из сферы реакции.

б) ацилирование спиртов галогенангидридами и ангидридами



в) из солей карбоновых кислот и алкилгалогенидов



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



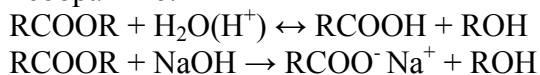
углеводород радикал
радикал+углеводород+оат - метилбутаноат.

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.

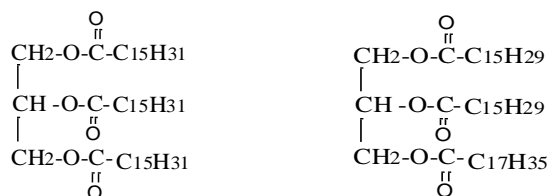


Жиры

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 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, из непредельных - олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (с одной двойной связью), линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с двумя двойными связями) и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с тремя двойными связями). Непредельные кислоты, содержащие в радикале фрагмент ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 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 - важнейшая 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 - мелкокораздробленного металлического никеля при 160-240⁰С 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.

Знаете ли вы, что

-В 1906году русским ученым С.А. Фокиным разработан, а в 1909г. им же осуществлен в промышленном масштабе метод гидрогенизации (отверждение) жиров.

-Маргарин (с греч. - «жемчуг») получен в 1869 году. Различные его сорта получают, смешивая саломас с молоком, а в некоторых случаях - с яичным желтком. Получается продукт, по внешнему виду напоминающий сливочное масло, приятный запах маргарина достигается введением в его состав специальных ароматизаторов – сложных композиций различных веществ, неперменной составной частью которых является диацетил (бутандион) - жидкость желтого цвета, содержится в коровьем масле.

-Однако встречаются и животные жиры, содержащие значительное количество непредельных кислот и представляющие собой жидкие вещества (ворвань, тресковый жир или рыбий жир).

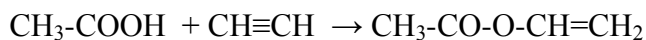
-Растительные жиры- масла добывают из семян и мякоти плодов различных растений. Они отличаются высоким содержанием олеиновой и других непредельных кислот и содержат лишь незначительное количество стеариновой и пальмитиновой кислот (подсолнечное, оливковое, хлопковое, льняное и др. масла). Лишь в некоторых растительных жирах преобладают предельные кислоты, и они являются твердыми веществами (кокосовое масло, масло какао и др.).

-Сложные эфиры фруктовых эссенций обладают приятным запахом фруктов, цветов, например изоамилацетат - запахом груш, амилформиат - вишен, этилформиат - рома, изоамилбутират - ананасов и т.д. Их применяют в кондитерском производстве, при изготовлении безалкогольных напитков, в парфюмерии.

-Из полиметилметакрилата готовят исключительно ценный синтетический материал - органическое стекло (плексиглас). Последнее превосходит силикатное стекло по прозрачности и по способности пропускать УФ-лучи. Его используют в машино- и

приборостроении, при изготовлении различных бытовых и санитарных предметов, посуды, украшений, часовых стекол. Благодаря физиологической индифферентности полиметилметакрилат нашел применение для изготовления зубных протезов и т.п.

-Винилацетат - эфир винилового спирта и уксусной кислоты. Его получают, например, при пропускании смеси паров уксусной кислоты и ацетилен над ацетатами кадмия и цинка при 180-220°C:



Винилацетат – бесцветная жидкость, легко полимеризуется, образуя синтетический полимер - поливинилацетат (ПВА), применяется для изготовления лаков, клеев, искусственной кожи.

ЛЕКЦИЯ №12. Дикарбоновые кислоты и их производные

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 ИЮПАК) 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; низшие кислоты растворимы в воде.

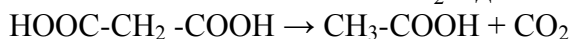
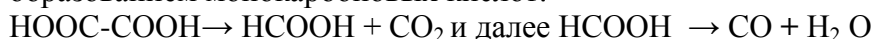
Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны монокарбоновым кислотам, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах двух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

Дикарбоновые кислоты более сильные кислоты, чем монокарбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода: Кион. щавелевой кислоты (H₂C₂O₄) - 5,9 • 10⁻², 6,4 • 10⁻⁵, уксусной кислоты - 1,76 • 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.

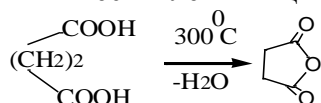
Дикарбоновые кислоты имеют ряд специфических свойств, которые определяются наличием в молекуле двух карбоксильных групп. Например, отношение дикарбоновых кислот к нагреванию.

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

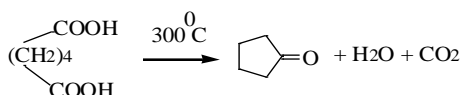
При нагревании щавелевой и малоновой кислот происходит декарбоксилирование с образованием монокарбоновых кислот:



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:

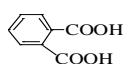
Щавелевая кислота широко распространена в растительном мире. В виде солей содержится в листьях щавеля, ревеня, кислицы. В организме человека образует труднорастворимые соли (оксалаты), например оксалат кальция, которые отлагаются в виде камней в почках и мочевом пузыре. Применяют как отбеливающее средство: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

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

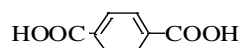
Янтарная кислота (соли и сложные эфиры называются *сукцинатами*) участвует в обменных процессах, протекающих в организме. Является промежуточным соединением в цикле трикарбоновых кислот. В 1556 году немецким алхимиком Агриколой впервые выделена из продуктов сухой перегонки янтаря. Кислота и ее ангидрид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

Фумаровая кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ - *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.

ЛЕКЦИЯ № 13.

Нитросоединения

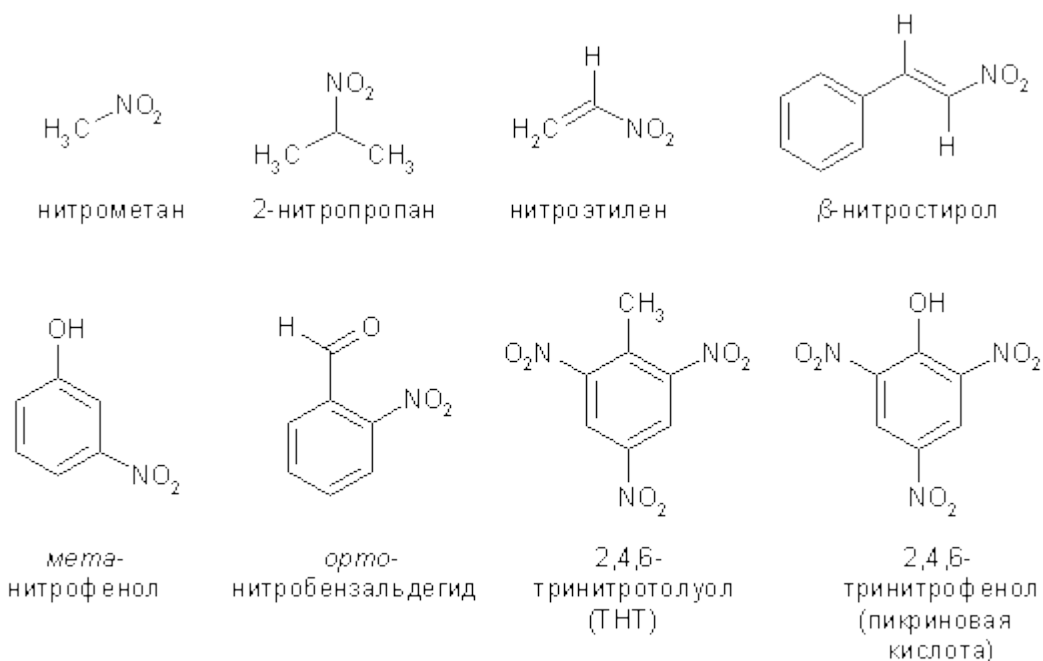
Содержание главы:

Нитросоединения. Получение нитросоединений. Строение нитросоединений.

Свойства алифатических нитросоединений: восстановление, кислотность.

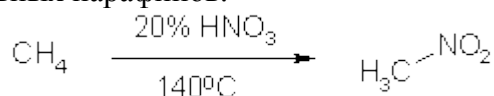
Свойства нитроаренов. Восстановление нитроаренов.

Нитросоединениями называются органические вещества, в молекуле которых содержится функциональная группа NO_2 . Нитрогруппа может быть соединена с органическими радикалами различного строения, т.е. нитросоединения различаются на алифатические, непредельные, ароматические:

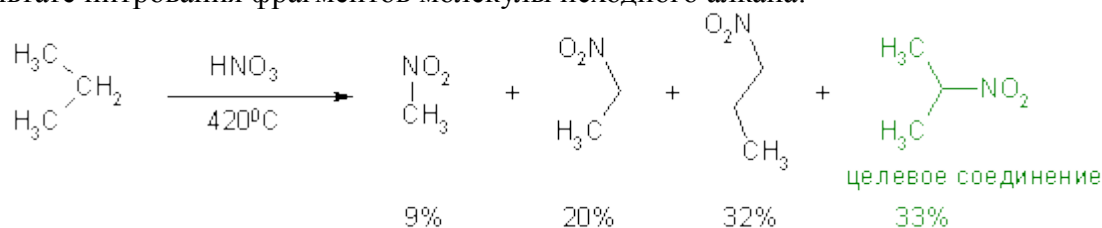


Получение нитросоединений

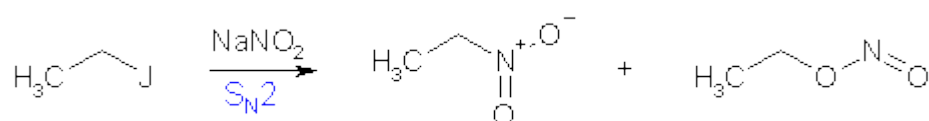
Нитроалканы могут быть получены как нитрованием алканов (свободнорадикальное замещение водорода), так и нуклеофильным замещением галогена или другой уходящей группы. В реакции нитрования во всех случаях кроме метана образуется смесь изомеров (см. Алканы). Эта реакция была открыта Михаилом Коноваловым и имеет огромное историческое значение, т.к. способствовала интенсивному развитию химически мало активных парафинов.



Реакция имеет свободнорадикальный характер и зачастую сопровождается разрывом углерод-углеродной цепи. Нитрование по Гессу, заключающееся в действии на алканы концентрированной азотной кислоты при высокой температуре, приводит к образованию целого спектра продуктов, значительная часть которых образуется в результате нитрования фрагментов молекулы исходного алкана:

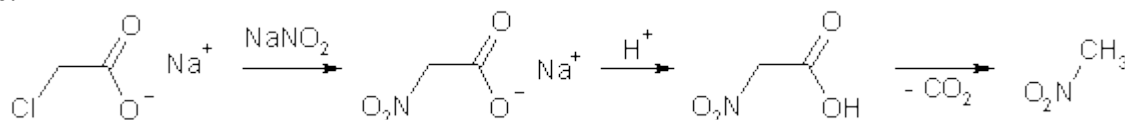


В лабораторной практике чаще всего используются реакции замещения галогена в галогеналканах действием солей азотистой кислоты. Анион $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$ относится к амбидентным реагентам, поэтому в зависимости от условий реакции и структуры субстрата, в синтезе наряду с нитроалканами образуются алкилнитриты – алкиловые эфиры азотистой кислоты.

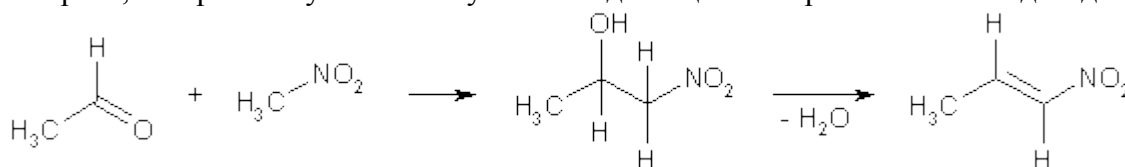


Алкилнитриты проявляют меньшую устойчивость, чем нитроалканы, они способны претерпевать перегруппировку в нитроалканы и гидролизаться с образованием спирта и азотистой кислоты.

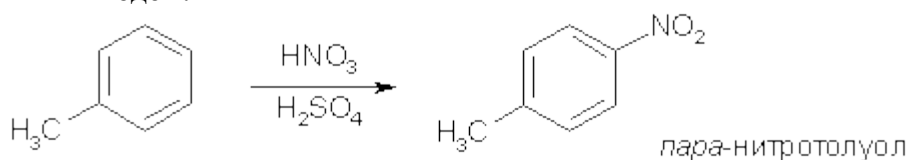
Собственно нитрометан на практике синтезируют из монохлоруксусной кислоты по схеме:



Нитроалкены чаще всего образуются при самопроизвольной дегидратации β -нитроспиртов, которые могут быть получены конденсацией нитроалканов с альдегидами.

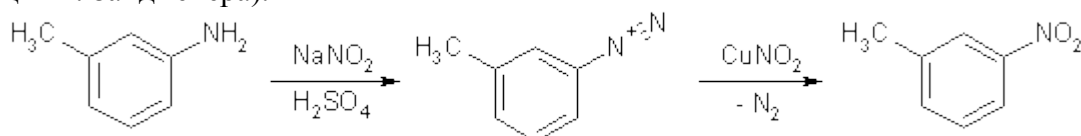


Нитроарены могут быть получены либо электрофильным замещением водорода, либо посредством нуклеофильного замещения функциональных групп (галогены, диазогруппа) в ароматическом кольце. Следует отметить, что реакция нитрования ароматических соединений находит большее применение в практике, чем свободнорадикальное нитрование алканов, т.к. зачастую протекает избирательно и с хорошим выходом.



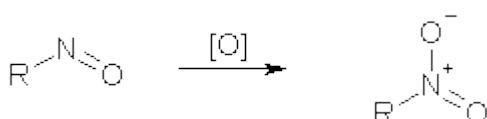
В зависимости от количества и концентрации используемой HNO_3 и условий реакции (температура, катализатор) в ароматическое ядро можно ввести разное количество нитрогрупп. Электрофильное нитрование неприменимо лишь в случае сильно активированных субстратов, которые легко окисляются азотной кислотой (например, ариламинов) (см. главу Амины).

В реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппой легче всего вовлекается диазониевая группа, а соли диазония могут быть получены практически из любых ароматических аминов. Катализатором превращения служат ионы одновалентной меди (реакция Т. Зандмейера).



Строение нитросоединений

Нитрогруппа имеет плоскую геометрию, атом азота и оба атома кислорода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Атомы кислорода нитрогруппы, как и в карбоксилат-ионе, эквивалентны. Дипольные моменты нитросоединений имеют величину в пределах 3,15 – 3,7 D, что объясняется высокой полярностью нитрогруппы, которую можно представить как N-оксид нитрозогруппы



Длина связи N-O одинакова для обоих атомов кислорода и составляет 122 пм, порядок р-связей равен 0,25, угол ONO составляет 125° . Согласно квантово-химическим расчетам избыток электронной плотности сосредоточен на атомах кислорода (0,16), на атоме азота наведен положительный заряд. Ввиду того, что нитрогруппа построена из трех атомов более электроотрицательных элементов, чем углерод, она обладает сильными (-)I- и (-)M-эффектами. Проявление мезомерного эффекта обусловлено тем, что спиновая плотность π -связи N-O смещена к атому кислорода. Нитрогруппа относится к самым

сильным мезомерным акцепторам электронов среди *незаряженных* функциональных групп.

Содержание главы:

Нитросоединения. Получение нитросоединений. Строение нитросоединений.

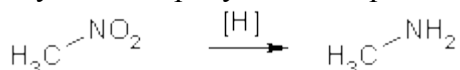
Свойства алифатических нитросоединений: восстановление, кислотность.

Свойства нитроаренов. Восстановление нитроаренов.

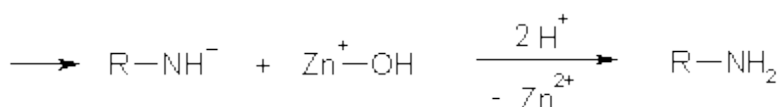
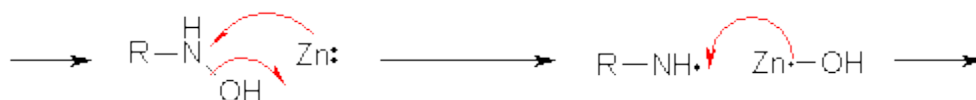
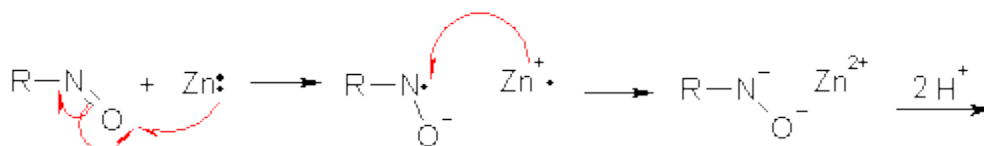
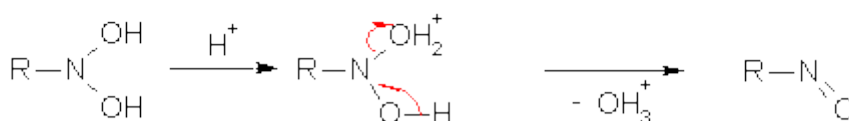
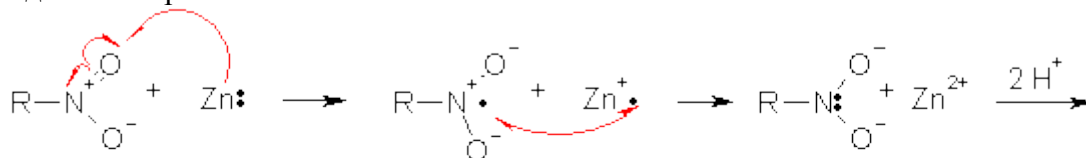
Свойства алифатических нитросоединений

Восстановление

Для нитросоединений, независимо от строения углеродного скелета молекулы, характерны реакции восстановления. В алифатическом ряду эта реакция практически всегда приводит к аминам, хотя в специальных условиях могут быть получены также промежуточные продукты – нитроалканы и алкилгидроксиламины.



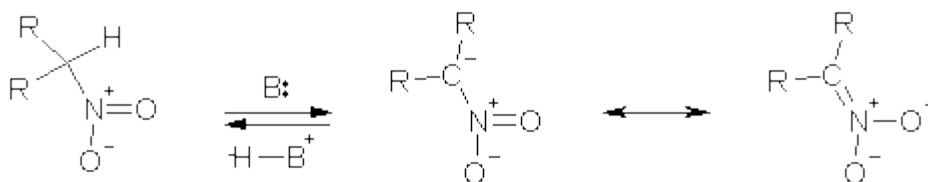
Восстановление нитроалканов обычно протекает весьма легко: можно применять довольно мягкие реагенты, например, металлы в кислой среде, соли олова(II), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и т.д. Механизм этих реакций обычно рассматривают как последовательность актов одноэлектронного переноса от восстановителя к нитрогруппе и последующего присоединения протона.



Кислотность первичных и вторичных нитроалканов

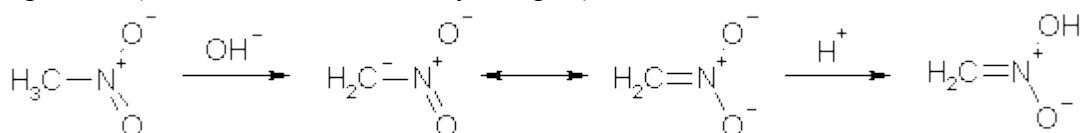
Нитрогруппа, являясь сильным электроноакцептором, способствует поляризации соседних связей (аналогичное явление наблюдается в оксосоединениях). По этой причине нитроалканы, имеющие атомы водорода в α -положении, способны к депротонированию, т.е. первичные и вторичные нитроалканы проявляют СН-кислотность и способность к прототропной таутомерии.

Образующийся при действии оснований сопряженный резонансно стабилизированный анион нитроновой кислоты можно изобразить следующим образом:



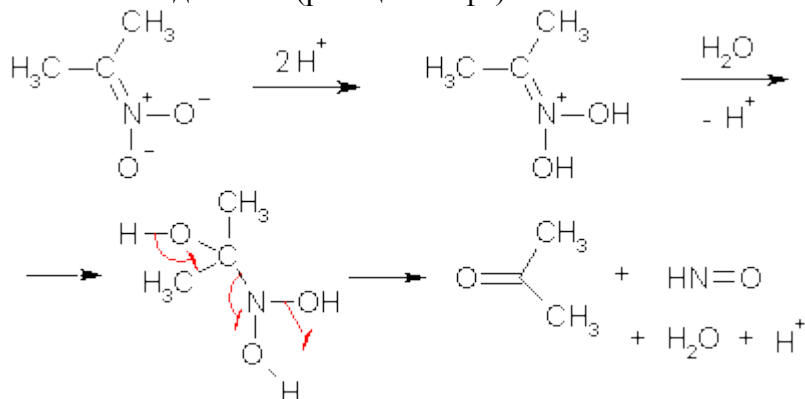
Соединени	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CH ₂ N	CH ₂ (NO ₂) ₂	CH(NO ₂) ₃
e		O ₂		
pK _a	10.2	8.5	4.0	»0.0

Как видно из величин pK_a, нитроалканы депротонируются под действием гидроксид-аниона. Действительно, нитрометан (жидкое вещество тяжелее воды) растворяется в водной щелочи в результате превращения в аци-нитрометанат натрия, при подкислении этого раствора быстро происходит освобождение ацинитроформы, также растворимой в воде. Постепенный переход ацинитроформы в нитросоединение наблюдается по образованию нерастворимого в воде исходного соединения. Это явление называется десмотропией (сильно замедленной таутомерия).

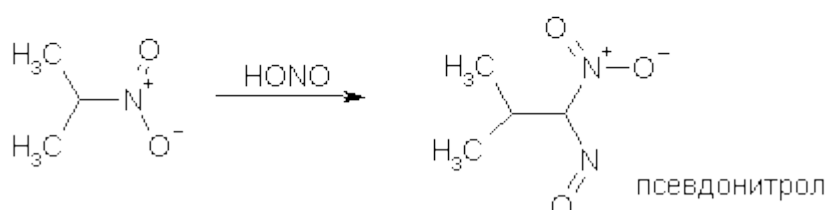
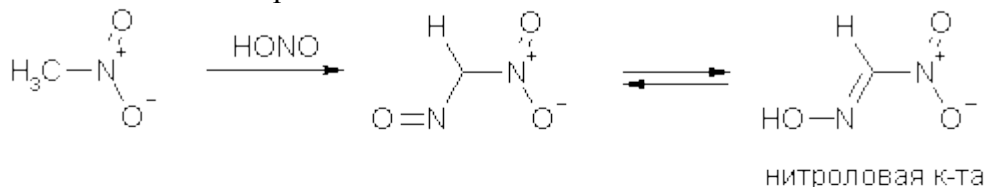


Ацинитрометан можно рассматривать как азотистый аналог енола.

В присутствии сильных кислот ацинитросоединения способны не только превращаться в более стабильную нитроформу, но также претерпевать гидролиз, образуя карбонильное соединение (реакция Нефа).

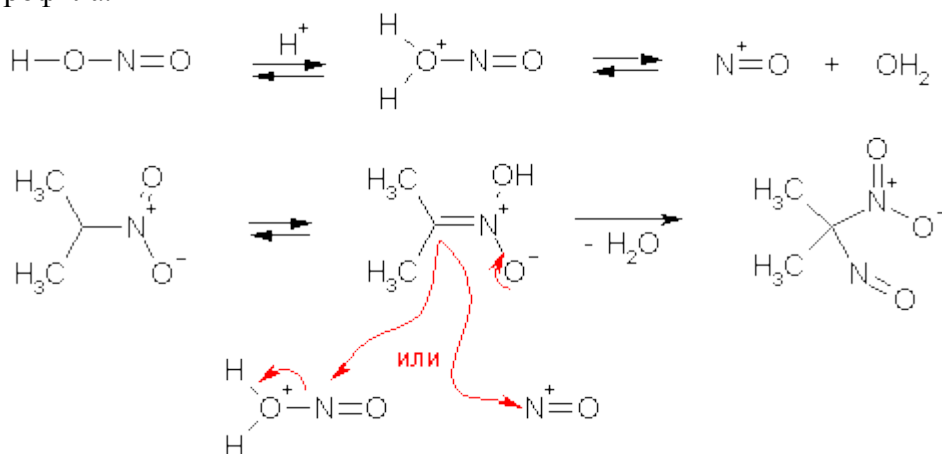


Способность образовывать ацинитроформу или анион придает нитроалканам свойства C-нуклеофилов средней силы. К превращениям ацинитроформы можно отнести реакцию нитрозирования. Первичные нитроалканы превращаются в нитроловые кислоты, вторичные – в псевдонитролы.

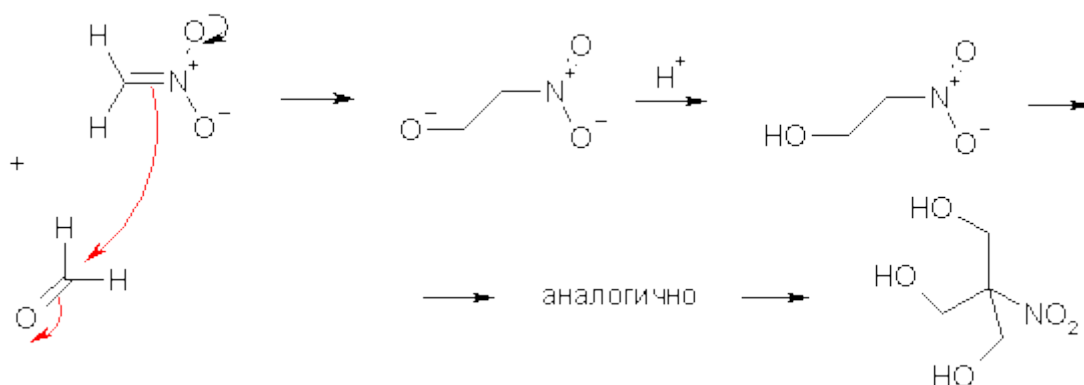


Общепринятый механизм этого превращения подразумевает образование

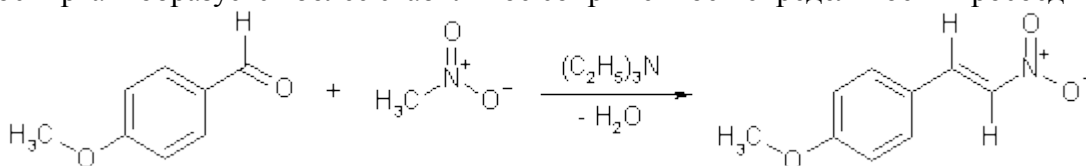
протонированной молекулы HNO_2 либо катиона нитрозония (NO^+) в качестве электрофила.



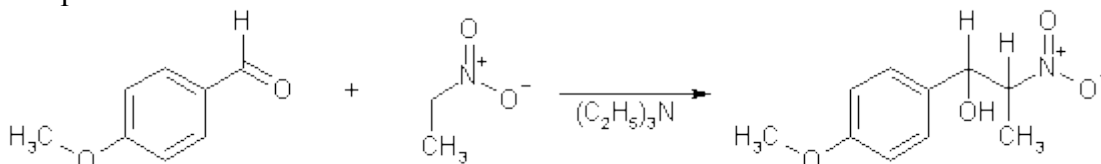
Ацинитроалкан способен к конденсации с С-электрофилами, например, формальдегидом.



Взаимодействие нитроалканов с менее активными электрофилами, такими как ароматические альдегиды, проводят в присутствии слабых оснований. При использовании триэтиламина создается достаточно высокая концентрация аниона и реакция идет почти мгновенно. В случае, когда в реакцию вовлекают первичный нитроалкан, практически всегда происходит отщепление молекулы воды от промежуточно возникающей молекулы нитроспирта и образуется более стабильное сопряженное неопределенное нитросоединение.



Взаимодействие вторичных нитроалканов с альдегидами завершается образование нитроспирта



Нитросоединения

Содержание главы:

Нитросоединения. Получение нитросоединений. Строение нитросоединений.

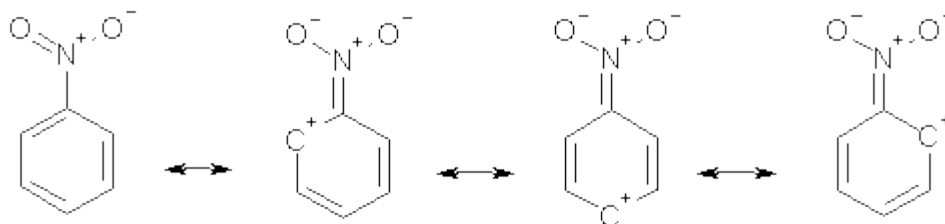
Свойства алифатических нитросоединений: восстановление, кислотность.

Свойства нитроаренов. Восстановление нитроаренов.

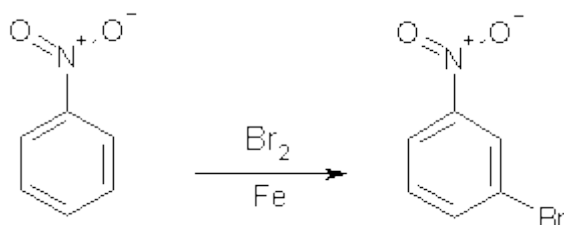
Свойства нитроаренов

Нитробензол имеет значительный дипольный момент (4,24 D). Величина дипольного момента связана не только с полярностью нитрогруппы, но и с поляризацией молекулы.

Нитрогруппа, как сильный мезомерный акцептор, инициирует перераспределение электронной плотности в π -системе ароматического ядра. При этом наибольший дефицит электронной плотности создается на *орто*- и *пара*-углеродных атомах ароматического кольца. Сопряжение нитрогруппы с бензольным ядром можно представить набором следующих резонансных структур:

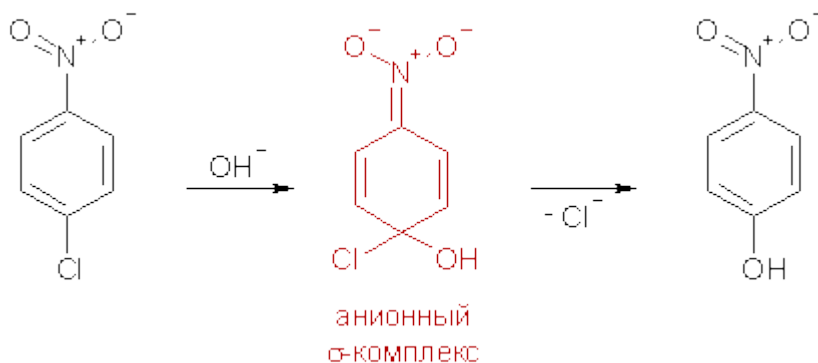


Пониженная π -электронная плотность в ароматическом ядре нитросоединений является причиной того, что реакции электрофильного замещения протекают значительно труднее, чем в бензоле. Так, нитробензол удается нитровать, сульфировать и бромировать лишь в жестких условиях. Электрофильный реагент атакует, главным образом, *мета*-положения, которые не сопряжены с группой-акцептором.



Реакцию Фриделя-Крафтса в нитроаренах провести не удастся.

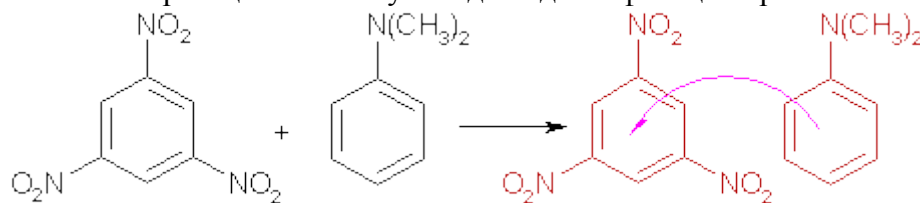
Напротив, для нитроаренов более характерны реакции нуклеофильного замещения. В этих реакциях наиболее активными являются *орто*- и *пара*-положения. Так, легкость гидролиза галогенбензолов возрастает при введении нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положения. Это связано, во-первых, с π -дефицитностью указанных положений ароматического ядра, а во-вторых – со способностью нитрогруппы участвовать в стабилизации анионного σ -комплекса, промежуточно возникающего на первой стадии реакции в результате атаки нуклеофилом (см. главу Нуклеофильное замещение в ароматическом кольце).



Влияние нитрогруппы на распределение электронной плотности в ароматическом ядре можно проследить и на других примерах, например, весьма показательна кислотность фенолов. Так, *орто*- и *пара*-нитрофенолы (pK_a 7,21) обладают более высокой кислотностью, чем сам фенол (pK_a 9,95), а 2,4,6-тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой (pK_a 0,38), относится к сильным кислотам. Повышенную кислотность нитрофенолов можно объяснить как влиянием локального дефицита p -электронов на полярность связи О-Н так и стабилизацией анионной формы нитрофенолов нитрогруппами.

Отличительной особенностью полинитроаренов, вследствие их высокой электронодефицитности, является склонность к образованию комплексов с переносом

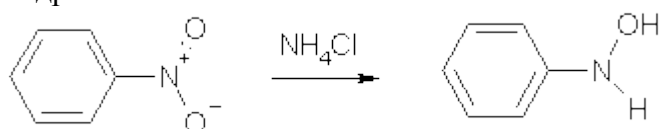
заряда (КПЗ, или р-комплексы) с электроноизбыточными молекулами. Это относится к тринитробензолу, пикриновой кислоте и т.д., которые легко образуют с аминами, фенолами и другими р-избыточными соединениями глубоко окрашенные комплексные соединения. Эта реакция используется для идентификации ароматических соединений.



