

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Западно-Казахстанский государственный университет
имени М. Утемисова

Череватова Н.К.

Органическая химия

Часть II

Учебное пособие для студентов вузов

Уральск - 2017

УДК 547
ББК 24.2я 73
Ч 46

Автор: *Череватова Н.К.* – профессор ЗКГУ им. М. Утемисова, кандидат химических наук

Рецензенты:

Киянский В.В. – академик МАНЭБ и МАЭ, доктор технических наук, профессор

Мендалиева Д.К. – профессор, доктор химических наук

Кунашева З.Х. – доцент, кандидат химических наук

Костарев А.С. – доцент, кандидат биологических наук

Череватова Н.К.

Ч 46 Органическая химия. Часть II: Учебное пособие для студентов вузов. – Уральск: Издательский центр и СМИ ЗКГУ им. М. Утемисова, 2017.- 386 с.

ISBN 9965-748-24-1

Учебное пособие на современном уровне рассматривает взаимосвязь электронного строения веществ с их свойствами. Предложенные к изучению темы отражают свойства веществ, где находит свое место собственная точка зрения автора на некоторые аспекты взаимосвязи свойств веществ с их электронным строением, где присутствуют разные электронные эффекты в органических молекулах.

Учебное пособие рекомендовано студентам вузов, изучающим органическую химию, учителям школ, магистрантам, аспирантам.

ББК 24.2я 73

1705000000
Ч 00(05) - 05

ISBN 9965-748-24-1

© Череватова Н.К., 2017.
© ЗКГУ им. М. Утемисова, 2017.

Содержание

	Стр.
1. Углеводы.....	4
2. Алициклические соединения.....	40
3. Ароматические соединения. Бензол.....	83
4. Арилгалогениды	124
5. Ароматические сульфокислоты.....	143
6. Нитросоединения ароматического ряда.....	153
7. Фенолы.....	161
8. Альдегиды и кетоны ароматического ряда.....	180
9. Карбоновые кислоты ароматического ряда.....	184
10. Ароматические амины.....	197
11. Ароматические диазо- и азосоединения.....	215
12. Полициклические ароматические углеводороды.....	228
13. Дифенил.....	228
14. Трифенилметаны.....	231
15. Красители трифенилметанового ряда.....	234
16. Полициклические ароматические соединения с конденсированными бензольными кольцами.....	242
17. Гетероциклические соединения.....	269
18. Пятичленные гетероциклические соединения.....	271
19. Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения.....	286
20. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами.....	294
21. Шестичленные гетероциклы. Пиридин.....	317
22. Пиран и его производные.....	334
23. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами.....	335
24. Пурин.....	339
25. Нуклеиновые кислоты.....	346
26. Небензоидные ароматические соединения.....	364

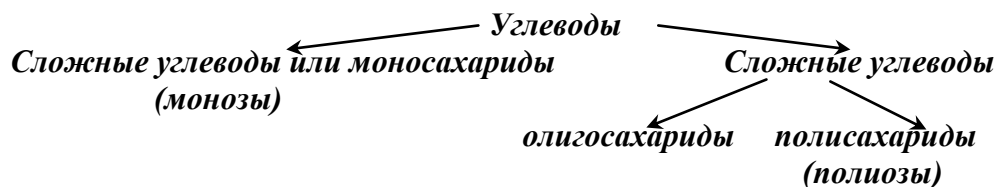
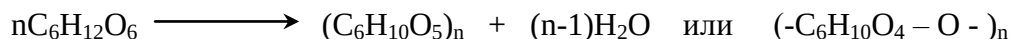
УГЛЕВОДЫ

Углеводы представляют собой большую группу органических веществ, широко распространенных в природе. Это глюкоза, сахароза, крахмал, целлюлоза и так далее.

Ежегодно растениями на нашей планете создается огромная масса углеводов, которая оценивается содержанием углерода $4 \cdot 10^{10}$ тонн. Около 80% сухого вещества растений приходится на углеводы и 20 – 30% - животные организмы.

Термин «углеводы» предложен в 1844 г. К. Шмидтом, так как большинству этих веществ соответствует формула $C_n (H_2O)_m$. Например, молекула глюкозы имеет формулу $C_6H_{12}O_6$ и равно 6 атомам углерода и 6 молекулам воды. Позднее были найдены углеводы, не соответствующие этому составу, например, дезоксигексоза ($C_6H_{10}O_5$), но термин сохранился до сих пор.

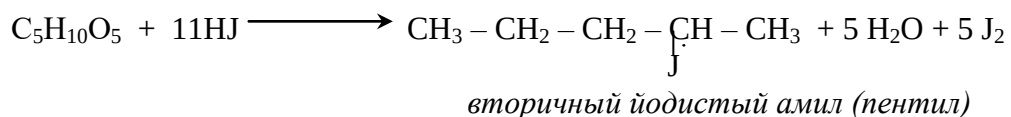
Углеводы делятся на две большие группы – это простые углеводы или моносахариды (монозы), вещества, не подвергающиеся гидролизу, например, глюкоза, фруктоза. В природе больше распространены пентозы и гексозы. Вторая группа – это сложные углеводы, которые при гидролизе дают моносахариды. Сложные углеводы, в свою очередь, делятся на олигосахариды и полисахариды. Олигосахариды состоят от двух до десяти остатков моноз. «Олигос» в переводе означает «немногие». Простейшими олигосахаридами являются дисахариды (биозы), состоящие из двух остатков моноз. Например, сахароза $C_6H_{12}O_6$ состоит из остатков двух моноз: глюкозы и фруктозы. Олигосахариды, состоящие из остатков трех моноз, называются триозами, из четырех – тетраозами и так далее. Полисахариды (полиозы) образуются из моноз в результате их поликонденсации., то есть полиозы – это гетероцепные полимеры или биополимеры, мономерами которых являются монозы. Гетероцепные полимеры содержат в своей цепи не только атомы углерода, но и атомы кислорода, например:



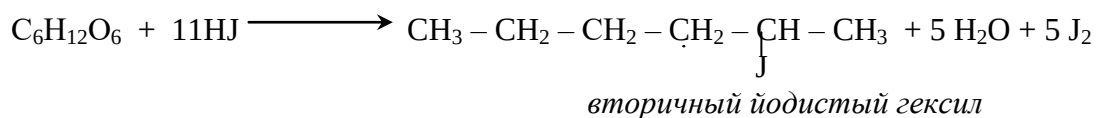
МОНОСАХАРИДЫ

Строение моносахаридов

Строение моносахаридов устанавливали опытным путем. При восстановлении йодоводородом (HJ) все пентозы превращались во вторичный йодистый амил (пентил):



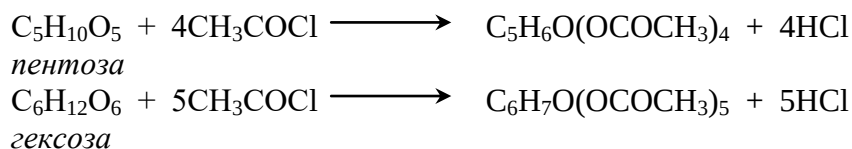
При восстановлении гексозы HJ получают вторичный нормальный йодистый гексил:



Этими реакциями устанавливается, что пентозы имеют неразветвленную цепь из 5 атомов углерода, а гексозы имеют неразветвленную углеродную цепь из 6 атомов углерода.

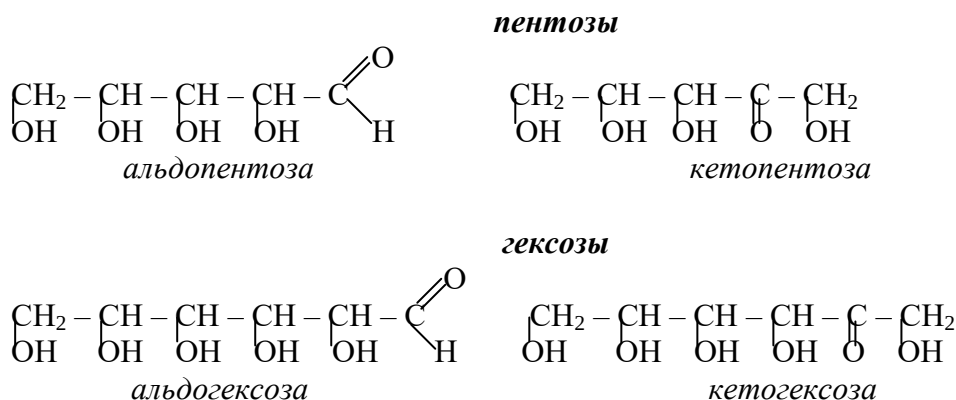
По аналитическим данным и установлению молекулярной массы все пентозы соответствуют эмпирическим (молекулярным) формулам $C_5H_{10}O_5$, а гексозы – $C_6H_{12}O_6$.

Проводя реакцию ацетилирования пентоз уксусным ангидридом или хлористым ацетилом, А.М.Колли в 1869 г. получил сложный эфир с четырьмя ацетильными остатками, следовательно пентозы имеют 4 гидроксильные группы. Та же реакция установила, что гексозы имеют 5 (-ОН)-групп:



При взаимодействии пентоз и гексоз с HCN, феллинговой жидкостью, аммиачным раствором гидроксида серебра обнаружено, что эти молекулы углеводов имеют по одной карбонильной группе, причем в одних случаях это альдегидная группа (глюкоза, манноза, галактоза, рибоза и так далее), в других – кетонная группа (фруктоза, сорбоза и т.д.). В случае присутствия альдегидной группы в монозах при ее взаимодействии с HCN углеродная цепочка удлиняется без разветвления, то есть нормально а в случае кетонной группы присоединение HCN вызывает образование бокового ответвления.

Гексозы – альдегиды называются **альдогексозами**, а гексозы – кетоны – **кетогексозами**. В природных кетогексозах кето-группа занимает 2-е положение. Все эти факты приводят к следующей структуре моноз:



Действительно, каждый гидроксил должен один занять место у углеродного атома, поскольку две гидроксогруппы у одного атома углерода не удерживаются (это правило или «запрет» Эрленмейера).

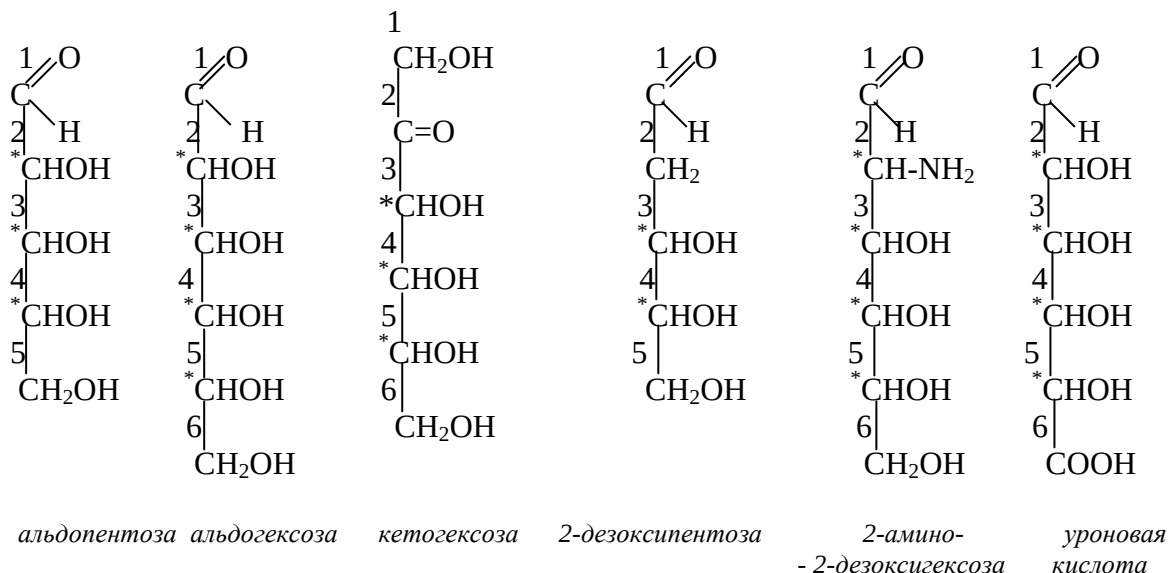
Итак, моносахара – это либо альдегидспирты или **альдозы**, либо кетоспирты или **кетозы**.

Классификация моноз

В соответствии с числом углеродных атомов в молекуле моносахариды делятся на тетразы (4 атома C), пентозы (5 атомов C), гексозы (6 атомов C), гептозы (7 атомов C), октозы (8 атомов C), нонозы (9 атомов C) и так далее. В природе распространены почти исключительно пентозы и гексозы, реже встречаются гептозы, октозы, нонозы и др.

Наряду с типичными монозами существуют дезоксисахара, отличающиеся тем, что в цепи моносахарида у одного или нескольких углеродных атомов отсутствуют НО-группы. К монозам относят и аminosахара, в молекуле которых вместо одной НО-группы содержится NH₂-группа. Особую разновидность представляют уоновые кислоты, у которых вместо первичной гидроксо-группы содержится карбоксильная группа.

Монозы



Как правило, природные моносахариды имеют неразветвленную цепь углеродных атомов.

Изомерия моносахаридов

У моноз существует 2 вида изомерии:

1) **структурная изомерия**, обусловленная наличием карбонильной группы в виде альдегидной, либо в виде кетонной группы, то есть наличием альдегидной или кето-группы, чаще у второго атома углерода (альдозы, кетозы). Например, глюкоза и фруктоза (альдогексоза и кетогексоза).

2) **стереоизомерия или пространственная изомерия**.

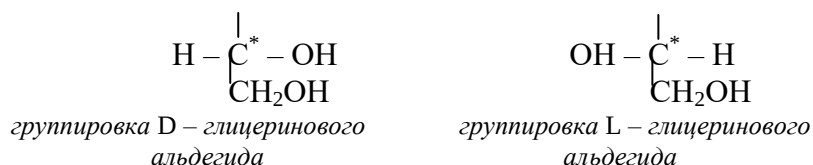
Стереоизомерия моноз представлена оптической и конформационной изомерией.

А. Оптическая изомерия

Наибольшее распространение у моноз получила оптическая изомерия, обусловленная наличием асимметрического углеродного атома. Монозы имеют в своем строении несколько асимметричных атомов углерода. При наличии в молекуле «n» асимметричных атомов углерода число пространственных изомеров будет равно 2ⁿ. Так как молекулы моносахаридов построены несимметрично, для них не существует оптически неактивных мезо-форм. Для альдопентозы N = 2³ или 8 (4 D – ряда и 4 L – ряда), для альдогексоз N = 2⁴ или 16 (8 D – ряда и 8 L – ряда), для кетогексозы N = 2³ или 8 (4 D – ряда и 4 L – ряда).