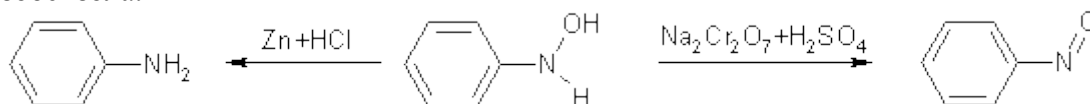
Восстановление нитроаренов

Как и нитроалканы, нитроарены способны к восстановлению. Однако в ароматическом ряду реакция, в зависимости от условий ее проведения, позволяет получить целый ряд разнообразных продуктов.

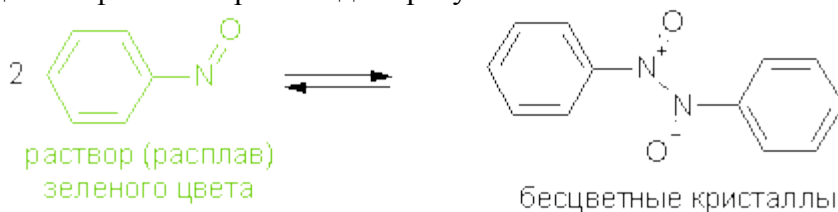
Восстановление нитробензолов в кислой среде ведут металлами (Zn, Fe) хлоридом олова (II) и т.д. При действии цинковой пыли в водном растворе хлорида аммония образуется легко восстанавливающийся нитрозобензол, который далее переходит в N-фенилгидроксиламин.



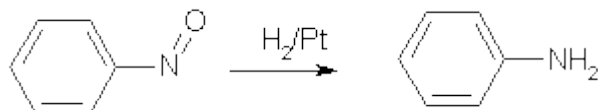
Это соединение можно как восстановить до анилина, так и окислить до нитробензола.



Нитрозобензол существует в растворе и расплаве в виде отдельных молекул, в твердой же фазе он обратимо димеризуется.

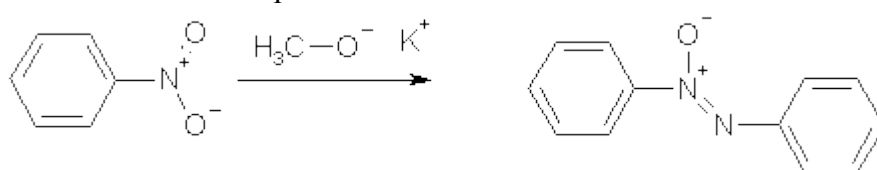


Каталитическое гидрирование нитрозобензола, равно как и нитробензола, также завершается образованием анилина. Для восстановления многих замещенных нитробензолов в анилины часто используют гидразин на скелетном никелевом катализаторе (никель Ренея), применяется также гидрирование водородом на платиновых и палладиевых катализаторах.



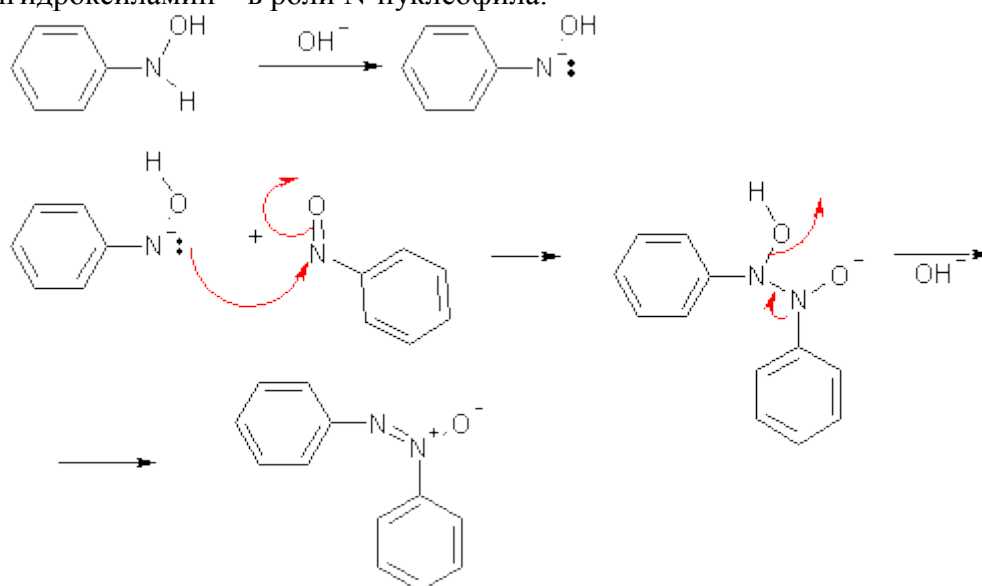
Таким образом, использование более сильного восстановителя или его большего количества приводит к полному восстановлению нитробензола до анилина.

Восстановление нитробензола алкоголятами щелочных металлов дает азоксибензол.

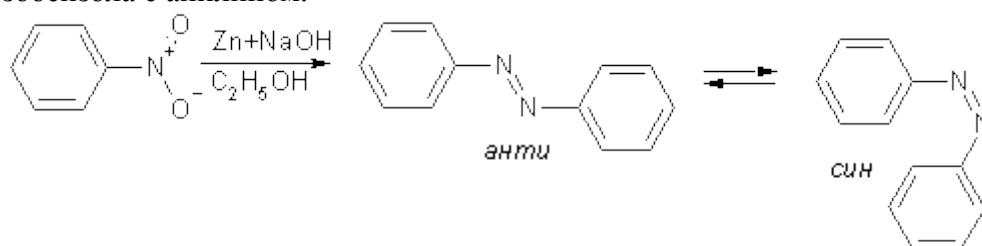


Это соединение является продуктом конденсации промежуточных нитрозобензола и

фенилгидроксиламина – соединений, возникающих при действии на нитробензол оснований. В этой реакции нитробензол выступает в роли N-электрофила, а N-фенилгидроксиламин – в роли N-нуклеофила.

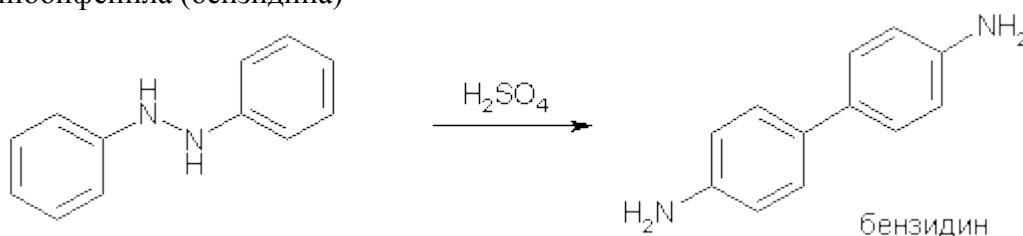


При использовании более сильных восстановителей нитробензол в щелочной среде превращается в азобензол. Этот димер можно рассматривать как продукт восстановления азоксибензола, он может быть также получен в качестве продукта конденсации нитробензола с анилином.

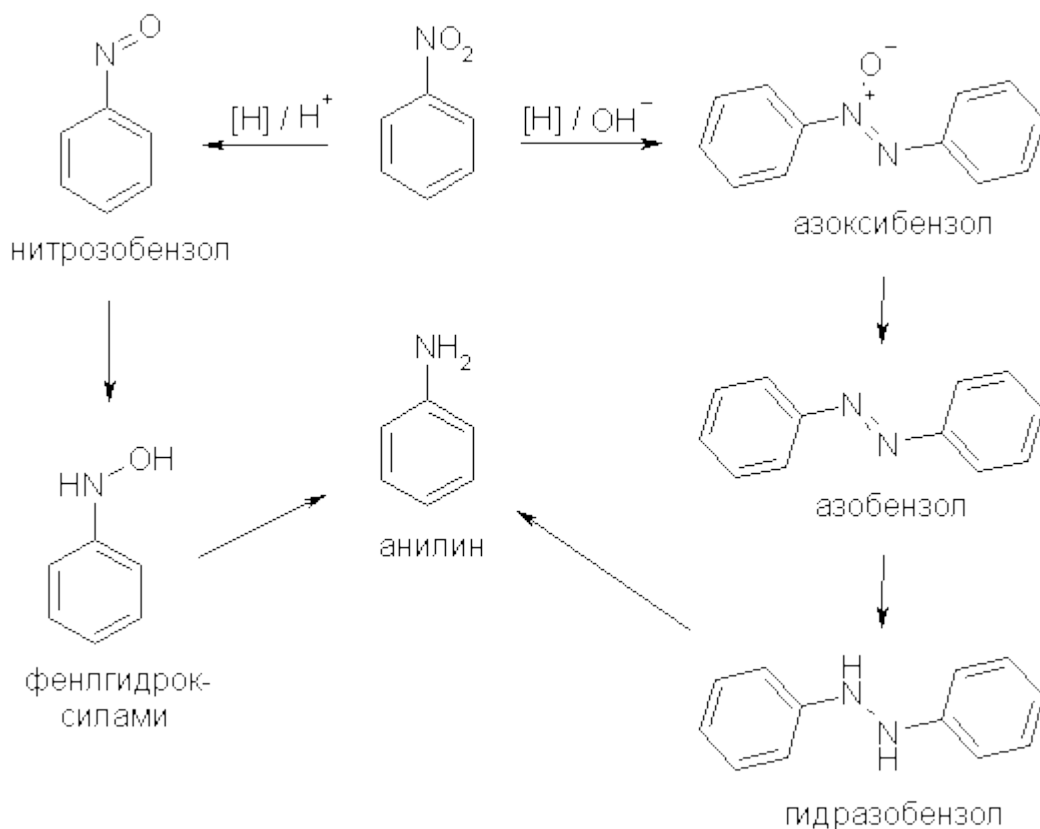


Эта реакция имеет большое значение для синтеза тех азокрасителей, которые не удается получить путем азосочетания (см. главу Диазосоединения). Азобензолы существуют в виде смеси *син*- и *анти*- геометрических изомеров. *анти*-Изомер более стабилен, однако способен переходить в *син*-изомер при облучении.

Дальнейшее восстановление в щелочной среде позволяет получить N,N'-дифенилгидразин, или гидразобензол. Гидразобензолы представляют собой весьма интересные с синтетической точки зрения соединения, они могут, например, при обработке концентрированными кислотами перегруппировываться в производные 4,4'-диаминобифенила (бензидина)



Таким образом, общую схему восстановления нитроаренов в кислой и щелочной среде можно представить следующим образом:



Нужно отметить, что направление восстановления нитроаренов в тех или иных условиях сильно зависит от заместителей в ядре. Поэтому, если на практике возникает необходимость восстановления нового или малоизученного нитросоединения, то для достижения желаемого результата зачастую приходится провести целый ряд экспериментов.

ЛЕКЦИЯ № 14.

АМИНЫ

План

1. Классификация, номенклатура аминов.
2. Алифатические амины. Состав, строение, изомерия, свойства.
3. Ароматические 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 (-NH₂), вторичные(-NH-) и третичные амины (>N-).

Алифатические амины: R-NH₂, R₁-NH-R₂, R₁-N(R)₂.

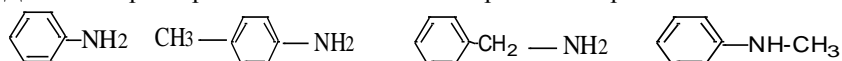
Ароматические амины: Ar-NH₂, Ar-NH-Ar, (Ar)₃N.

Жирноароматические амины: Ar-NH-R.

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

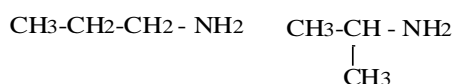
CH3-NH2 CH3-NH-CH3 CH3-CH2-CH(NH2)-CH2-CH2-CH3
 метиламин диметиламин 3-гексиламин (3-аминогексан)

Для некоторых ароматических аминов сохраняются тривиальные названия:

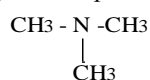


анилин *n*-толуидин бензиламин N-метиланилин

Изомерия. Для аминов характерна, в основном, структурная изомерия. Для алифатических аминов: а) изомерия углеродного скелета (на примере C₃H₉N)



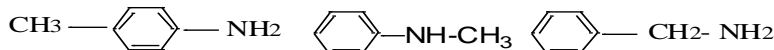
пропиламин
б) метамерия



изопропиламин

триметиламин

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



n-метиланилин

N-метиланилин

бензиламин

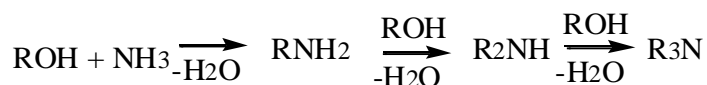
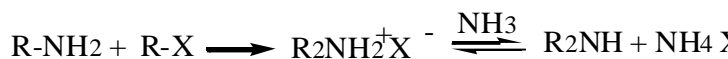
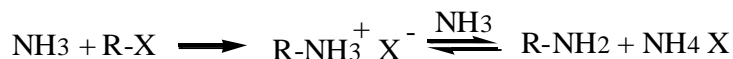
n-толуидин

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 углеводов, спирты.



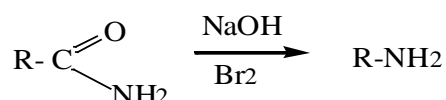
2. Восстановление азотсодержащих органических соединений.

Нитросоединения, оксимы, нитрилы в присутствии катализаторов могут быть восстановлены до аминов.

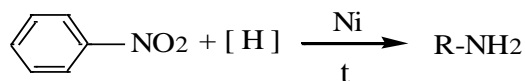


3. Для получения алкиламинов

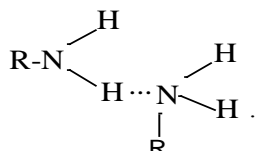
разработано множество специальных методов, например расщепление амидов карбоновых кислот галогенами в щелочной среде (перегруппировка Гофмана):



4. Восстановление ароматических нитросоединений (реакция Зинина):

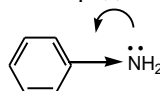


Строение. Атом азота в алкиламинах находится в sp^3 -гибридизации, ковалентная Б-С-N-связь образована перекрыванием sp^3 (C) – sp^3 (N) - орбиталей, дипольный момент этой связи отличен от нуля. Аминогруппа в алкиламинах обладает электроноакцепторным характером по отношению к углеводородному радикалу (-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 кольцом  (-I,+M).

Таким образом, аминогруппа в ароматических аминах проявляет электронодонорные свойства, в результате

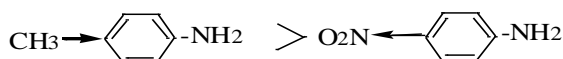
этого электронная плотность на атоме азота понижается, в *орто*- и *пара*- положениях кольца электронная плотность увеличивается.

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.

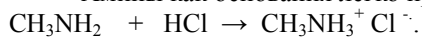
а) **Основные и кислотные свойства.** Основные свойства аминов обусловлены наличием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы и зависят от природы и числа радикалов в их составе. Увеличиваются основные свойства в следующем направлении:

ароматические амины < аммиак < алифатические амины.

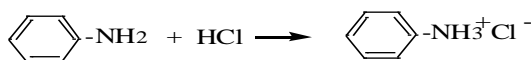
Уменьшение основности ароматических аминов по сравнению с алифатическими (почти в миллион раз) связано со значительной делокализацией неподеленной электронной парой атома азота. При этом электронодонорные заместители кольца увеличивают основные свойства, электроноакцепторные - уменьшают. Так, *para*-метиланилин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



Амины как основания легко присоединяют протон с образованием солей:



метиламин хлорид метиламмония



анилин хлорид фениламмония

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



Водные растворы алифатических аминов имеют щелочную реакцию:



гидроксид метиламмония

Первичные и вторичные алифатические амины являются слабыми N-H кислотами ($pK_a=33-35$). При взаимодействии с активными металлами образуют соли(амиды):

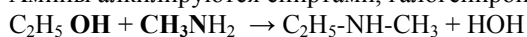


б) Нуклеофильные свойства. Нуклеофильные свойства амины проявляют в реакциях нуклеофильного замещения (S_N) и нуклеофильного присоединения (A_N).

1. *Нуклеофильное замещение (S_N):*

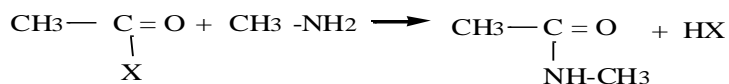
Алкилирование аминов

Амины алкилируются спиртами, галогенпроизводными углеводородов:



Ацилирование аминов

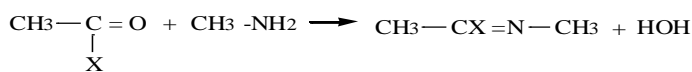
Амины ацилируются карбоновыми кислотами и их производными с образованием амидов карбоновых кислот:



X: -OH, -OR, -Hal, -OOCR₁

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

2. *Нуклеофильное присоединение (A_N):*



X: H, R

кислотой

в) Взаимодействие аминов с азотистой

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:



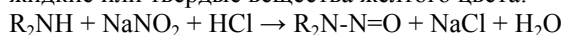
Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония (диазотирование):



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

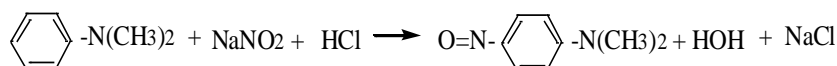
Соли диазония широко используют в органическом синтезе для получения различных классов ароматических соединений и азокрасителей, при этом превращения солей диазония могут протекать с выделением или без выделения азота.

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



амин *нитрозоамин*

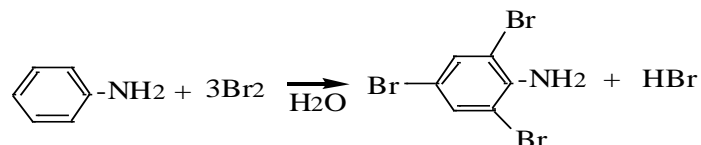
Третичные алифатические амины при обычной температуре с азотистой кислотой не взаимодействуют, ароматические амины образуют *para*-нитрозопроизводные:



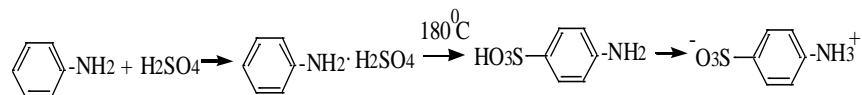
г) Электрофильное замещение в ароматических аминах

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:

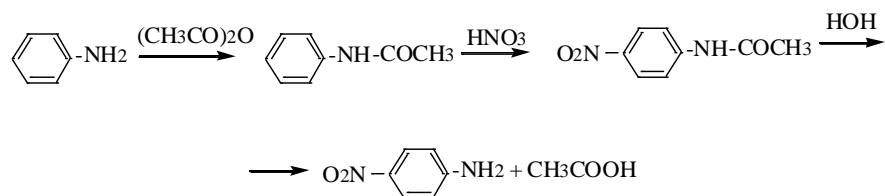


Сульфирование. Действием концентрированной серной кислотой на ароматические амины получают соли - гидросульфаты, которые при нагревании образуют сульфопроизводные ароматических аминов:



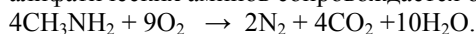
В случае анилина образуется сульфаниловая кислота, имеющая биполярную структуру. Огромный практический интерес представляют амиды этой кислоты (сульфаниламиды), многие из которых являются эффективными лекарственными препаратами (красный и белый стрептоцид, сульфадиметоксин, фталазол и другие).

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:



Алкилирование и ацилирование. Амины способны вступать в реакции алкилирования и ацилирования путем замещения атома водорода в аминогруппе на алкильный или ацильный остаток (см. «Получение аминов. Защита аминогруппы»).

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.

Знаете ли вы, что

-Анилин открывали много раз (1826г, 1834г.). В 1840 году Юлий Федорович Фрицше, нагревая природный краситель синего цвета индиго, выделил азотсодержащее соединение, которое назвал анилином (от араб. *Anil* — *синий*).

-В 1842 г. Николай Николаевич Зинин при нагревании нитробензола с сульфидом аммония получил анилин. А.В. Гофман: «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии».

-В 1843 г. Август Вильгельмович Гофман предложил окончательное название «анилин».

-В 1850-1858 гг. на основе анилина был синтезирован целый ряд уникальных красителей.

-В 1859г. впервые диазосоединение и краситель - анилиновый желтый получил студент П.Грисс.

-Из диаминов ароматического ряда и дикарбоновых кислот получают полимер «кевлар», из которого изготавливают уникальное суперволокно. Этот материал термостойкий, его плотность в четыре раза меньше, чем у стали, но при этом он в пять раз прочнее! Из него изготавливают канаты, защитные костюмы пожарных и автогонщиков, пуленепробиваемые жилеты, куртки фехтовальщиков.

-В 1935 году У. Карозерс впервые синтезировал волокно «найлон», в 1938 году в продаже появились первые изделия из этого волокна.

-В1934 году впервые обнаружены антибактериальные свойства сульфаниламидов (Ф. Митш, И. Кларер, Г. Домагк).

-Нитрозоамины, азокрасители являются сильными канцерогенами. Так, запрещены к применению в пищевых продуктах, косметических средствах, лекарственных препаратах красители масляный желтый, амарант.

Рекомендации и замечания по организации практические занятия

Алканы. Алкены. Алкадиены. Алкины. Галоидпроизводные. Моно, ди и много атомные спирты. Альдегид и кетоны. Карбон кислоты и его функциональные производные. Нитросоединения. Аминосоединения. Ароматик вещества. Диазо- и азавещества.

Лабораторные работы

1. Очистка органических веществ и определение их констант.

Примеры перегонки при атмосферном давлении смесей двух жидких веществ: бензол-анилин, ацетон-толуол, бензол-ксилол, хлороформ-толуол. Перекристаллизация из растворителей и определение температуры плавления: бензойной кислоты, гидрохинона, резорцин, ацетанилида. Очистка с помощью микроперегонки. Очистка сублимацией нафталина, бензойной кислоты, хинона, салициловой кислоты. Хроматография. Тонкослойная хроматография-определение активности адсорбента по Брокману. Смеси для определения двухкомпонентных смесей: нитроанилины, нитрофенолы. Разделения на хроматографических колонках двухкомпонентных смесей. Разделение с помощью бумажной хроматографии о,п-нитроанилинов, о,м-нитроанилинов, изомеров нитрофенола, смеси аминокислот. Некоторые эксперименты.

2. реакции свободного радикального замещения

3. реакции электрофильного и радикального присоединения

4. синтезы за счет реакции нуклеофильного замещения sp^3 -гибридного углеродного атома этилбромид, н-пропилбромид, н-бутилбромид, этилйодид, йодоформ, хлорциклогексан, трет.-бутилхлорид, дибутил эфир, диизоамил эфир, диоксан-1,4.

5. синтезы за счет нуклеофильного замещения sp^2 -гибридного углеродного атома этилацетат, бутилацетат, этилбензоат, бензанилид, амилацетат, изоамилацетат, пропилацетат, β -нафтилацетат, β -нафтилбензоат, ацетанилид.

6. реакции аминирования

7. синтезы с помощью металлорганически соединений: н-октан, н-декан, дибензил, пропилбензол, бензой кислота, бензгидрол, дифенилэтан, н-бутилбензол, диэтилметилкарбинол, трифенилкарбинол.

8. Конденсация карбонильных соединений и таутомерные реакционные синтезы: бензальацетон, дибензальацетон, ацетоуксусный эфир, бензоилацетон, бензальацетофенон, 1,3,5-трифенилбензол, коричная кислота, бензаланилин, фенолфталеин, пентаэритрит.

9. Органик бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилыш реакциялари буйича бажариладиган синтезлар: бензой кислота, изофтал кислота, терефтал кислота, бутанол-2, бензгидрол, антрон, ацетон, адипин кислота, антрахинон, бензальдегид, толухинон, бензил спирти, фтал кислота, хинон, гидродолчин кислота, циклогексанол, циклогексан, метилфенилкарбинол.

10. электрофильное замещение в ароматическом ряду. Синтезы на основании реакций нитрования: нитробензол, динитробензол, м-нитробензой кислота, о- и п-нитрофенол, п-нитроанилин, α -нитронафталин, пикриновая кислота, м-нитробензальдегид, о- и п-нитротолуол, п-нитроацетанилид. Синтезы при помощи реакции галогенирования: бромбензол, п-бромтолуол, 2,4,6-трибромфенол, п-бромацетанилид, п-броманилин, 2,4,6-триброманилин, п-йоданилин, п-броманизол, α -бромнафталин. Синтезы с помощью реакций алкилларования и ациллирования: о- и п-бензилфенол, изопропилбензол, ацетофенон, бензофенон, о- и п-циклогексилфенол, дифенилметан, 1-вторичный-бутил-4-метилбензол, 1-метил-4-изопропилбензол, о- и п-бензилтолуол, о- и п-бензилэтилбензол, 2-бензил-п-ксилол, 2-бензоил-п-ксилол, п-ацетиланизол, 4-метилбензофенон. Синтезы с помощью сульфирования: п-толуолсульфо кислота, сульфанил кислота, бензолсульфо хлорид, натриевая соль нафтионовой кислоты, α -нафталинсульфо кислота (натриевая соль), 4-

фенолсульфо кислота.

11. реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

12. синтеза с ароматическими аминами: анилин восстановление нитробензола а) олово б) с помощью железа, м-нитроанилин, о-аминофенол, п-толуидин, азоксибензол, гидразобензол, о-толуидин, α -фенилгидроксиламин, соль α -нафтиламина (HCl)

13. Диазо- и азовещества. Синтезы с выделением азота из diaзосоединений: фенол, п-крезол, п-бромтолуол, м-нитрохлорбензол, м-крезол, йодбензол, 2,4,6-трибромбензол, хлорбензол, 2-йодтолуол, п-динитробензол. Синтезы получения веществ без выделения азота из diaзосоединений: β -нафтолоранж, п-нитроанилин, , гелиантин, красный конго , метил красный, устойчивый красная краска , п-аминоазобензол.

14. Карбоциклические вещества.

15. Гетероциклические вещества.

16. определение функциональных групп и идентичности веществ. Определение вещества получив два его производные.

Примечание: из рекомендованных лабораторных работ по каждой теме выполнению подлежат одна работа, всего 10 работ

Содержание самостоятельной работы и методы их осуществления

Сомостоятельная работа проводится на основе материалов изложенных ранее преподавателем. Рекомендуется выполнение следующих заданий:

Гибридирование. Простой, двойной и тройные связи. Направленность связей, энергия, длина и валентный угол. Молекула. Способы изображения молекулы. Изомерия строения и его типы. Пространственная изомерия. Природные источники алканов и способы синтезов.

Алкены. Электронное строение алкенов и геометрическая изомерия. Физические свойства и спектральные характеристики. Карбокатионы, электронное строение и параметры их стойкости, основные способы их усиления. Гидрогенирование. Гидроборирование (Браун реакция) и использование её для гидрирования и гидратирования двойных связей. Алкены эпоксицирование, цис- и транс-гидроксилирование (Вагнер реакция), озонирование. Метатезис реакция.

Диеновый синтез. Получение 1,3-бутадиена из н-бутана, этилового спирта, изопрена из ацетон и ацетилен, 2-метилбутандан. Вулканизирование каучука. Алкилирование, физические, химические свойства: каталитическое гидрогенирование, восстановление в жидком аммиаке с натрием.

Пропаргиловый спирт. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе.

Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-диоксан. Краун-эфиры.

α -оксидлар. Олиниши ва хоссалари

Виниловые эфиры. Получение. Гидролиз виниловых эфиров и полимеризация.

Дикарбонилные соединения. Название, виды и строение. Получение дикарбонилных соединений. α -Дикарбонилные соединения, кето-енольная таутомерия Специфичность в химических реакциях.

Конденсация с активными соединениями СН содержащие водороды

Малоновая кислота. Образование малонного эфира и ее свойства. Использование их в реакциях синтеза. Акрил и метакриловые кислоты, электронные строения. Вода, аммиак, галогеноводороды присоединение и получение их производных, некоторые закономерности. Акрил, метакрил кислоты и получение их производных и использование

Таутомерия нитросоединений и аци- формы реакции: гидролиз, перегруппировки с образованием гидроксамовой кислоты

Гликол, молочная, яблочная, вино, лимонная кислоты.

Ацетоуксусный эфир, её СН кислотность и таутомерия, образование соединений с металлами, их строение, вступление в реакцию с двух сторон.

Пространственные изомеры моносахаридов, конфигурационные ряды. Цикл-цепная таутомерия, мутаротация. Строение моносахаридов и пространственные изомеры, реакции для их определения. Ди- и полисахариды, углеводы в природе и их значение.

Основные свойства аминокислот, зависимость их от рН. Понятие о пептидной связи.

Дифенил- ва трифенилметан, антрацен, фенантрен. Уларни олиш усуллари, хоссалари. Углевородларнинг кислотали хоссалари.

Диазо- и азосоставляющие, условия азоприсоединения. Азокрасители. Цвет и связь с строением.

Пиразол, имидазол, триазол, тетразол, оксазол, тиазол, основные способы синтеза, электронное строение, ароматичность и химические свойства. Пиридин, пиримидин и хинолин.

Замечания по выполнению курсовых работ

Курсовые работы по органической химии могут выполняться по отдельным классам веществ. При выполнении курсовой работы надо отметить о принадлежности к какому классу, нахождение в природе, способы получения, химические свойства и надо обратить внимание на их применение.

Для полноценности материалов надо просмотреть учебные, электронные учебники и сведения из Интернета.

Темы курсовых работ

Фуран.	Пирозлиевая кислота	Хлоропрен
Тиофен.	Гуанин	Изопропилбромид
Пиррол.	Тимин.	Бутилбромид
Пиридин	Урацил.	2-Бромбутан
β -Пиколин	Аденин.	Метанол
Хинолин	Цитозин	Пропанол
Имидазол.	Барбитуровая кислота	Изопропиловый спирт
Оксазол	Фенилуретан.	Этанол
Тиазол	Фурфуроловый спирт	2-Метилпропанол
Пиразол	Изоникотиновая кислота	3-Метилбутанол
3-Пирролин	Порфирин.	Ацетон
Пирролидин	Салициловая кислота	Пентанон-2
Пиримидин	Фталевая кислота	Пентанон-3
Пурин.	Терефталевая кислота	Муравьиная кислота
Хинолин.	Ацетанилид	Уксусная кислота
Изохинолин.	Дифениламин	Циклобутан
Карбазол.	о-Толуидин	Циклогексан
Пиперидин.	Формаид	Бензол
Пиколиновая кислота.	Бензамид.	м-Ксилол
Никотиновая кислота.	Янтарная кислота	Стирол
Индол.	Фенилгидразин	Бромбензол
Фурфурол	Гидроксиламин.	Фенол
Фенилаланин	Метан	м-Крезол
Гистидин	Этилен	Нитрометан
Тироксин	Ацетилен	Нитропропан
Фенилпиридин	Бутин -2	Нитробензол
Сульфолан	Бутадиен-1,3	м-Динитробензол
Никотин.	Изопрен	Этиламин

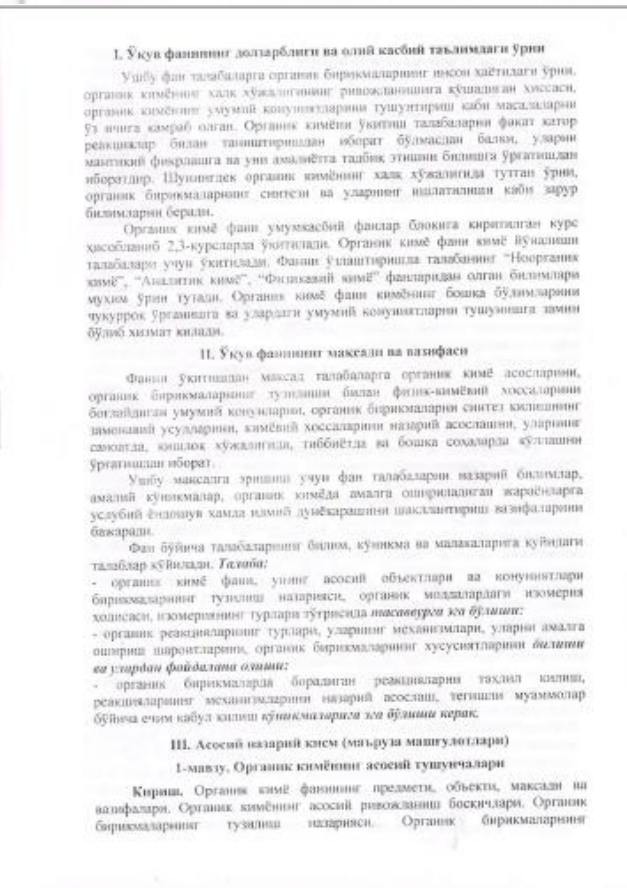
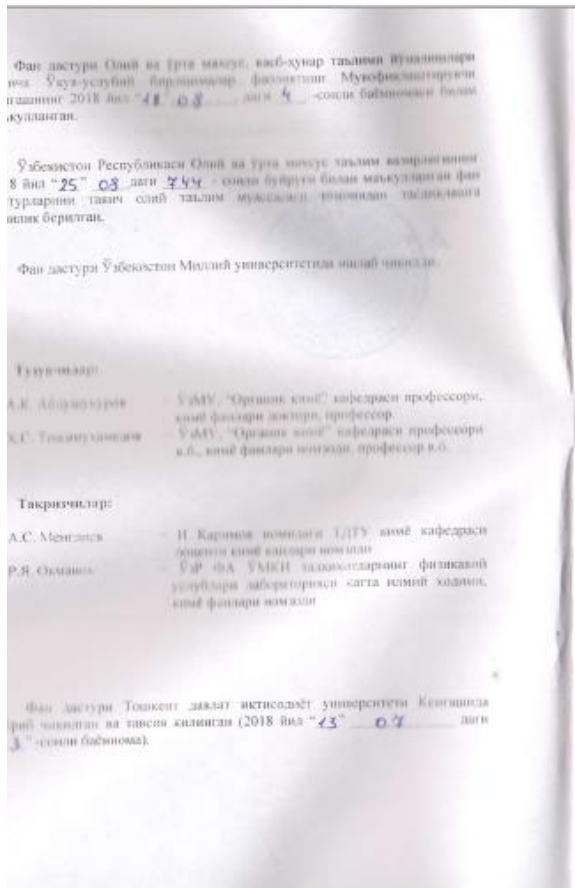
Анилин	Гидрокислоты	Ароматические спирты
о-Толуидин	Альдегидокислоты	Ароматические альдегиды
Глюкоза	Кетоникислоты	Бензофенон
Фруктоза	Анилин	Ацетофенон
Аминокислоты	п-Толуидин	Диазосоединения

Глоссарий

Химическая природа. Изомерия. Изомеры. Орбитал. Ионная связь. Ковалентная связь. Гибридизация. Дипольный момент. Углеводороды. Гомолог. Геминал. Вицинал. ИЮПАК номенклатура. Алкильная группа. Цис-, транс- изомерия. Фракция. Реакции замещения. Радикал. Карбокатион. Карбанион. Ионная пара. Карбен. δ -связь. Энергия связи. π -связь. Гомолиз. Гетеролиз. Конформация. Конфигурация. Геометрическая изомерия. Стерохимия. D, L-ряды. R, S-название. Антипод. Энантиомер. Диастереомер. Индукционное влияние. Мезомерный влияние. Электрофил. Нуклеофил. Нуклеофильность. Амбидент ион. Субстрат. Реагент. Катализатор. Гидрогенирование. Гидратация. Диен. Диенофил. Циклосоединение. Аддукт. Переходное состояние. Промежуточный комплекс. Спектроскопия. Хроматография. Реакционное состояние. Региоселективность. Стереоселективность. Реакция Гриньяра. Эпоксид. Правила Попова. Альдол-критон конденсация. Этерификация. Переэтерификация. Аци-форма. Ароматичность. Делокализация. Конъюгированное кольцо. δ -комплекс. π -комплекс. Комплекс с переносом заряда. Зич ионная пара. Резонансная структура. Солватирование. Ориентация. Нитроний катион. Координата реакции. Гетероцикл. Гетероатом. Алкилирование. Ациллирование. Диазоний соли. Диазогруппа. Хромофор. Ауксохром. Торсион напряжение. Спиртокислота. Альдегидокислота. Пентоза. Гексоза. Моносахарид. Олигосахарид. Полисахарид. α -Аминокислота. Белок.

ПРИЛОЖЕНИЯ

5.1. УЧЕБНЫЙ ПЛАН ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Тўйинмаган монокарбон кислоталар. Тузилishi, турлари, α-β-инмаган кислоталарини олиш усуллари. Кимёвий хоссаляри. Қўш боғ ва яқинда-турухи хисобига борадиган реакциялар.

Тўйинмаган дикарбон кислоталар. Малеин ва фумар кислотасини кислота ва унинг ангидридларини олиш усуллари. Фазовий изомерия. Кўч кислоталар ва улар хосилаларининг ишлатилиши соҳалари.

13-мавзу. Нитробирималар

Номланishi, турлари ва тузилиши. Нитробирималарини олиш усуллари. Ацил-анилин. Алкаларнинг нитролаши (Коновалов реакцияси), сени атомнинг нитро-турухи алмашириши, аминларнинг оксидлаши. Ёғий хоссаляри ва ишлатилиши соҳалари.

14-мавзу. Амиаклар

Номланishi, турлари. Алифатик углеводородларнинг галоген-, оксид- ва амин-хосилаларидан, амидлардан, амидлардан, карбон кислота заҳидлар ва гидроксиам кислоталаридан олиш усуллари. Кимёвий хоссаляри. Бирлашчи, максимал ва уламчи аминларнинг характерли амидлари ва ишлатилиши соҳалари.

15-мавзу. Металлорганик бирималар

Магний-, натрий-, рух-, симиб- ва литийорганик бирималар. Галогеномилекс катаниси. Палладиийни катализаторлар асосидаги синтезлар. Оғиш бирималар, кюрин СН кислоталик хоссаляри намоён қиладиган сводородлардан олиш. Кимёвий хоссаляри. Кросс-бириниш реакцияси. Илмич реакциялар. Металлорганик бирималар асосида органик иккамлар синтези.

16-мавзу. Гетерофункционал бирималар

Гидроксикислоталар. Номланishi ва турлари. Алифатик гидроксикислоталар олиниши умуий усуллари. Реформатский реакцияси асосида Ф-роксикислоталарини синтез қилиш. Гидроксикислоталарини табиий ибдалари ва асосий қилувлари. Кимёвий хоссаляри. Оптик изомерлар ва ириниш ноллиниши. Биологик фаол органик бирималар.

Альдегид- ва кетокислоталар. Номланishi ва синфланishi. Оддий альдегид- ва α-кетокислоталар. Кетонлардан, карбон кислоталар ва ариин хосилаларидан олиниши. Кимёвий хоссаляри. Ишлатилиши.

17-мавзу. Углеводлар

Номланishi ва турлари. Уғига хос кимёвий хоссаляри. Амозахидлар. Ди- ва полисахаридлар. Углеводларнинг очки ва ёшиқ иккери қолталарини тасдиқловчи реакциялари. Мутаротация қолдаси. Левоидлар стереоизомер. Табиий маъналари ва ишлатилиши.

21-мавзу. Ароматик галовабирималар

Олиниши усуллари. Ароматик углеводородларини галогенлаш, диалоний аридан олиш. Галоген-устларда боғи узилиши хисобига кетадиган амидлар. Ароматик галовабирималарини металллар билан ириланиши, металлорганик бирималарини олиш. Кросс-бириниш реакциялари. Электрофили алмашириши реакциялари. Урнбосарларнинг уқивон ва мезомер таъсири ҳақида тушунича. Галоген атомни тугган ароматик ибосар сифатида таъсири. Галоген атомни тугган ароматик ивдорлардан нуклеофил алмашириши реакциялари механизми.

22-мавзу. Ароматик нитробирималар

Ароматик нитробирималарини олиниши ва хоссаляри. Нитроловчи агентлар. Нитро-турухини электрофили алмашириши реакцияси таълига йўналтиришга таъсири.

Нитробирималарнинг қисман қайтарилиши махсулотлари. Нитро-иккамларнинг таутомерлашиши, димерлашиши, конденсация реакциялари.

23-мавзу. Ароматик углеводородларнинг гидроксили хосилалари

Номланishi. Фенол ва унинг томологлари. Олиниши усуллари ва физик-амий хоссаляри. Нафтаоллар. Ароматик ядрога гидроксила-турухи илтиш усуллари. Фенолларнинг кислоталик хусусиятлари. Фенолларнинг та хос реакциялари. Гидроксила-турухи химиялиши. Ароматик ивдорлар ва улар хосилаларининг қўлланилиши.

24-мавзу. Ароматик карбонил бирималар

Ароматик альдегидларга хос хусусиятлар. Ароматик-алифатик қатор товлари, уларни олиш ва кимёвий хоссаляри. Уларнинг иккамлари ва зовий тузилиши. Бекман қайта туруланиши.

25-мавзу. Ароматик карбон кислоталар

Алмашириши бензол кислоталарини дисошияланиши константасига иибосарларнинг таъсири. Ароматик карбон кислоталар синтез қилиниши туғий усуллари. Бензол кислотаси ва унинг хосилалари. Салицил ва пайфосалини кислоталар.

Долчин кислотаси, олиниши ва хоссаляри. Антрахи кислотаси, ийиниш ва унинг ишлатилиши.

26-мавзу. Ароматик аминлар

арматик аминларининг турлари. Ароматик ядродан урнбосарлар табиати а жоблашилиниши амидлар асосидаги таъсири. Амино-турухини бензол иросига таъсири. Электрофили алмашириши реакциялари. Амино-турухи иккамлаши. Ароматик аминларнинг қўлланилиши.

Диазобирималар. Алифатик ва ароматик диазобирималар. Диазотирлиш реакцияси, уни амалга ошириши шартлиниши амини тузилишига олинкали. Диазотирловчи агентлар ва реакция шартлилари.

18-мавзу. Аминокислоталар ва оксидлар

Аминокислоталар. Номланishi ва турлари. Табиий α-аминокислота-ларнинг тузилиши буйича хиллари. Синтез қилиш усуллари ва хоссаляри. Амфотерлик хоссаляри. Амино- ва карбоксила-турухи хисобига борадиган реакциялар. Ишлатилиши.

Оксидлар. Турлари. Фибриллар ва глобулар оксидлар. Поливинтилдининг тузилиши, аминокислота таркибини аниқлаш ва поливинтил диазоиридан аминокислота қолдирларининг таркибини аниқлаш усуллари ҳақида тушунича. Оксидларнинг тузилиши. Оксидларга хос сифот реакциялар. Оксидлар денатурацияси.

19-мавзу. Циклическ бирималар

Циклоалканлар. Номланishi ва турлари, тузилиши, изомерияси. Циклогексан ва унинг хосилаларининг конформациялари, экваториял ва аксиал боғлар, циклогексан хосилаларининг геометрик изомерияси.

Циклопропан ҳалқасининг фазовий ва электрон тузилишининг ўғига хослиги. Циклобутан, циклопентан ва циклогексанини кимёвий хоссаляри. Циклопропаннинг ўғига хос хусусиятлари. Циклоалканлардан бурмас, Пентаер ва Прелон қўлланилиши. Циклоалканлар физик-кимёвий хоссалярининг назарий асослари ва қўлланилиши соҳалари.

20-мавзу. Ароматик бирималар

Ароматик углеводородлар. Бензол ва унинг томологлари, номланishi, изомерияси. Ароматик углеводородларнинг маъналари ва олиш усуллари. Бензол ҳалқасининг электрон тузилиши ва бензолнинг кимёвий хоссаляри. Ароматиклик ҳақида тушунича. Ароматиклиқнинг белгилари. Хюккель қолдаси. Нобензоид ароматик системалар. Циклопропан- ва трионий катионлари. Циклогексадиенил-анион, азулен, аниуленлар.

Ароматик қатордаги электрофили алмашириши реакциялари: сулфолани, нитролаши, галогенлаш, амидлаши, ациллаш. Бу реакцияларнинг ароматик углеводородларни қайта ишлатиши аҳамияти, механизми ҳақида тушунича ва уларни тақрибда асослаш. o- ва p-комплекслар. Бензол ҳалқасидаги урнбосарларнинг реакция махсулотларининг изомер тарзибига ва реакция таълига таъсири. Ароматик углеводородларда ҳалқага ва ёш заҳирга борадиган радикал, электрофили ва нуклеофил реакциялар механизми. Реакцияларнинг энергетик таъсири. Реакция таълигини белгилөөчи бошқач.

Алкоголеноллар. Алкоголенолларни олиш. Бензол ҳалқасида электрофили алмашириши реакциялари, бу реакцияларда йўналтиришининг хусусияти. Дезалкиллаш, диспропорциялини, алкоголенолларнинг изомерлашиши. Ёш заҳирда радикал алмашириши реакциялари шартлилари.

Нафталин. Нафталин ва бошқа кўч ядрол углеводородларнинг маъналари. Нафталин хосилаларининг номланishi, изомерияси, электрон тузилиши ва ароматиклиги. Нафталиннинг кимёвий хоссаляри.

Диазобирималарнинг азот иккани билан борадиган реакциялари: диазогурухи водородга, галогенларга, гидроксила-, ишиб- ва нитро-гурухларга алмашириши. Диазобирималарнинг азот иккамдан борадиган реакциялари. Азобустлар синтези. Қайтариши реакциялари, тризелилар хосли бўлиши. Диазобирималарнинг қўлланиши соҳалари.

27-мавзу. Гетероциклик бирималар

Гетероциклик бирималар ҳақида тушуничалар ва уларнинг синфланishi. Гетероциклик бирималарнинг турлари ва уларга хос реакциялар. Уч ва тўрт аълоан гетероциклик бирималар. Беш аълоан битта гетероциклик тугган гетероциклик бирималар (фуран, тиофен, пиррол), улар синтезларининг умуий усули ва улар айланмалари (Юрьев). Фуран, тиофен, пиррол ва бензолини физик-кимёвий хоссалярининг таълиси. Олиниши, физик ва кимёвий хоссаляри.

Фенол ва пиррол хоссалярининг ўхшашлиги. Азот, кислород ва олтин-турут тугган беш аълоан гетероциклик бирималар. Олти аълоан гетероциклик бирималар. Конденсациядан гетероциклик бирималар кимёси. Гетероциклик бирималарнинг ароматиклиги. Гетероциклик бирималарда электрофили, нуклеофил алмашириши. Ёш заҳирда радикал алмашириши реакциялари. Гетероциклик бирималарнинг ароматиклиги. Гетероциклик бирималарнинг ишлатилиши.

Органик реакцияларда борадиган қўшмича жараянлар. Реакцияларнинг муқобил шартлилари. Реакция йўлинишига субстрат ва реагент тузилиши, зрутувчи табиати ва турли омилларнинг таъсири. Органик бирималарнинг саноат, кишлөөк ҳўжалани, табиий ва бошқа соҳаларда қўлланилиши. Ўзбекистон олимларининг органик кимё фанига қўшган хоссаляри.

IV. Амалий машгулотлар буйича кўрсатма ва тавсиялар

Амалий машгулотлар фан буйича бирималарни қайтариши ва қўшуланириши, талабаларнинг битим қобилиятларини ўетириши, маърузада байи қилинган назарий биланларни мустақамлаш мақсадида ўтказилиши. Назарий ўғилган маъруза материалларни асосда реакцияларнинг бориши механизмининг ўрганиши, масалалар ечиши ва тренинг қилиши орқали мустақамлаш, талабаларда илти педагогик технологияларга қўшимчалар хосил қилиши ва бошқалардан иборат.

Амалий машгулотлар учун хўйидаги машгулар тавсия этилади:

1. Радикал алмашириши реакциялари.
2. Қўш боғ тугган углеводородлардан борадиган электрофили ва радикал бириниш реакциялари ва уларнинг механизми.
3. Уч боғ тугган бирималарда борадиган электрофили, нуклеофил ва радикал бириниш реакциялари ва уларнинг механизми.
4. Галона бирималардан борадиган моно- ва биноклеулар нуклеофил алмашириши реакциялари ва уларнинг механизми.
5. Спиртлардан борадиган моно-, би- ва тримолекуляр нуклеофил алмашириши реакциялари ва уларнинг механизми.

6. Карбонил бирикмалардаги нуклеофил беришни ва алмашиниш шивалари

7. Этерификация ва переттерификация реакциялари.
8. Конденсация реакциялари ва уларнинг турлари.
9. Металлоорганик бирикмалар, Турлари, Олиғиш, Хоссалари.
10. Органик бирикмаларнинг оксидланиш реакциялари.
11. Органик бирикмаларнинг қайтарилмиш реакциялари.
12. Ароматик углеводородларда борадиган электрофил алмашиниш шивалари.

13. Ароматик углеводородларда борадиган нуклеофил алмашиниш шивалари

14. Диазобирималарнинг олиғиш ва қилмбўй хоссалари.
15. Гетероциклик бирикмаларнинг номлашони.
16. Органик бирикмаларнинг тузилиш назарисидан келиб чиқадиган юсаклар асосида тузилиш формулаларини ёзиш. Ньюмен ва Фишер режиси.
17. Координацион ва зрим кутбни ковалент боғлардаги ўқиниш ва ркин аниқлаш.
18. Органик бирикмалардаги атомларнинг мезомер таъсирини уларнинг бўлиниги, кислота-асослиги ва физикавий хоссалари асосида аниқлаш.
19. Алмашлар ва улар хоссаларининг конформацион ўтиришлари, класификация ва улар хоссаларининг стереоизомери.
20. Нуклеофил алмашиниш ва пардаланиш реакциялари. Вальден алаши.
21. Гетероциклик бирикмалар. Декагидроизолин ва декагидропиридин.

Амалий машғулотлар мазмунидан қўрулмадари билан жиҳозланган диторияда бир академ. гуруҳга бир ўқитувчи томонидан ўтказилиши шим. Машғулотлар фаол интратив усуллар ёрдамида ўтилиши, мос аниқлаш муносиб педагогик ва аборот технологиялар қўлланилиши келди мунорик.

Ишх. Ишх дастур тузилиш ажратилган соғлиқ мос равишда амалий шивалар тизилиши ва ўқитилиши

V. Лаборатория машғулотлари бўйича кўрсатма ва тавсиялар

Лаборатория машғулотлари учун тавсия этилган мавзулар:

1. Органик моддаларни тозалани ва уларнинг физик дамиликларини аниқлаш.

Иккита суяк модал аралашмасини атмосфера босимида қайлаш, вакуумда қайлаш, сув буғи билан қайлаш учун тажрибалар. Бензол-анилин, цезон-толуол, хлороформ-толуол. Эритувчилар ёрдамида қайти кристаллаш ва суякларни температураларни аниқлаш учун тажрибалар. Бензой кислота, нитроанилин, резорин, давганина. Микроқайлаш усули билан тозалани.

ульфаник кислота, бензилсульфохлорид, нафтон кислотанинг натрийли тузи, о-нафталинсульфонкислота (натрийли тузи), 4-фенолсульфонкислота.

12. Ароматик аминлар бўйича бакарлашган синтезлар: нитробензолни қайтариб аниқли олиш ат қалий, б) темер ёрдамида қайтариш, о-нитроанилин, о-анинофенол, о-толуидин, азоксибензол, гидразобензол, о-луидин, о-фенил-гидроксиламин, о-нафталинанилин тузи (НСЛ).

13. Диазо- ва азобирималар. Диазобирималарда азот чиқари билан орданган реакциялар бўйича бакарлашган синтезлар: фенол, п-крезол, п-толуол, м-нитрохлорбензол, м-крезол, молбензол, 2,4,6-трибромбензол, дорбензол, 2-нитротолуол, п-динитробензол. Диазобирималарда азот нисадан борадиган реакциялар бўйича бакарлашган синтезлар: β-афтоларанж, п-нитроанилин, диазоанинобензол, гелиантин, анил конго, этил қизил, бирқарор қизил бўёк, диазоанинобензол, о-аниноазобензол.

14. Органик бирикмаларнинг функционал гуруҳларини на юдаларини бир шиллигини аниқлаш. Номалкум модалнинг иккита оспласини олиб, қандай модал эканлигини аниқлаш.

15. Амино- гуруҳини ҳимоялаш, сўнгра қилрога электрофил алмашиниш еактанларини олиб бориш.

16. Гидразин ва гидразин хосиллари асосидаги синтезлар. Лаборатория машғулотлари талабаларнинг фан бўйича олган илимларини чуқурлаштириш, назарий маълумотларни амалдаги тадбир иили ва тажрибада шива кўришга қилтириш уйлетиши билан бирга абораторияда синтез усулларини ўрганишга, органик моддалар билан шаванга қўйилмакар хосил қилнишга имкон бериш.

Органик кимё фани бўйича лаборатория машғулотларини бакарни шун талабалар техника хайфилиги қолларини, лаборатория ишини акарни тартибини, лаборатория ишларини билмаслари тавсия этилади.

Талаба бакарлашган лаборатория шива шиллишдан модаларини изин-қимбўй хоссаларини, тегишли асбоблардан фойдаланиш тартибини илшлари долим. Бакарлашган лаборатория ишининг бакарлини иртибини ўқитувчи томонидан сўнг ишни бакарниш, бакарган аборатория иши белгиланган тартибда расмийлаштирилиши ва тегишли улослар чиқарилгани тавсия этилади.

Ишх. Юқарида келтирилган ҳар бир мавзу бўйича талабалар 1 тадбир аборатория ишлари бакарлини шарт. Лаборатория иши учун асбоблардан савилар ўқиш режисага соғлиқ мослаштирилади.

VI. Семинар машғулотларини ўқитиш бўйича кўрсатма ва тавсиялар

Семинар машғулотлари учун тавсия этилган мавзулар:

1. Алканлар.
2. Алкенлар.
3. Алкадиенлар.
4. Алкиндлар.
5. Галондбирималар.
6. Бир, икки ва қўн атомли спиртлар.

2. Каттик моддаларни тозалани усуллари. Сублимация, қайти кристаллаш. Бензой кислота ва ацетанилин тозалани. Сублимация усулида шивали, бензой кислота, анилин, саллил кислоталарни тозалани.

3. Хроматография. Юсак қилан хроматографияси-адсорбентини шивалигини Ыроқман бўйича аниқлаш. Икки компонентли аралашмани шивали қилиш учун аралашмаларни интронисиллар, нитрофеноллар. Икки компонентли аралашмани хроматографик қолонкада акарниш. Қолон хроматографияси ёрдамида о-, п-нитроанилинлар, о-, м-нитроанилинлар, нисмер нитрофеноллар, аминокислоталар аралашмасини акарниш учун тажрибалар.

4. Электрофил бериши реакциялари.

5. sp³-Гибридланган углерод атомли борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари бўйича бакарлашган синтезлар. Спиртлардан галонд бирималар синтези. Этилбромид, п-пропилбромид, п-бутилбромид, этилбромид, йодоформ, хлороксетан, улчамчибутилхлорид.

6. Спиртларда борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари асосида одий ва мураккаб эфирлар синтези: диметил эфир, диэтил эфир, диоксан-1,4.

7. sp³-Гибридланган углерод атомли борадиган нуклеофил алмашиниш реакциялари бўйича бакарлашган синтезлар: этилацетат, бутилацетат, этилбензоат, бензиллилд, анилиацетат, изометилацетат, пропилацетат, β-нафталиацетат, β-нафталибензоат, ацетанилид.

8. Металлоорганик бирикмалар ёрдамида синтезлар: п-октан, п-декан, дибензил, пропиленбензол, бензой кислота, бензилбор, дифенилацетан, п-бутил-бензол, диэтилметилкарбинол, трифенилкарбинол.

9. Карбонил бирикмаларнинг конденсация ва таутомерия реакциялари бўйича бакарлашган синтезлар: бензальацетон, дибензальацетон, ацетосирка эфир, бензилметил, бензальацетофенон, 1,3,5-трифенилбензол, динил кислота, бензальацетон, фенолафтаеник, метилфенилкарбинол.

10. Органик бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилмиш реакциялари бўйича бакарлашган синтезлар: бензой кислота, шифтал кислота, терефтал кислота, бутано-2, бензилдрол, дигрон, ацетон, анилин кислота, антрахинон, бензальацетид, толухинон, бензил спирти, фтал кислота, анилин, гидразолини кислота, циклогексанол, циклогексан, метилфенилкарбинол.

11. Ароматик катордаги электрофил ўрни алмашиниш реакциялари. Нитроани бўйича бакарлашган синтезлар: нитробензол, м-динитробензол, м-нитробензой кислота, о- ва п-нитрофенол, п-нитроанилин, п-нитроафталин, пикрин кислота, м-нитробензальацетид, о- ва п-нитротолуол, п-нитрометанилид. Галондлаш бўйича бакарлашган синтезлар: бромбензол, п-бромтолуол, 2,4,6-трибромфенол, п-бромметанилид, п-броманилин, 2,4,6-триброманилин, п-йоданилин, п-броманизол, о-бромнафталин. Алкиллаш ва аниллаш бўйича бакарлашган синтезлар: о- ва п-бензилфенол, изопропилбензол, ацетофенон, бензофенон, о- ва п-циклогексилфенол, дифенилацетан, 1-инилиацетонбутил-4-метилбензол, 1-метил-4-изопропилбензол, о- ва п-бензилтолуол, о- ва п-бензилэтилбензол, 2-бензил-п-кислот, 2-бензил-п-кислот, п-ацетанинол, 4-метилбензофенон, Сульфонилаш бўйича бакарлашган синтезлар: п-толуолсульфонкислота,

7. Тўйинмаган галондбирималар ва спиртлар.

8. Алдегид ва кетонлар.

9. Тўйинмаган алдегид ва кетонлар.

10. Карбон кислоталар ва уларнинг функционал хоссалари.

11. Мураккаб эфирлар.

12. Нитробирималар.

13. Аминобирималар.

14. Органик бирикмалардаги углерод ва азот атомларининг валентлиги ва оксидланиш даражаларини аниқлаш.

15. Органик бирикмаларнинг оксидланиш-қайтарилмиш реакциялари.

16. Жула тет эфир бўладиган органик реакциялар.

17. Органик бирикмаларда қилмбўй боғ турлари. Координацион ва зрим кутбни ковалент боғлар, илорол боғ.

18. Органик бирикмалар молекуласида атомларнинг ўзиро таъсири, индукцион ва мезомер таъсирлар.

19. Турли шиф органик бирикмаларининг кислота-асослиги.

20. Органик қадали бирикмаларнинг ароматиклигини аниқлаш.

21. Органик реакцияларини механизми. Молекуляр, радикал, электрофил ва нуклеофил реакцияларнинг шартлари.

22. Турли шиф органик бирикмалар нитроанили борадиган реакциялар шартли ва механизми ўртасидаги боғлиқлигини аниқлаш.

Семинар машғулотлари фан бўйича билмаларни қилгайтириш ва чуқурлаштириш, талабаларни илмий-тадқиқот ишлари йуналтириш, билим қилмбўйларини ўстириш, маъруза бай қилниган назарий билимларини мустақкамлаш мавсудид ўтказилиши.

Семинар машғулотларида талабалар органик қилмбўй назарий масалалари, органик шиф бирикмаларини олиш ва қилмбўй хоссалари қили маълумотлар билан танишдилар. Талаба қилмбўй адабиёт маълумотлари ёрдамида назарий билимларини қилмбўй, мустақил фикр қилтириш, маърузалар ўқиш қўйилмави қилна булади.

Ишх. Ишх дастур тузилиш ажратилган соғлиқ мос равишда семинар машғулотлари шивалиши ва ўқитилиши. Семинар шивалари рақилта ишх дастурини қилмбўйлиши қилмбўйилмиши мунорик.

VII. Мустақил таълим ва мустақил ишлар

Мустақил ишларини тавсия этилган мавзулар

1. Гидроборлаш (Брун реакцияси) ва унинг қўн боғин гидроксиди ва гидратлаш маъсудотларини олишда шиллиш. Қауқуки вулканида. Пропаргил спирти. Винил спирти ва унинг хоссалари. Винил эфирлари.
2. Дикарбонли бирикмалар. Конденсация реакциялари ва уларнинг турлари.
3. Металезне ва кросс бериши реакциялари.
4. Малон кислота, Ацетосирка ва малон эфирининг хоссалари ва ундан синтезларда фойдаланиши.

5. Моносахаридларнинг филовий изомерлари, конфигурация қаторлар ва-шакарли таутомерланиш, муаротшиш. Таутомериянинг бошқа тури.

6. Диано- ва азотгурунлар, азобирекли широнлар. Аюбүксир. Рин унлиш ораксидни боғлашни.

Мустақил Улаштирилган мавзулар бўйича талабалар томонидан ератлар тайёрлаш ва уни тақдимот қилиш таъсия этилади.

47. *Фан илми бастуриши модалитирини жараидни мустақил ширини ширини бўлган мавзулар рўйхати келтиришни кўздө ташлаш.*

Фан бўйича кўрсаткичи. Курс иши фан мавзуларига тааллуқли масалалар исидан талабаларга ккка тартибда тегишли тегишлир шаклида берилган, се ширини хакми, реламитирини шакли, бахолани мезонлари ширини с дастурда ва тегишли кафеара томонидан белгиленган. Курс ишини тарини талабаларга фанга оид билни, кўнказ ва малакаларини келтиришига хизмат қилиши керек.

Курс иши учун таъсия қилиналган мавзулар:

Фуран	24. Фенилтиридин
Гуофен	25. Пиролли ксилота
Пиррол	26. Вино ксилота
Пиридин	27. Изопрен
β -Пиколон	28. Винилпегтилен
Хинолин	29. Нафталин
Изолазол	30. Изоктан
Оксазол	31. Карбазол
Тироксин	32. Пиперидин
Никотин	33. Пиколон ксилота
Олма ксилота	34. Хлорэкс
Изооктан	35. Индол
Глицин	36. Фурфузол
Янтар ксилота	37. Фенилаланин
Индигө	38. Гистидин
Пурин	39. Сульфолан
Хинолин	40. Гуанин
Изохинолин	41. Пропартил спирт
Пиримидин	42. Адамантин
Пирролидин	43. Бензотриазол
1,3-Пирролин	44. Акролеин
Пирозол	45. Антрацен
Тиазол	

Итоқ: Курс иши мавзулари ширини ўқу дастурда келтиририлган, модалитирини фан дисаркисидли ширини келтирилганга кўри таъсияшни

дан ширини. Таъсия 1 та ширини таъсия, шу мавзу бўйича мавзулар берилиши этили.

VIII. Асосий ва қўшимча ўқу адабиётлари ҳамда ахборот манбаалари

Асосий адабиётлар

1. Реутов О.А., Кури А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: БИОМ. Лаборатория химии, В 4-х т. 2004-2005 гг.
2. M.B Smith, J. March. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Sixth Edition, USA, Wiley 2007.
3. J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren. Organic Chemistry, 2nd Edition, Oxford, 2012.

Қўшимча адабиётлар

4. Мирзиёев Ш.М. Таъсияли таъсия, катти тартиб ширини ва ширини жавобларлик - кэр бир рахбар факультетини кулдан келдиш бўлиши керек. Ўзбекистон Республикаси Назирлар Махкамисини 2016 йил акулари ва 2017 йил шириниларига бағишланган мақаласиди Ўзбекистон Республикаси президентини нуқта. // Халқ сўзи газетаси, 2017 йил 16 январь, №11.
5. ЎзР ПҚ 2009. Олий таъсия ширини янда реламитирини пораталбирлари ширинида. Тошкент ша., 2017 й. 20 апрель.
6. Ахмедов К.Н., Йўлдошев Қ.Й., Ахмедов Ш.Ч., Юлдашева М.Р. Органи кимй усуллари. Т.: Университет, 2012-2013 йй. 1-киш. -288 б. 2-киш. - 232 б.
7. Трапезн. В.Ф. Органическая химия. В 2-х томах. М.: ИКЦ «Академизитга», 2004. Т. 1. -727 с., Т. 2. -582 с.
8. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. Пер. с англ. Демьянович В.И. М.: БИОМ. Лаборатория химии, 2006. -456 с.
9. Shohidoyatov H.M., Xo'jamiyozov H.O', Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo. T.: Fan va texnologiyalar, 2014. -800 b.

Интернет сайтлари

- a. www.natlib.uz
- b. www.nauz.uz
- c. www.Ziyo.net
- d. www.chemistry.ru
- e. www.xumuk.ru

Тестовые задания

1. Укажите один гетероатом содержащие пятичленные гетероцикли.
А) Бензофуран, бензтиофен, пиразол. В) Индол, индазол, оксазол.
С) Фуран, тиофен, пиррол. Д) Пиридин, хинолин, пиразин
Е) Карбазол, тиетин, оксиран
2. Найдите двагетероатома содержащие пятичленные гетероциклы.
А) Пиразол, имидазол, оксазол. В) Бензимидазол, индазол, бензоксазол.
С) Тиофен, бензтиазол, тиазолин. Д) Пиридин, пиперидин, пиримидин
Е) Дибензофуран, дибензотиофен, бензотиофен
3. Укажите только азот содержащие гетероциклические вещества.
А) Пиррол, пиразол, индол, индазол.
В) Тиофен, тиазол, тиазолин, дитиол.
С) Оксазол, изоксазол, фуран, бензоксазол.
Д) Пиридин, хинолин, бензтиазол, индазол.
Е) Пиперидин, пиридазин, дибензтиофен, пиразол
4. Укажите ряд содержащий один гетероатомные гетероциклические вещества .
А) β -пиколин, пиперидин, пирролидин.
В) Пиридин, тетрагидропиран, α -пиколин.
С) 2,3-дигидропиррол, индол, хинолин.
Д) Пиридазин, пиразин, пиперидин
Е) Хиназолин, пиридин, индазол
5. Найдите ряд характеризующий ароматические углеводороды
А) Циклогексан, бензол, фуран, фенол.
В) Бензол, фуран, тиофен, пиррол.
С) Бензол, фенол, пиррол, циклопентан.
Д) Карбазол, индол, тетрагидропиран, бензол.
Е) Пиррол, пиридин, хинолин, циклопентадиен.
6. π и p электроны соответствующие правилу Хюккеля $4n + 2$ формуле являются ароматическими обнаружьте этот ряд.
А) Хинолин, бензол, анилин, циклопентен.
В) Пиридин, фуран, тиофен, бензол.
С) Циклогексадиен, пиррол, бензол, тиофен.
Д) Фуран, бензол, циклопентадиен, фенол.
Е) Тиофен, пиридин, бензол, циклогексен.
7. В каком ряду π -электронны делокализационные уровни повышаются?