Как известно, оптические изомеры принадлежат либо к D – ряду, либо к L – ряду. Эталоном служат оптические антиподы глицеринового альдегида. Принято следующее условие: вещества, которые можно получить из D- глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы,

относятся к D – ряду. Аналогичное положение применимо и к L – ряду. Очевидно, что при любой надстройке углеродной цепи неизменной остается группировка двух нижних углеродных атомов глицеринового альдегида:



Все альдозы D-ряда до альдогексоз включительно можно получить из D – глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы. Перед названием монозы в скобках указывается знак вращения плоскости поляризации, который не всегда соответствует принадлежности правого вращения (+) к D – ряду, то есть правой конфигурации монозы, а левое вращение (–) к L – ряду, то есть левой конфигурации монозы. Отсюда, для установления конфигурации молекулы важной характеристикой является ориентация **НО – группы** у последнего асимметричного углеродного атома, а не знак вращения поляризованного луча света.

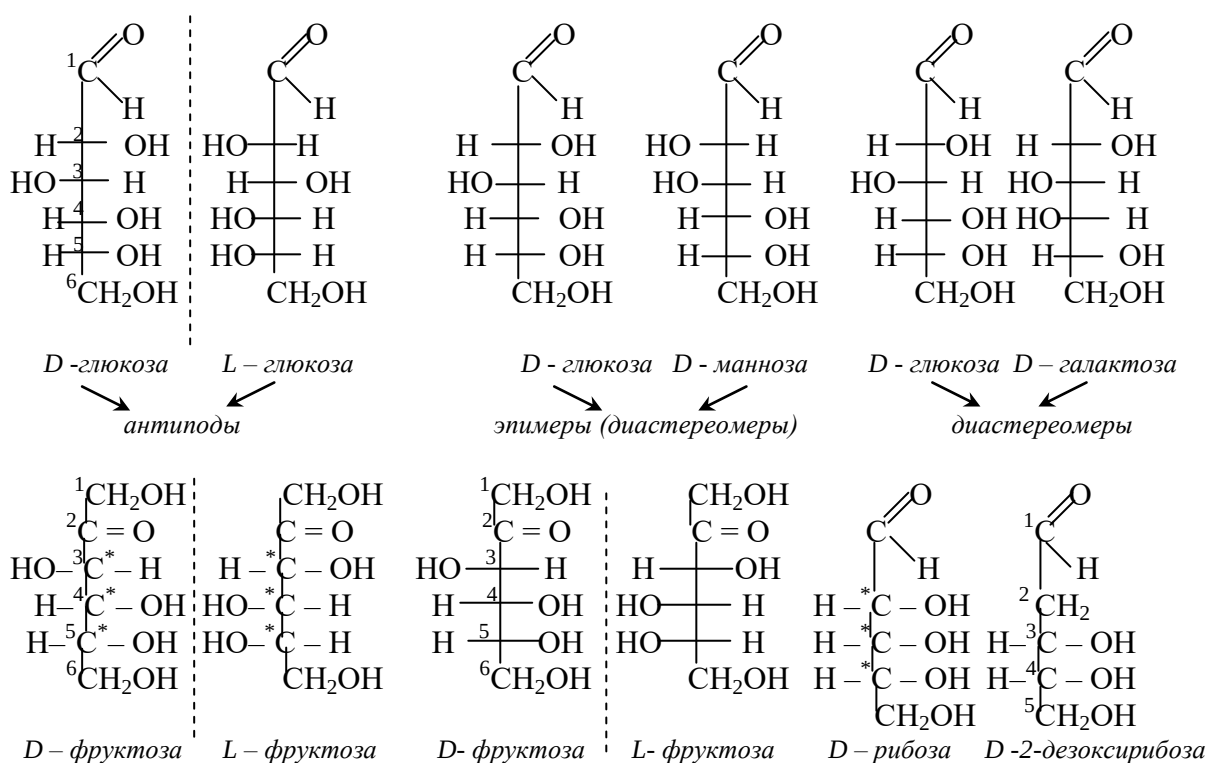
Номенклатура моноз

Для углеводов обычно используют *тривиальные* названия с характерным окончанием – **оза**. **Диастереомеры** имеют различные названия, что подчеркивает различие их свойств. Зеркальные изомеры имеют одинаковые названия, отличающиеся символами D и L, например D – глюкоза, L – глюкоза.

Согласно *систематической* или ЮПАК номенклатуре названия кетоз содержат буквосочетание – **улоза**, например рибулоза.

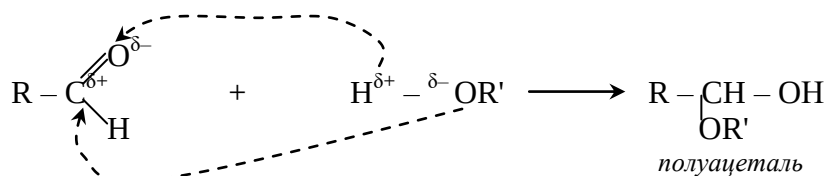
Если альдозы различаются только конфигурацией атомов у второго углеродного атома, их называют **эпимерами**, например глюкоза и манноза.

Часто вместо структурных формул моносахара изображают **проекционными формулами Фишера**:

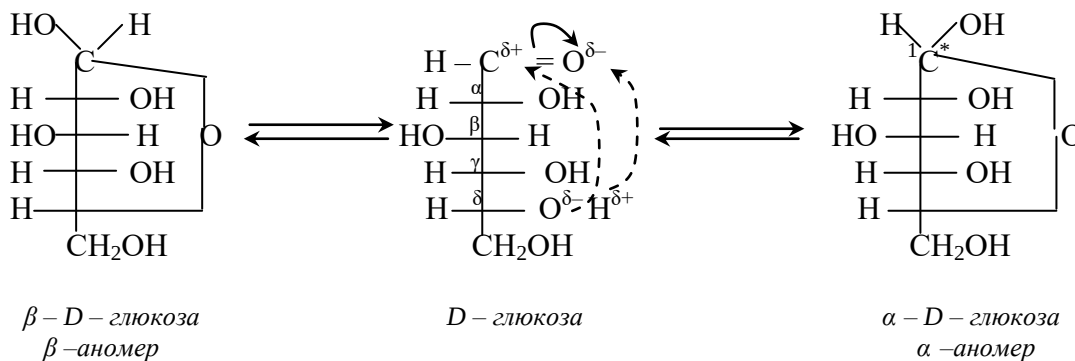


Приведенные линейные формулы углеводов не выражают строения моносахаридов, так как не согласуются с их химическими и физико-химическими свойствами. Так при действии на глюкозу йодистого метила получают пентаметилглюкозу, следовательно, реагируют пять гидроксильных групп. При действии другого метилирующего агента, метилового спирта в соляной кислоте, реагирует только один гидроксил глюкозы. Алкилирование глюкозы и фруктозы приводит к исчезновению альдегидных и кетонных свойств. Эти и другие данные позволяют приписать глюкозе и фруктозе формулы полуацеталей.

Полуацетали образуются при взаимодействии δ -ОН группы линейной формулы монозы с ее $C=O$ – группой. В общем виде это выглядит следующим образом:

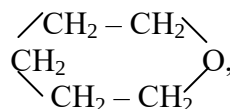


Таким образом, в моносахаридах происходит **оксо-циклотаутомерия** или **кольчато-цепная таутомерия**:

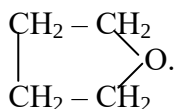


Появляется новый гидроксил у первого углеродного атома. Этот гидроксил обладает особыми свойствами и называется **гликозидным** или **полуацетальным** гидроксидом. Первый углеродный атом становится асимметрическим, у которого возможны два положения гликозидного гидроксиды, а именно, со стороны кольца – и это будет α -аномер, и с противоположной стороны кольца – и это будет β -аномер. Число оптических изомеров возрастает, и, исходя из формулы $N = 2^n$, оно будет равным 2^5 или 32, где будут учитываться α и β аномеры D- и L-рядов.

Пространственная сближение HO-группы у 5-го атома углерода в тетраэдрической конфигурации с карбонильной группой у альдегидного атома углерода благоприятствует образованию внутреннего циклического полуацетала и возникновению шестичленного ненапряженного цикла, состоящего из пяти атомов углерода и одного атома кислорода. Такой цикл называется пиранозным, так как соответствует названию подобного гетероцикла пирана

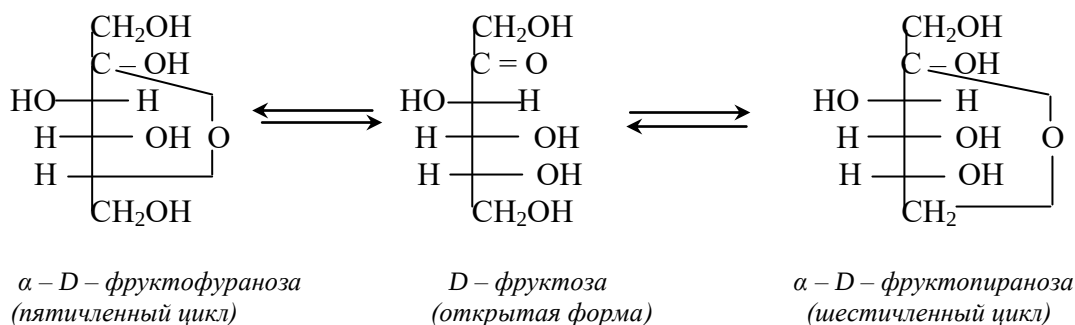


а монозы называются, соответственно, **пиранозами**. Поэтому циклическую шестичленную глюкозу называют **глюкопираноза**. Пятичленные циклы называют **фуранозами** от гетероцикла фурана:



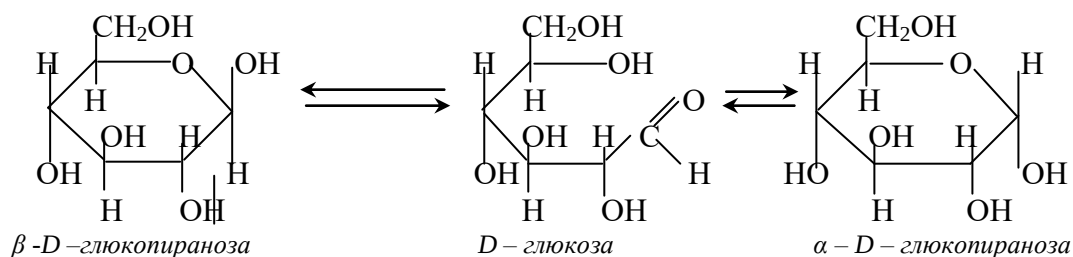
Проекционные формулы Фишера фруктозы:

Циклические формы фруктозы образуются либо за счет НО-группы у 5-ого углеродного атома, либо за счет НО-группы у 6-ого атома углерода:

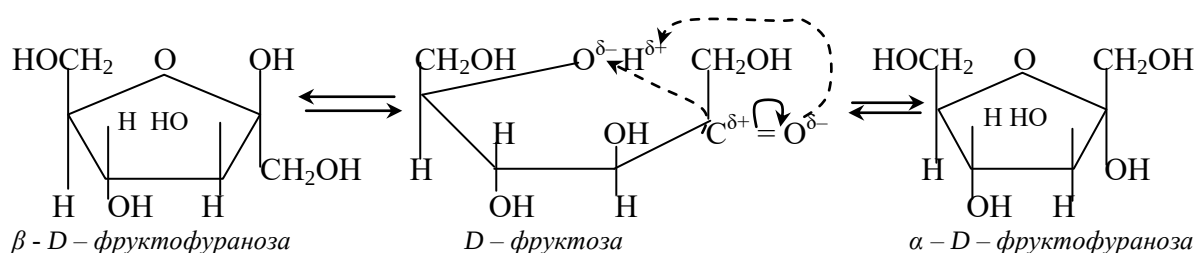


Для более реального изображения моносахаридов как циклических полуацеталей используют так называемые **перспективные формулы Хеурзса**, в которых кольца изображают в виде правильных пяти- и шестиугольников, расположенных перпендикулярно плоскости чертежа, а заместители располагаются над и под плоскостью цикла. При переходе от проекционных формул Фишера к перспективным формулам Хеурзса атомы и группы атомов, расположенные в проекционной формуле слева, следует писать наверху, а расположенные справа – внизу.

Например, **кольчато – цепная таутомерия глюкозы в виде формул Хеурзса** будет выглядеть следующим образом:



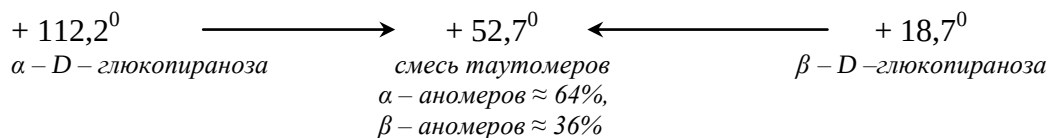
Кольчато-цепная таутомерия фруктозы в виде формул Хеурзса:



Изучение свойств моноз привело к выводу, что в кристаллическом состоянии эти вещества существуют исключительно в форме полуацеталей в виде α – или β – аномеров. При химических реакциях полуацетали частично переходят в открытые или цепные формы, что объясняется их таутомерией в растворах. При растворении одной из пиранозных форм моносахарида в воде или диметилформамиде (ДМФА) происходит частичное превращение его в другой аномер как в пиранозной, так и фуранозной формах вплоть до установления равновесия.

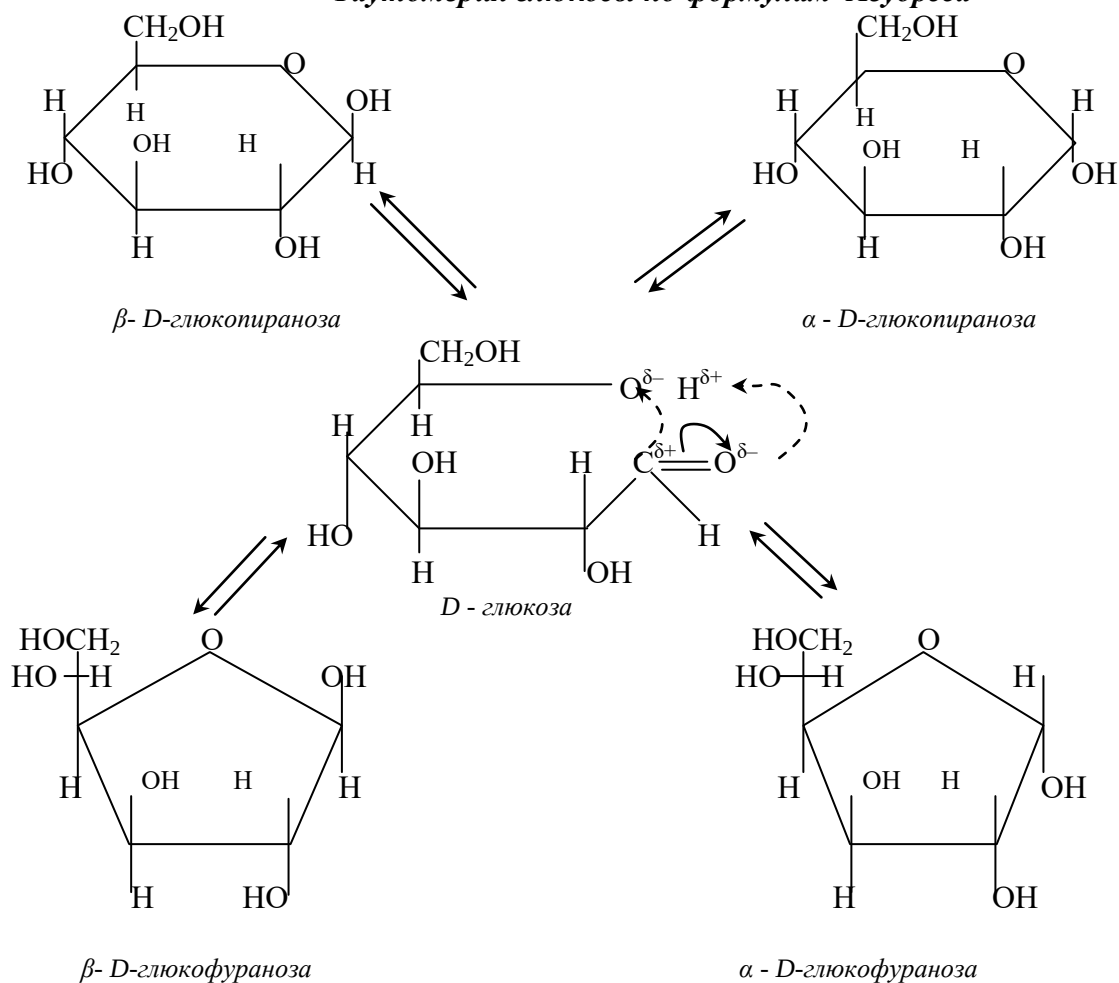
В настоящее время методом ЯМР-спектроскопии установлен состав равновесных таутомерных смесей некоторых моноз.