- A) Бензол > тиофен > пиррол > фуран > бутадиен.
- B) Бутадиен > тиофен > пиррол > фуран > бензол.
- C) Фуран > бензол > тиофен > бутадиен > пиррол.
- D) Тиофен > бензол > фуран > пиррол > бутадиен.
- E) Пиррол > тиофен > бутадиен > бензол > фуран.

8. При синтезе фурана из альдопентоз какой продукт появляется в промежутке?

- A) Пироглициевая кислота. B) Фурфурол. C) Слизевая кислота.
- D) 2-Фуранкарбоновая кислота. E) 5-Гидроксиметилфурфурол.

9) Если на 2 моль ацетилен при температуре 300-400⁰С подействовать аммиаком какой гетероциклический продукт будет получен?

- A) Фуран. B) Тиофен. C) Пиррол. D) Пиридин. E) Пиразол.

10. Если на 2 моль ацетилен при температуре 400-500⁰С подействовать с H₂S и Al₂O₃ какой гетероцикл будет синтезирован?

- A) Тиофен. B) Фуран. C) Бензол. D) Пиразол. E) Тетрагидрофуран.

11. Для синтеза по реакции Ю.К. Юрьева из фурана пиррола какой реактив используется?

- A) Аммиак и температура. B) NH₄Cl. C) HNO₃.
- D) Пиридин. E) HONO.

12). Укажите ряд соответствующий уменьшению ионизационной энергии?

- A) Фуран>тиофен>пиррол>бензол
- B) Бензол>тиофен>фуран>пиррол
- C) тиофен>пиррол>фуран>бензол
- D) пиррол>бензол>тиофен>фуран
- E) Тиофен>фуран>бензол>пиррол

13). Какой промежуточный продукт получается при синтезе из гликолевой кислоты фурана?

- A) Адипиновая кислота
- B) Циклопентанон
- C) Пироглициевая кислота
- D) Винная кислота
- E) Бутадиен-1,3

14) Нитрование пиррола с каким реагентом может быть осуществлено?

- A) HNO₃ B) HNO₃ и H₂SO₄

- С) при 5-10⁰С с ацетилнитратом
 D) 100⁰С, KNO₃ + H₂SO₄ E) с помощью оксидов азота

15) При сульфирование пиррола какой сульфорирующий агент используется?

- A) конц. H₂SO₄, B) SO₃ и олеум .
 C) Пиридинсульфотриоксид. D) SO₃ и H₂SO₄.
 E) Разб. H₂SO₄

16) Для синтеза α-бромфурана какой бромлирующий агент будет использован?

- A) Бромная вода. B) Диоксандибромид.
 C) Бром и FeBr₃. D) Раствор брома в CCl₄ .
 E) Соли брома.

17) Укажите на нитрующий агент использующий для получения α-нитрофурана.

- A) конц. Азотная кислота. B) HNO₃ и H₂SO₄.
 C) Ацетилнитрат и пиридин. D) Разб. HNO₃
 E) Калий нитрат.

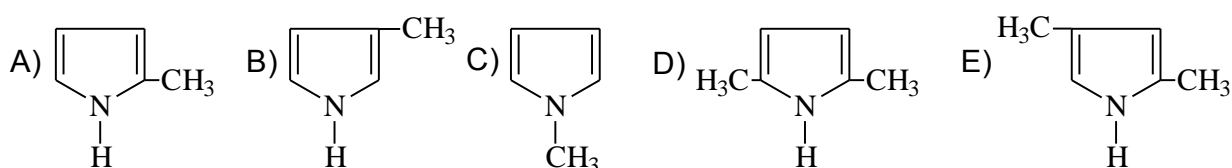
18) В каких условиях осуществляется превращение фурана в ацетилфуран?

- A) Действием с ацетилхлоридом. B) Действием уксусной кислоты.
 C) (CH₃CO)₂O и SnCl₄ D) CH₃COONa + CH₃COOH
 E) CH₃COOC₂H₅

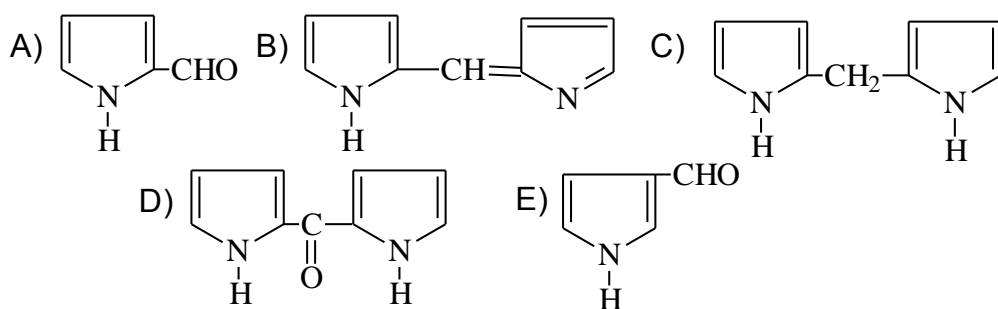
19) Укажите на ряд веществ вступающих в реакцию Раймер-Тимана.

- A) Фенол, крезол, индоксил, α-нафтол.
 B) Фенол, пиррол, крезол, индол.
 C) Пиррол, индол, β-нафтол, бензол.
 D) Бензол, пиридин, тетрагидрофуран, пиррол
 E) Фуран, индоксил, бензол.

20) Пиррилмагниййодид пр низкой температуре 0⁰С алкиллирован с CH₃I найдите продукт реакции?



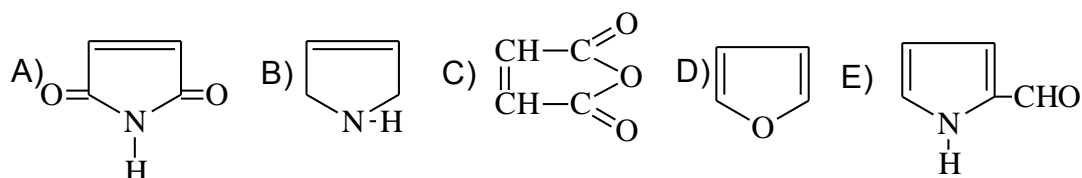
21) Пиррол и формальдегид вступили в реакцию, какой из веществ продукт данной реакции?



22) Для превращения пиррола в пирролин какая реакция будет осуществлена

A) Окисление. B) Полное восстановление. C) Частичное восстановление D) Ацилирование E) Нагревание

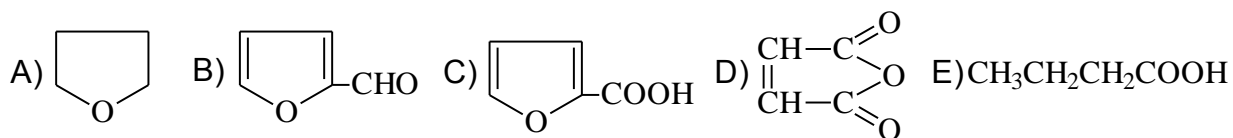
23) При окислении пиррола с KMnO_4 в щелочной среде какой продукт будет выделен?



24) С помощью какого реагента можно определить неустойчивость фурановой молекулы?

A) Действием щелочей. B) Действием кислот HCl , H_2SO_4 .
C) Действием ацетат натрия. D) Действием калий цианида.
E) Действием уксусного ангидрида.

25) При окислении фуран кислородом в присутствии V_2O_5 при высокой температуре какой из веществ будет получен?



26) Какой из перечисленных веществ при действии KOH подвергается одновременно окислению и восстановлению?

A) Фуран. B) Фурфурол. C) Тетрагидрофуран. D) Пиррол. E) Пирролин.

27) Если фурфурол подвергается реакции Канницаро какой продукт будет получен?

A) Фуран. B) Фуроин. C) Фурфуриловый спирт и пирролиновая кислота.

D) α -Ацетилфуран. E) Малеиновый ангидрид

28) При гидрирование фурана в присутствии Ni катализатора какой полностью восстановленное производное будет получено?

- A) Малеин ангидрид. B) Фурфурол. C) Тетрагидрофуран.
D) Фурфуриловый спирт. E) Пирролиновая кислота.

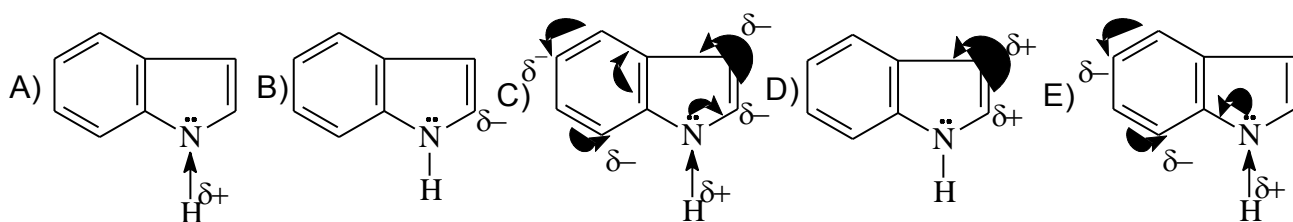
29) Найдите вещество соответствующий по ароматическим свойствам бензолу.

- A) Фуран. B) Пиррол. C) Тиофен. D) Пирролидин. E) Пиридин.

30) Укажите ряд вступающий в реакцию азоприосоединения.

- A) Анилин, пиррол, индол, *p*-толуидин.
B) *o*-Нитроанилин, анилин, бензол, *o*-толуидин.
C) Пиррол, толуол, α -пиколин, хинолин.
D) Индол, пиперидин, хинолин, *o*-ксилол.
E) Этилбензол, пиридин, пиррол, β -пиколин.

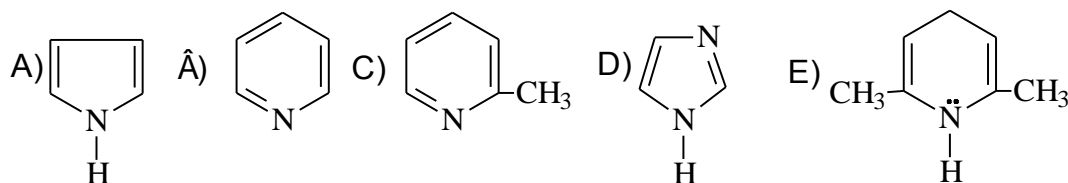
31) В какой из формул приводится правильное движение электронного облака?



32) Если на карбазол в присутствии щелочных катализаторов добавить ацетилен при давлении какой продукт может быть получен?

- A) *N*-винилкарбазол. B) *C*-винилкарбазол. C) 3-метилкарбазол.
D) 6-винилкарбазол. E) 3-винилкарбазол.

33) Если 2 моль ацетилена и HCN вступають в реакцию циклизации какой продукт будет получен?

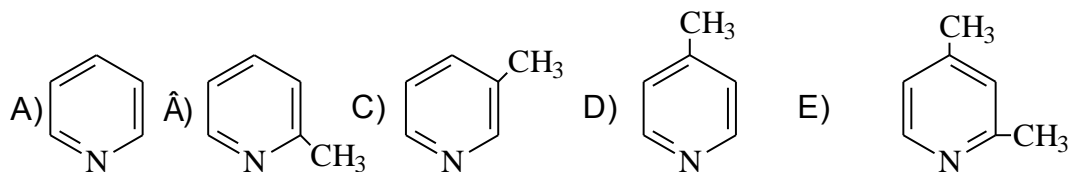


34) Если на ацетальдегид добавить NH₃ в присутствии Al₂O₃ при высокой температуре 400⁰C какой продукт будет получен:

- A) пиридин; B) α -пиколин; C) β -пиколин; D) α и γ -пиколины;

Е) пиперидин

35) 2 моль акroleина в присутствии катализатора аммиака вступает в реакцию конденсации какой продукт по вашему получится;



36) Из бутадиен-1,3 с помощью диенового синтеза получен α -пиколин, какой из перечисленных веществ является диенофилом?

A) C_2H_5-CN . B) $CH_3C\equiv N$. C) $HC\equiv CH$. D) $N\equiv C-C\equiv N$. E) $CH_2=CH-CHO$.

37) Протонирующие агенты как влияют на реакционную способность пиридина

A) Увеличивает реакционную способность.

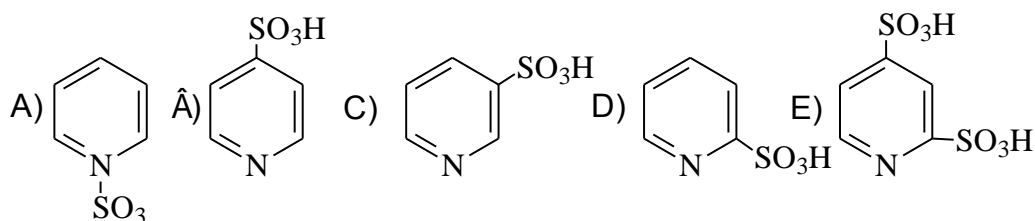
B) Не влияет

C) На много увеличивает реакционную способность.

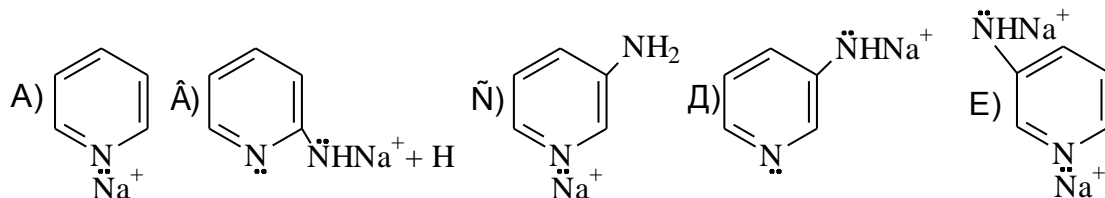
D) Уменьшает ароматические свойства кольца.

E) Увеличивает ароматические свойства гетероцикла.

38) Если сульфировать пиридин олеумом и $HgSO_4$ при $230-250^\circ C$ какое вещество будет синтезировано?



39) Если на пиридин подействовать амидом натрия какой пожежкучный продукт реакции вы обнаружите?

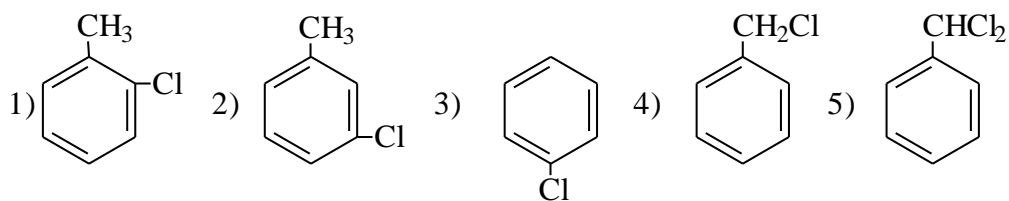


40) Расположите в ряд по уменьшению основности:

1) анилин; 2) пиридин; 3) α -пиколин; 4) γ -пиколин; 5) α -аминопиридин

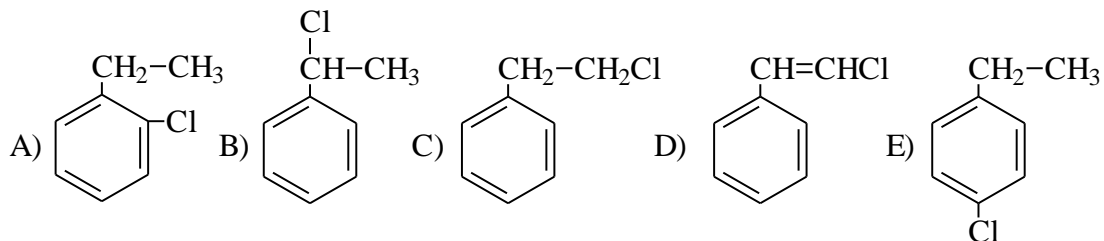
A) $4>5>3>2>1$ B) $5>4>3>2>1$ C) $1>2>3>4>5$ D) $2>1>4>3>5$ E) $3>4>5>1>2$

41) Какое из перечисленных веществ является бензилхлоридом?



A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

42) Найдите 1-Фенил-2-хлорэтан.



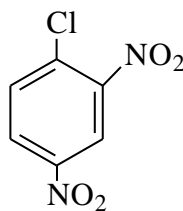
43) Сколько изомеров соответствует ароматически характерному веществу состава C_7H_7Cl ?

A) 2. B) 3. C) 1. D) 4. E) 5.

44) Сколько изомеров у $C_6H_4Br_2$?

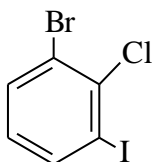
A) 5. B) 3. C) 2. D) 4. E) 1.

45) Какое из названий правильное?



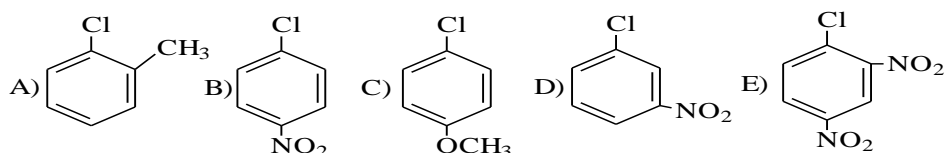
- 1) 2,4-Динитрохлорбензол
 - 2) 1,3-Динитро-5-хлорбензол
 - 3) 3-Нитро-6-хлоро-1-нитробензол
 - 4) 2-Хлор-1,5-динитробензол
 - 5) 1-Хлор-4,6-динитробензол
- A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

46) Какое название правильное?

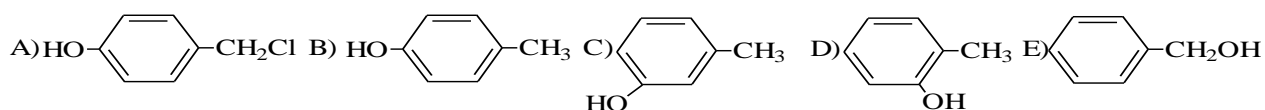


- A) 1,2,3-Хлоридбензол
 B) 1-Бром-3-йод-2-хлорбензол
 C) 1-Йод-3-Бром-2-хлорбензол
 Д) 1-Хлор-2-йод-6-бромбензол
 E) 1-Хлор-2-бром-6-йодбензол

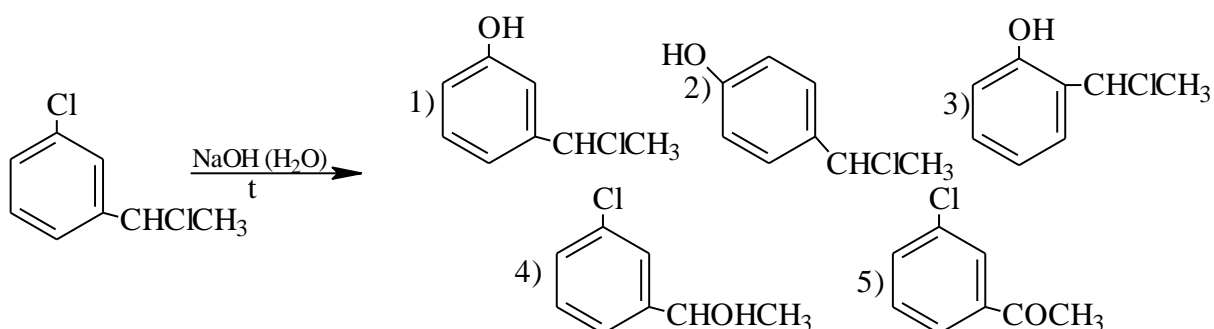
47) В каком из этих веществ активность хлора высокая?



48) Если на вещество состава C_7H_7Cl добавив водный раствор щелочи и кипятить какое вещество будет получено?

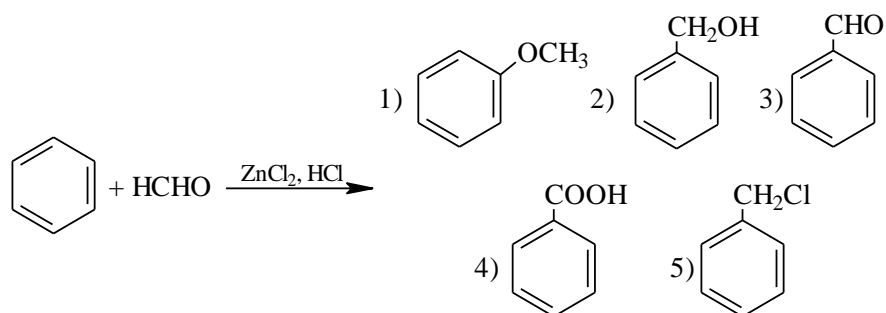


49) Какое вещество выделено в данной реакции?



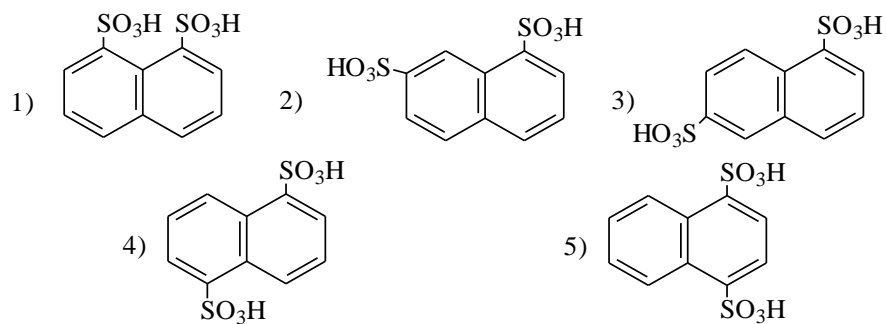
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

50) Укажите на продукт данной реакции.



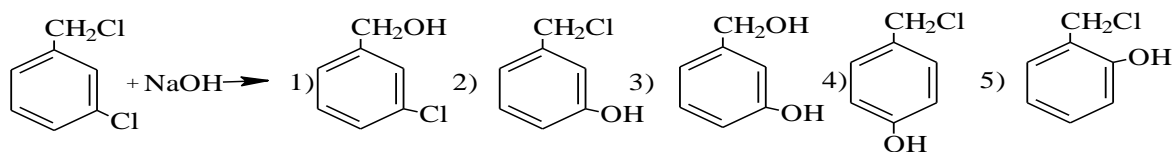
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

51) Найдите формулу 1,5-нафталиндисульфокислоты?



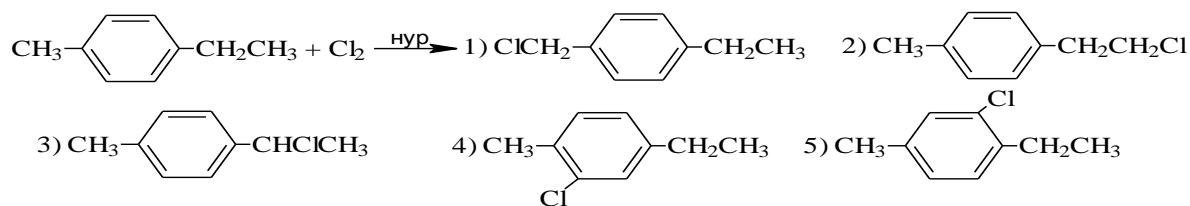
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

52). Из данного вещества при действии щелочи какой продукт получится?



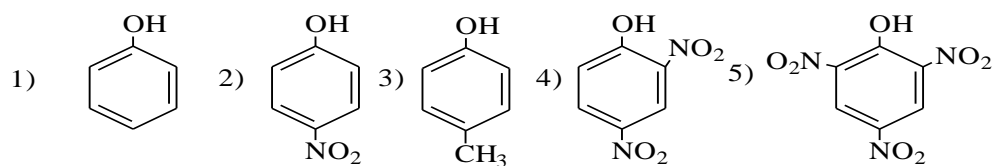
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

53) Покажите на основной продукт данной реакции?



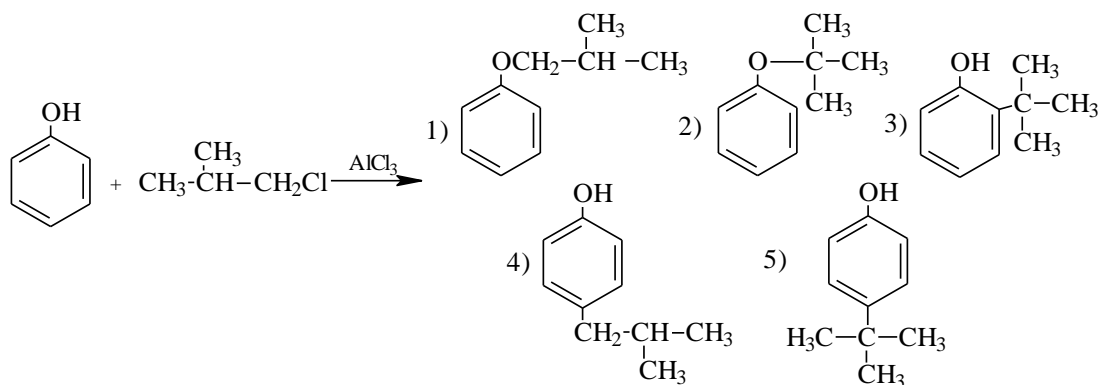
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

54) У какого из перечисленных веществ выше кислотные свойства?



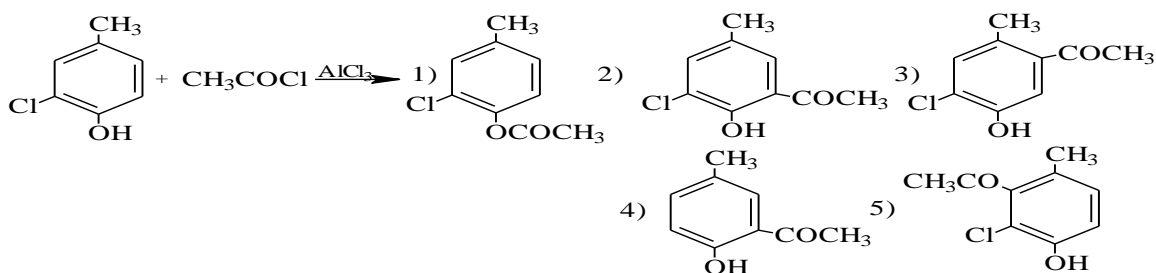
A.1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

55) Покажите на основной продукт реакции?



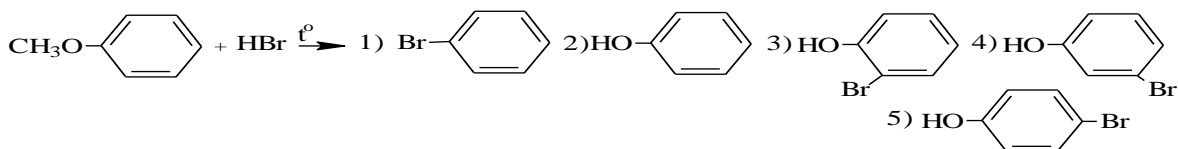
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

56) Покажите на основной продукт реакции?



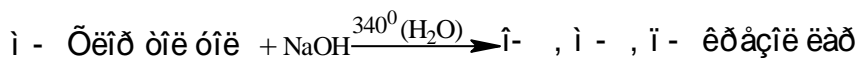
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

57) Покажите на основной продукт реакции ?



A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

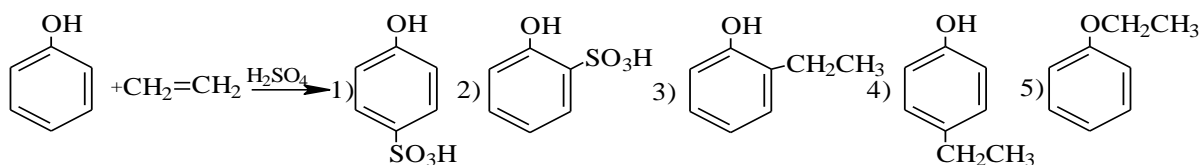
58) Определите механизм реакции?



- 1) Электрофильное замещение
- 2) Нуклеофильное замещение
- 3) Радикальное замещение
- 4) Разложение
- 5) Перегруппировка

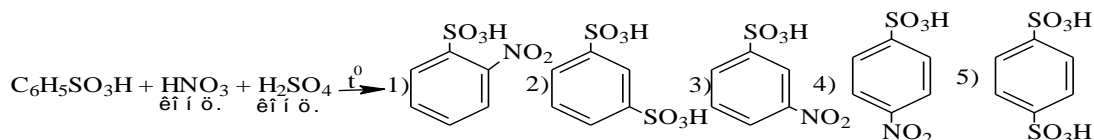
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

59) Покажите на основные продукты реакции?



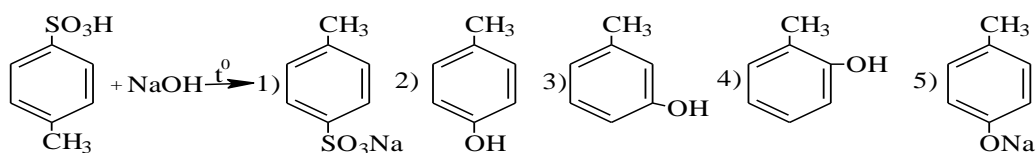
A. 1; B. 2; C. 1,2,3; D. 3,4; E. 3,4,5.

60) Покажите на основной продукт реакции?



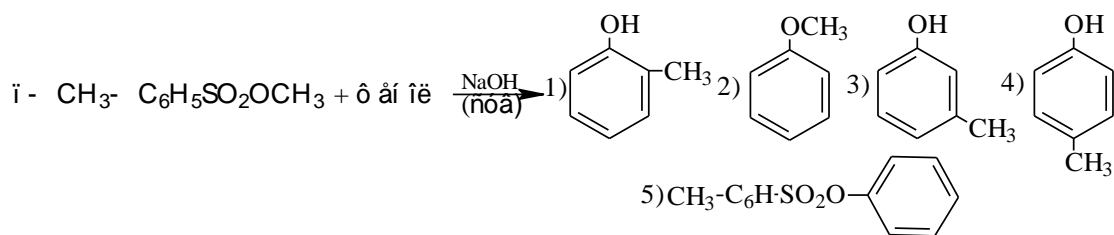
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

61) Покажите на основной продукт реакции?



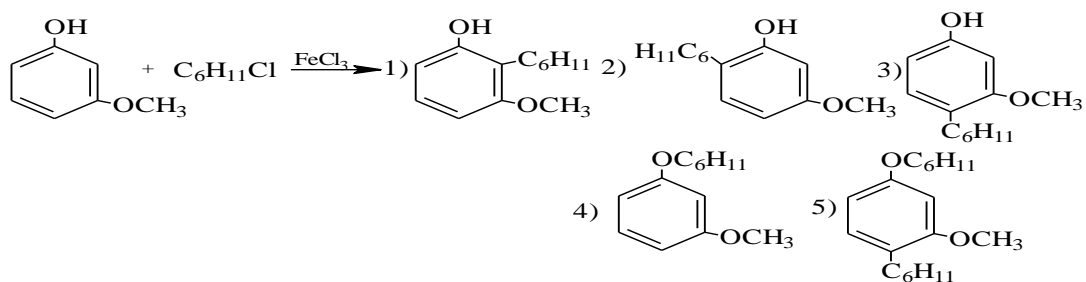
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

62) Покажите на основной продукт реакции?



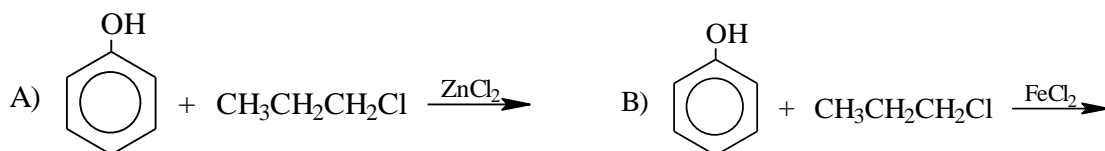
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

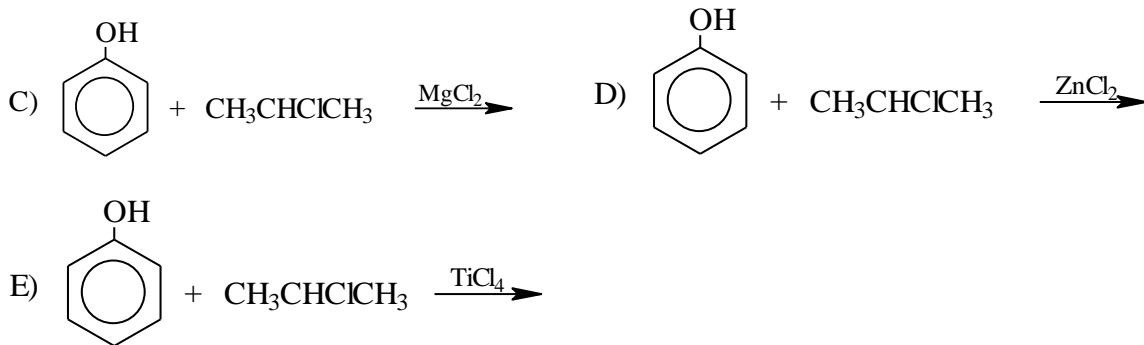
63) Покажите на основной продукт реакции?



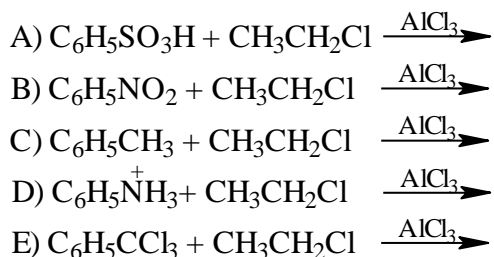
A. 1; B. 2; C. 3; D. 4,5; E. 1,2,3.