Изменение оптической активности растворов моноз во времени с установлением равновесных таутомерных смесей моноз называется мутаротацией. Например, удельное вращение растворов α -D-глюкопиранозы равно $+112,2^\circ$, а β -D-глюкопиранозы равно $+18,7^\circ$. Со временем достигается постоянное значение удельного вращения раствора, равное $+52,7^\circ$, вследствие образования равновесной системы:



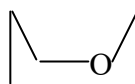
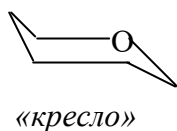
В растворах некоторых моносахаридов обнаружены и фуранозные формы, например глюкозы.

Таутомерия глюкозы по формулам Хеурзса



Б. Конформационная изомерия моносахаридов

Физическими и химическими методами анализа было показано, что пиранозное кольцо в моносахаридах имеет форму «кресла» (2 конформации) и форму «ванны» или «лодки» (6 конформаций), то есть всего 8 ненапряженных конформаций, например:



Ваннообразные конформации энергетически менее выгодны, и их существование можно не учитывать.

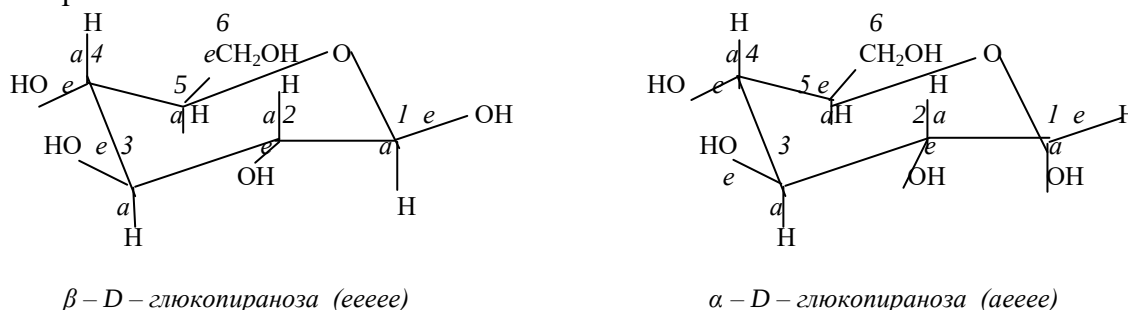
В конформации «кресла» у моноз существуют аксиальные и экваториальные связи. **Аксиальные** связи располагаются перпендикулярно плоскости кольца, строго параллельны друг другу и чередуются «вверх», «вниз», то есть одни связи направлены по одну сторону от плоскости кольца, а другие – в противоположную сторону от плоскости кольца. Аксиальные связи обозначаются - **(а)**. **Экваториальные** связи направлены радиально от кольца к периферии молекулы (к воображаемой окружности вокруг молекулы), чередуются «немного вверх», «немного вниз» и обозначаются - **(е)**.

Две более устойчивые креслообразные конформации получаются при такой конверсии пиранозного кольца, в результате которой все аксиальные заместители становятся экваториальными и наоборот.

Более устойчивой конформацией является та, у которой максимальное число заместителей, например, гидроксильные группы или другие замещенные атомы, расположены экваториально.



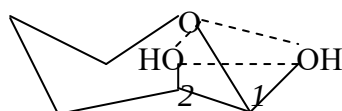
Из двух конформеров α – D – глюкопиранозы, у которой расположение заместителей (a,e,e,e,e), и β – D – глюкопиранозы, у которой заместители располагаются (e,e,e,e,e), наиболее устойчивой конформацией будет β – D – глюкопираноза.



Предположение о существовании моносахаридов в виде циклических полуацеталей было высказано в 1870 году профессором МГУ им. М.В.Ломоносова А.А.Колли, однако окончательное строение циклов было доказано в 20-е годы XX века.

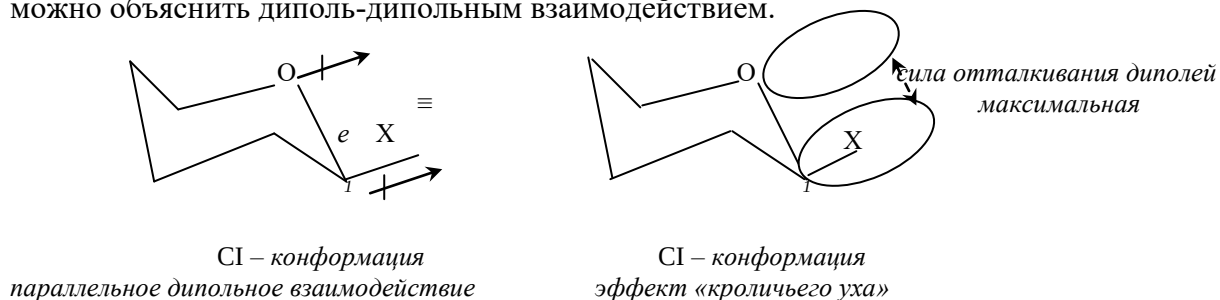
У конформеров существует несколько конформационных эффектов – факторов неустойчивости. Рассмотрим два фактора:

1) Δ^2 – эффект - это максимально невыгодная конформация, в которой гликозидный гидроксил размещается между циклическим кислородом и аксиальным гидроксидом у второго углеродного атома. Происходит максимальное сближение трех кислородных атомов, между которыми начинается взаимное отталкивание.

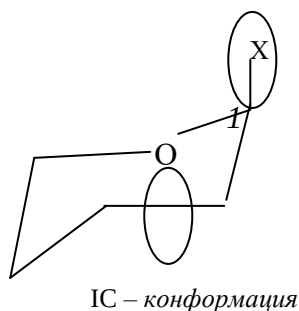


2) Аномерный эффект или эффект «кроличьего уха»

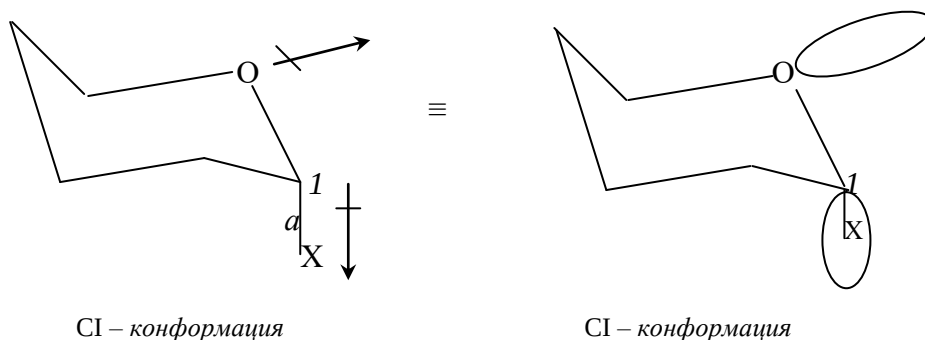
Углеводы, имеющие пиранозное строение и электроноакцепторные заместители при C_1 , такие как галогены (Г) или алкоксигруппы (OR), часто более устойчивы, если заместитель имеет аксиальную ориентацию, а не экваториальную. Это можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием.



В приведенных конформациях параллельное дипольное взаимодействие циклического атома кислорода и заместителя самое большое, поэтому наблюдается самое сильное отталкивание диполей друг от друга, вследствие чего конформация СИ приобретает неустойчивость и переходит в конформацию ИС, в которой взаимодействия диполей как такового не наблюдается, и в этом случае конформация ИС приобретает устойчивость.



При аксиальном расположении заместителя при C_1 в энергетически выгодной конформации СИ силы отталкивания диполей становятся минимальными, поэтому конформация приобретает устойчивость:



Другое объяснение устойчивости конформации при аксиальной ориентации заместителя при C_1 :

аксиальная ориентация заместителя X стабилизирована по сравнению с экваториальной за счет подачи свободной электронной пары циклического атома кислорода на антисвязывающую орбиталь связи $C - X$. Делокализация электронов более эффективна, если заместитель занимает аксиальное положение, вследствие лучшего перекрывания участвующих орбиталей. Связь $C - O$ получается двоевязанной при аксиальной ориентации заместителя (длина связи 0,139 нм) по сравнению с экваториальной (длина связи 0,143 нм).

Наибольшее значение в синтезе моносахаридов получил циангидриновый синтез моноз или оксинитрильный синтез. Он будет рассмотрен ниже.

Химические свойства моносахаридов

Монозы проявляют свойства спиртов, карбонильных соединений и полуацеталей.

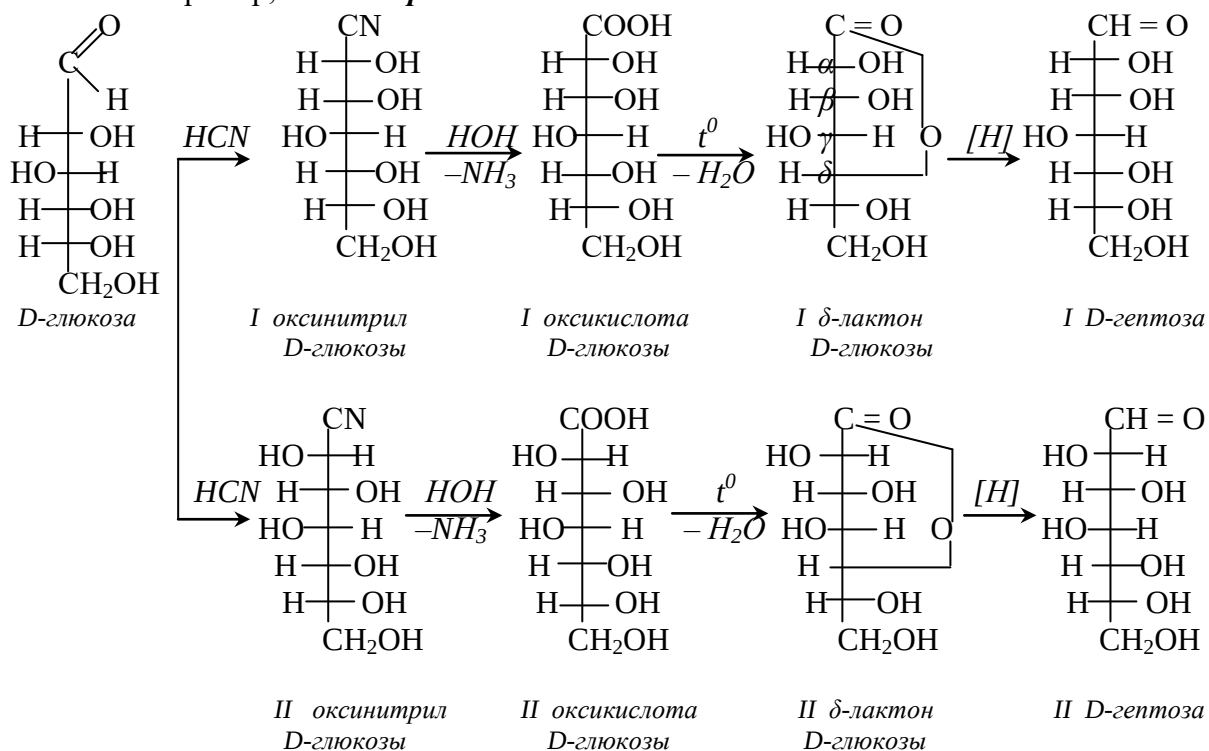
Реакции карбонильных цепных форм моносахаридов

1) Присоединение HCN или циангидриновый (оксинитрильный) синтез

HCN присоединяется к C = O группе сахаров с образованием двух диастереомерных оксинитрилов, отличающихся конфигурацией атомов у первого атома углерода. Последующие реакции омыления, образования лактона и его восстановления дают два диастереомера, у которых число атомов углерода увеличилось.

Синтезы с помощью HCN – это метод определения конфигурации полученных моноз, а также метод получения высших сахаров из низших.

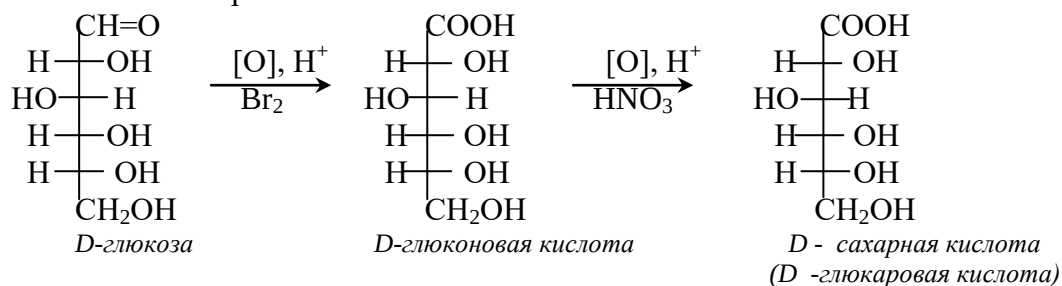
Например, оксинитрильный синтез D – глюкозы:



2) Окисление моноз

а) в кислой среде:

Окисление моносахаридов в кислой среде приводит к получению альдоновых кислот, а в случае окисления глюкозы по конечным углеродным атомам – к сахарным кислотам или глюкаровым:



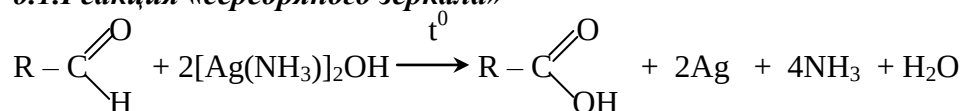
Окисление до глюконовой кислоты идет в мягких условиях, например действие бромной воды или йода. Кетозы в этих условиях не окисляются. Действуя сильными окислителями, такими, как концентрированная азотная кислота, получают двухосновные или аровые кислоты, например, глюкаровые. Если в монозах при окислении присутствуют как альдегидная, так и карбоксильная группы, стоящие на концах углеродной цепи, то такие кислоты называются альдоновыми, например: $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})_4-\text{COOH}$. Кетозы при взаимодействии с сильными окислителями дают две кислоты, то есть углеродная цепочка разрывается с образованием двух дикарбоновых кислот.