64) Определите какой из реакций не осуществима.

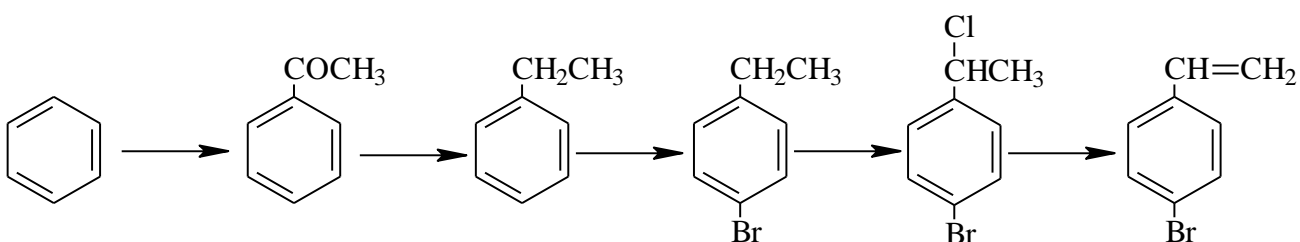




65) Какая реакция из них состоится?

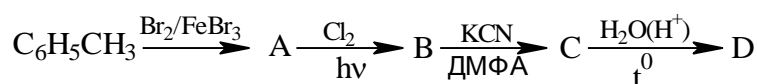


66) Как можно осуществить следующие превращения?



- A) 1) Br/FeBr_3 ; 2) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$; 3) $\text{Zn-Hg}/\text{HCl}$; 4) Cl_2 (hv); 5) KOH (спирт).
- B) 1) Br/FeBr_3 ; 2) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$; 3) LiAlH_4 ; 4) P_2O_5 (- H_2O); 5) H_2/KPt .
- C) 1) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$; 2) $\text{Zn-Hg}/\text{HCl}$; 3) Br/FeBr_3 ; 4) Cl_2 (hv); 5) KOH (спирт).
- D) 1) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$; 2) LiAlH_4 ; 3) - H_2O ; 4) Br/FeBr_3 ; 5) H_2/KNi .
- E) 1) $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$; 2) LiAlH_4 ; 3) SOCl_2 ; 4) Br/FeBr_3 ; 5) KOH (спирт).

67) Укажите продукт Д образующий через эти превращения.



- A) $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; B) $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$; C) $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$;
D) $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$; E) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$

68) Найдите ряд соответствующий стадиям реакции



- 1) $C_6H_5COCH_3$, метилфенилкарбинол, п-этилбензилхлорид, п-этилбензилмагний хлорид, 1-(п-этилфенил)-пропанол-2.
 - 2) Ацетофенон, этилбензол, п-этилбензилхлорид, 4-этилбензилмагний хлорид, 1-(4-этилфенил)-пропанол-2.
 - 3) Метилфенилкетон, метилбензол, п-метилбензилхлорид, 4-этилфенилмагний хлорид, 1-(п-этилфенил)-этанол-1.
 - 4) Бензофенон, 2-фенилэтанол-1, 2-фенилэтанол, 1-(4-этилфенил)-пропанол.
- A) 1; B) 2; C) 3; D) 4; E) 3,4.

69. При хлорировании в присутствии света этилбензола какой продукт образуется?

- 1) п-хлорэтилбензол, 2) м-хлорэтилбензол, 3) о-хлорэтилбензол, 4) 1-фенил-1-хлорэтан, 5) 1-фенил-2-хлорэтан

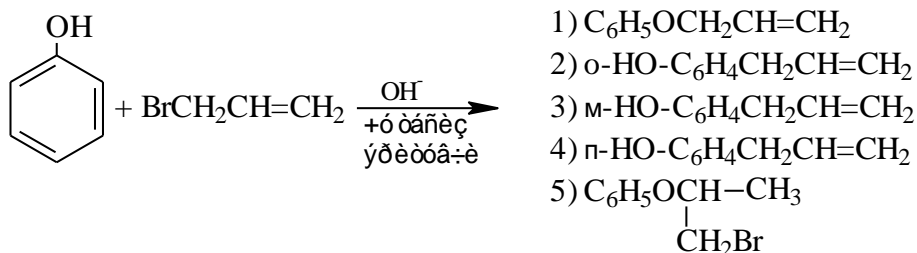
A) 1; B) 2; C) 3; D) 4; E) 5.

70) В какой реакции легче происходит синтез м-Дихлорбензола?

- 1) Бензол хлорируется продолжительно долго образуемые дихлор производные отделяются.
- 2) Из гексахлорциклогексана отделяются 4 молекулы HCl.
- 3) Хлорбензол хлорируется в присутствии катализатора.
- 4) м-Аминохлорбензол вначале диазотируется затем восстанавливается с мед(I)хлоридом.
- 5) Из м-хлорфенола.

A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

71) Покажите на основной продукт реакции?



A) 1,2. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

72) Из какого углеводорода окислением в промышленности получают фенол?

- 1) $C_6H_5CH_3$, 2) $C_6H_5CH_2CH_3$, 3) $C_6H_4CH_2CH_2CH_3$, 4) $C_6H_5CH(CH_3)_2$, 5) $C_6H_5C(CH_3)_3$

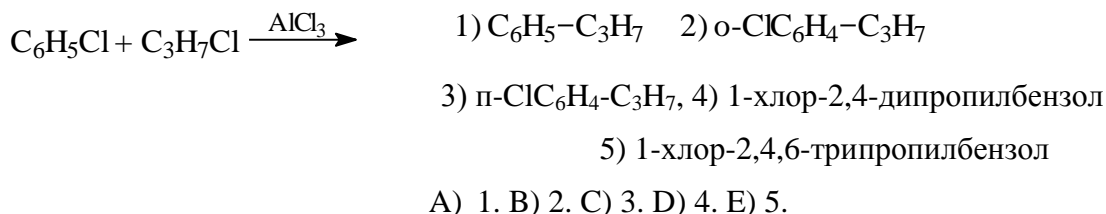
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

73) Какой из этих веществ при нагревании с щелочью образует фенол?

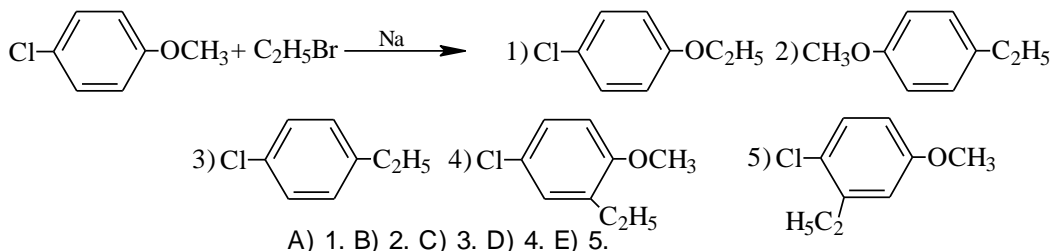
- 1) Бензолсульфокислота, 2) Нитробензол, 3) Бензальдегид,
- 4) Бензойная кислота, 5) Бензонитрил.

A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

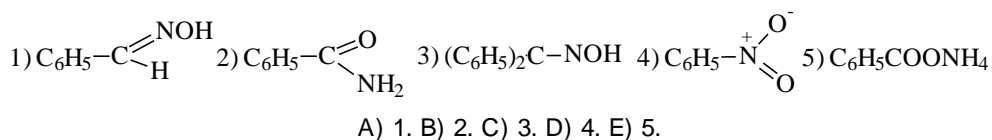
74) Какое вещество не образуется в данной реакции?



75) Покажите на основной продукт реакции?



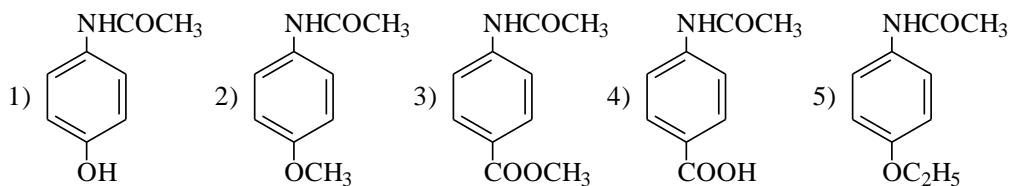
76) Какое из приведенных веществ при действии водорода превращается в анилин?



77) Из приведенных реакций в каком образуется фторбензол?

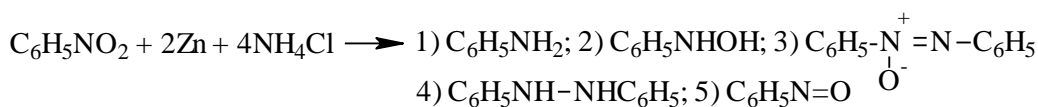
- A) $C_6H_5OH + HF \rightarrow$
 B) $C_6H_6 + F_2 \rightarrow$
 C) $C_6H_5Cl + F^- \rightarrow$
 Д) $C_6H_6 + HF \rightarrow$
 E) $C_6H_5N_2Cl + HF \cdot BF_3 \rightarrow$

78) Какое из этих веществ является фенацетином?



A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

79) Если провести восстановление нитробензол в следующих условиях какой продукт будет выделен?



A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

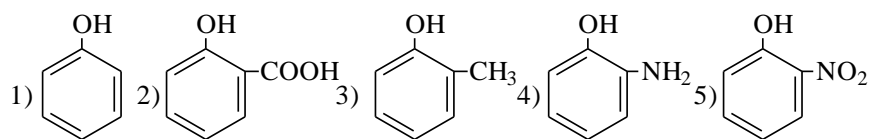
80) В каком ряду правильно приведено последовательность превращения этилбензола в ацетофенон?

- 1) Окисление, дегидратирование, галогенирование, дегидрогалогенирование, гидратация
 - 2) Дегидрогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование, гидратация.
 - 3) Галогенирование, дегидрогалогенирование, галогенирование, дегидрогалогенирование, гидратирование
 - 4) Дегидрогенирование, гидратация, галогенирование, дегидрогалогенирование, гидратация.
 - 5) Дегидрогенирование, гидратация.
- A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

81) Покажите порядок реакций получения из анилина п-динитробензол.

- 1) Нитрование, разделение изомеров, диазотирование, реакция нитрита натрия с диазосоединением.
 - 2) Анилин - окисление, нитрование, разделение изомеров.
 - 3) Ацелирование, нитрование, гидролиз, диазотирование, замена диазогруппы на нитрогруппу.
 - 4) Нитрование, диазотирование, замена диазогруппы на нитрогруппу.
 - 5) Нитрование, разделение изомеров, окисление п-нитроанилина.
- A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

82) Укажите на «карбол» кислоту?

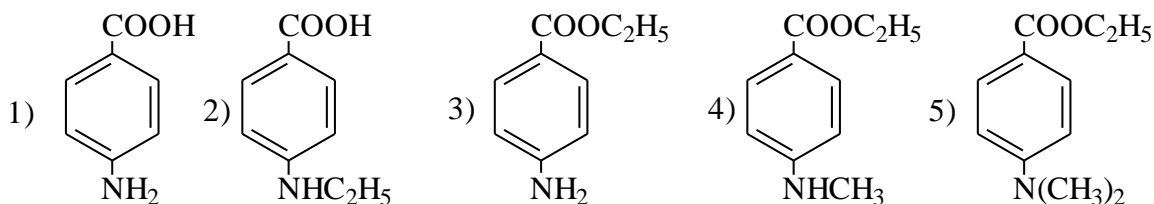


A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5

83) Найдите правильно указанный ряд получения из п-толуидина м-нитротолуол

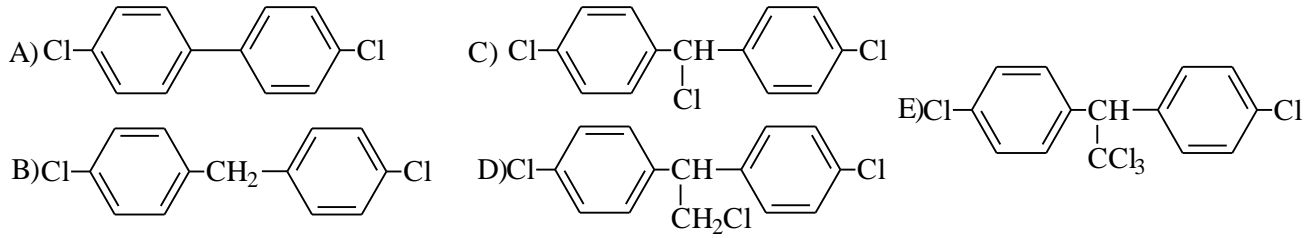
- 1) Нитрование п-Толуидина, разделение изомеров, диазотирование 4-амино-3-нитротолуола, дезаминирование.
 - 2) Ацелирование п-Толуидина, нитрование, гидролиз, диазотирование, дезаминирование.
 - 3) Нитрование п-Толуидина, диазотирование, дезаминирование, разделение изомеров.
 - 4) Ацелирование, окисление, нитрование, гидролиз, восстановление, дезаминирование диазосоединения.
- A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 3,4.

84) Какое из перечисленных веществ используется как «анестетик»?

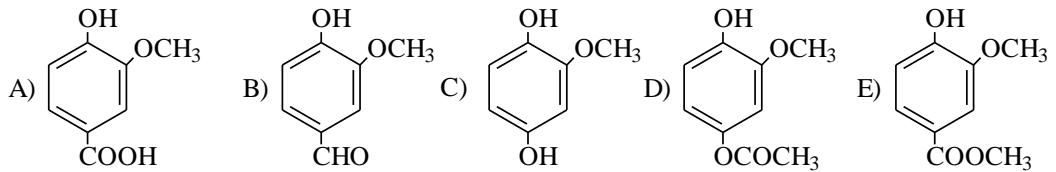


A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5

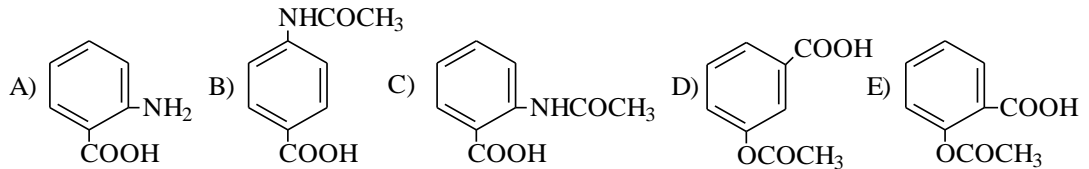
85) Какой из этих веществ является инсектицид ДДТ?



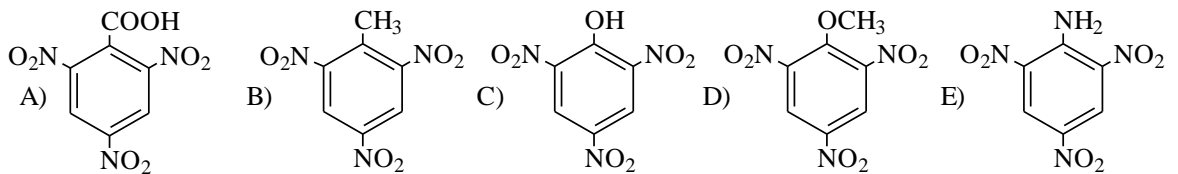
86) Какой из перечисленных фенол производных используется в сахарном производстве?



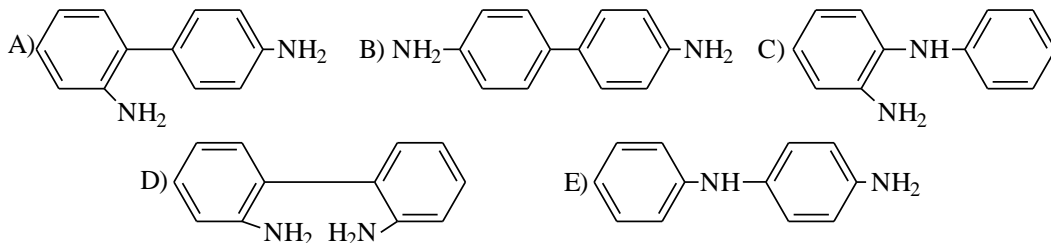
87) Найдите ацетилсалициловую кислоту?



88) Найдите взрывчатое вещество «тротил»?



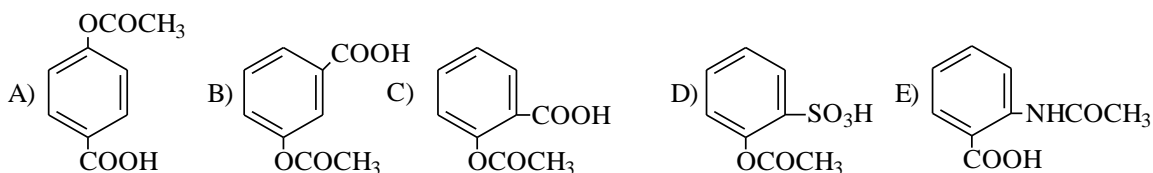
89) Укажите на о-Семидин.



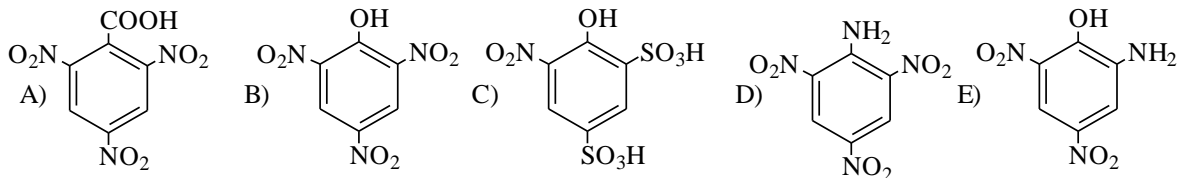
90) Если анизол гидролизовать бромной кислотой какой вещество получите?

1) Бромбензол. 2) Фенол. 3) о- Бромбензол. 4) м- Бромбензол. 5) п- Бромбензол.
A) 1. B) 2. C) 3. D) 4. E) 5.

91) Какое вещество является аспирином?



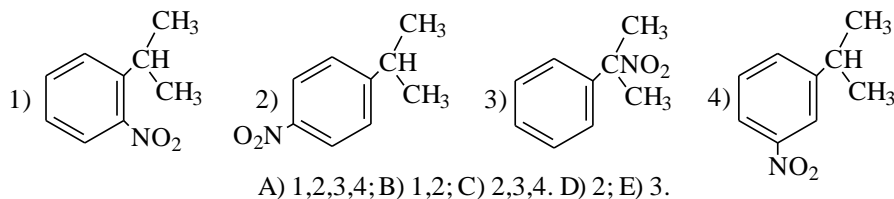
92) Найдите среди них пикриновую кислоту?



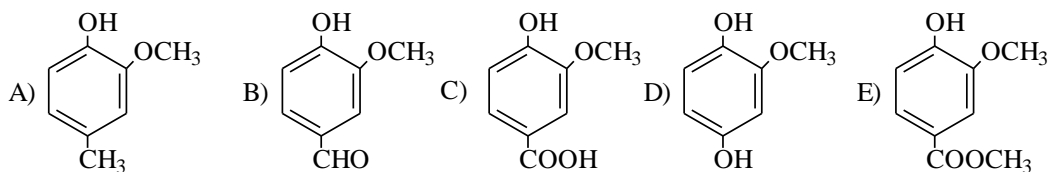
93) Найдите ряд указывающий на правильную путь получения из бензола 2,4-динитроанилина.

- A) .Мононитрование, галогенирование, получение динитропроизводного, замена галоген группы на аминогруппу.
 B) Получение мононитробензола, получение динитробензола, хлорирование, замена хлора на аминогруппу.
 C) Получение тринитробензола, замена одного нитрогруппы на аминогруппу, .
 D) Получение нитробензола, получение анилина, нитрование анилина.
 E) Получение хлорбензола, нитрование, получение динитрохлорбензола, замена хлора в динитрохлорбензоле на аминогруппу.

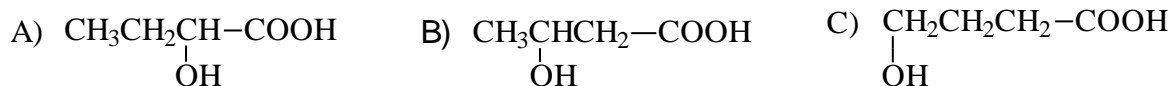
94) При действии азотной и серной кислоты на изопропилбензол какой продукт можно обнаружить?

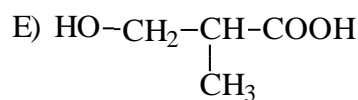
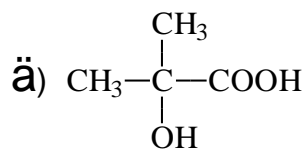


95) Какое вещество называется «ванилин» ?

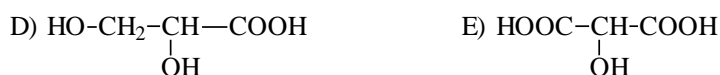
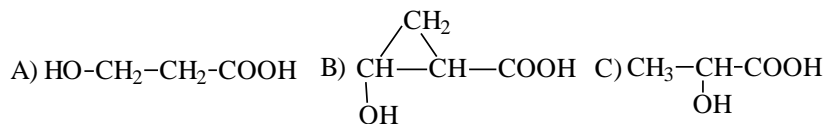


96) Найдите формулу β-Оксимасляной кислоты.





97) Покажите на формулу молочной кислоты.



98) Какие свойства функциональных групп характерно для оксикислот?

1. -OH, 2. -CHO, 3. -COOH

A. 1. B. 2. C. 3. D. 1,2. E. 1,3.

99) При гидролизе γ -бутиролактона какие оксикислоты можно обнаружить?

A. α -Оксимасленная кислота. B. β -Оксимасленная кислота. C. γ -Оксимасленная кислота.

D. α -Оксиизомасленная кислота. E. β -Оксиизомасленная кислота.

100) Каким оксикислотам характерные пространственные изомеры?

1. α -Оксипропионовая кислота. 2. β -Оксипропионовая кислота. 3. α -Оксимасленная кислота

A. 1,2. B. 2,3. C. 1,2,3. D. 1,3. E. 1.

101) Из какого вещества можно синтезировать α -оксикислоту?

A) $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{COOH}$, B) $\text{CH}_2\text{KCH}-\text{COOH}$, C) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$,

D) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, E) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

102) Какой реакцией можно отличить α -, β - и γ -оксимасленные кислоты друг от друга?

1. Нагревание дегидратация. 2. определением константы диссоциации.
3. Этерификацией. 4. Действием щелочей.

A. 1,4; B. 1,3; C. 1,2; D. 2,3; E. 3,4.

103) При действие на уксусный альдегида HCN и полученный продукт если гидролизовать какую кислоту вы получите?

А. Молочная кислота. В. β -Оксипропионовая кислота. С. Яблочная кислота. Д. Винная кислота. Е. α -Оксимасленная кислота.

104) При действии на ацетон HCN и на полученное вещество реакцию гидролиза какую кислоту получите?

А. Молочную кислоту. В. α -Оксиизомаасленную кислоту. С. α -Оксимасленную кислоту. Д. β -Оксимасленную кислоту. Е. γ -Оксимасленную кислоту.

105) При присоединении к акриловой кислоте воды какая кислота образуется?

А. Молочная кислота. В. Яблочная кислота. С. β -Оксипропионовая кислота. Д. γ -Оксимасленная кислота. Е. α -Оксимасленная кислота.

106) При жестком нагревании β -Оксимасленной кислоты какое вещество обнаружите?

А. Простой эфир. В. Сложный эфир. С. Лактон. Д. Акриловую кислоту. Е. Лактид.

107) При жестком нагревании α -Оксиуксусной кислоты какое вещество получится?

А. Простой эфир. В. Сложный эфир. С. Лактид. Д. Акриловая кислота. Е. Лактон.

108) При жестком нагревании γ -Оксимасленной кислоты какое вещество будет получено?

А. Простой эфир. В. Сложный эфир. С. Лактид. Д. Непредельная кислота.

Е. Лактон.

109) С каким веществом можно различить метиловый эфир гликолевой кислоты, метоксиуксусную кислоту?

1. HBr. 2. NaHCO₃. 3. CH₃OH+H. 4. Na. 5. NaOH.
А. 1,2,3. В. 2,3,4. С. 3,4,5. Д. 1,2,5. Е. 2,3,5.

110) Если в составе оксикислоты имеется 4 углеродного атома сколько структурных изомеров насчитаете (без пространственных изомеров)?

А. 1. В. 2. С. 3. Д. 4. Е. 5.

111) Если в составе альдегидокислоты имеется 4 углеродного атома то сколько могут быть структурных изомеров?

А. 1. В. 2. С. 3. Д. 4. Е. 5.

112) Среди этих формул найдите альдегидокислоту:

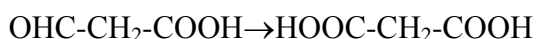
1. CH₃-COOH. 2. HCO-CH₂-COOH. 3. H-COOH.
А. 1. В. 2. С. 3. Д. 1,2. Е. 2,3.

113) С какими веществами будет реагировать глиоксалева кислота OHC-COOH ;

1. NH₃. 2. NaOH. 3. Ag₂O. 4. OHC-COOH.

A. 1,2. B. 3,4. C. 1,2,3. D. 2,3,4. E. 1,3,4.

114) Для осуществления следующей реакции какой реактив будет использован?



A. NaOH. B. HCl. C. NH₃. D. Ag₂O. E. Na

115) При гидролизе какого вещества будет получен альдегидокислота?

A. CH₃-CCl₂-COOH. B. CHCl₂-CH₂-COOH. C. ClCH₂-CHCl-COOH.

D. CH₃-CHCl-CHCl-COOH. E. CHCl₂-CH₂-CH₃

116) Из приведенных двух формул эфир ОНС-СН₂-COOСН₃ и СН₃-СО-СООСН₃ с каким реактивом обе среагируют?

A) Ag₂O B) Si(OH)₂.C) NH₂OH. D) FeCl₃. E) KI.

117) Найдите вещество вступающий в реакцию серебряного зеркала:

A. Cl-CH₂-COOH. B. HO-CH₂-COOH. C. CH₃-CO-COOH. D. ОНС-СН₂-СООН. E. H₂N-СН₂-СООН.

118) HO-СН₂.СН₂-СООН при окисление какое вещество получится?

A. НООС-СН₂-СООН. B. Cl-СН₂.СН₂-СООН. C. СН₃.СО-СООН. D. HO-СН₂.СО-СООН.

E. HO-СН₂.СН₃

119) Какое вещество реакцией с NaHSO₃ превратится в бисульфит?

A. HO-СН₂.СН₂-СООН. B. НОС-СН₂.СН₂-СООН. C. Cl-СН₂.СН₂-СООН.

D. HO-СН₂.СН(OH)-СООН. E. НООС-СН₂-СООН.

120) Найдите вещество каторое реагируя с фенилгидразином С₆Н₅-NH-NH₂ образует желтый осадок.

A. HO-СН₂.СН₂ОН. B. HO-СН₂.СН₂-СООН. C. НОС-СН₂.СН₂-СООН.

D. HO-СО-СН₂-СООН. E. HO-СН₂.СН(OH)-СООН.

121)Какому классу относится вещество СН₃-СО-СН₂СООН ?

1. Оксикислота. 2. Оксокислота. 3. Кетокислота. 4. Альдегидокислота.

A. 1,2. B. 1,3. C. 1,4. D. 2,3. E. 2,4.

122) При окисление 3-Гидроксипутановой кислоты какое вещество получится?

A. Оксикислота. B. Альдегидкислота C. Кетокислота. D. Аминокислота.

Е. Дикарбоновая кислота.

123) Этилацетат если подвергается Кляйзен конденсации какое вещество получится, назовите?

А. Оксикислота. В. Оксокислота С. Альдегидокислота. D. α -Оксокислота эфир. Е. β -Оксокислота эфир..

124) Этилпропионат если подвергается Кляйзен конденсацию какое вещество образуется?

А. α -Оксикислота. В. α -Альдегидокислота. С. β -Кетокислота. D. β -Кетокислота эфир. Е. α -Кетокислота эфир.

125) Какой эфир реагирует с гидразином?

А. Эфир 2-Гидроксипропановой кислоты.

В. Ацетоуксусный эфир.

С. Эфир 3-Оксипропиновой кислоты.

Д. Эфир 2-Метоксипропановой кислоты.

Е. Диэфир малоновой кислоты.

126) Найдите вещество которое реагирует с металлическим натрием.

А. Эфир 2-Оксопропановой кислоты. В. Эфир 3-Оксибутановой кислоты.

С. Эфир 2-Метоксипропановой кислоты. Д. Эфир 3-Метоксипропановой кислоты.

Е. Эфир 2,3-Диметоксипропановой кислоты.

127) Какое вещество обесцвечивает бромную воду?

А) Эфир 3-Оксобутановой кислоты, В) Эфир 2-Оксопропановой кислоты.

С) Эфир 2-Метоксипропановой кислоты. D) Эфир 3-Метоксипропановой кислоты.

Е) Эфир 2,3-Диметоксипропановой кислоты.

128) Найдите вещество которое реагирует с HCN

А) Эфир гидроксиуксусной кислоты. В) Ацетоуксусный эфир.

С) Эфир метоксиуксусной кислоты D) Аминоуксусная кислота

Е) Эфир хлоруксусной кислоты.

129) Какое вещество с раствором $FeCl_3$ окрашивается в синий цвет?

А) Гидроксипропановая кислота В) Метоксиуксусная кислота.

С). Аминоуксусный кислотный эфир. D) Эфир ацетоуксусной кислоты

Е) Эфир диметоксипропановой кислоты.

130) При кетонном разложении Ацетоуксусного эфира какое вещество получится?

А) Ацетон. В) Диэтилкетон. С) Метилэтилкетон. D) Уксусная кислота.

Е) Эфир уксусной кислоты.

131) Какие соли образует β -Аминопропионовая кислота?

1) $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3)\text{-COOH}]^+\text{Cl}^-$ 3) $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3)\text{-COOH}]^+\text{NO}_3^-$

2) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$ 4) $[\text{H}_3\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}]^+\text{NO}_3^-$

А) 1,2. В) 2,3. С) 1,4. D) 2,4. Е) 1,3.

132) С какими веществами вступает в реакцию аминокислоты?

1. Спирт. 2. Пропан. 3. Натрий карбонат. 4. Щелоч. 5. Фосфор. 6. Оксид серебра.

А) 1,3,4 В) 2,4,6 С) 3,5,6 D) 1,4,6 Е) 2,3,5.

133) Из смеси аминокислоты и α -аминопропионовой кислоты сколько дипептидов можно синтезировать?

А) 2. В) 3. С) 4. D) 5. Е) 6.

134) Из следующих веществ какие являются качественным определителем белков?

А) H_2SO_4 (разб.) В) HNO_3 (конц.) С) FeCl_3 (раствор D) ZnCl_2 Е) HCl (разб.)

135) Какая связь характерна для белков?

А) Водородная связь. В) Пептидная связь. С) Ионная связь. D) Ковалентная связь. Е) Координационная связь.

136) Найдите углеводы входящий в состав нуклеиновых кислот.

А) Глюкоза и рибоза. В) Галактоза и целлюлоза. С) Фруктоза и дезоксирибоза.

D) Мальтоза и рибоза.

Е) Рибоза и дезоксирибоза.

137) Если в составе сложного эфира α -аминокислот определено содержание 15,05% азота, назовите это вещество?

А) Этиловый эфир аминокислоты.

В) Метилвый эфир аминокислоты.

С) Метилвый эфир уксусной кислоты.

D) Пропилвый эфир капроновой кислоты.

Е) Моноэтиловый эфир глутаминовой кислоты.

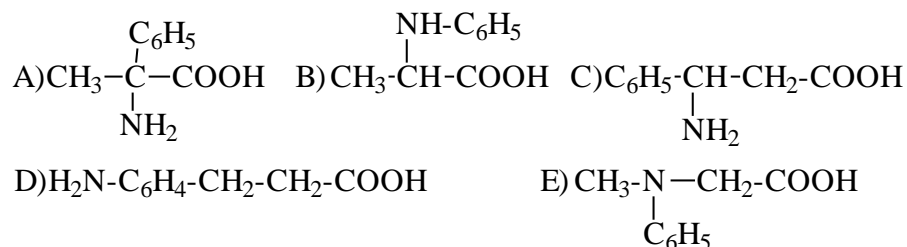
138) К каким волокнам относится капрон?

А) Полиэфир. В) Полисахарид. С) Полиамид. D) Полиолефин. Е) Поливинилхлорид.

139) В составе белка имеется 4 атома серы, и составляет 2,5% состава молекулы. Определите молекулярную массу белка.

A) 520. B) 1226. C) 2560. D) 3560. E) 5120.

140) При декорбокислировании неизвестной α -аминокислоты найдено в составе 11,6% азот бұлган, получена аминокислота с молекулярной массой 121. Найдите формулу исходной аминокислоты?



141) В обычных условиях с какими веществами глицин может вступить в реакцию?

1) NaOH. 2) CF_3COOH . 3) Аммиак. 4) Диэтиламин. 5) Этанол.

A) 1,2,3 B) 1,2,3,4 C) 1,2,3,4,5 D) ,2,3,4,5 E) 1,3,4,5

142) Найдите вещество которое образуется при гидролизе белка если он имеет состав $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$?

A) $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$. B) $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{OCH}_3$. C) $\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$.

D) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$. E) $\text{HOCH}_2\text{CONH}_2$.

143) С каким веществом белок образует желтое окраску?

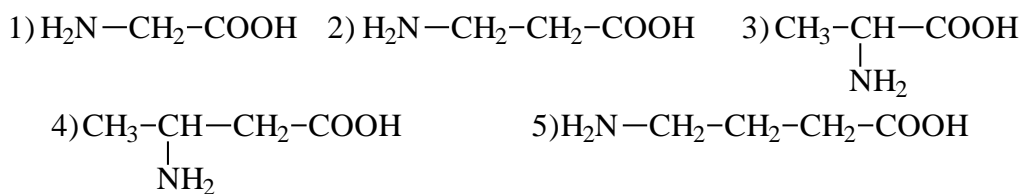
A) HCl. B) H_2SO_4 . C) HNO_3 . D) HOCl. E) H_3PO_4 .

144) Каким способом получается капрон?

A) Полимеризацией. B) Поликонденсацией. C) Изомеризацией.

D) Этерификацией. E) Гидролизом.

145) Из перечисленных веществ отметьте формулы α -аминокислот.



A) 1,2 B) 3,4 C) 4,5 D) 1,3 E) 1,5

146) Аминокислота состава $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{COOH}$ сколько будет иметь структурные изомеры?

A) 2. B) 3. C) 4. D) 5. E) 6.

147) В каком растворителе хорошо растворяется аминокислота?

1. Сув. 2. Спирт. 3. Бензол. 4. Ацетон.
A. 1. B. 2. C. 1,3. D. 4. E. 2,4.

148) Укажите аминокислоты входящие в состав белка

1. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. 2. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. 3. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$
4. $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$
A. 1,2. B. 1,3. C. 1,4. D. 2,3. E. 2,4.

149) Какие реакции характеризуют амфотерность глицина, укажите эти вещества?

- A. Na, NaOH. C. NaOH, HCl. D. HCl, H_2SO_4 .
B. NaOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. E. HNO_2 , HI.

150) Чем обусловлена первичная структура белка?

- A. Какие α -аминокислоты присутствуют.
B. Сколько α -аминокислоты присутствуют
C. На присутствие водородных связей.
D. На присутствие сульфидных связей
E. На повторяемость α -аминокислот.

151) При денатурации белков какие структуры будут сохранены?

1. Первичный. 2. Вторичный. 3. Третичный.
A. 1. B. 2. C. 3. D. 1,2. E. 2,3.

152) 30 г аминокислотная кислота для полного входа в реакцию сколько потребуется 20% раствора NaOH ?

- A. 3,2. B. 8. C. 16. D. 32. E. 80.

153) Укажите аминокислоту.

1. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. 2. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2$. 3. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. 4. $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$. 5. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.
A. 1,2. B. 2,3. C. 3,4. D. 4,5. E. 1,5.

154) Аминокислота и HCl вступив в реакцию образуется вещество определите класс этого вещества?

- A. Основание. B. Кислота. C. Соль. D. Простой эфир. E. Сложный эфир.

155) По химическим свойствам белки какими свойствами обладают?

- A. Основные. B. Кислотные. C. Амфотерные. D. Эфир. E. Амин.

156) Лен и медно-аммиачные волокна к каким волокнам относятся?

1. Растительный. 2. Животный. 3. Искусственный. 4. Синтетический.
A. 1,2. B. 2,3. C. 3,4. D. 1,3. E. 2,4.

157) Из 1 моль целлюлозы (пк2000) для получения тринитроцеллюлозы сколько кг потребуется азотной кислоты. Mr (HNO₃)к63.

- A. 126. B. 252. C. 378. D. 315. E. 189.

158) При брожение глюкозы какой продукт может быть получен?

- A. Молочная кислота. B. Пропионовая кислота. C. Молочный альдегид.
D. Пропионовый альдегид. E. Кротоновый кислота.

159) Сколько г глюкозы восстановить 0,2 моль оксида серебра?

- A. 36. B. 18. C. 24. D. 48. E. 64.

160) Фруктоза к каким группам сахаридов относится?

1. Полисахарид. 2. Моносахарид. 3. Дисахарид. 4. Олигосахарид.
A. 1,4. B. 2,4. C. 3,4. D. 1,2. E. 2.

161) Глюкоза и фруктоза какими функциональными группами отличаются друг от друга?

1. Карбонилной группой. 2. Карбонил и гидроксилной группой.
3. Карбоксил и гидроксил группой.
A. 1. B. 2. C. 3. D. 1,2. E. 2,3.

162) Если для гидролизованного крахмального продукта совершился реакция «серебряного зеркала» это соответствует какому углеводу имеющимся в растворе?

- A. Фруктоза. B. Сахароза. C. Глюкоза. D. Этанол. E. Молочная кислота

163) При гидролизе 48,6 г крахмала образовался 48,6 г глюкозы?

- Определите выходл продукта. A. 95. B. 90. C. 85. D. 80. E. 98.

164) При брожение глюкозы образуется газ который соответствует 32 л сгоревшего метанаб при спиртов брожение сколько граммов истрачено глюкозы?

- A. 180. B. 360. C. 120. D. 90. E. 45.

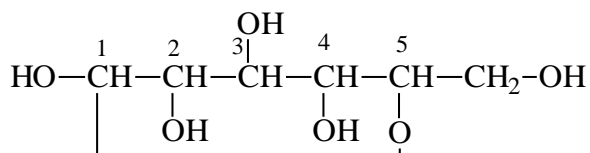
165) При восстановление глюкозы какой многоатомный спирт будет получен?

- A. 4. B. 5. C. 6. D. 3. E. 2.

166) Если 270 г глюкоза подвергается брожению масляно кислотной то сколько выделится литров объема газов?

A. 33,6. B. 67,2. C. 100,8. D. 112,4. E. 134,4.

167) В циклической формуле глюкозы на каком углеродном атоме присутствует гликозидный гидроксил



A. 1; B. 2; C. 3; E. 6.

168) Рибоза и дезоксирибоза к каким углеводному ряду относятся?

1. Олигосахарид. 2. Полисахарид. 3. Дисахарид. 4. Моносахарид. 5. Альдоза.

A. 1,5. B. 2,5. C. 3,5. D. 4,5. E. 1,2.

169) Какой углевод дает реакцию серебряного зеркала?

1. Глюкоза. 2. Фруктоза. 3. Рибоза. 4. Крахмал.

2. A. 1,2. B. 1,3. C. 1,4. D. 2,3. E. 3,4.

170) Глюкоза какими свойствами обладает?

1. Окисление. 2. Восстановление. 3. Гидролиз. 4. Димеризация.

A. 1,2. B. 3,4. C. 1,3. D. 1,4. E. 2,4.

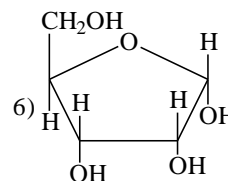
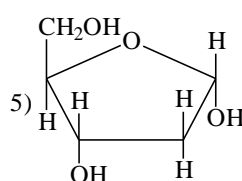
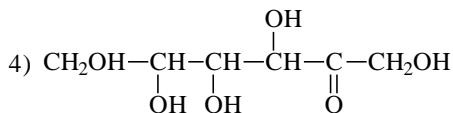
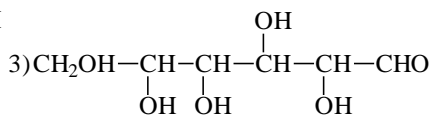
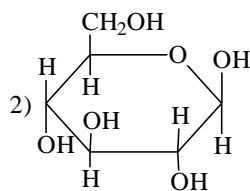
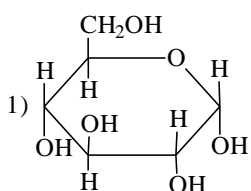
171) В кристаллическом состоянии глюкоза встречается только в α -форме. В воде в какой форме он может присутствовать?

A) α -форма. B) β -форма. C) Альдегидная.

D) α -и β -формы. E) α -, β - и альдегидные формы.

172) Расположите углеводы в следующем ряду:

β -Глюкоза \rightarrow фруктоза \rightarrow дезоксирибоза \rightarrow α -глюкоза \rightarrow глюкозальдегид \rightarrow рибоза.



- A) 2,4,3,6,5,1. B) 1,3,6,2,4,5. C) 2,4,5,1,3,6.
D) 2,4,6,1,3,5. E) 1,3,5,2,4,6.

173) В каких группах органических веществ присутствуют гидроксил и карбонильная группы

1) Моносахарид. 2) Дисахарид. 3) Полисахарид.

- A) 1. B) 2. C) 3. D) 1,2. E) 1,3.

174) Какой тип гибридный углеродный атом присутствует в молекуле фруктозы?

1) sp . 2) sp^2 . 3) sp^3

- A) 1. B) 2. C) 3. D) 1,2. E) 2,3.

175) При каком брожение глюкозы не выделяется углерод(IV)-оксид?

A) Спиртовый. B) Маслено-кислый. C) Молочно-кислотный.

D) Спиртовый и молочнокислый. E) Молочнокислый и молочнокислотный.

176) Если в составе 1т картошки содержится 20% крахмала и из него получен 100 л этанол ($d=0,8$ г/мл), определите выход реакции.

- A) 50,2. B) 62,4. C) 78,3. D) 81,3. E) 86,6.

177) 1 моль глюкоза и 10 моль сахарозы соответствуют сколько граммам?

- A) 3420 B) 3500. C) 3300 D) 3600 E) 3800.

178) Сколько грамм сахарозы требуется для получения 180 г синтетического меда? 180. B) 161. C) 171. D) 191. E) 211.

179) Как называется реакция получения из целлюлозы глюкозу?

A) Разложение B) Гидрогенирование. C) Коденсация.

D) Гидролиз. E) Дегидрирование

180) Укажите на природные волокна.

- A) Лавсан. B) Вискоза. C) Нитрон. D) Капрон. E) Лён.

181) Для приготовления 5% ного 10 г глюкозного раствора сколько было взято 12% раствора и сколько добавлено грамм воды?

- A) 5 и 5. B) 5,2 и 4,8. C) 3,2 и 6,8. D) 4,2 и 5,8. E) 4 и 6.

182) Какой из них является дисахаридом?

А) Глюкоза. В) Фруктоза. С) Сахароза. D) Рибоза. Е) Целлюлоза.

183) Найдите полисахариды.

1) Клетчатка. 2) Мальтоза. 3) Инулин. 4) Гликоген. 5) Арабиноза.

А) 1,2,3 В) 1,3,4 С) 1,3,5 D) 2,3,5 Е) 3,4,5

184) Какие функциональные группы входят в циклическую формулу глюкозы?

1) -ОН. 2) -COOH. 3) -CHO. 4) $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$ 5) -O-R

А) 1,2,. В) 1,3,. С) 1,4, .D) 1,5,. Е) 3,5.

185) Какой моносахарид является элементарным звеном крахмала?

А) β-Глюкоза. В) β-Фруктоза С) α-Глюкоза. D) α-Фруктоза. Е) Рибоза.

186) Какой моносахарид является элементарным звеном целлюлозы?

А) β-Глюкоза. В) β-Фруктоза С) α-Глюкоза. D) α-Фруктоза Е) Ксилоза

187) Какой реактив используется для качественной реакции крахмала

А) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В) FeCl_3 . С) Ag_2O . D) NaOH . Е) I_2 .

188) С какими веществами целлюлоза образует промышленно важные эфиры?

1. HNO_3 . 2. H_2SO_4 . 3. H_3PO_4 . 4. CH_3COOH 5. $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$.

А) 1,2,3. В) 1,3,5. С) 2,4,5. D) 1,4,5. Е) 3,4,5.

189) Из каких веществ целлюлозы получают магнит-ленты

А) Целлюлоза ацетат. В) Целлюлоза нитрат. С) Целлюлоза карбоксиметилат. D) Целлюлоза метилат.

Е) Целлюлоза бензоати

190) Из каких веществ изготавливается бездымный порох?

А) Ацетат целлюлозы. В) Нитрат целлюлозы. С) Карбоксиметилат целлюлозы. D) Метилат целлюлозы.

Е) Целлюлоза бензоати

191) Состояние диазониевых солей:

1. Устойчивое. 2. Неустойчивое. 3. Жидкое. 4. Кристал.

А. 1,2. В. 2. С. 3,4. D. 1,2,3. Е. 2,3,4.

192) При реакции диазотирования какие группы веществ используются:

- A) ArNH_2 B) ArNH_2 C) ArNH_2 D) ArNH_2 E) $(\text{Ar})_2\text{NH}$
HX NH_4Cl HX NaNO_2 NaNO_2
NaBr HX NH_4X HX HX

193) В каких условиях проводить реакцию диазотирования:

1. 200-300⁰ да. 2. 0-5⁰С да. 3. босим остида.
A) 1. B) 2. C) 1,2. D) 2,3. E) 1,3

194) При реакции диазотирования кислота и аминсоединение в каких соотношениях используется: A) 3:1; B) 2:1; C) 0,5:1; D) 1:1; E) 1:0,5.

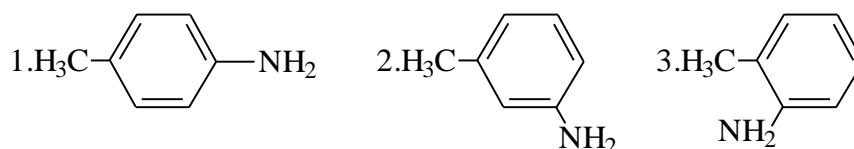
195) Найдите катализатор используемый в реакции Зандмейр:

- A) FeCl_2 . B) Fe C) SiCl . D) NaCl E) FeSO_4 .

196) При реакции между $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{X}^-$ и SiCN какое вещество выделяется:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N-CN}$. 3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$.
A) 1. B) C) 3. D) 1,2. E) 2,3.

197) Для получения м-бромтолуола какое из веществ диазотируется:



- A) 1. B) 2. C) 3. D) 1,2. E) 2,3.

198) В мягких условиях при окислении перекисью водорода из азосоединения какое вещество может получено? 1. Гидразобензол. 2. Азоксибензол. 3. Аминобириксим.

- A) 1. B) 2. C) 3. D) 1,2. E) 2,3.

199) Из какого вещества повторной перегрепировкой получается бензидин?

1. Гидразобензол. 2. Азобензол. 3. Азоксибензол.
A) 1 B) 2 C) 3 D) 1,2 E) 2,3.

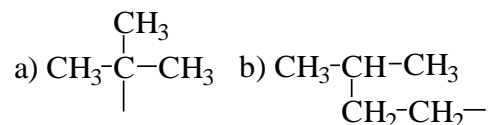
200) Из каких веществ получится метилоранж?

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$, NaNO_2 . 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, NaNO_2
3) $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$, NaNO_2 , HCl.
A) 1. B) 2. C) 3. D) 1,2. E) 2,3.

Задания по всем видам контроля

Вопросы 1-Текушего контроля

1. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы:



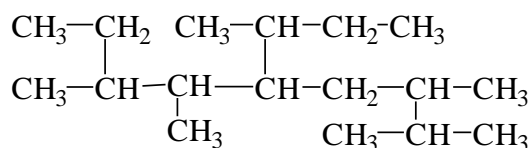
2. Правильно ли названы алканы по систематической номенклатуре? Если неправильно то исправте. Назовите их по рациональной номенклатуре:

а) 3-этил-4,4-диметилпентан; б) 3-изобутил-6,6-диметилгептан.

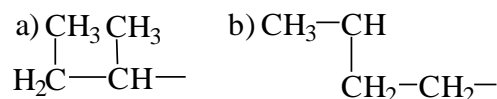
3. Синтезируйте 3-метилгексан по реакции Вюрц и Кори-Хаус. Какие дополнительные вещества также получают.

4. Напишите реакции хлорирования и бромирования петана и механизм реакции. Объясните разницу реакции хлорирования и бромирования.

5. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующий алкан:



6. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы:



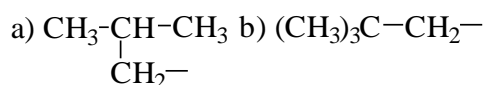
7. Следующие алканы названы ли правильно по систематической номенклатуре? Если неправильно то исправте. Назовите по рациональной номенклатуре: а) 3-метил-2-этил-4-этилпентан; б) 6-этил-2-метилгептан.

8. Синтезируйте 2,3-диметилбутан по реакциям Вюрц и Кори-Хауса. Какие дополнительные вещества также получают.

9. Изобутанни прохлорируйте и пробромируйтеб напишите механизм реакции. Назовите полученные вещества.

10. Напишите сульфурилхлорирование и хлорирование н-пентана а также механизм этих реакций.

11. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы:

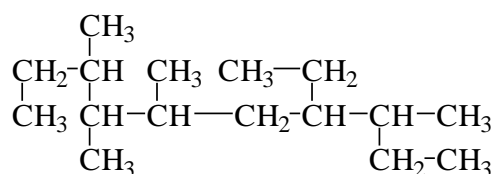


12. Напишите формулы строения алканов и назовите их по рациональ номенклатуре: а) 2,5-диметил-3-этилгексан; б) 2,2,4-триметил-3-этилпентан.

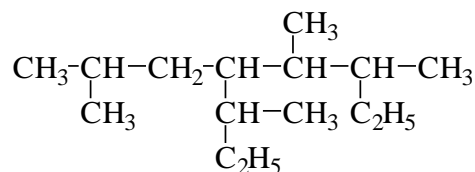
13. Из натрийли соли 3,3-Диметилбутановой кислоты синтезируйте предельный углеводород?

14. Пропан и 2-метилбутан при 100 и 300⁰С пронитрированб какие вещества получены. Какой углеводород нитрутся легко. Напишите механизм реакции.

15. Назавите следующий алканни:



16. Назовите следующий предельный углеводород по ИЮПАК номенклатуре:



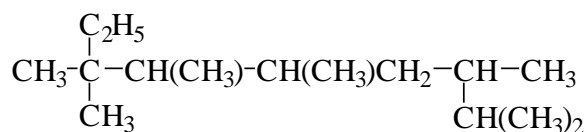
17. Напишите третичные и вторичные радикалы соответствующие составу C_6H_{13} . Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуре.

18. Напишите изомерные углеводороды состава C_5H_{12} и один из них синтезируйте по реакции Кори-Хауса.

19. Синтезируйте из галоид производного по реакции Вюрц углеводород состава C_8H_{18} . При бромировании этого углеводорода получен третичный бромалкан. Напишите строение C_8H_{18} и реакцию образования.

20. Напишите бромирование и хлорирование этана. Объясните одинаковые места реакции.

21. Назовите по ИЮПАК номенклатуре следующие предельные углеводороды:



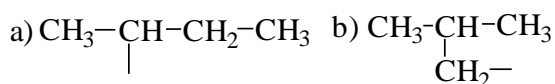
22. Напишите формулы радикалов полученных из углеводорода $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ и назовите их по рациональной а также ИЮПАК номенклатуре.

23. Из каких галоид производных можно синтезировать н-гептан по реакции Вюрца? Напишите уравнение реакции и формулы дополнительных выделенных веществ.

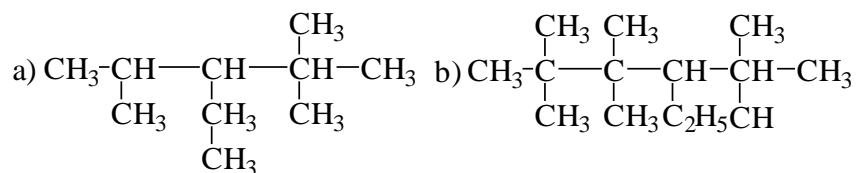
24. При нитровании н-бутана по правилам Коновалова какие вещества образуются? Напишите уравнение реакции и механизм процесса.

25. Напишите реакции хлорирования и бромирования пропана и механизм реакции. Региоспецифическая реакция опишите ее.

26. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы



27. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуре алканы:

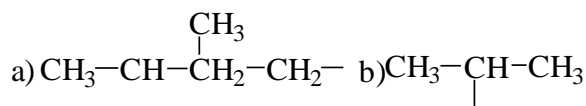


28. Синтезируйте 2-метилпентан по реакции Вюрц и Кори-Хаус. Какие дополнительные вещества получите.

29. Пропан и изобутан при нитровании по правилам Коновалова напишите продукты реакции и уравнение реакции. Какой углеводород легко нитруется? Объясните причину.

30. Приведите пример реакции Кросс-присоединения.

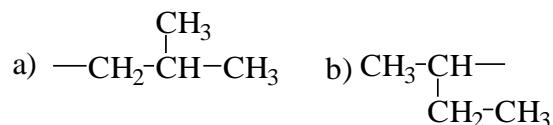
31. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы:



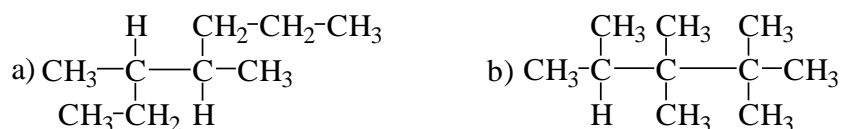
32. Напишите структурные формулы следующих алканов и назовите их по систематической номенклатуре: а) этилдипропилметан; б) метилдиизопропилметан; в) метилизобутилметан.

33. Из натриевой соли 2,3-Диметилгексановой кислоты какой предельный углеводород можно получить? Напишите уравнение реакции.

34. При нитровании бутана (400-500⁰С) и при использовании давления какие нитросоединения будут получены?
35. Какая реакция называется региоселективной. Приведите пример.
36. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие радикалы:



37. Напишите структурные формулы следующих алканов и назовите их по систематической номенклатуре: а) трипропилметан; б) диизопропилметан; в) метилэтилтретичныйбутилметан.
38. При помощи каких реакций можно провести следующие превращения? пропан→2,3-диметилбутан. Напишите уравнение реакции.
39. Изопентан пронитрованам по правилам Коновалов какой нитросоединение получен? Напишите уравнение реакции и механизм процесса.
40. Проведите реакции хлорирования и бромирования 2-метилпентан и объясните механизм реакции.
41. Напишите все возможные изомеры радикала состава C₅H₁₁.. Назовите их по рациональной и ИЮПАК номенклатуре.
42. Напишите формулы алканов и назовите их по систематической номенклатуре: а) метилизопропилметан; б) диметилизобутилметан; пропилтретичныйбутилметан.
43. Какие предельные углеводороды можно получить из натриевой соли 2-метилпентановой кислоты? Напишите уравнение реакции.
44. Напишите реакции хлорирования и бромирования 3-метилгексана. Покажите механизм реакции.
45. Синтезируйте алкан используя изопропилбромид и изобутилбромид по реакциям Вюрца и Кори-Хауса.
46. Сколько первичных, вторичных и третичных радикалов соответствуют 2-метилбутану. Напишите строение этих веществ. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуре.
47. Назовите по рациональной и ИЮПАК номенклатуры следующие углеводороды:

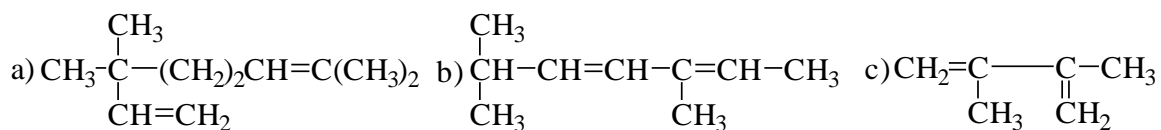


48. Напишите способы получения 2-Метилоктана.
49. Напишите хлорирование и бромирование бутана. Назовите полученные вещества.
50. Напишите реакцию сульфохлорирования н-октана и объясните механизм реакции. Назовите полученные продукты реакции.

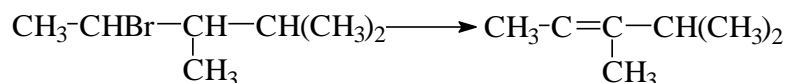
Вопросы 2-ТК

1. Напишите формулы строения следующих углеводородов и назовите по рациональной номенклатуре и осуществите синтез.
- а) 2,2,5,5 -тетраметилгексен-3; б) 2-метил-3,4-диэтилгексен-3.
2. Пентен-1 если вступить в реакцию с HBr в присутствии пероксида какое вещество получится? Напишите механизм реакции.
3. C₅H₁₂O состава спирт был дегидратирован полученный алкен подвергнуть озонированию получен муравьиный альдегид и бутанон. Напишите строение спирта и алкена.

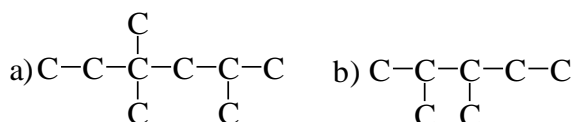
4. Осуществите синтез изопрена, 2,3-диметилбутадиен-1,3 а также озонируете их. Назовите полученные вещества.
5. Назовите следующие вещества:



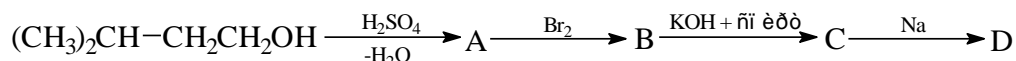
6. Напишите формулы а) Цис-цис-гексадиен-2,4; б) цис-транс-гексадиен-2,4 ва в) транс-транс-гексадиен-2,4 и проведите с одним из них озонлиз б напишите реакцию.
7. Напишите изомерии алкена C_6H_{12} назовите их.
8. Как осуществить следующие реакции?



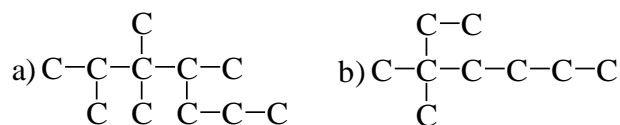
- 9 Напишите формулы изомерных алкенов для этого углеродного скелета и назовите их по рациональной и ИЮПАК номенклатуре:



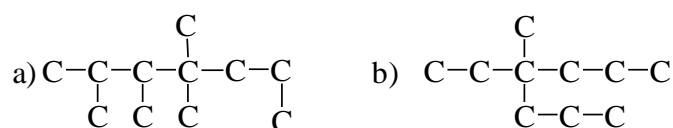
10. 2-Метилгексен-1 + $\text{HCl} \rightarrow$ напишите реакцию присоединения и механизм реакции.
11. Сколькограммов перманганата калия подтребуется для окисления 30 г этилена?
12. Напишите уравнение реакции присоединения хлора к 2-Метилбутадиен-1,3. Укажите механизм. Продукт присоединения 1,4 окислити с O_3 какие вещества вы получите.
13. При присоединение к изопрену 1 мол Br_2 какие вещества были получены?
14. Напишите уравнение следующих реакций:



15. 2,3-Дихлорбутадиен-1,4 и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ проведите аддукт синтез.
16. Напишите формулы а) Цис-цис-гептадиен-2,4; б) цис-транс-гептадиен-2,4 ва в) транс-транс-гептадиен-2,4 и назовите по E,Z-системе.
17. Напишите формулы изомерных алкенов для этого углеродного скелета и назовите их по рациональной и ИЮПАК номенклатуре.

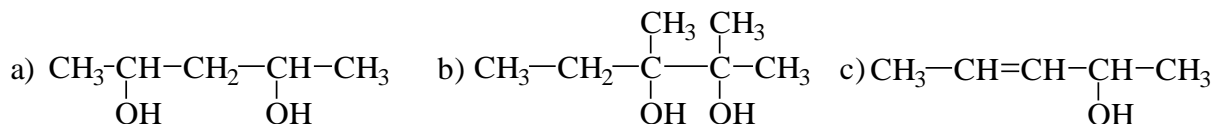


18. 2-Метилбутен-1 + $\text{HBr} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$ напишите уравнение реакции и механизм реакции.
19. Если озонировать все изомерии углеводорода C_5H_{10} какие вещества будут получены?
20. На изопрен добавьте HBr , напишите уравнение реакции. Какие вещества получатся при 1,2,-и 1,4 присоединение. Напишите механизм ьреакции. Напишите реакцию озонирования вещества полученного 1,4-присоединения.
21. Напишите формулы изомерных алкенов для этого углеродного скелета и назовите их по рациональной и ИЮПАК номенклатуре.

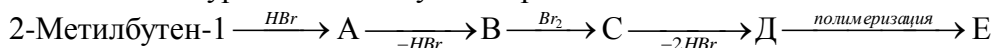


22. При дегидратирование изомерных алкенов состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, получен один тип алкена. При озонирование этого алкена получен ацетон и пропионовый альдегид. Напишите структурные формулы изомерних спиртов и алкена.

23. Напишите реакции дегидратации (Al_2O_3) следующих веществ. Назовите полученные вещества.

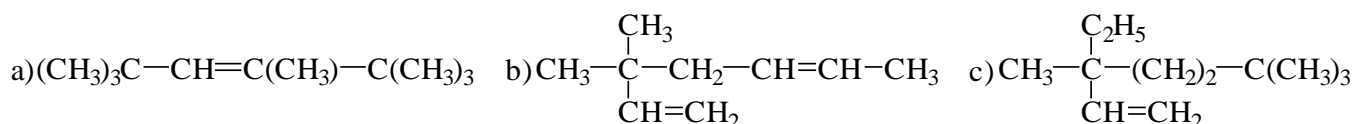


24. Напишите уравнение следующих реакций



25. C_6H_{10} присоединяя одну молекулу Br_2 превращается в $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Если ее озонировать и далее разложить водой получается 2 молекулы бромацетона. Напишите формулу диена и реакции.

26. Назовите следующие вещества:



27. Осуществите синтез 2-Метилгексен-1, подействуйте на её воду и HBr напишите уравнение реакции и объясните механизм реакции.

28. Напишите формулы Цис-цис-октадиен-2,4; транс-транс-октадиен-2,4; цис-транс-октадиен-2,4 и назовите по E,Z - системе.

29. Из какого галоидсоединения можно синтезировать 2-метилпентен-2. Напишите реакцию озонирования этого алкена.

30. 11,2 л этилен (при нормальных условиях) окислен водным раствором KMnO_4 , получен вещество состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Если выход 80%, какое вещество и в каком количестве был получен?

31. Из 4-Метилпентен-1 синтезируйте 4-метилпентен-2, на нее добавте озон. Напишите продукт реакции.

32. Сим-диэтилаллен вступил в реакцию с водой и HBr , напишите уравнение реакции

33. При действие воды на алкен озонид разлагаясь получен муравинный альдегид- CH_2O и 3-метилбутаналь- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$. Напишите формулу алкена.

34. Из одно атомного спирта был получен алкен симметрического строения, его 14 г вступил в реакцию с 40 г бромом. Напишите структурную формулу спирта и уравнение треакции.

35. Из винилбромида и 2,3-дибромбутadiен-1,3 какой аддукт можно получить?

36. ТНапишите формулы транс-транс-гептадиен-2,4, транс-транс-гексадиен-2,4, цис-цис-гептадиен-2,4 и назовите по E,Z - системе.

37. C_6H_{12} вещество изменяет окраску бромной воды,вступает в реакцию с водой образует третичный $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ спир.. C_6H_{12} если окислить хромным ангидридом образуется ацетон и пропионовая кислота.Напишите формулу C_6H_{12} и уравнение реакций.

38. Из гексадиен-2,4 и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ синтезируйте аддукт.

39. Напишите уравнение реакций несимметричного-диметилаллена с водой и HCl .

40. Если на следующие галоидпроизводные а) 2,3-дибромпентан; б) 2,3-дибром-2-метилпентан действовать металлом цинка какое вещество будет получено. Эти вещества имеют ли цис-транс измеры?

Вопросы 3-ТК

1. Сколько тризамещенных хлорпроизводных можно получить из пропана? Напишите формулы строения и назовите их.

2. Из вицинал и геминал дибромсоединений синтезируйте а) ацетилен; б) пропин; в) бутин-1. Напишите уравнение реакций.

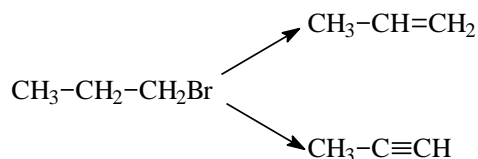
3. Напишите уравнение следующих реакций и назовите полученные

моногогалогеналкны.

а) изобутилен + HF →

б) 2-пропанол + KBr + H₂SO₄ →

4. Осуществите следующие превращения. Напишите уравнение реакций.



5. Сколько трибромпроизводные можно получить из пропилена. Напишите структурные формулы и назовите их по систематической номенклатуре.

6. Назовите следующие вещества по систематической номенклатуре.

а) $\text{CF}_3\text{-C}(\text{Br})=\text{CH-CH}_3$

б) $\text{CH}_2\text{Cl-CH=CH-CH}_2\text{I}$

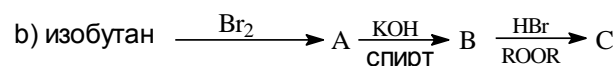
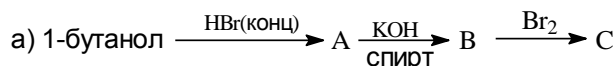
в) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Br})\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$

д) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Br})(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_3$

с) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$

д) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Br})(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_3$

7. Какие вещества будут получены в следующих реакциях.



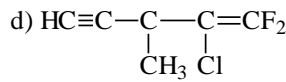
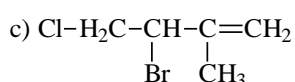
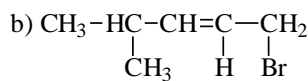
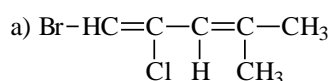
8. Напишите третичные изомеры вещества C₆H₁₃Br и реакции с водным щелочью какой механизм реакции.

9. Напишите структурные формулы следующих галогенсоединений.

а) 3-Йод-2,5-диметилгексан. б) 2-Бром-4,4-диметилпентен-1

в) Вторичный.бутилбромид. г) Изопропилхлорид.