б) в щелочной среде:

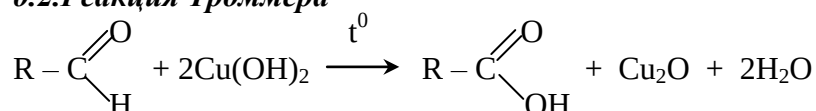
Альдозы и кетозы окисляются в щелочной среде перманганатом калия, аммиачным раствором оксида серебра, гидроксидом меди (II) при нагревании с образованием сложных смесей продуктов окисления – карбоновых кислот. При этом альдозы окисляются легче, чем кетозы.

В общем виде реакцию окисления моноз в щелочной среде можно представить следующим образом:

б.1. Реакция «серебряного зеркала»



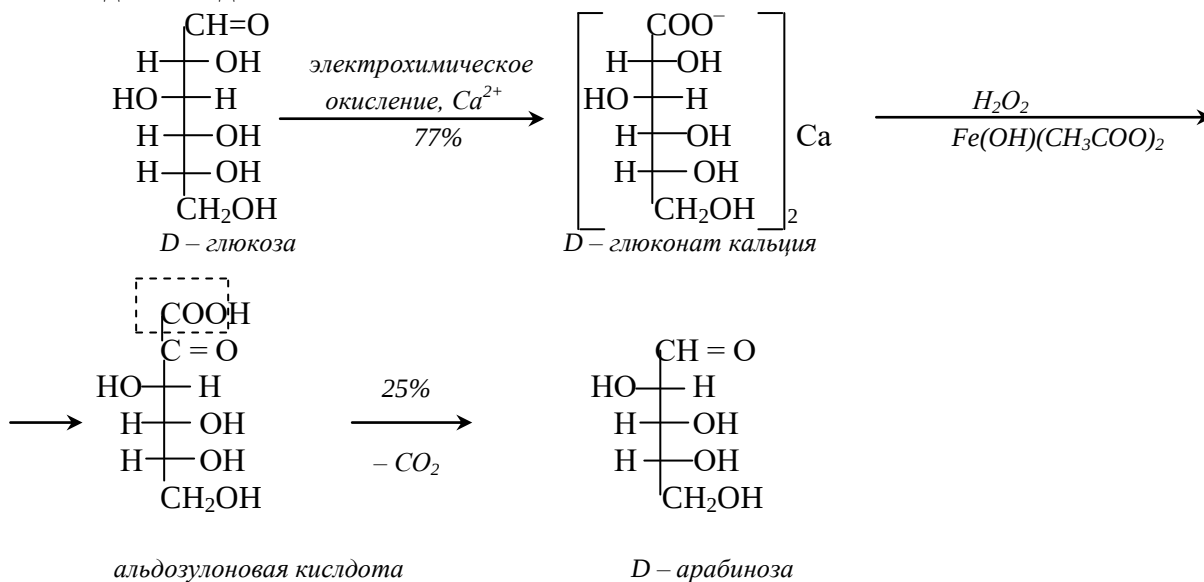
б.2. Реакция Троммера



Течение реакций легко наблюдать по выделению серебра и красного оксида меди(I). Аналогично реакции Троммера протекает реакция с реактивом Фелинга (медно-винный комплекс).

3) Реакция Руффа – избирательное окисление моноз пероксидом водорода

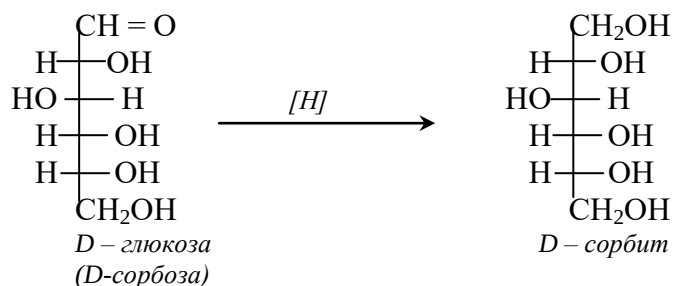
Альдоза окисляется до альдоновой кислоты, которая затем в присутствии основного ацетата железа окисляется до 2 – кетоальдоновой кислоты (альдозулоновой). Последняя превращается в альдозу, содержащую на один атом углерода меньше, чем исходная альдоза:



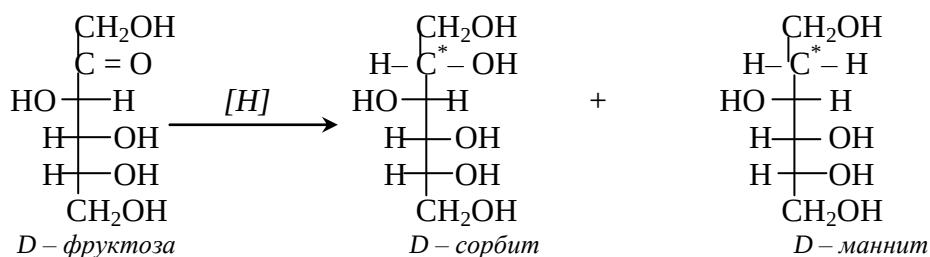
4) Реакции восстановления

При восстановлении сахара образуют многоатомные спирты. Восстановителями являются амальгама натрия, водород в присутствии катализатора никеля, алюмогидрид лития – LiAlH_4 , боргидрид натрия – NaBH_4 .

При восстановлении альдозы образуется один многоатомный спирт, например:



При восстановлении кетоз образуется два изомерных спирта. Это объясняется тем, что из карбонильной группы образуется новый асимметричный центр, дающий два положения гидроксо-группы в пространстве.

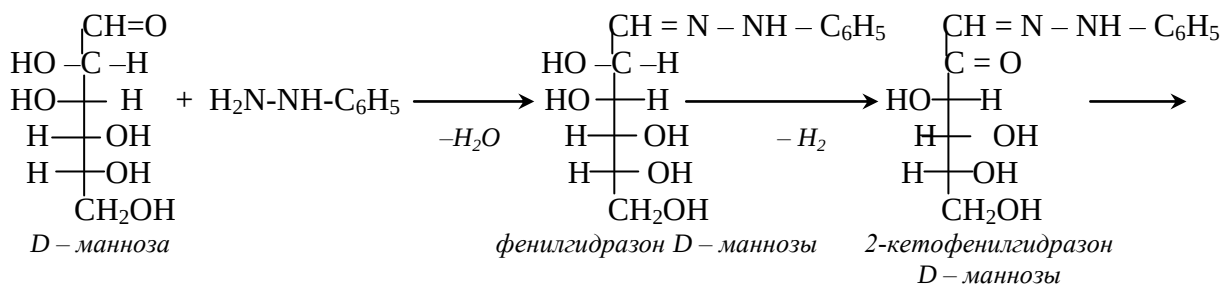


Сахарные спирты представляют собой бесцветные, сладкие вещества, хорошо растворимые в воде, трудно – в спирте. Название спиртов происходит от названия соответствующей монозы с заменой окончания **–оза** на **–ит**.

Сорбит является исходным продуктом при синтезе витамина С (аскорбиновой кислоты). Он, а также ксилит заменяет сахар больным диабетом.

5) Взаимодействие с фенилгидразином

При взаимодействии моноз с фенилгидразином образуются кристаллические озазоны. С помощью этой реакции можно перейти от альдоз к кетозам. Эпимеры, которыми являются глюкоза и манноза, а также фруктоза дают один и тот же озазон, поскольку все превращения происходят у первого и второго атома углерода.

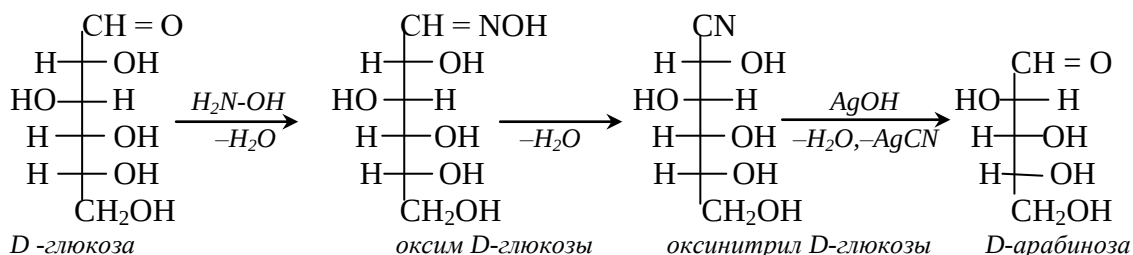


б) с концентрированными щелочами

Концентрированные щелочи вызывают осмоление сахаров, при этом сахара частично изомеризуются, частично разрушаются, образуя молочную кислоту и другие соединения. Подобно альдегидам при действии концентрированных щелочей монозы вступают в альдольную конденсацию, переходящую в кротоновую. Полученные продукты осмоляются, то есть полимеризуются и разрушаются.

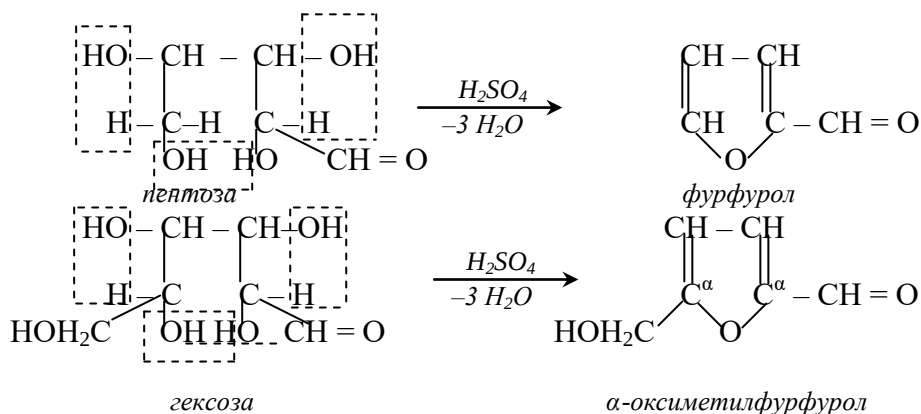
7) Взаимодействие с гидроксиламином

Сахара легко образуют оксимы. Дегидратацией оксимов могут быть получены оксинитрилы, которые при отщеплении HCN влажным оксидом серебра дают оксиальдегиды с меньшим числом углеродных атомов в цепи. Реакция с гидроксиламином является методом установления строения углеводов и перехода от высших сахаров к низшим.

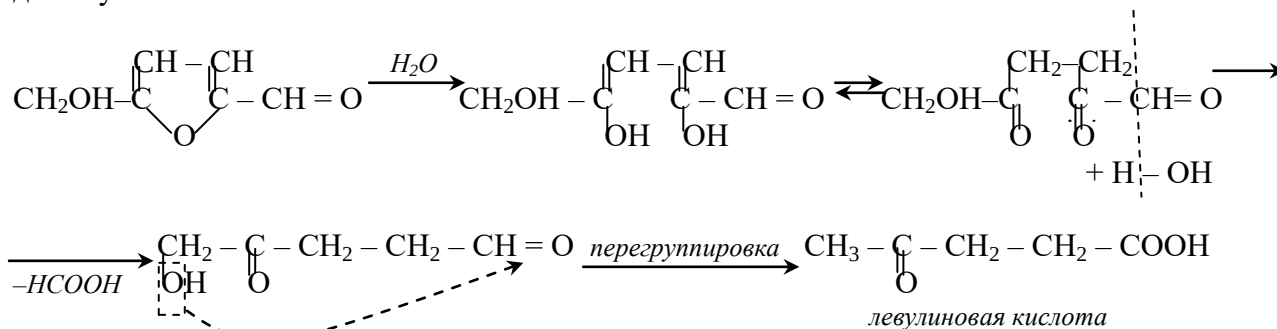


8) Действие кислот на альдозы

При нагревании с разбавленной серной кислотой альдозы претерпевают процессы дегидратации с последующей циклизацией, при этом образуются окрашенные соединения, а именно, пентозы дают фурфурол, а гексозы – оксиметилфурфурол. Циклизация происходит у второго и пятого атомов углерода.



В отличие от фурфурола α -оксиметилфурфурол неустоек и легко гидролизуется до левулиновой кислоты:

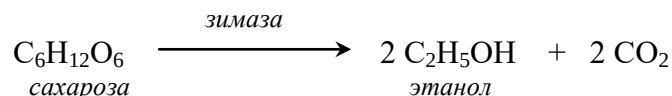


Эта реакция позволяет легко отличить гексозы от пентоз.

9) Брожение сахаров

Брожение – это расщепление молекул сахаров с выделением углекислоты под влиянием ферментов (энзимов). Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем.

Наиболее известный вид брожения – спиртовой, происходящий под влиянием фермента дрожжей – зимазы:



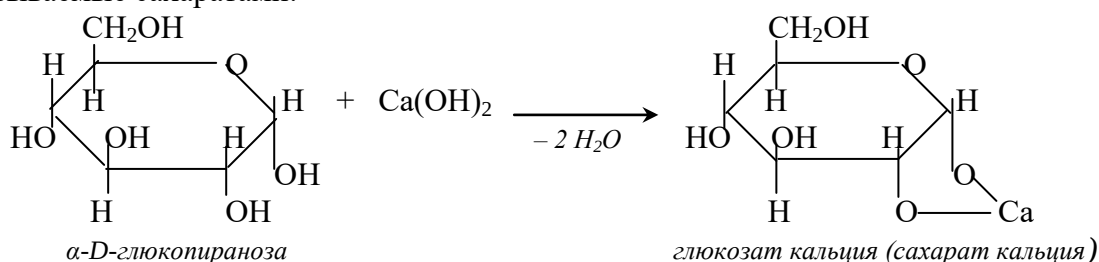
При ацетоно-бутановом брожении образуются ацетон и бутиловый спирт, при лимоннокислом брожении – лимонная кислота и так далее.

Одним из промежуточных продуктов при спиртовом брожении является фосфат глицеринового альдегида. За счет его превращения в пировиноградную кислоту (ПВК) и получается спирт.