10. Напишите цис- и транс- изомерларов следующих веществ и назовите их по E, Z- системе:



11. 2 – Метилбутан + Br₂ → Напишите уравнение реакций и механизм реакции.

12. Напишите уравнение реакций I-Бромбутана со спиртовым раствором KOH, натрий метилат и CH₃COOAg. Назовите полученные вещества.

13. Напишите все возможные изомеры галокеналкилов состава C₃H₄Br₂ и название их по систематической номенклатуре.

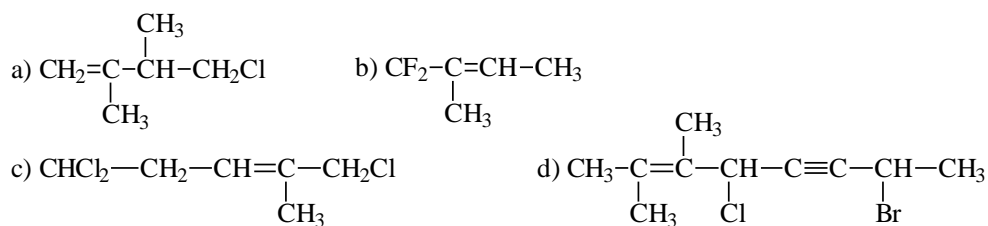
14. Напишите все возможные изомеры галоидпроизводных состава C₄H₇Cl. Цис - и транс – изомеры назовите по Z,E-системе.

15. Из каких непредельных веществ можно получить а) вторичный бутилхлорид б) третичный бутилбромид; в) 2,3-дибромпентан? Напишите уравнение реакций и механизм реакции.

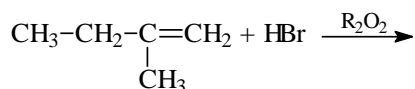
16. C₂H₅Cl, C₂H₅Br, C₂H₅I какой из этих галогеналканов легче вступить в реакции нуклеофильного замещения. Причина этого явления.

17. Напишите формулы монобром изомеров n – бутана. Назовите их по систематической номенклатуре.

18. Назовите следующие галогенсоединения по систематической номенклатуре и Z,E системе.



19. Напишите уравнение реакций и механизм реакции

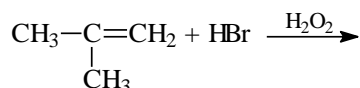


20. Напишите реакции 2-бромпропана с аммиаком, калий цианидом.

21. Назовите следующие вещества по систематической номенклатуре: а) $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ б) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ в) CCl_3 - CCl_3 г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

22. Напишите все изомерные монохлорпроизводные углеводороды состава C_5H_{12} назовите их. Проведите гидролиз первичных, вторичных и третичных галоидсоединений.

23. Напишите уравнение реакций и механизм реакций



24. Синтезируйте из 1-бромбутана бутиловый спирт, бутен – I и бутилацетат.

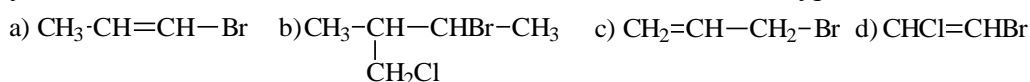
25. Напишите все изомеры галогеналканов состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

26. Напишите формулы строения галогенпроизводных: а) вторичный бутилхлорид : б) винилбромид: в) аллилхлорид: г) хлороформ: д) изобутилбромид. Какой из этих галоидпроизводных легче вступить в реакцию замещения. Объясните эту реакцию.

27. Синтезируйте из первичного бутилбромида вторичный бутилбромид.

28. Напишите уравнение реакции гидролиза третичного $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ и объясните механизм процесса.

29. Следующие вещества назовите по систематической номенклатуре:



30. Напишите формулы изомеров состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$. Назовите первичные, вторичные и третичные галоидпроизводные, определите в них первичный, вторичный, третичный углеродные атомы.

31. С помощью каких реагентов можно осуществить эти реакции?

А) Ацетилен \rightarrow винилхлорид б) Ацетилен \rightarrow трихлорэтилен.

32. Расположите эти вещества CH_3Br , $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ по повышению скорости мономолекулярного нуклеофильного замещения. Какой из них вступает в реакцию типа $\text{S}_{\text{N}}1$. Напишите механизм реакции.

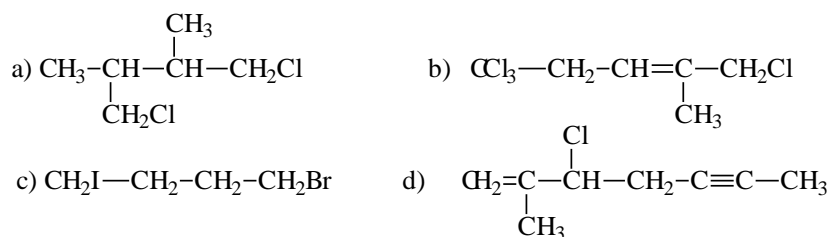
33. Напишите структурные формулы первичных, изопервичных и третичных бутилйодидов и назовите по систематической номенклатуре.

34. Сколько имеется три хлор солдержажших производных пропилена. Напишите формулы строения и назовите их по систематической номенклатуре.

35. Синтезируйте из ацетилена пентахлорэтан.

36. Какой галогеналкан легко вступает в реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм. Приведите пример. Напишите уравнение реакций и механиз реакции.

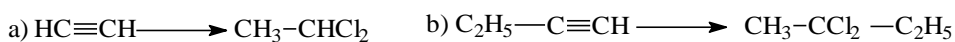
37. Назовите следующие вещества по систематической номенклатуре:



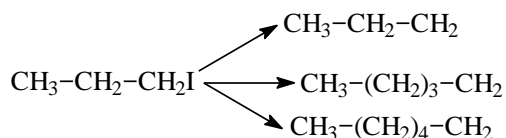
38. Напишите формулы следующих галогенпроизводных:

А) симм. Дибромэтилен; д) 3-бромпропен-1; в) этилиденхлорид; г) Неопентилбромид.

39. Осуществите следующие превращения:



40. Предложите современные методы следующих реакций.



Напишите уравнение реакций.

Вопросы 4-ТК

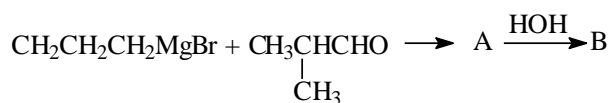
1. Напишите структурные формулы следующих спиртов ва назовите их по систематической номенклатуре:

- а) пропилизобутилкарбинол
 б) изопропил-учламчи-бутилкарбинол
 в) метилвинилпропилкарбинол.

2. Какими реакциями из галогенпроизводных действием водных растворов щелочей получают следующие спирты:

- а) метилпропилкарбинол в) диметилкарбинол
 б) метилизопропилкарбинол г) изобутилкарбинол

3. Напишите уравнение реакции:



4. Если нагреть этилизопропилкарбинол серной кислотой какой продукт получите? Напишите уравнение реакций.

5. Приведите изомерные спирты следующего состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Назовите их по систематической номенклатуре.

6. При гидратации каких алкенов можно можно получить эти спирты:

- а) 2-метилбутанол-2 в) вторичный бутиловый спирт
 б) пентанол-2 г) третичный бутиловый спирт.

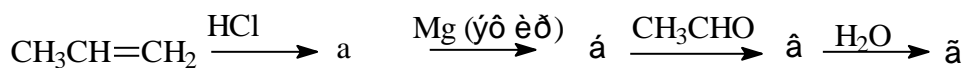
7. Превратите 2-Метилбутанол-1 в 2-метилбутанол-2.

8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow$ Напишите уравнение реакции и. механизм реакции.

9. Напишите изомерные спирты состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Укажите на первичные, вторичные и третичные спирты.

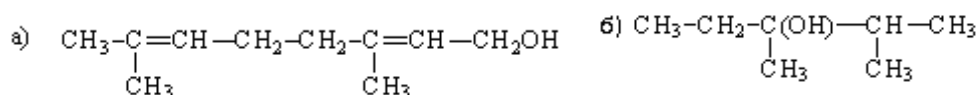
10. При помощи реакции Гриньяр синтезируйте метилэтилкарбинол и триметилкарбинол.

11. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.:



12. Если при дегидратации получается алкен состава C_5H_{10} который был озонирован и далее разложен водой до муравьиной и масляной альдегида основой которой является спирт $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ напишите формулу и назовите это вещество.

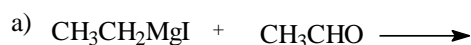
13. Назовите по систематической номенклатуре следующие спирты:



14. Из следующих алкенов гидратацией какие спирты можно получить. Напишите уравнение реакций и назовите их:

- а) 3,4-диметилпентен-1 в) 2,3-диметилгексен-2
б) 2,3-диметилбутен-2 г) 2,4-диметилгексен-1.

15. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.



16. Расположите следующие спирты в ряду по повышению кислотности:

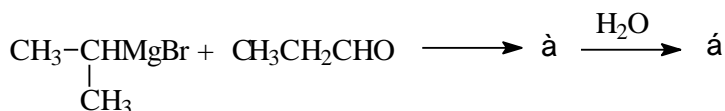
- а) метиловый спирт в) изопропиловый спирт
б) третичный бутиловый спирт г) пентанол-1

17. Напишите изомеры спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Назовите их по систематической номенклатуре.

18. При гидратации следующих алкенов какие спирты будут получены?

- А) изобутилен В) 2-метилпентен-1
Б) пропилен Г) 2-метилбутен-2

19. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.:

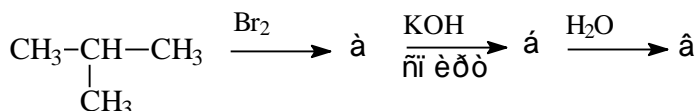


20. Метилмагнийодид если прореагирует с 4,6 г этиловым спиртом то сколько литров метана можно получить?

21. Напишите формулы α -, β -, γ -гликолей состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

22. Синтезируйте при помощи магнийорганических соединений бутил и изобутил спирты.

23. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.

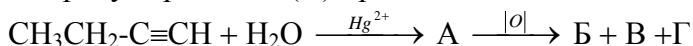


24. При реакции с металлическим натрием из абсолютного пропилового спирта выделяется молярное объем водорода. Сколько граммов пропилового спирта вступила в реакцию.

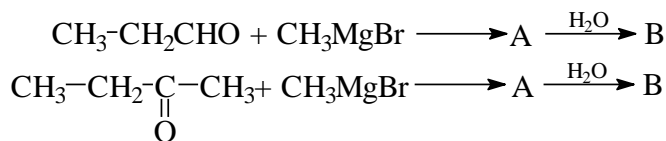
25. Напишите структурные формулы 2-Метилгексанол-3; 2,3-диметилбутанол-2; 2,4-диметилпентанол-3 и назовите их по карбинольной системаси.

26. При действие на следующие галоген производные водным раствором щелочи какие спирты могут быть получены?

1. Продукт реакция (А) при окислении какие кислоты образуются?



2. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества.

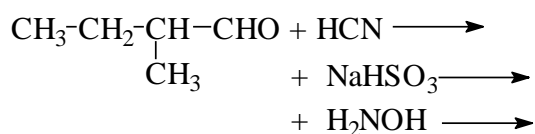


3. Осуществите реакции метилпропилкетона с PCl_5 , гидроксилламин и фенолгидроксилламин. Напишите уравнение реакций.

4. Осуществите реакции метилвинилкетона с HCN , NaHSO_3 , RmgI . Напишите уравнение реакций.

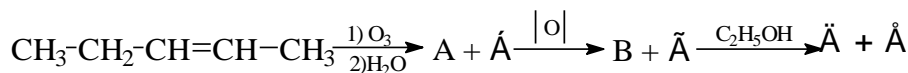
5. С помощью реакции Кучерова осуществите синтез метилпропилкетона и метилизопропилкетона.

6. Напишите уравнение реакции. Назовите полученные вещества.

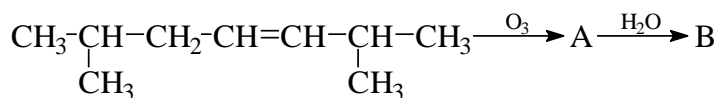


7. При окислении пентанон-2 какие образуются смеси кислот? Напишите уравнение реакций.

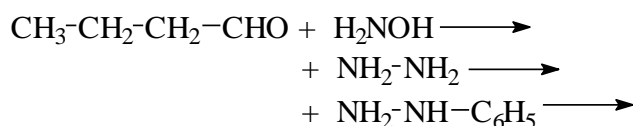
8. Произведите следующие превращения:



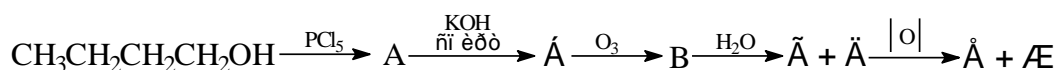
9. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества:



10. Напишите уравнение реакций:



11. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества:



12. Напишите для пропионового альдегида альдол-кетоновую конденсацию. Назовите полученные вещества.

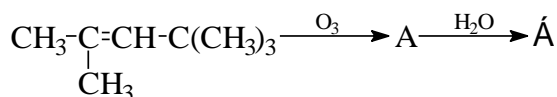
13. Из какого этиленового углеводорода при помощи озонирования получен 2-метилпропаналь. Напишите уравнение реакций.

14. Получите с помощью магнийорганического вещества метилпропилкарбинол.

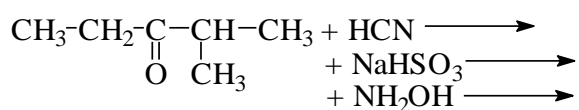
15. Следующие карбонильные вещества: этаналь, бутанон-2, пентанон-3, пропаналь, бутаналь восстановлены, какие углеводороды образуются. Напишите уравнение реакций и покажите условия реакции.

16. Проведите реакции метилвинилкетона с HBr , NH_3 , $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.

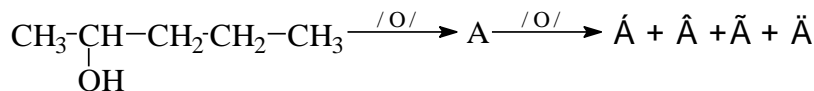
17. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества:



18. Напишите уравнение реакций:



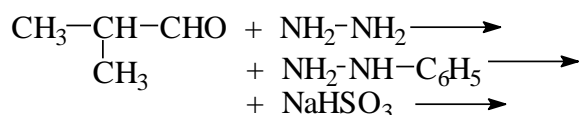
19. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества:



20. При реакции пропионового альдегида с муравьиным альдегидом какой продукт будет выделен?

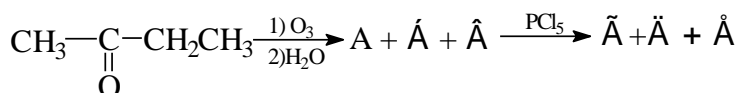
21. При окислении первичного и вторичного бутилкарбинола какие карбонил вещества могут быть получены. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества.

22. Напишите уравнение реакций.



23. Окислением каких спиртов могут быть получены пентаналь и пентанон-2. Напишите уравнение реакций, очертите условия реакции.

24. Проведите следующие превращения:



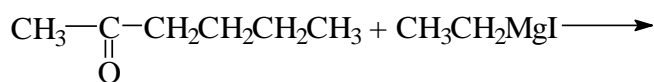
25. Напишите способы получения бутаналь.

26. При окислении метилизобутилкетона какие кислоты образуются. Напишите уравнение реакций.

27. При восстановлении следующих альдегид и кетонов какие спирты могут быть получены. Напишите уравнение реакций и назовите их:

- а) 2,4-диметилпентаналь; б) 4-метил-3-этилгексаналь;
в) 2-метилпентанон-3; г) 2,4-диметилпентанон-3.

28. Напишите уравнение реакций и назовите полученные вещества.



29. Из следующих алкенов синтезируйте альдегиды:

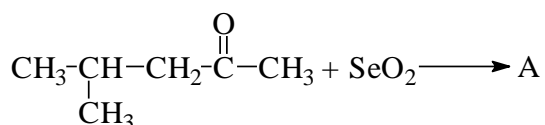
- а) бутен-1; б) пропилен; в) этилен.

30. При окислении $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ образуется $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. При действии гидразина образуется гидразон. При дегидратации $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ образуется C_6H_{12} . При озонировании C_6H_{12} и прибавлении воды разлагается на метаналь и 3-метилбутаналь. Каково строение $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

31. Напишите самоконденсацию ацетона. Укажите механизм реакции.

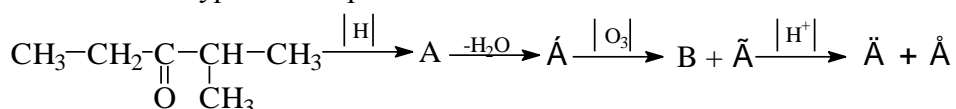
32. Напишите уравнение реакции алдоль-кетоновой конденсации бутанала.

33. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества.



34. Напишите самоконденсацию 3-метилбутанала. Укажите механизм реакции (кислотная среда).

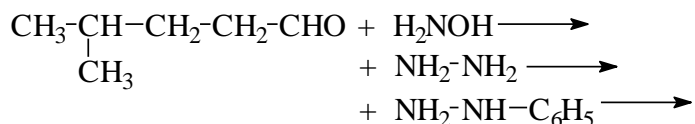
35. Напишите уравнение реакций:



36. Напишите самоконденсацию в щелочной среде $(\text{CH}_3)_3\text{CCCHO}$. Напишите уравнение

реакций и назовите полученные вещества.

37. Напишите уравнение реакций. Назовите полученные вещества.



38. Напишите уравнение реакций альдол-кетоновой конденсации метилэтилкетона. Назовите полученные вещества.

39. Напишите уравнение реакции окисления метилбутилкетона и назовите полученные кислоты.

40. Напишите уравнение реакций акролеина с HCl, NH₃, H₂O, NaHSO₃, HCN.

Вопросы 1-ПК

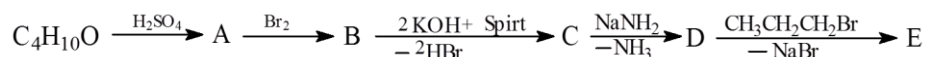
1. Углеводород состава C₅H₈ не вступает в реакцию с раствором одновалентной медной соли. Присоединяет 2 молекулы брома, воду и образует кетон. Напишите уравнение реакции и строение углеводорода.

2. Цис-цис-гексадиен-2,4, цис-транс-гексадиен-2,4 и транс-транс-гексадиен-2,4 напишите формулы и с одним из них реакцию озонолиза.

3. Какими реакциями из 1-бромгексана можно получить 1-нитрогексан. Напишите уравнение реакции и ее механизм.

4. Из изобутена синтезируйте галоидалкан и проведите ее гидролиз. Напишите уравнение реакции и механизм реакции.

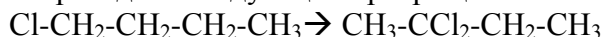
5. Проведите следующие превращения.



6. 3,3,3-трифторпропен и водород бромидом реагируют по механизму электрофильного присоединения. Напишите уравнение реакции и ее механизм.

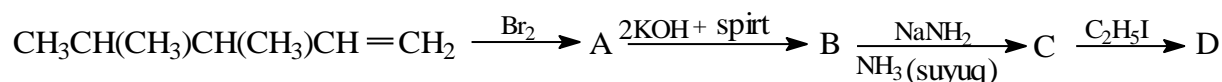
7. Изобромид натрия металлом реагирует с нитратом кислоты и образует нитроалкан. Напишите уравнение реакции и ее механизм.

8. Проведите следующие превращения.



9. Напишите геометрические изомеры 3,4-Диметилгексадиен-3,5 и назовите их по E, Z-системе.

10. Проведите следующие превращения.



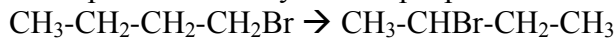
11. Напишите изомеры бромных производных состава C₄H₇Br и назовите их. Озолируйте один из них и разложите водой, назовите полученное вещество.

12. Если на n-пентилбромид действовать натрием нитритом и ДМФА раствором какие вещества получатся. Напишите уравнение реакции.

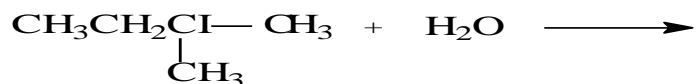
13. При действии на углеводород состава C₆H₁₂ бромом образуется вещество C₆H₁₂Br₂. При озонировании углеводорода и разложении водой получатся этанал и бутанон-2. Напишите уравнение реакций и механизм бромирования.

14. Напишите геометрические изомеры гексадиен-2,4 и назовите по E, Z-системе.

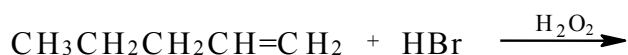
15. Проведите следующие превращения.



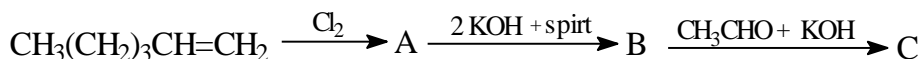
16. Проведите следующую реакцию и напишите ее механизм



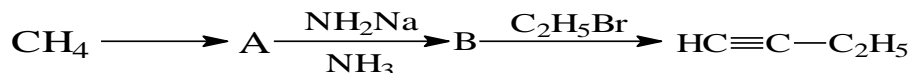
17. Проведите следующую реакцию и напишите ее механизм.



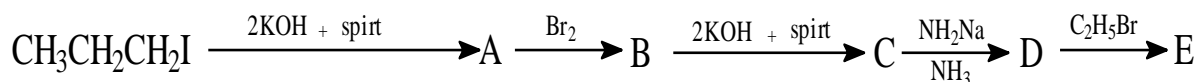
18. С помощью Кори-Хоус синтезируйте н-гептан.
19. Напишите реакцию гидролиза $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ и напишите механизм реакции.
20. С помощью реакции Вюрц и Кори-Хоус осуществите синтез 3-метилгексана. В какой из реакций образуется дополнительное вещество. Объясните это.
21. При озонлизе углеводорода состава C_6H_{10} и действуя на продукт воду получен диацетил $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ и муравьиный альдегид. Напишите уравнение реакции.
22. Из 2-Бром-2-метилпентана синтезируйте алкен и действуйте на неё HBr и воду. Напишите уравнение реакции и механизм реакции.
23. Проведите следующие превращения



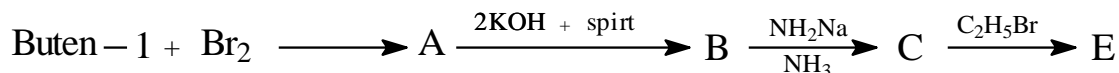
24. При действие к третичному амилбромиду нитрита серебра какой продукт будет получен. Напишите уравнение реакции и механизм реакции.
25. Напишите реакцию гидролиза $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ и механизм реакции.
26. Синтезируйте по методу Кори-Хаус 3-метилпентан.
27. При действие на углеводород состава C_6H_{12} озонидом идет окисление, при разложение водой образуется пропаналь. Определите первичный углеводород.
28. Проведите следующие превращения.



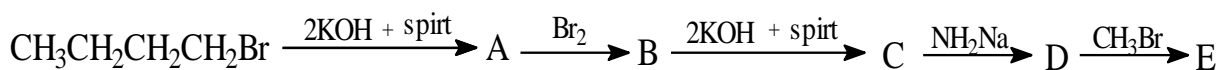
29. Проведите присоединение к 3-метилбутин-1 воду и HBr . Назовите полученные вещества.
30. Проведите следующие превращения.



31. Напишите реакцию бромирования 2-Метилбутана и механизм реакции.
32. Проведите присоединения к 2-Метилбутен-2 воду и HBr . Назовите полученные вещества.
33. Напишите реакцию присоединения к 3-метилбутин-1 воду и HBr , назовите полученные вещества.
34. Проведите следующие превращения.



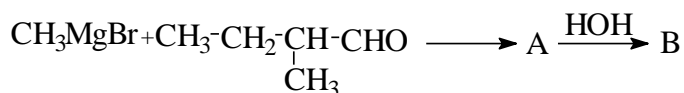
35. 2-Метилбутадиен-1,3 + $\text{HBr} \rightarrow$ 1,2 и 1,4 присоединение. Какие образуются вещества. Напишите уравнения реакции. Назовите полученные вещества.
36. Напишите реакцию гидролиза амилбромида и механизм реакции.
37. Напишите реакцию бромирования 2-Метилпентана и механизм реакции.
38. Осуществите по методу Кори-Хаус синтез 2-метилгексана.
39. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_2 \rightarrow$
Напишите уравнение реакции и механизм реакции. Назовите продукт реакции.
40. Напишите реакцию гидролиза 2-Бром-2-метилпентана и механизм реакции.
41. Проведите реакции присоединения к 2-Метилбутадиен-1,3 HBr по 1,2 и 1,4 присоединению и назовите полученные вещества
42. Назовите конечный продукт:



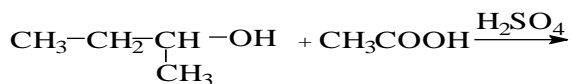
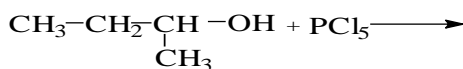
43. Напишите реакции присоединения к Пентен-2 HBr и механизм реакции.
44. Напишите реакцию монохлорирования 2-Метилбутана и механизм реакции.
45. Напишите схему реакции окисления бутана.
46. Напишите схему получения из пропена аллилацетат
47. Напишите реакцию этилбромид с KNO₂ и KCN а также механизм реакции.
48. В каких условиях из третичного бутилбромид можно синтезировать третичный бутил-этил эфир. Напишите уравнение реакции.
49. Если водородные атомы третичный и первичный углеродов реакционная способность 5,3:1 то при монохлорирование при солнечном освещении какой процент мзомерный состав будет получен.
50. Напишите реакцию получения из пропилен глицерина.
51. Напишите реакцию третичного бутилбромид с KCN и механизм реакции.
52. Напишите реакцию присоединения к бутадиен-1,3 1 моль HBr и механизм реакции.
53. Синтезируйте из ацетилен пропаргиловый спирт.
54. Напишите реакцию присоединения водного раствора брома к бутен-1.
55. Напишите реакцию нитрования пропана по методу Коновалова и механизм реакции. Какой углеродный атом легче подвергается замещению.
56. Напишите уравнение реакции присоединения к пропилену водного раствора хлора. Какие будут получены продукты.
57. Если хлорировать бутен-1 при 500⁰С и далее провести гидролиз напишите продукт полученного вещества и схему гидролиза.
58. Напишите гидролиз этилбромид и механизм реакции.
59. Напишите реакции действия на пропиленга водной и сернокислотных раствором калий перманганата.
60. Напишите реакцию присоединения к вилацетилену 1 моль HBr . HBr присоединяется к какой связи.

Вопросы 2-ПК

1. Напишите структурные формулы изопротийодида, бутилбромид, вторичного бутилхлорида, третичного бутилйодида и назовите их по систематической номенклатуре .
2. Из какого непредельного углеводорода можно получить вторичный бутилбромид, третичный бутилхлорид, 2,3-дибромпентан. Напишите уравнение реакции.
3. Какое вещество образуется при реакции изопротийбромид с металлическим натрием? Напишите уравнение реакции.
4. Напишите структурные формулы следующих спиртов и назовите их по систематической номенклатуре: а) диметилизопропилкарбинол; б) метилвторичныйбутилкарбинол; в) изопротилизобутилкарбинол.
5. Напишите уравнение реакции и назовите продукт реакции:

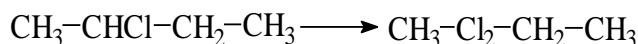


6. Напишите уравнение реакции и назовите продукт реакции:



7. 2,2,4- Триметилпентан и его первичные, вторичные, третичные монохлорпроизводные. Приведите структурные формулы и назовите их по систематической номенклатуре.

8. Осуществите следующие превращения:

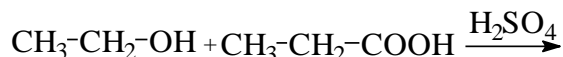


9. При действии металлического натрия на метил- и пропилов бромиды какие вещества были получены. Напишите уравнение реакции.

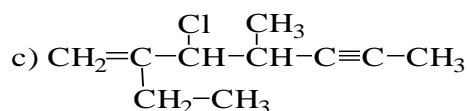
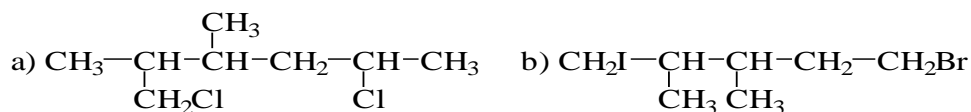
10. Напишите формулы строения следующих спиртов и назовите их по карбонильной номенклатуре: а) 4- метилпентанол- 2; б) 2,3- диметилпентанол- 3; в) 2,3,4- триметилгексанол- 3.

11. Синтезируйте используя магнийорганическое соединение этилизопропилизообутилкарбонил.

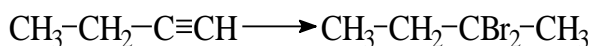
12. Напишите уравнение реакции и ее механизм:



11. Назовите по систематической номенклатуре следующие вещества:



12. Проведите следующие превращения:

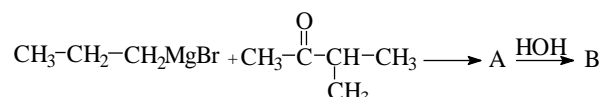


13. Получите из 1-бромбутана следующие вещества: бутиловый спирт, бутен-1, ацетилен

14. Напишите структурные формулы следующих спиртов и назовите их по систематической номенклатуре: а) метилдиэтилкарбинол;

б) метилизопропилкарбинол; в) пропилтретичныйбутилкарбинол.

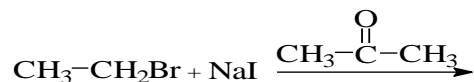
15. Напишите уравнение реакции следующих веществ и назовите полученное вещество:



16. При действии на абсолютный этиловый спирт металла натрия выделился 44,8 л водорода. Сколько был взят этиловый спирт?

17. Напишите изомеры вещества $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$ и назовите их по систематической номенклатуре.

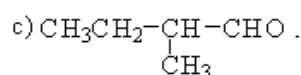
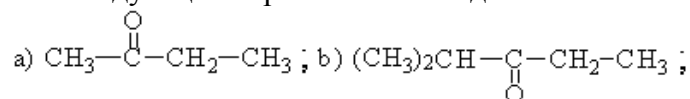
18. Напишите уравнение реакции и ее механизм:



19. Напишите изомерные галогенсоединения состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ и расположите их по реакционной способности в ряд: а) $\text{S}_{\text{N}}1$ - реакция; б) $\text{S}_{\text{N}}2$ - реакция.

20. Напишите изомеры спиртов $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их по систематической и карбинольной системе.

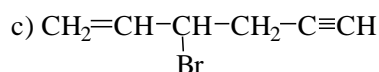
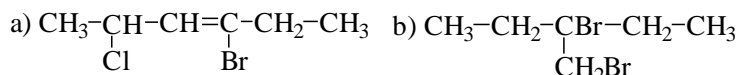
21. При восстановлении следующих карбинольных соединений какой спирт получается?



22. Напишите уравнение реакции и ее механизм;



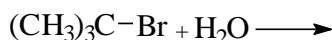
23. Назовите следующие вещества по систематической номенклатуре:



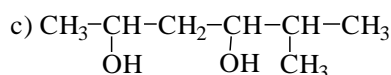
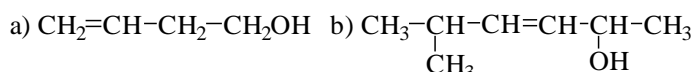
24. Синтезируйте следующие вещества; а) 1,1- дихлорэтан;

б) 2,2- дихлорпропан.

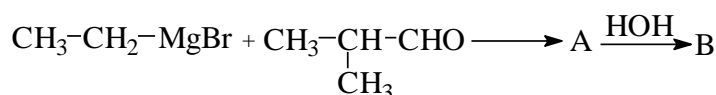
25. Напишите уравнение реакции и ее механизм:



26. Назовите по систематической номенклатуре следующие спирты:



27. Напишите уравнение реакции и назовите полученный спирт:



28. 9,2 г этиловый спирт и метилмагнийбромид вступили в реакцию, сколько литров метана можно получить?

29. Напишите изомеры $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

30. Покажите на пути синтеза следующих веществ:

а) 1.2- дихлор-3- метилбутан б) учламчибутилхлорид.

31. Напишите уравнение реакции и её механизм:



32. Напишите структурные формулы следующих спиртов и назовите их по систематической номенклатуре:

а) пропилтретичныйбутилкарбинол; б) аллиловый спирт

в) винилизопропилкарбинол:

33. Напишите уравнение реакции и название полученного вещества:

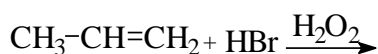
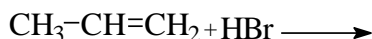


34. Напишите уравнение следующей реакции и механизм реакции:



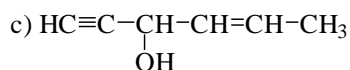
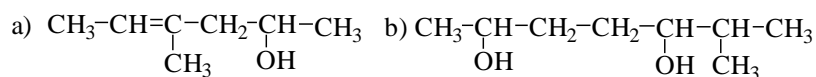
35. Напишите все монобромпроизводные изопентана и назовите их по систематической номенклатуре.

36. Напишите уравнение реакции и объясните механизм.