Реакции циклических форм моносахаридов (реакции по гидроксо-группам)

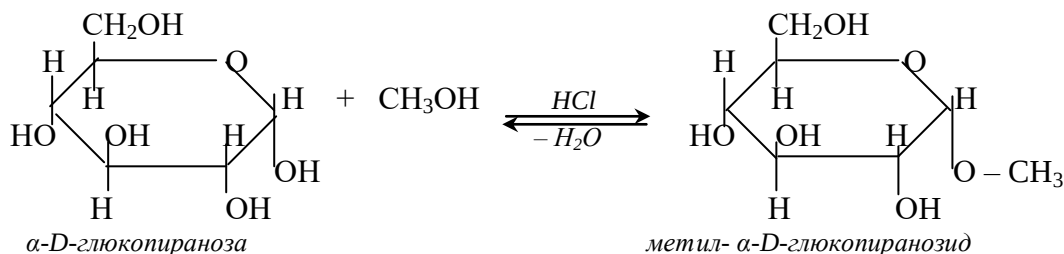
1) Образование сахаратов

При взаимодействии моноз с гидроксидами металлов (щелочами), с растворимыми солями кислот образуются солеподобные соединения моносахаров, называемые сахаратами.



2) Образование гликозидов

При соответствующих условиях в химическую реакцию вступает только гликозидный гидроксил моноз, образуя гликозиды или ацетали. Примером служит избирательное метилирование моноз, где реагентом служит метиловый спирт в присутствии соляной кислоты:

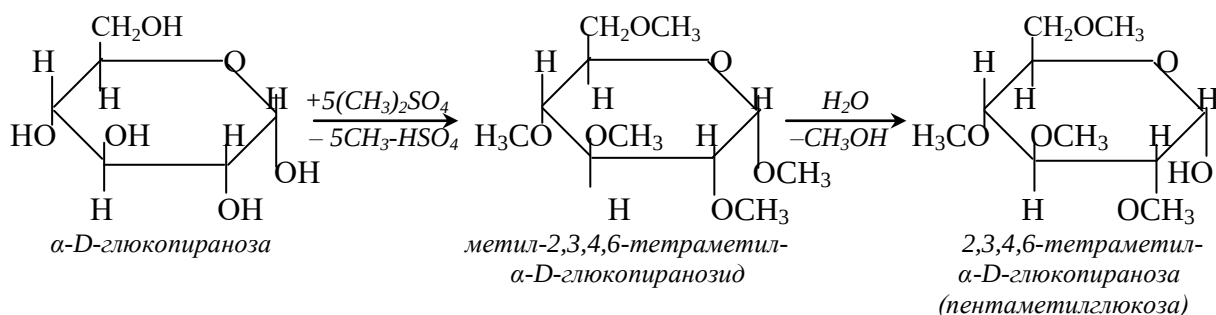


Гликозиды являются производными моноз, в которых в полуацетальном (гликозидном) гидроксильном атоме водорода замещен алкильным радикалом или более сложным заместителем. Соединение, от которого происходит радикал, называется **агликоном** (в нашем примере агликон – это CH_3OH). Название гликозида получается сочетанием названий радикала и моносахарида, причем частица **-оза** заменяется на **-озид**.

Гликозиды имеют большое значение в живых организмах. Они легко гидролизуются в присутствии кислот или ферментов и этим отличаются от простых эфиров, с которыми они имеют внешнее сходство. Особенно легко гидролизуются фуранозиды. Гликозиды устойчивы к окислителям.

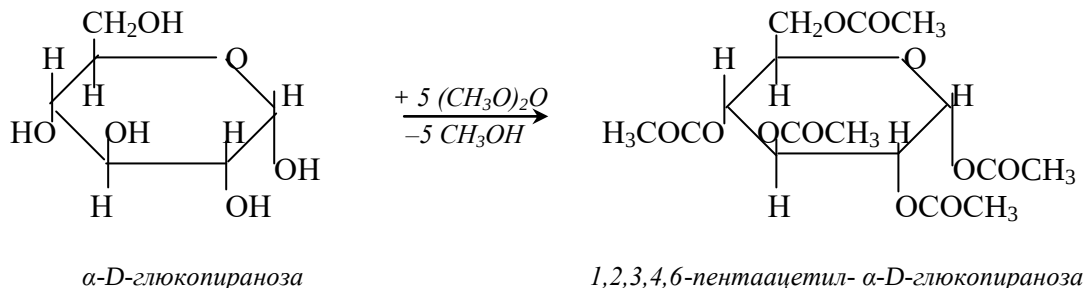
3) Образование простых эфиров

В более жестких условиях при метилировании моноз вступают в реакции все гидроксо-группы, включая спиртовые и гликозидный гидроксилы. Это отражается на названии полученного соединения, где отдельно называются гликозид и простые эфиры. Полученные пентаметил производные моноз при гидролизе разрушают только гликозидную связь, не затрагивая сложноэфирные связи. Таким образом, в результате гидролиза пентаметилгексозы получают только простые эфиры гексозы. Например:

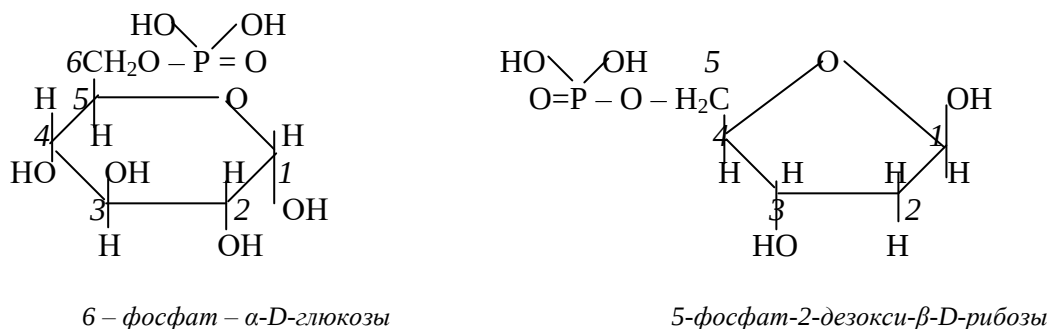


4) образование сложных эфиров

Монозы ацилируются ангидридами и галогеноангидридами карбоновых кислот с образованием полных сложных эфиров. Наряду со спиртовыми гидроксилами реагирует и гликозидный гидроксил, то есть избирательности процесса нет. Поэтому в названии полученного сложного эфира нет изменений в окончании, то есть частица **оза** остается без изменений.



Большое биологическое значение имеют неполные фосфорнокислые эфиры моноз и их производных. Фосфаты D- глюкозы и D – фруктозы, а также D – рибозы являются промежуточными соединениями в процессах обмена углеводов в организмах, при брожении и так далее. Фосфаты рибозы и 2-дезоксирибозы являются структурными фрагментами нуклеиновых кислот:



ДИСАХАРИДЫ

Дисахаридами называются такие олигосахариды, при гидролизе которых образуются две одинаковые или разные монозы.

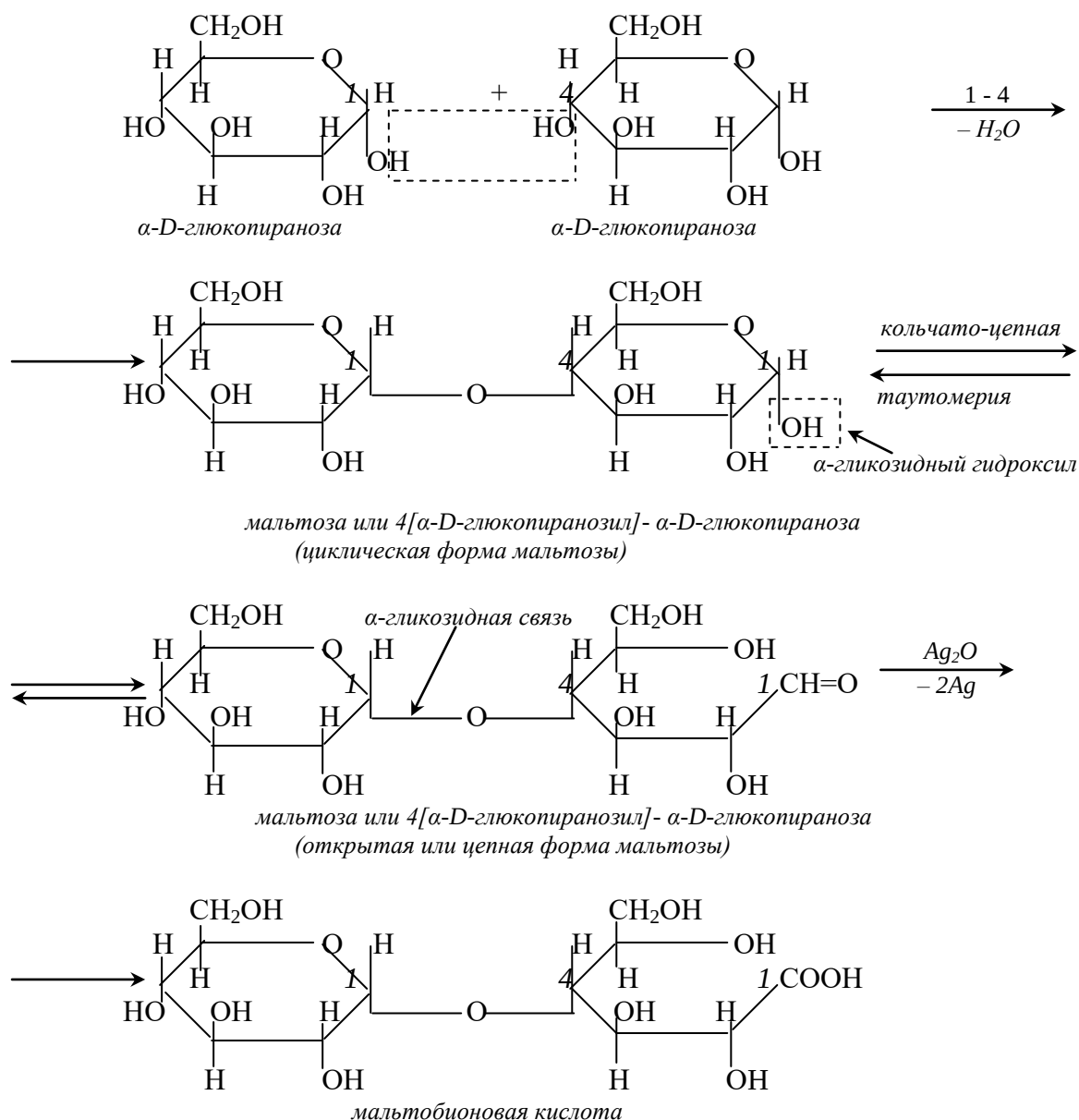
Все дисахарида строятся как гликозиды, то есть молекула воды выделяется из двух гидроксо-групп, где одна обязательно будет гликозидной.

По строению и химическим свойствам дисахарида делятся на восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Восстанавливающие сахара называют *гликозидо – глюкозами*, а невосстанавливающие сахар – *гликозидо – гликозидами*.

1) Восстанавливающие дисахарида

Восстанавливающие дисахарида образуются из двух моноз, при этом выделяется вода за счет одного гликозидного гидроксила и одного спиртового (чаще у четвертого атома углерода). Полученная биоза имеет один свободный гликозидный гидроксил, способный к таутомерным првращениям.

Например, *мальтоза*, у которой две монозы (α -D-глюкопиранозы) соединяются в положении углеродных атомов (1 – 4) α -гликозидной связью.

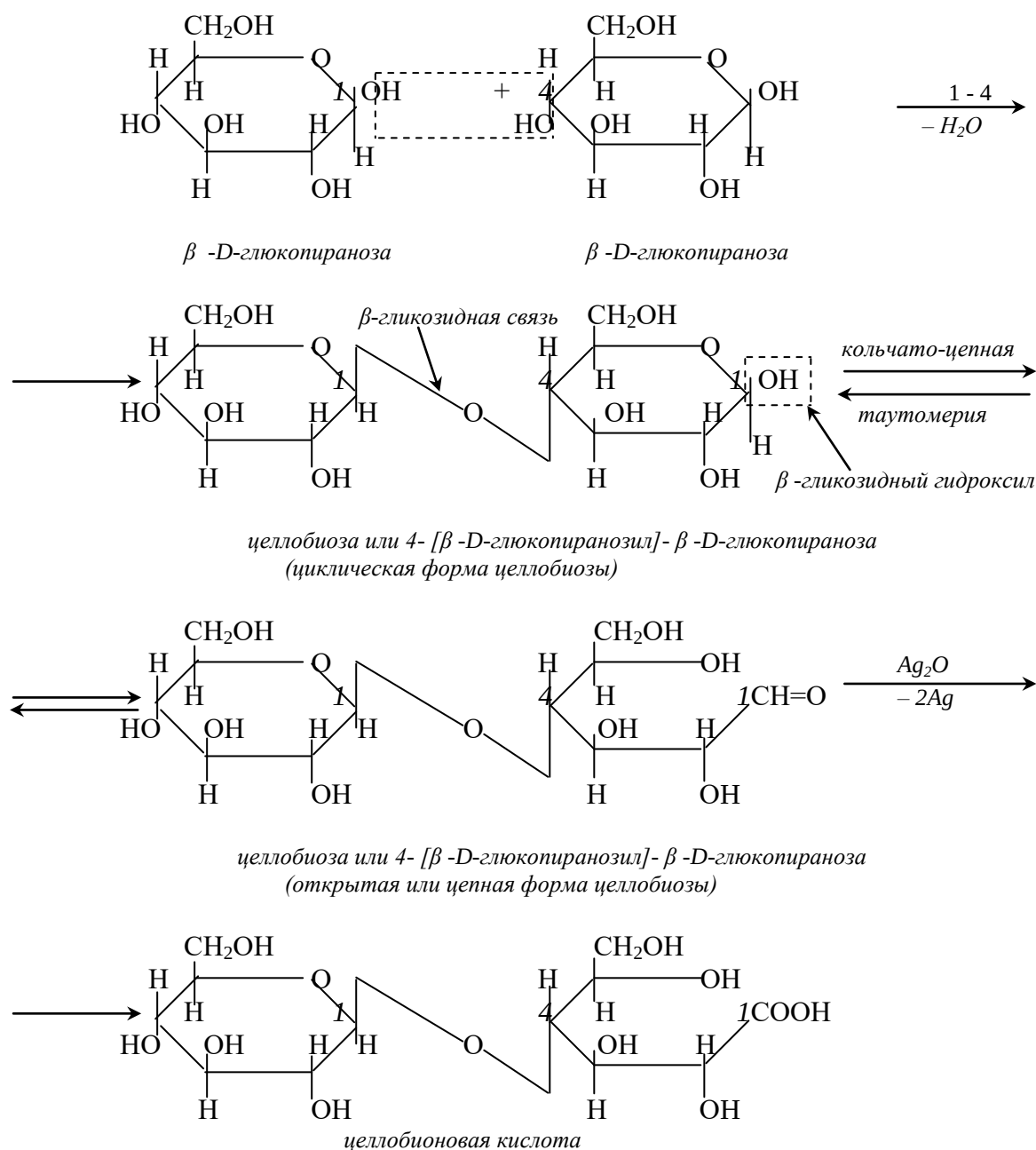


Благодаря наличию в молекулах дисахаридов этого типа гликозидного гидроксила, они способны к кольчато-цепной таутомерии или цикло–оксо – таутомерии. Это проявляется в мутаротации растворов и в том, что эти вещества вступают в химические реакции, характерные для моноз, например, окисление Ag_2O , образование озаонов и так далее.

Мальтоза называется 4[α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза, то есть представляет собой замещенную α - D-глюкозу, содержащую в положении 4 остаток α -D-глюкопиранозы. Для мальтозы характерна таутомерия. При окислении из мальтозы получается мальтобионовая кислота.

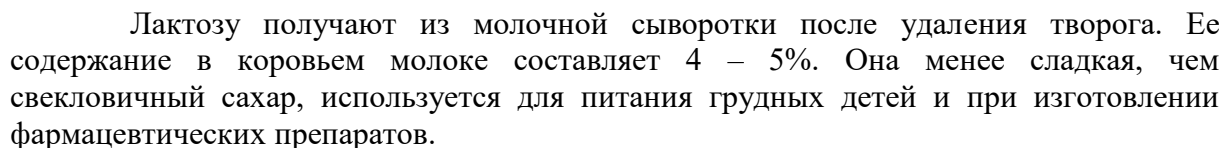
Мальтоза или солодовый сахар содержится в солоде, то есть в проросших зернах злаков.

Целлобиоза построена из двух молекул β - D-глюкозы и имеет β -гликозидную связь. Она называется 4[β -D-глюкопиранозил]- β -D-глюкопираноза. Соединении, как и у мальтозы, 1 – 4:



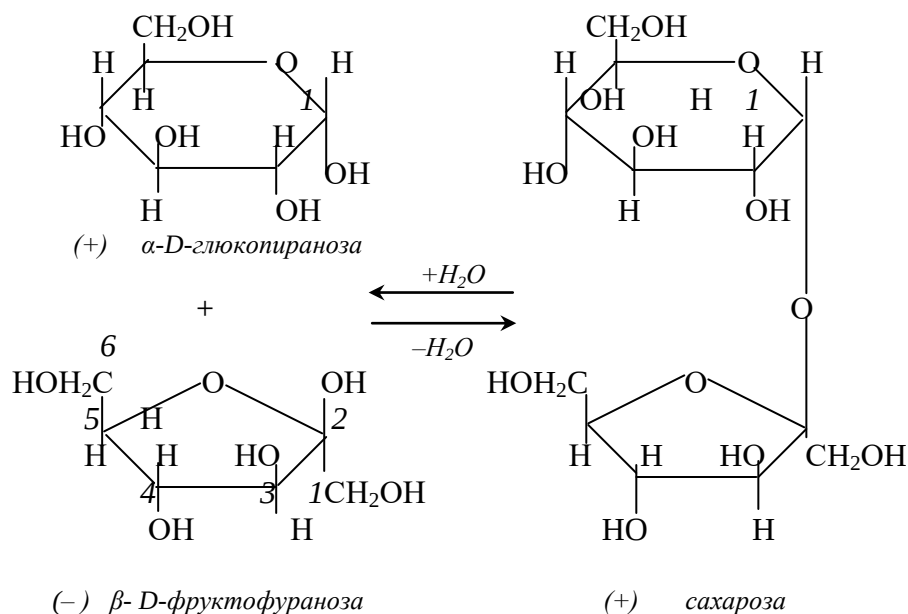
Целлобиоза образуется при неполном гидролизе целлюлозы.

β -D-галактопираноза + α -D-глюкопираноза $\xrightarrow[-H_2O]{1-4}$



Невосстанавливающие дисахара образуют гликозидную связь между двумя монозами за счет обоих гликозидных гидроксильных групп, то есть соединение происходит в положении углеродных атомов (1 – 1) или как у сахарозы (1 – 2). Отсутствие в биозе гликозидного гидроксила отражается на невозможности таутомерных превращений в этих сахарах.

Сахароза по формуле Хеурзса



Сахароза содержится в листьях, семенах и плодах растений. В корнеплодах сахарной свеклы содержится 27% сахарозы, в стеблях сахарного тростника – 26%. Сахароза является важным пищевым продуктом.

ВЫСШИЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды или полиозы – это природные биополимеры, с общей формулой $(C_6H_{10}O_4-O)_n$. Полисахариды представляют собой биологические полимеры, мономером которых являются моносахариды.

Полисахара подразделяются на гомополиозы, состоящие из одинаковых остатков моноз, и гетерополиозы, которые состоят из разных остатков моноз. Среди гомополисахаридов различают гексозаны, они состоят из гексоз, и пентозаны, которые состоят из пентоз.

Полиозы по своим свойствам отличаются от моноз и биоз. Они широко распространены в природе и имеют большое биологическое и техническое значение.

Полисахара представляют собой вещества аморфной структуры, не растворяются в воде или образуют в воде коллоидные растворы, не сладки.

Гидролиз полисахаридов протекает по схеме:

полисахарид $\longrightarrow$ олигосахарид $\longrightarrow$ моносахарид

Важными представителями полиоз являются крахмал и клетчатка.

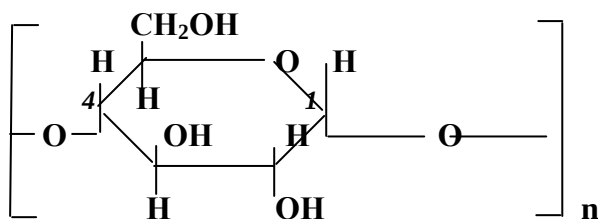
Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ – резервное питательное вещество растений, содержится в семенах, клубнях, корнях, листьях растений.

В промышленности получают из клубней картофеля (24%), или из зерен кукурузы (72%).

Крахмал не растворим в холодной воде, а в горячей воде образует коллоидный раствор – клейстер.

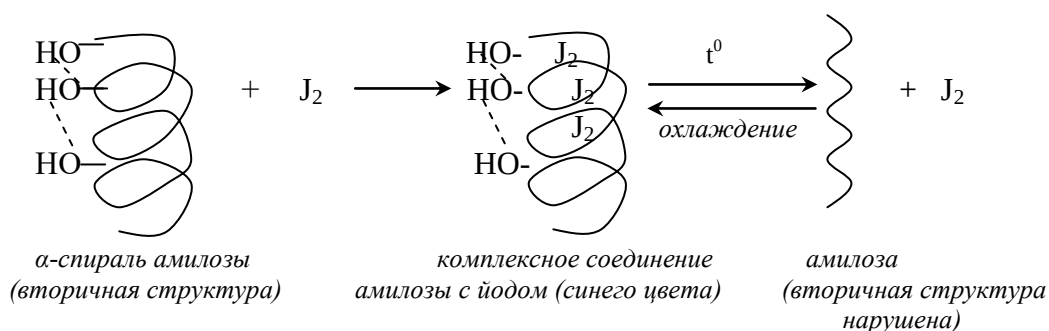
Крахмал используется в пищевой промышленности для получения патоки, глюкозы, в текстильной, бумажной, полиграфической промышленности и др. Он является важным источником пищи человека и животных.

Элементарной ячейкой крахмала является α -D-глюкопираноза:



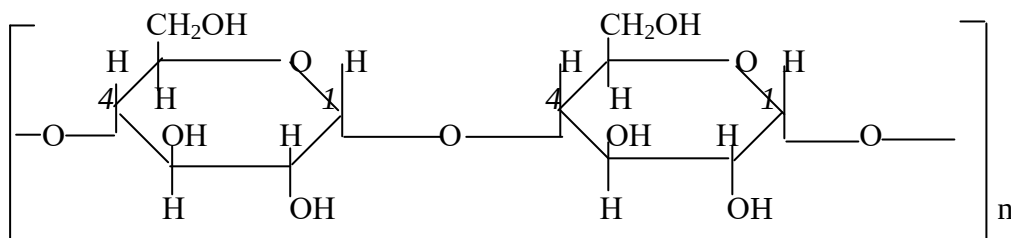
Биополимер крахмал, в свою очередь, представляет собой смесь двух полисахаридов, различающихся строением цепи молекул, - это амилоза(25%) и амилопектин(75%). Их разделяют при обработке крахмала бутиловым спиртом, а также методом хроматографической адсорбции.

Амилоза имеет нитевидное, линейное строение с относительной молекулярной массой 30 000-160 000. Именно амилозе обязано синее окрашивание крахмала с йодом:



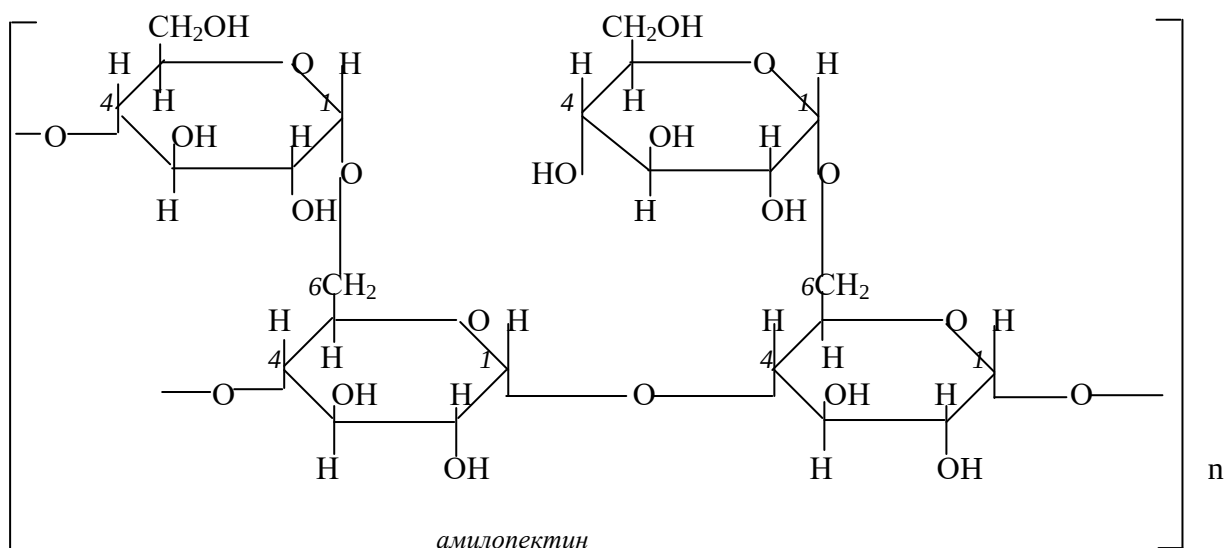
Качественной реакцией на крахмал, конкретно на амилозу, является реакция с йодом. При этом образуется комплексное соединение крахмала с йодом, окрашенное в синий цвет. Амилоза, имея нитчатое строение, образует вторичную структуру в виде α -спирали, которая поддерживается внутренними водородными связями между гидроксо-группами. При взаимодействии с йодом получается комплекс синего цвета, в котором молекулы йода находятся как бы в петлях α -спирали. При нагревании вторичная структура амилозы нарушается из-за разрушения внутримолекулярных водородных связей, и цвет исчезает. При охлаждении водородные связи восстанавливаются, вновь возникает α -спираль амилозы, и появляется синий цвет.

Молекула амилозы построена из α -D-глюкопиранозных звеньев, соединенных в положении 1 – 4:



амилоза

Амилопектин – полисахарид разветвленного строения, содержащий 600-6000 остатков глюкозы с молекулярной массой 100 000 – 1 000 000. Соединение мономеров в положениях (1 – 4) и (1 – 6). Именно соединение (– 6) и обуславливает ветвление:



Как у амилозы, так и у амилопектина элементарной ячейкой является α -D-глюкопираноза.

Крахмал гидролизуется в мягких условиях с выделением промежуточных продуктов:

крахмал $\longrightarrow$ растворимый крахмал $\longrightarrow$ декстрины..... $\longrightarrow$ мальтоза $\longrightarrow$ α -D-глюкоза

Очень близок по строению к крахмалу **гликоген** (животный крахмал). Он построен из колец α -D-глюкопиранозы, связанных в положениях (1-4) и (1-6). Для гликогена характерна более разветвленная цепь (1-6), чем для крахмала. Его молекулярная масса 1 млн.

Гликоген откладывается в печени и мышцах, там же он и образуется. Гликоген играет большую роль в организме в обмене углеводов.

Инулин –полисахарид, который при гидролизе дает фруктозу. Содержится в клубнях земляной груши, георгина.

Целлюлоза (клетчатка) $(C_6H_{10}O_5)_n$ – наиболее распространена в природе. Это главная составная часть растений. В древесине целлюлоза составляет почти $\frac{1}{2}$ часть сухого вещества. На 90% целлюлозы содержит вата. Приблизительно на 100% целлюлозы содержится в фильтровальной бумаге.

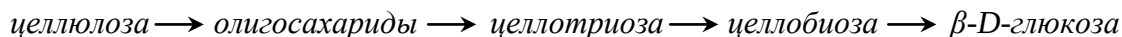
В древесине помимо целлюлозы содержится гемицеллюлоза, представляющая собой гетерополисахариды небольшой молекулярной массы ($\approx 30\,000$), состоящая из разных моноз. В значительной степени они представлены пентозами (D-ксилозами, D-арабинозами), а также гексозами (D-галактозами, D-маннозами, D-глюкозами). В древесине содержится и **лигнин**- высокомолекулярное соединение, являющееся производным бензола.

В промышленности целлюлозу получают, главным образом, из древесины нагреванием ее с гидросульфитом кальция или со смесью сульфида натрия и щелочи, которые разрушают сопутствующие целлюлозе вещества.

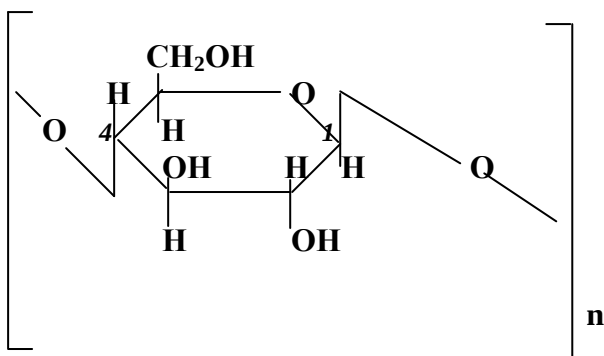
Целлюлозу используют для производства лучших сортов бумаги, химических волокон, пластмасс, пороха, лаков и так далее.

Целлюлоза – это аморфное волокнистое вещество, не растворима в воде и органических растворителях. Средняя молекулярная масса находится в пределах от 100 000 до 1 млн.

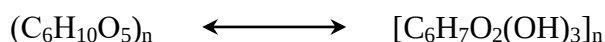
При гидролизе целлюлозы образуют следующие продукты реакции:



Элементарной ячейкой целлюлозы является β -D-глюкопираноза:

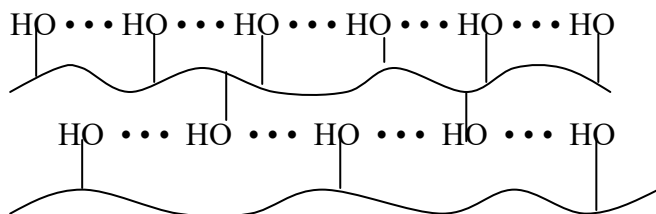


Каждое звено целлюлозы содержит три гидроксо-группы, поэтому в общем виде формулу целлюлозы можно видоизменить следующим образом:



Многочисленные химические и физико-химические исследования показали, что целлюлоза имеет нитевидное строение, где нити связаны в пучки или фибриллы. Они состоят из сотен цепей целлюлозы. В этих пучках они параллельны между собой.