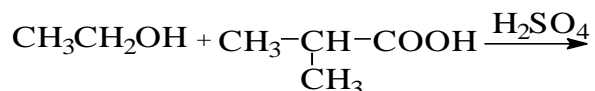
37. Какой из галогеналканов лучше вступает в реакции нуклеофильного замещения: бутилфторид, бутилйодид, бутилхлорид, бутилбромид. Объясните причину этого.

38. Назовите следующие спирты по систематической номенклатуре:



39. Синтезируйте бутанол-2 с помощью магнийорганических соединений

40. Напишите уравнение реакции и механизм реакции:



41. Напишите структурные формулы амилхлорида, вторичнобутылбромида, винилбромида, аллилбромида и назовите по систематической номенклатуре.

42. При бромировании освещением бутана какие вещества получатся? Напишите уравнение реакции и объясните их механизм.

43. Из какого галогеналкила действием спиртового раствора гидроксида калия образуется 3-Метилбутен-1? Напишите уравнение реакции

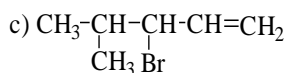
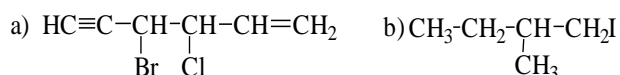
44. Напишите структурные формулы следующих спиртов:

а) 2,3- диметил-2-бутанол; б) 2,2,3,4-тетраметил-3-гексанол;
в) этилизобутилкарбинол; г) изопропиликиламчибутилкарбинол.

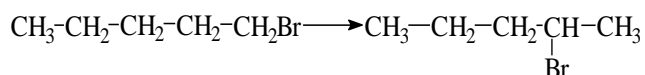
45. Синтезируйте 2-Метилпентен-2 и 2-метил-2-пентанол. Напишите уравнение реакции.

46. Расположите вещества по кислотности метанол, 2-бутанол, 2-метил-2-бутанол.

47. Назовите вещества по систематической номенклатуре:



48. Осуществите следующие реакции:



49. Напишите уравнение реакции. Укажите основные и промежуточные продукты реакции:



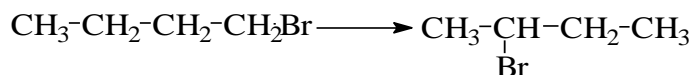
50. Напишите спирты нормального строения содержащие 5 углеродных атома и назовите их по карбинольной системе.

51. При гидролизе в щелочной среде 2-Бром- 2-метилбутана, изобутилхлорида и этиленхлоргидрина какие спирты получаются? Назовите их по систематической номенклатуре.

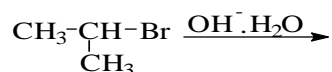
52. C_6H_{12} при дегидратации образуется алкен при озонирование и действие воды разлагаясь образуется пропионовый альдегид. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ назовите и напишите формулу спирта.

53. Напишите все изомеры $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ и назовите их по систематической номенклатуре.

54. Напишите уравнение реакции:



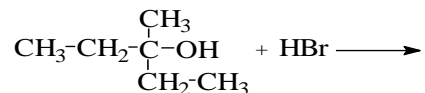
55. Напишите уравнение следующей реакции и механизм реакции:



56. Напишите структурные формулы строения следующих спиртов и назовите их по карбинольной системе: а) 2-пентанол; б) 2-метил-2-бутанол; в) 2,4-диметилгексанол-3.

57. Синтезируйте метилизопропилкарбинол при помощи магниорганических веществ.

58. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм:



Вопросы 3 - ПК

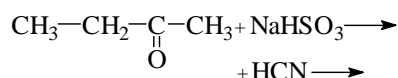
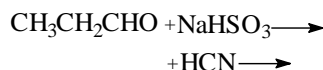
1. Осуществите синтез из 2-Хлорбутана нитрильным способом кислоты. Назовите полученное вещество.

2. Проведите следующие превращения. Назовите последний продукт.

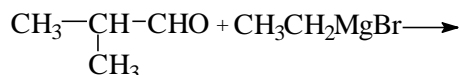


3. Из какого этиленового углеводорода озонированием можно синтезировать пропионовый альдегид. Напишите уравнение реакции.

4. Напишите уравнение реакции:



5. Напишите уравнение реакции. Назовите полученный продукт:



6. Напишите одноосновные изомерные этиленовые кислоты состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

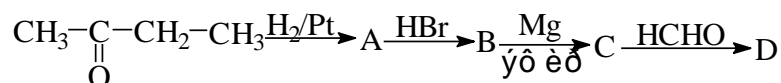
7. По нитрильному способу из 2-метил-1-хлорпропана получите кислоту. Напишите уравнение реакции и назовите полученные кислоты.

8. Напишите структурные формулы альдегидов и кетонов состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и назовите их по систематической номенклатуре.

9. Из каких карбонильных соединений по реакции Кучерова можно синтезировать перечисленные углеводороды. Напишите уравнение реакции.

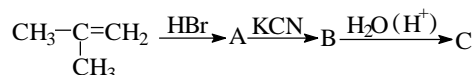
а) пропин; б) бутин-2; в) бутин-1.

10. Напишите уравнение реакции:

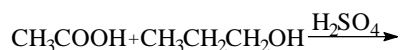


11. Напишите изомеры кислот состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ и назовите по систематической номенклатуре.

12. Напишите уравнение реакции и назовите полученные кислоты:

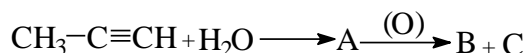


13. Напишите уравнение реакции и механизм реакции:

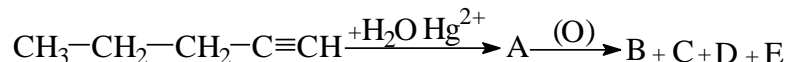


14. Синтезируйте из следующих алкенов альдегиды (Реппе): а) пропилен; б) бутен-1; в) гексен-1.

15. Из продукта реакции А при окислении какие кислоты вы получите? Напишите уравнение реакции:



16. Осуществите следующие реакции. Назовите полученные кислоты:



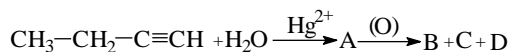
17. Составьте ряд кислот по понижению кислотных свойств и объясните это: а) уксусная кислота; б) муравьиная кислота; в) диметилуксусная кислота; г) триметилуксусная кислота.

18. Синтезируйте по реакции Кучерова бутанон-2.

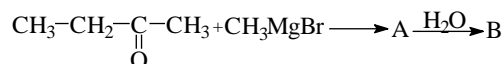
19. Напишите реакцию альдол-кетоновой конденсации пропионового альдегида.

20. Какие вещества образуются при окислении этилпропилкетона?

21. При окислении продукта реакции (А) какие вещества вы получите?



22. Напишите уравнение реакции. Назовите полученный продукт:



23. Напишите уравнение реакции PCl_5 , гидроксилamina и фенилгидразина с метилпропилкетонам.

24. Синтезируйте из малонового эфира метилпропилуксусную кислоту.

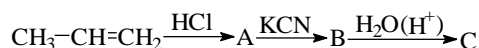
25. Напишите уравнение реакции HCN , NaHSO_3 , RMgI с метилвинилкетонам.

26. Напишите формулы строения следующих альдегидов и кетонов и назовите их по систематической номенклатуре: а) масляный альдегид; б) валериановый альдегид; в) этилизопропилкетон; г) пропилтретичныйбутилкетон.

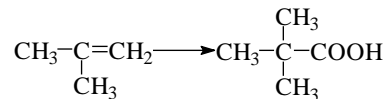
27. Синтезируйте пентаналь и гексанал по способу Реппе. Укажите на условия реакции.

28. Напишите самоконденсацию 2-Метилпропаналя.

29. Осуществите следующие реакции и назовите продукты реакции:

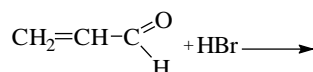


30. Напишите промежуточные стадии реакции. Назовите полученную кислоту:



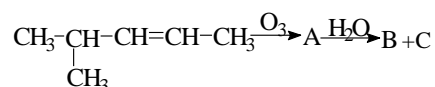
31. Напишите уравнение реакции гидроксилamin, гидразин и фенилгидразина с метилэтилкетонам.

32. Напишите уравнение реакции:



Объясните почему не происходит реакция Марковникова.

33. Напишите уравнение реакции. Назовите полученные вещества:



34. Углерод (II) оксид и натрий гидроксид превратите в натрий формиат и укажите сколько

должно быть первичных веществ для синтеза муравьиной кислоты. (Выход реакции унуми 90%).

35. Напишите реакции хлорирования для следующих кислот и объясните на основании электронных представлений замещение водородов в α -положение:

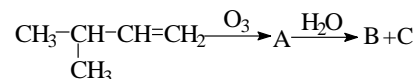
а) уксусная кислота; б) пропионовая кислота; в) 2-метилпропионовая кислота; г) масляная кислота.

36. Синтезируйте кислоту из пропилена и назовите его.

37. Напишите реакцию отличия от других кислот для муравьиной кислоты.

38. Напишите изомеры альдегидов состава $C_6H_{12}O$ и назовите их по систематической номенклатуре.

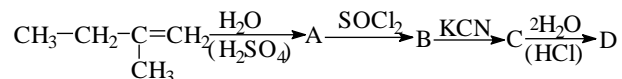
39. Напишите уравнение реакции. Назовите полученные вещества:



40. При окислении вещества состава $C_5H_{12}O$ получится $C_5H_{10}O$. Он вступает в реакцию фенилгидразином. Вещество $C_5H_{12}O$ при нагревании с концентрированной серной кислотой образуется C_5H_{10} при озонировании последнего и прибавления воды получен ацетон и уксусный альдегид. Напишите строение вещества $C_5H_{12}O$?

41. Синтезируйте из магниорганических веществ диэтилуксусную кислоту.

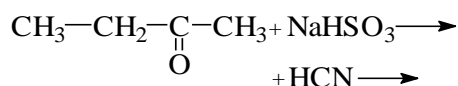
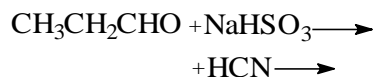
42. Осуществите следующие превращения. Назовите последний продукт (Д):



43. При помощи этерификация синтезируйте бутилацетат и напишите его реакцию с этиламином.

44. Какой этиленовый углеводород при озонировании превращается в пропионовый альдегид. Напишите уравнение реакции.

45. Напишите уравнение реакции:

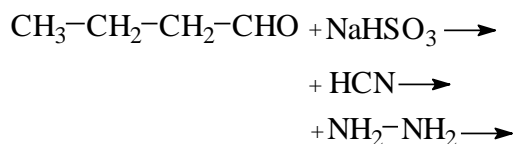


46. Напишите формулы строения следующих альдегид и кетонов:

а) гептен-2-аль; б) гептадион-2,4; в) изовалериан альдегид; г) 2,3-диметил-5-этилгептаналь.

47. Из каких спиртов окислением получают бутаналь и пентанон-2. Напишите уравнение реакции и укажите условия реакции.

48. Напишите уравнение реакции:



49. Из соли какой кислоты получается ацетон? Напишите уравнение реакции.

50. Осуществите реакцию $C_4H_9\text{CHO}$ с аммиаком, гидросиламином и гидразином. Напишите уравнение реакции.

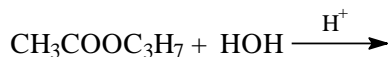
Вопросы 4 - ПК

1. Напишите уравнение реакции гидролиза бутилацетата в щелочной среде и механизм процесса.

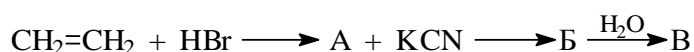
2. Напишите уравнение реакции и механизм следующей реакции:



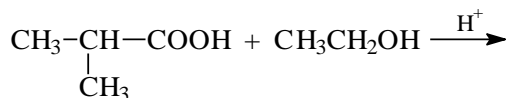
3. Осуществите синтез с помощью магнийорганического вещества 3-метилбутанол-2.
4. Напишите уравнение реакции конденсации уксусного альдегидов а также механизм реакции в щелочной среде.
5. Какими веществами надо пользоваться при получении из магнийорганических веществ 2-метилбутанола-2 Напишите уравнение реакции и объясните их механизм
6. Ацетоуксусный эфир при синтезе метилбутилкетона.
7. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм:



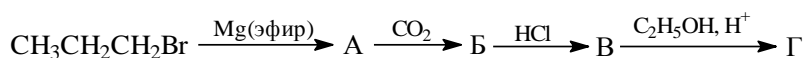
8. Напишите уравнение реакции получения из этанола пропионил хлорида.
9. Осуществите синтез из магнийорганических веществ пентанол-3 .
10. Напишите уравнение реакции конденсации бутанала и механизм в кислом среде.
11. Получите из реактива Гриньяр метилуксусную кислоту.
12. Получите из малонового эфира масляную кислоту.
13. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза изоамилацетата и механизм реакции.
14. Напишите уравнение реакции пропионилхлорида с водой, этиловым спиртом и аммиаком.
15. Осуществите синтез с помощью магнийорганических соединений изобутилового спирта.
16. Напишите реакции алдоль и кротоновой конденсации пентанон-2 и механизм процесса.
17. Синтезируйте с помощью реактива Гриньяр пропионовую кислоту.
18. С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте метилизопропилкетон. Напишите уравнение реакции.
19. Напишите уравнение реакции получения этилового эфира масляной кислоты и механизм процесса.
20. Получите бутилацетат методом повторной этерификации.
21. Осуществите синтез с магнийорганическим веществом метилпропилкарбинола.
22. Напишите кислотной самоконденсацию бутанала и механизм реакции.
23. Осуществите следующие превращения:



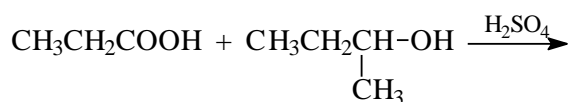
24. Приведите примеры реакций конденсации сложных эфиров.
25. Напишите уравнение реакции и ее механизм:



26. Синтезируйте из ацетилена ангидрид уксусной кислоты.
27. Приведите примеры реакций магнийорганических соединений с кетонами.
28. Напишите уравнение реакции конденсации этанала и бутанон. Назовите полученное вещество.
29. Осуществите следующие превращения:



30. Напишите реакции конденсации уксусного альдегида и ацетоуксусного эфира. Укажите метиленовый и карбонильный компоненты.
31. Напишите уравнение следующей реакции и ее механизм.



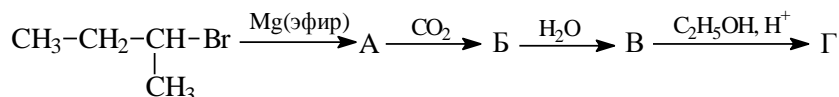
32. Синтезируйте 2 путями ацетоамид.

33. С помощью магнийорганических веществ синтезируйте 3-метилбутанол-2 .

34. Напишите уравнение реакции и механизм процесса в щелочной среде.

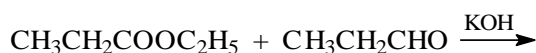


35. Осуществите следующие превращения:



Напишите уравнение реакции и название полученных веществ.

36. Напишите уравнение реакции.



Назовите полученные вещества.

37. Напишите уравнения реакции и механизм реакции:

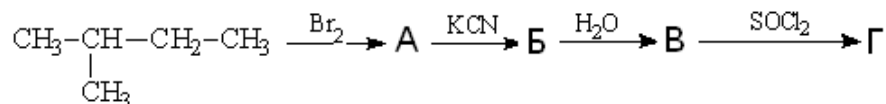


38. Напишите способы получения амида пропановой кислоты.

39. С магнийорганическими веществами синтезируйте триметилкарбинол.

40. Напишите реакции конденсации бутанона и опишите механизм реакции в щелочной среде.

41. Напишите уравнение реакции:

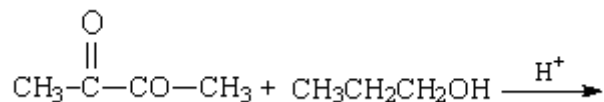


Назовите полученные вещества

42. С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте бутанон. Напишите уравнение реакции.

43. Синтезируйте с помощью реакции этерификации амилацетат. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм .

44. Напишите уравнение реакцию Назовите полученные вещества :



45. С помощью магнийорганических веществ синтезируйте 2-пентанон.

46. Напишите уравнение реакции конденсации ацетона. Опишите механизм реакции в кислой среде.

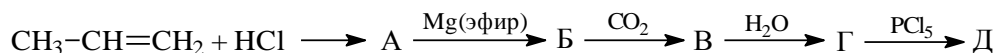
47. С помощью реактива Гриньяр синтезируйте метилэтилуксусную кислоту.

48. Синтезируйте используя малоновый эфир диэтилуксусную кислоту.

49. Синтезируйте двумя способами пропиловый эфир уксусной кислоты.

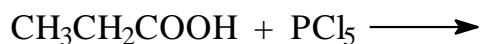
50. Напишите уравнение реакции гидролиза в кислой среде пропилацетата и опишите механизм реакции.

51. Проведите следующие изменения.



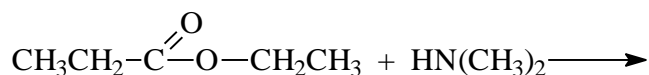
Назовите название полученного вещества.

52. Напишите реакцию конденсации метилизобутилкетона. Напишите механизм реакции в кислой среде.
53. Проведите следующие изменения :

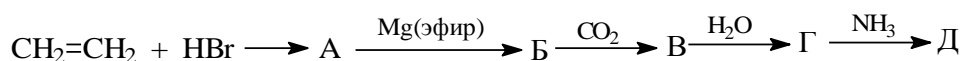


Укажите условия реакции.

54. С помощью ацетоуксусной эфира синтезируйте метилизобутилкетон.
55. Двумя способами синтезируйте уксус ангидрид. Напишите уравнение реакции.
56. Напишите уравнение следующей реакции. Назовите полученное вещество.



57. Проведите следующие изменения.



Назовите полученные вещества.

58. Проведите в кислой среде реакцию конденсации 2-Метилбутаналаб напишите уравнение реакции и механизм ее.
59. Из каких веществ с реактивом Гриньяра можно синтезировать бутанол-2? Напишите уравнение реакции.
60. Осуществите синтез из малонового эфира диэтил уксусную кислоту.

Вопросы 5 - ПК

Электрофильные и нуклеофильные замещения ароматического ядра

- 1-Хлор-2,4-динитронафталин раствор в этиловом спирте при 25⁰С с каким из перечисленных веществ быстрее вступить в реакцию п-метоксианилин, п-метиланилин и 4-метокси-3-хлоранилин. Напишите уравнение реакции и объясните их прохождение.
- При хлорирование толуолни какие вещества образуются в зависимости от условий. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм.
- При сульфировании N,N-диметиланилина, хлорбензола, бензальдегида какие сульфокислоты образуются.
- В метанолном растворителе пиперидин с какими из этих соединений 2,4-динитрохлорбензол и 2,4-динитрофторбензол вступает быстро в реакцию? Почему? Напишите уравнение реакции.
- Нима учун фенолни конц. H₂SO₄ билан уй температурасида сульфоланганда о-фенолсульфокислота, 100⁰С да п-фенолсульфокислота хосил бўлади , сабабини тушунтиринг.
- При нитрование 2-Метилнафталина образуются три мононитронафталин. При окисление в жестких условиях образуется 3-нитробензол-1,2,4-трикарбоновая кислота, из остальных двух 3-нитрофтал кислоты. Напишите уравнение реакции и формулы нитросоединений.
- Предложите 2 способа получения из бензола 2,4,6-тринитроанилинов. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм.
- Бензилхлорид, бензилиденхлорид, бензотрихлорид, фенилнитрометан, триметилбензиламмонийхлорид подвергался нитрованию получены м-нитросоединения 15, 34, 64, 55 и 85% выходом. Объясните увеличение выхода продуктов в ряду.
- По способу Гаттерман-Кох из бензола и окиси углерода с помощью HCl и AlCl₃ получите ароматический альдегид и напишите механизм реакции.
- Какой изомер дихлорбензола легко вступает в реакцию с натрий метилатом?

Напишите уравнение реакции и объясните их механизм

11. Бензол и неопентил спирт вступили в реакцию в сильно кислой среде. Получены два продукта. При нитровании их с HNO_3 H_2SO_4 получены 4 нитросоединения. Напишите путь получения продуктов и объясните это.
12. При нитровании бензотрифторид и 4-хлорбензотрифторида какие моносоединения получены. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм
13. *p*-Броманизол и *o*-броманизол а также жидкий аммиачный раствор калий амида вступая в реакцию наряду с другими веществами образуют *m*-анизидин . Напишите данную реакцию и механизм прохождения.
14. При нитровании бромнитрохлорбензола получают два изомера ,напишите исходное вещество и уравнение реакции.
15. Если на бензол подействовать циклогексен в присутствии H_3PO_4 , или циклогексилхлорид и BF_3 а также трет-бутил. спирт и серная кислота какие вещества будут выделены. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм.
16. Если на *m*-Хлортолуол подействовать в жидком растворе аммиака амидом натрия то получится смесь *o*-,*m*-, *p*-толуидинов. Напишите уравнение реакции и объясните полученные результаты.
17. Из азотной кислоты (без участия H_2SO_4) напишите механизм образования нитроний катиона. Какие еще Вы знаете агенты образующие нитроний катион.
18. Синтезируйте из бензальдегиддан *n*-пропилбензол. (С помощью металлоорганических веществ). Получите это вещество другими способами Можно ли синтезировать данное вещество по Фридель-Крафтсу?
19. Напишите уравнение реакции получения из *N,N*-Диметиланилина диметиламин. Объясните механизм реакции.
20. Какие вещества образуются при действии на толуол HOCl или BrCl , ICl в кислой среде.
21. Имеются ароматические вещества с содержанием заместителей CH_3 -, NH_2 -, OH - и X - Составьте ряд состоящий по влиянию на кольцо и теоретически обоснуйте.
22. Напишите уравнение реакции превращения бензола в *p*-этоксанилин. Объясните механизм реакции.
23. Бензол и толуол в эквимолекулярной смеси при низких температурах в присутствии AlCl_3 бромится. Какие получены вещества. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм
24. При нитровании бензамида, анилина, триметилфениламмоний йодида какие нитросоединения образуются. Прокомментируйте реакции и напишите механизм.
25. 2,4-Динитрохлорбензол и амиак и водный щелоч какая из них быстро входит в реакцию? Напишите уравнение реакции и объясните.
26. –При сульфирование бензиланилина олеумом или купоросной мослом (95%) куда входит сульфогруппа,напишите уравнение реакции и объясните .
27. Усли бензолни при 0°C алкилировать с *n*-бутилхлоридом в присутствии AlCl_3 выделено 34% *n*-бутилбензол и 66% втор.-бутилбензол. Объясните получение этих веществ и механизм процесса.
28. 2-Хлорбензой кислота и раствор NaOH под давлением если нагревать при 200°C да какие вещества вы получите. Напишите уравнение реакции и объясните их механизм.
29. Для проведения реакции бензола с метилхлоридом требуется AlCl_3 .Но бензол и бензилхлорид вступают в реакцию со слабым ZnCl_2 Напишите уравнение реакции. И объясните какой хлорид более активен.
30. При моонитровании дибромбензола образуются три изомера дибромнитробензола. Какое вещество образуется первым?
31. 2-Хлорнафталин в растворе жидкого аммиака вступает в реакцию с амидом калия и образует в основном α -нафтиламин. Напишите реакцию и объясните механизм реакции
32. При нитровании толуола, нитробензола и хлорбензола (HNO_3 , H_2SO_4) какие вещества образуются? Объясните ориентацию и изменение скорости реакции.

33. При бромировании бензамида, анилина, триметилфенилammоний хлорида какие вещества образуются. Напишите механизм реакции.
34. Какие вещества вступают в реакцию в бензольном растворителе пиперидином легче п-нитро-, п-ацетил-, п-метокси-, п-диметиламинобромбензолы? Объясните уравнения реакции.
35. При действии брома в воде на фенол образуется 2,4,6-трибромфенол, но в присутствии неполярных растворителей CS_2 , CCl_4 при $0^\circ C$ образуется в основном 4-бромфенол. Объясните влияние растворителей. Напишите механизм реакции.
36. Пронитруйте нафталин с нитрующей смесью объясните большую нуклеофильность α -положения по сравнению с β -положением. На основании этих данных объясните преимущественное образование α -нитронафталина.

Вопросы 6 –промежуточного контроля

1. Какими способами можно разделить первичные, вторичные и третичные пентиламины?
2. Напишите уравнение реакции различия феноксиуксусной кислоты и п-толуил альдегидов.
3. Напишите реакции бензилового спирта, этилового спирта, третичного бутилового спирта, пропилового спирта с реактивом Лукаса и укажите на их различия.
4. Напишите уравнение реакции этаналь, пропаналь, 3-метилпентаналь с Ag_2O NH_4OH
5. Какие из перечисленных веществ реагируют с водным раствором железа и дают цветные реакции: C_6H_5OH , CH_3CH_2OH , C_4H_9OH , $CH_3C_6H_4OH$? Напишите схемы реакций.
6. Напишите уравнение реакции бензальдегида с цианистой кислотой, натрий бисульфитом, PCl_5 и анилином.
7. Түрт атом бромни бириктирадиган, кумуш оксидининг аммиакли эритмаси билан реакцияга киришадиган. сув билан реакцияга киришиб. кетон ҳосил қиладиган Вещество состава C_4H_6 присоединяет четыре атома брома. Б реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, реагируя с водой образует кетон, напишите его структурную формулу.
8. Какими реакциями можно разделить пропионовую кислоту из смеси с пропиловым спиртом и бутилхлоридом? Напишите уравнение реакции.
9. Какими реакциями можно разделить смесь п-Толуил альдегида и бензилового спирта? Напишите уравнение реакции.
10. На вещество состава $C_6H_{15}N$ подействовали с азотистой кислотой, выделился N_2 и спирт состава $C_6H_{14}O$ а также углеводород состава C_6H_{12} . При озонлизе C_6H_{12} образовался уксусный альдегид и метилэтилкетон. Определите строение амина и название.
11. Как можно разделить смесь бензойную кислоту и н-бутиловый спирт? Напишите уравнение реакции.
12. Какими реакциями можно различит пропен, пропиин и пропиловый спирт? Напишите уравнение реакции.
13. Получите из бутен -I 2-нитробутан и действуйте на неё азотистой кислотой. Напишите уравнение реакции
14. Осуществите синтез из 4-Метиланизола 4-метоксибензойную кислоту и проведите с ним реакции с Na_2CO_3 , PCl_5 и анилином. Напишите уравнение реакции.
15. Какими реакциями можно различить α -Нафтиламин, диэтиламин, и трипропиламин? Напишите уравнение реакции.
16. Если вещество состава C_5H_{10} присоединяет галоген, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, озонируется, разлагается водой с образованием 2-

метипропанола и муравьиного альдегида определите его структуру. Напишите уравнение реакции.

17. Напишите уравнение реакции различия гексана, гексен-1, гексин-1.

18. Какими реакциями можно разделить смесь п-Крезола,анизола,метилбензоата? Напишите уравнение реакции.

19. Какими реакциями можно разделить смесь толуол. гексен -2, гексин –I . Напишите уравнение реакции.

20. Какими реакциями можно разделить изомеры бутилового спирта? Напишите уравнение реакции.

21. Напишите уравнение реакции между щелочного раствора изомаасленной кислоты, этилового спирта, PCl_5 и диазометана.

22. Напишите реакции отличия между бензамидом и 4- аминобензой кислотой ,бензилбензоата и 4-метилбензойной кислотой.бензилхлорида и 4-хлорбензилхлорида? Напишите уравнение реакции.

23. Если вещество присоединяет бром, с аммиачным раствором оксида серебра образует белый осадок,при окислении превращается в 4-метилбензойную кислоту и исходное вещество имеет состав C_9H_8 напишите его структуру. Напишите уравнение реакции.

24. Если вещество не реагирует с азотистой кислотой, не растворяется в растворе $NaOH$,при восстановлении образует вещество состава $C_4H_{11}N$, и исходное вещество имеет состав $C_4H_9-NO_2$ то напишите структурную формулу. Напишите уравнение реакции.

25. Нитробензол, анилин, бензойная кислота при помощи каких реакций можно их разделить. Напишите уравнение реакции.

26. Если идет присоединение 4 атома хлора, реагирует с аммиачным раствором оксида серебра а также реакцией Кучерова присоединив образует кетонб соединение C_5H_8 какое имеет строение. Напишите уравнение реакции.

27. Смесь бутиламин, дибутиламин и трибутиламин какими реакциями можно разделить? Напишите уравнение реакции.

28. Смесь 2,2,3,3-тетраметилбутан,бутен-2 и бутин-1 попробуйте разделить Напишите уравнение реакции.

29. Какими реакциями можно отличить муравьиную кислоту от бензойнойкислоты? Напишите уравнение реакции.

30. По действуйте на масляный кислоту PCl_5 , полученное вещество пусть среагирует с NH_3 . Нагрейте с P_2O_5 какое вещество вы получите? Напишите уравнение реакции.

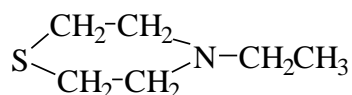
31. Как можно разделить первичные , вторичные и третичные пентиламины? Напишите уравнение реакции.

32. Напишите реакции отличия феноксиуксусной кислоты и п-толуол альдегида

Вопросы итогового контроля

1. Гомологический ряд алканов, изомерия, номенклатура, способы получения.
2. Химические свойства галогеналканов. Объясните реакции гидролиза механизмы (S_N1 , S_N2).
3. Предложите способ синтеза ^{13}C содержащих гексан, гексен-1 и гексин-1на из $Ca^{13}CO_3$ и других реагентов.
4. Нитрование этана и пропана (150 и $300^{\circ}C$) и реакция сульфирования. Объясните механизм реакций.
5. Способы получения моногалогеналканов.
6. Синтезируйте 1,1-, 2,2- и 1,3-диметоксипропаны из соответствующих первичных веществ.
7. Галогенирование и сульфоокисление бутана и изобутана. Механизмы реакций.
8. Ацетоуксусный эфир. Способы получения, химические свойства, применение.
9. Синтезируйте из пропилового спирта изомерных углеводородов гексин-1 и 2,3-диметилбутадиен.
10. Гомологический ряд алкенов, изомерия, номенклатура, способы получения.

11. Химические свойства одноатомных спиртов.
12. Синтезируйте α -броммасляную кислоту и β -броммасляную кислоту из пропилового спирта и неорганических веществ.
13. Реакции присоединения в алкенах. Механизмы реакций.
14. Способы получения одноатомных спиртов.
15. Синтезируйте из изобутилового спирта 2-амино-2-метилпропанол-1, 2-метилпропандиол-1,2 и 2,2-диметилпропановые кислоты.
16. Реакции окисления и полимеризации алкенов.
17. Двух атомные спирты.
18. Осуществите синтез из этиламина, этилен оксида и неорганических веществ N-этил-1,4-тетрагидротиазина



19. Алкины. Гомологические ряды, изомерия, номенклатура, способы получения.
20. Химические свойства двух атомных спиртов.
21. При реакции озонирования из C_6H_{12} получен одно вещество-кетон. Из данного кетона синтезируйте 2,2-диметилпропановую кислоту.
22. Алкины. Химические свойства.
23. Трех атомные спирты.
24. Синтез 2-метилпентен-3-ол-2 из 3-метилацетилену и неорганических реагентов.
25. Виды диеновых углеводородов. Способы получения бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3
26. Простые эфиры.
27. Синтез диэтил эфира адипиновой кислоты из этилового спирта.
28. Бутадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3 Химические свойства как диеновые углеводороды.
29. Способы получения альдегидов и кетонов.
30. Синтез пентен-3-он-2 из этилового спирта и неорганических веществ.
31. Способы получения изопрена. Каучук.
32. Гомологический ряд альдегидов и кетонов. Изомерия, номенклатура.
33. Предложите способы получения третичного бутиламина.
32. Нефть и способы его переработки.
33. Непредельные галогенсоединения.
34. α - и β -гидроксипропионовые кислоты и способ получения их из неорганических веществ.
35. Способы получения алкенов.
36. Реакции присоединения и восстановления на примере химических свойств альдегидов и кетонов.
37. Получение галоформной реакцией пентил спирта из пропилового спирта и ацетальдегида
38. Способы получения одноатомных спиртов.
39. Окисление и восстановление альдегидов и кетонов.
40. Осуществите синтез 2-этилциклопентана с помощью адипиновой кислоты и других реагентов.

КРИТЕРИЙ ОЦЕНИВАНИЯ

Усваивание студентом предмета «Органическая химия» оценивается по 5 бальной системе.

№	Виды контроля	Кол-во	Оценка	
I.	Текущий контроль (ТК)			
1.1.	Лабораторная работа	6	незачёт	зачёт
1.2.	Практическая работа	6	незачёт	зачёт
II.	2. Промежуточный контроль (ТК)	2		
2.1	Письменной работы (3 вопроса)	1	3	5
2.2	Тест (30штук)	1	3	5
III.	Итоговый контроль (ИК)			
3.1	Устно (3 вопроса)	1	5	3

Знания студентов оцениваются по следующим нормам:

Если студент самостоятельно делает выводы и заключения, способен к творческому мышлению, самостоятельно рассуждает, способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 5 (отлично);

Если студент самостоятельно рассуждает, способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 4 (хорошо);

Если студент способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 3 (удовлетворительно);

Студент не освоил программу предмета, не понимает сути предмета (темы), также не имеет представления о предмете (теме) оценивается - в 2 (неудовлетворительно).