В волокне целлюлозы молекулы связываются между собой водородными связями, которые вследствие своей многочисленности обуславливают важнейшее свойство целлюлозных волокон – механическую прочность:



Энергия водородных связей колеблется от 20 кДж/моль до 40 кДж/моль.

Наряду с водородными связями существуют и другие межмолекулярные взаимодействия.

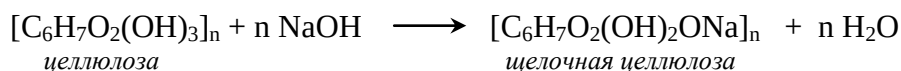
Химические свойства целлюлозы

1) Взаимодействие с реактивом Швейцера

Целлюлоза способна растворяться в медно-аммиачном растворе или реактиве Швейцера. В результате образуется комплексная соль меди с целлюлозой синего цвета. При действии кислот из таких растворов выделяется осадок целлюлозы, отличающийся от исходной некоторыми физическими свойствами. Ее называют регенерированной целлюлозой или *гидрат-целлюлозой* $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. При пропускании через фильтры гидрат-целлюлоза регенерируется в нити – искусственное волокно. Это устаревший способ получения искусственного волокна из целлюлозы.

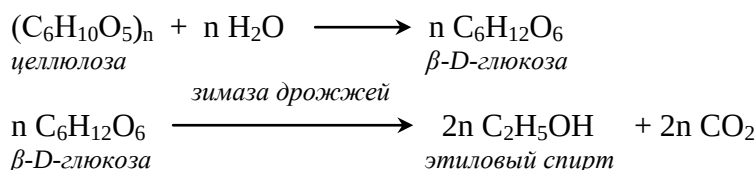
2) Взаимодействие с щелочами

Действие щелочей приводит к набуханию целлюлозы и одновременному образованию **щелочной целлюлозы** – соединения типа алкоголята химического состава $[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$:



3) Гидролиз целлюлозы

В промышленности гидролизу подвергают древесину, состоящую из 50% целлюлозы. Главным продуктом гидролиза является β -D-глюкоза. Ее применяют для получения этилового спирта. Одновременно образуются и другие продукты реакции, такие как пищевые дрожжи, лигнин.

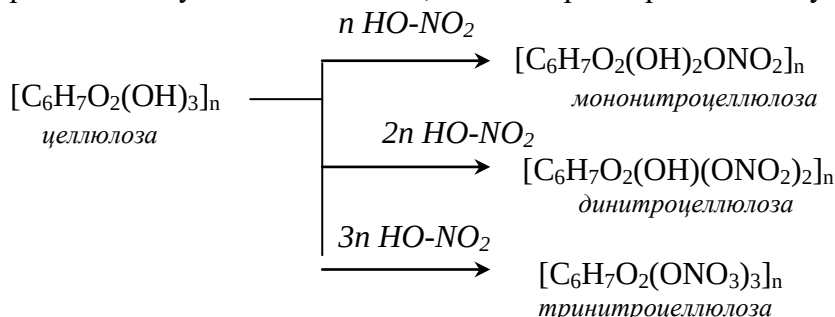


4) Образование эфиров

Как многоатомный спирт целлюлоза образует сложные и простые эфиры, из которых получают химическое волокно, пластмассы и другие продукты.

а) нитрование целлюлозы

При нитровании целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот получают **нитроцеллюлозу**. В зависимости от количества азотной кислоты и условий реакции получают либо моно-, ди- или тринитроцеллюлозу:



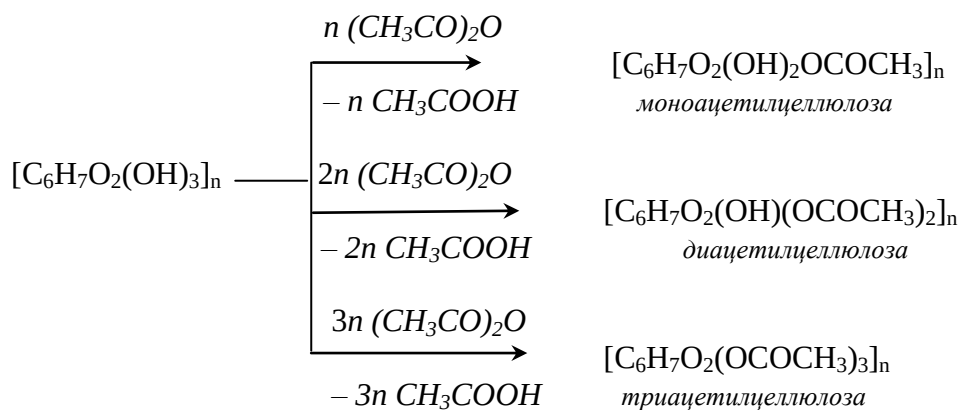
Все нитроцеллюлозы растворимы в органических растворителях, что делает их очень ценными в органическом синтезе.

Продукт, содержащий большое число нитрогрупп ($\approx 2,7 -NO_2$ на одно звено), называется **пироксилином** и применяется для приготовления бездымного пороха. При малом содержании нитрогрупп продукты используют для получения нитролаков, нитрокрасок, целлулоида. Недостатком этих продуктов является их горючесть.

б) ацилирование целлюлозы

Наибольшее значение имеет реакция ацетилирования.

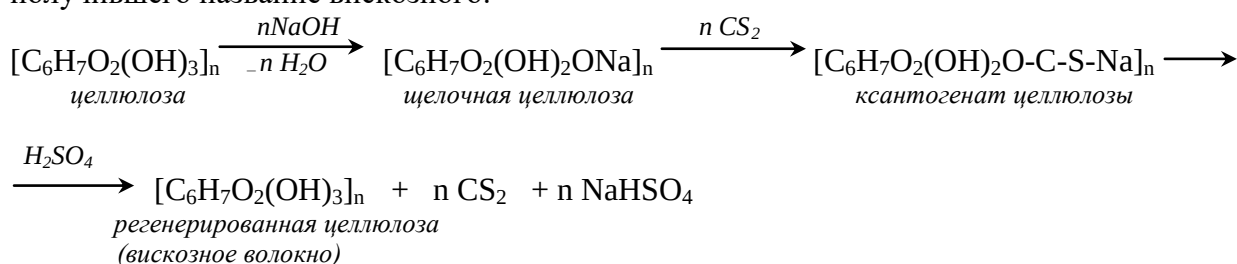
Ацетилцеллюлозу получают в технике взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот:



Триацетилцеллюлозу и диацетилцеллюлозу используют для получения ацетатных волокон и пластмасс, которые в отличие от нитроцеллюлозы не обладают горючестью (негорючая пленка).

в) образование вискозы

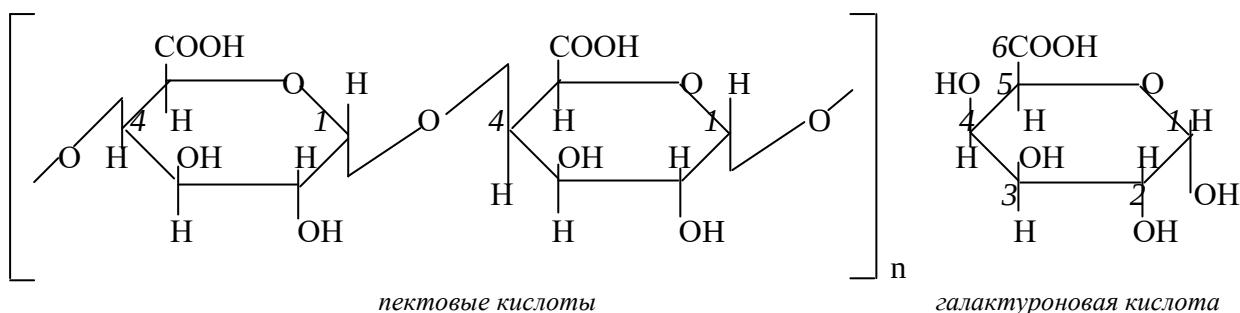
При действии сероуглерода на щелочную целлюлозу образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты – ксантогенат целлюлозы. Этот эфир растворяется в щелочах, и такой раствор называется **вискозой** (от латинского названия *viskozus* – клей). Кислоты разлагают его с образованием регенерированной целлюлозы. При продавливании вискозы в кислоту через фильеры образуются нити волокна, получившего название вискозного:



Если вискозу продавливать через узкую длинную щель, то получается целлофан.

Пектиновые вещества

Окисление галактозы по первично-спиртовой группе у шестого углеродного атома при сохранении альдегидной группы приводит к галактуроновой кислоте, которая сохраняет способность к оксо-цикло-таутомерии, присущей монозам. Цепи, построенные наподобие целлюлозы, из остатков галактуроновой кислоты (вместо остатков глюкозы), но только относительно невысокой молекулярной массы (20 000-200 000), называются **пектовыми кислотами** и широко распространены в растениях:



В состав пектиновых веществ входит и полисахарид арабинозы – пентозан **арабан**, являющийся спутником пектиновых веществ. Он представляет собой полисахарид, полученный при декарбоксилировании пектовых кислот. Полисахариды галактозы – **галактаны**, имеющие структуру пектовой кислоты, но с группой CH_2OH вместо карбоксила, также входит в состав пектиновых веществ:



галактан



1. Глюкоза и фруктоза – это:
А) структурные изомеры,
В) оптические изомеры,
С) конформационные изомеры,
D) геометрические изомеры
2. Д и L – конфигурацию у моноз определяют по расположению гидроксогруппы:
А) последнего асимметрического центра,
В) первого асимметрического центра,
С) второго асимметрического центра,
D) четвертого асимметрического центра
3. Д-глюкоза и L- глюкоза являются:
А) антиподами
В) структурными изомерами
С) диастереомерами
D) геометрическими изомерами
4. Д-глюкоза и Д-манноза являются:

- A) эпимерами
- B) антиподами
- C) структурными изомерами,
- D) геометрическими изомерами

5. Д-глюкоза и Д-галактоза являются:

- A) диастереомерами
- B) антиподами
- C) рацематом
- D) эпимерами

6. Д-глюкоза + L- глюкоза являются:

- A) рацематом
- B) антиподами
- C) эпимерами
- D) диастереомерами

7. Глюкоза – это:

- A) альдегидоспирт;
- B) многоатомный спирт;
- C) аминоспирт;
- D) дикарбоновая кислота;

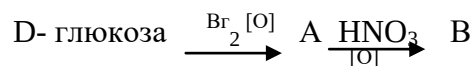
8. Реакция «серебряного зеркала» характерна для следующей группы веществ:

- A) глюкоза, муравьиная кислота, уксусный альдегид;
- B) глюкоза, сахароза, формальдегид;
- C) глюкоза, глицерин, сахароза;
- D) глицерин, метанол, сахароза;

9. Мутаротация- это:

- A) равновесие α - и β -аномеров с карбонильной формой монозы.
- B) равновесие α -аномера и карбонильной формой монозы
- C) равновесие β - аномера и карбонильной формой монозы
- D) окисление моноз

10. Продуктами реакции являются:



- A) A: D-глюконовая кислота, B - сахарная кислота
- B) A: D-глюконовая кислота, B - альдегидокислота
- C) A: D- глюконовая кислота, B - щавелевая кислота
- D) A: D-сахарная кислота, B- щавелевая кислота

11. Продуктами реакции являются:



- A) A: фенилгидразон глюкозы, B: озазон глюкозы,
- B) A: озазон глюкозы, B: фенилгидразон глюкозы,
- C) A: дефинилгидразон глюкозы, B: озазон глюкозы
- D) A: озазон глюкозы, B: дифенилгидразон глюкозы

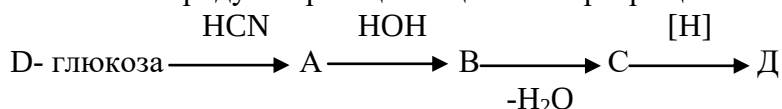
12. В реакции получения озаона глюкозы участвуют атомы углерода:

- A) 1 и 2
- B) 1 и 4
- C) 1 и 3
- D) 1 и 5

13. Оксинитрильный синтез D- глюкозы – это:

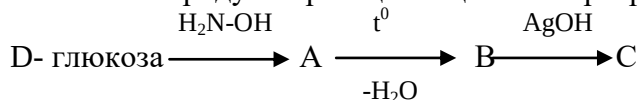
- A) увеличение углеродного скелета и сохранение конфигурации молекулы
- B) уменьшение углеродного скелета и сохранение конфигурации молекулы
- C) увеличение углеродного скелета и обращение конфигурации молекулы
- D) уменьшение углеродного скелета и обращение конфигурации молекулы.

14. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) A: оксинитрил глюкозы; B: оксикислота глюкозы; C: δ-лактон глюкозы; D: D- гептоза
- B) A: оксинитрил глюкозы; B: оксикислота глюкозы; C: δ-лактон глюкозы; D: D- гексоза
- C) A: оксинитрил глюкозы; B: оксинитрокислота глюкозы; C- δ –оксилактама глюкозы; D: D-пентоза
- D) A: оксинитрил глюкозы; B: оксикислота глюкозы; C: δ –лактама глюкозы; D: D-гептоза

15. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) A: оксим глюкозы; B: оксинитрил глюкозы; C: D- пентоза
- B) A: гидразин глюкозы; B: оксинитрил глюкозы; C: D- гептоза
- C) A: оксим глюкозы; B: гидразин глюкозы; C: D-пентоза
- D) A: гидразин глюкозы; B: оксинитрил глюкозы; C: D-гептоза

16. Метод Руффа- это получение моноз:

- A) с уменьшением углеродного скелета и сохранение конфигурации;
- B) с увеличением углеродного скелета и сохранением конфигурации;
- C) с уменьшением углеродного скелета и обращением конфигурации;
- D) с увеличением углеродного скелета и обращением конфигурации

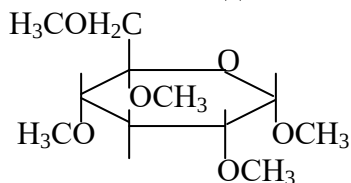
17. Реакцией «серебряного зеркала» нельзя отличить альдегидную группу от кетонной в монозах по причине:

- A) эпимеризации
- B) таутомерии
- C) изомеризации
- D) перегруппировки

18. Фруктозу от глюкозы можно отличить реакцией:

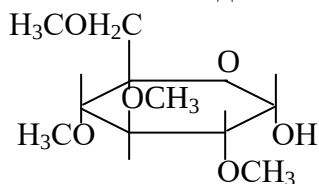
- A) Селиванова
- B) Канниццаро
- C) Тищенко
- D) Коновалова

19. Назвать соединение глюкозы:



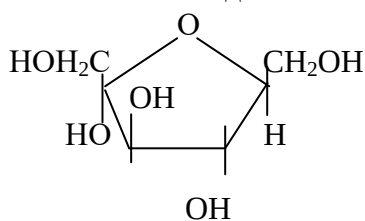
- A) метил-2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопиранозид
- B) 1,2,3,4,6-пентаметил- α -D-глюкопираноза
- C) метил-2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопиранозид
- D) 1,2,3,4,6-пентаметил- β -D-глюкопираноза

20. Назвать соединение:



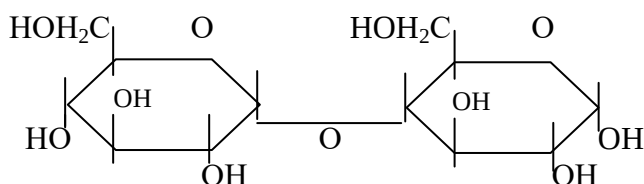
- A) 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза
- B) 2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопираноза
- C) 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопиранозид
- D) 2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопиранозид

21. Назвать соединение:



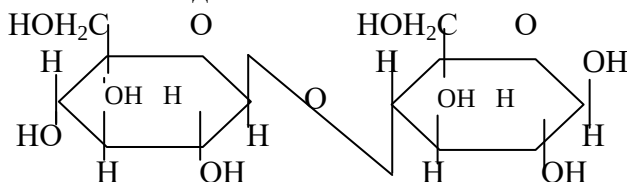
- A) α -D-фруктофураноза
- B) β -D-фруктофураноза
- C) α -D-фруктопираноза
- D) β -D-фруктопираноза

22. Назвать соединение:



- A) 4-[α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза
- B) 2-[α -D-глюкопиранозил]- β -D-глюкопираноза
- C) 4-[α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопиранозид
- D) 2-[α -D-глюкопиранозил]- β -D-глюкопиранозид

23. Назвать соединение:



- A) 4-(β -D-глюкопиранозил)- β -D-глюкопираноза
- B) 2-(β -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопираноза
- C) 4-(α -D-глюкопиранозил)- β -D-глюкопиранозид
- D) 2-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкопиранозид

24. 1) Мальтоза и 2) целлюлоза содержат гликозидную связь:

- A) 1)- α ; 2)- β
- B) 1)- β ; 2)- α
- C) 1)- α ; 2)- α
- D) 1)- β ; 2)- β

25. К восстанавливающим дисахарам относится:

- A) мальтоза
- B) сахароза
- C) трегалоза
- D) глюкозидо- глюкозид

26. К невосстанавливающим дисахарам относится:

- A) сахароза
- B) мальтоза
- C) целлюлоза
- D) лактоза

27. Кольчато- цепной таутомерии подвергается:

- A) целлобиоза
- B) сахароза
- C) трегалоза
- D) гликозидо- гликозид

28. Кольчато- цепной таутомерии не подвергается:

- A) сахароза
- B) целлобиоза
- C) мальтоза
- D) лактоза

29. Качественной реакцией на восстанавливающие дисахариды является реакция с:

- A) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- B) K_2SO_4
- C) Br_2
- D) NaOH

30. Доказательством наличие нескольких гидроксогрупп в углеводах является реакция с:

- A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без t^0
- B) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при t^0
- C) NaOH
- D) FeCl_3

31. Доказательством наличие альдегидной группы в монозах является реакция с:

- A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при t^0
- B) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без t^0
- C) NaOH

D) FeCl_3

32. Качественной реакцией на углеводы является реакция с:

A) α - нафтолом

B) нафталином

C) H_2SO_4

D) NaOH

33. При гидролизе крахмала получают монозу:

A) α -D-глюкопиранозу

B) β -D-фруктофуранозу

C) β -D-глюкопиранозу

D) α -D- фруктофуранозу

34. При гидролизе клетчатки получают монозу:

A) β -D-глюкопиранозу

B) α -D-глюкопиранозу

C) α -D- фруктофуранозу

D) β -D- фруктофуранозу

35. Качественной реакцией на крахмал является взаимодействие с:

A) J_2

B) NaOH

C) H_2SO_4

D) FeCl_3

36. Крахмал состоит из двух полимеров:

A) амилозы и амилопектина ;

B) амилозы и амилазы;

C) амилопектина и целлобиозы;

D) амилопектина и лактозы

37. 1) Амилоза и 2) амилопектин имеют строение:

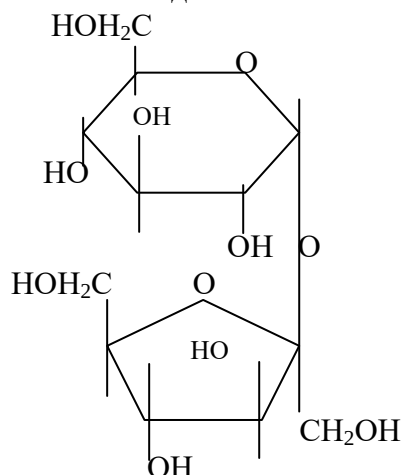
A) 1)- линейное, 2)- разветвленное;

B) 1)-разветвленное, 2)-линейное;

C) 1)- линейное, 2)-линейное;

D) 1)-разветвленное, 2)- разветвленное

38. Назвать соединение:



- A) 2[α-D-глюкопиранозил]-β-D-фруктофуранозид
- B) 2[β-D-глюкопиранозил]-α-D-фруктофуранозид
- C) 2[α-D-глюкопиранозил]-α-D-фруктофураноза
- D) 2[β-D-глюкопиранозил]-α-D-фруктофураноза

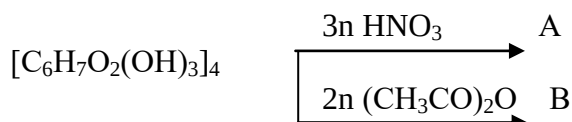
39. Целлюлоза имеет строение:

- A) нитчатое
- B) разветвленное
- C) циклическое
- D) плоское

40. Волокна целлюлозы обладают большой механической прочностью из-за наличия:

- A) водородных связей
- B) ионных связей
- C) семиполярных связей
- D) ковалентных связей

41. Назвать продукты реакций:



- A) A: тринитрат целлюлозы; B: диацетат целлюлозы
- B) A: нитрат целлюлозы, B: ацетат целлюлозы
- C) A: динитрат целлюлозы, B: диацетат целлюлозы
- D) A: тринитрат целлюлозы, B: ацетат целлюлозы

42. Альдегидную группу от кето- группы в монозах нельзя отличить реакцией «серебряного зеркала» из-за реакции (а), проходящей в среде (б). Найти соответствие.

- A) (а)- эпимеризации, (б)-щелочной;
- B) (а)-окисления, (б)-кислой;
- C) (а)-алкилирования, (б)-щелочной;
- D) (а)-ацетилтрования, (б)-кислой.

43. Альдегидную группу в монозах нельзя определить фуксинсернистой кислотой по причине:

- A) таутомерии
- B) эпимеризации
- C) декорбоксилирования
- D) дегидратации

44. Число оптических изомеров в моносахаридах определяется по формуле:

- A) 2^n
- B) n^2
- C) $2n+4$
- D) $4n+2$

45. Соотнесение глюкозы к D- и L-конфигурации определяется расположением спиртового гидроксила:

- A) у последнего асимметричного атома углерода;

- В) у первого асимметричного атома углерода;
- С) у первого углеродного атома;
- Д) у второго углеродного атома.

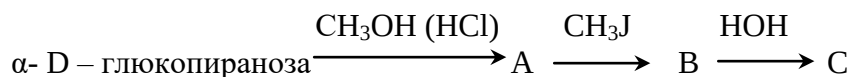
46. α – и β – Аномеры относятся к:

- А) циклическим формам моноз,
- В) открытым формам моноз,
- С) антиподам,
- Д) диастереомерам.

47. Циангидриновый синтез – (А) и метод Руффа – (В) являются методами получения моноз с увеличением углеродного скелета – (С), с уменьшением углеродного скелета – (Д). Найти соответствие.

- А) АС, ВД
- В) АД, ВС
- С) АД, ВД
- Д) ВС, АС

48. Назвать соединения в цепочке превращений:



- А) А- метил – α – D – глюкопиранозид, В – метил – 2,3,4,6-тетраметил - α – D – глюкопиранозид, С - 2,3,4,6-тетраметил - α – D – глюкопираноза
- В) А- метил – β – D – глюкопиранозид, В – метил – 2,3,4,6-тетраметил - β – D – глюкопиранозид, С - 2,3,4,6-тетраметил - β – D – глюкопираноза
- С) А - пентаметил- α – D – глюкопираноза, В – 1,2,3,4,6 - пентаметил α – D – глюкопиранозид, С – 2,3,4,6 тетраметилглюкопираноза
- Д) А – метил - α – D – глюкопираноза, В – метил - α – D – пентаметилглюкопиранозид, С – метил - α – D – глюкопираноза

49. Более устойчивыми у моноз являются конформации:

- А) кресло - C1
- В) ванна
- С) кресло – IC
- Д) твист

50. К А) – восстанавливающим и В) - невосстанавливающим дисахаридам относятся:

- а) мальтоза,
- б) целлюлоза,
- в) сахароза,
- г) лактоза,
- д) трегалоза.

Найти соответствие.

- А) А – а,б,г; В – в,д
- В) А – в,г,д; В – а,б
- С) А – а,в,г; В – б,д
- Д) А – б,в,г; В – а,д

51. Мальтоза отличаются от сахарозы реакцией с:

- A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при t^0
- B) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без t^0
- C) HNO_3
- D) H_2SO_4 .

52. Элементарной ячейкой А) – крахмала и В) – целлюлозы являются
а) α -D-глюкопираноза, б) β -D-глюкопираноза, в) α -D-фруктофураноза.
Найти соответствие.

- A) А – а, В – б
- B) А – б, В – а
- C) А – в, В – б
- D) А – а, В – в

53. Определить правильное названия дисахаридов А) – сахарозы и В) – мальтозы:

- A) А-2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофуранозид,
В - 4 [α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза;
- B) А – 2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофураноза,
В - 4 [α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопиранозид;
- C) А -4[β -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза,
В - 2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофураноза;
- D) А - 4[α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза,
В - 2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофураноза

54. Инулин при гидролизе дает:

- A) фруктозу,
- B) глюкозу,
- C) маннозу,
- D) галактозу.

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения делятся на две большие группы – соединения с открытой цепью и циклические. Последние делятся на карбоциклические и гетероциклические.

Карбоциклические соединения построены только из атомов углерода, в то время как в циклах гетероциклических соединений имеются кроме атомов углерода другие атомы, называемые гетероатомами – это сера, азот, кислород, фосфор и другие.

Карбоциклические соединения делятся на алициклические и ароматические.

Простейшие алициклы называются циклопарафинами. Их называют еще полиметиленовыми углеводородами или нафтенами. Это название дано В.В. Марковниковым циклопарафинам с 5- и 6 – атомами углерода в цикле, обнаруженными в Кавказской нефти (80%). Углеводороды с шестичленными циклами называют гидроароматическими. В исследовании циклических углеводородов велика роль русских и советских ученых таких, как Марковников, Густавсон, Зелинский, Демьянов, Кижнер, Наметкин и другие. Большое значение имеют работы зарубежных ученых – Байера, Ружички, Нениеску и других.

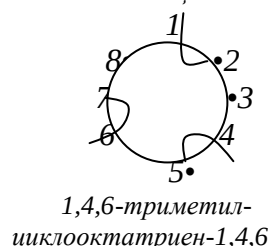
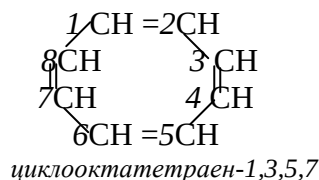
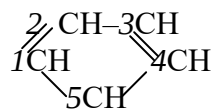
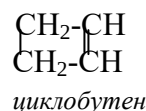
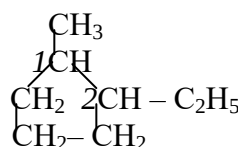
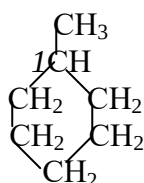
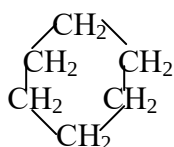
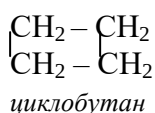
Число атомов углерода в циклах колеблется от трех до нескольких десятков. Например, Ружичка получил кетон, содержащий 34 атома углерода в цикле.

Определение «алициклический» состоит из двух слов - «алифатический» и «циклический».

Известны предельные циклические углеводороды – **циклоалканы** с одним циклом и общей формулой C_nH_{2n} и непредельные циклические углеводороды – **циклоалкены** с общей формулой C_nH_{2n-2} , **циклоалкины**, **циклодиены** с общей формулой C_nH_{2n-4} и другие.

Номенклатура

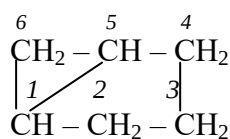
Правила в названии циклов сохраняются как и у ациклических соединений с добавлением слова «цикло». Например:



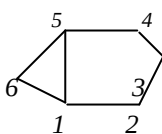
Циклические углеводороды обозначаются либо в виде формул с указанием атомов углерода, либо в виде правильной геометрической фигуры, а высшие циклические углеводороды могут обозначаться в виде окружности, где точками обозначаются атомы углерода, штрихами – метильные группы, а дугами – двойные связи.

Существует много алициклических соединений с конденсированными кольцами, то есть два цикла имеют одну общую сторону (или два общих углеродных атома). В названии учитывают все атомы углерода, входящие в циклы, и в скобках

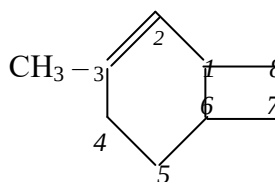
показывают число атомов углерода, находящихся между общими углеродными атомами. Нумерацию производят от разветвления по наиболее длинной цепи. Например:



или

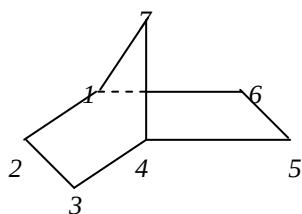


бицикло[3.1.0]гексан

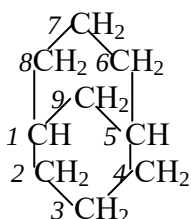


3-метилбицикло[4.2.0]-октен-2

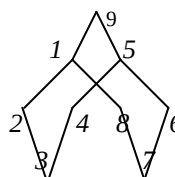
Существуют бициклические соединения с числом общих углеродных атомов больше двух. Это мостиковые соединения:



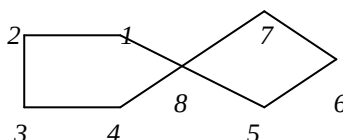
пропеллан или бицикло[2.2.1]гептан



или



бицикло[3.3.1]нонан



спиран или спиро[3.4]октан

Последнее соединение относится к спиросоединениям, имеющим общую точку соприкосновения (общий углеродный атом)..

МОНОЦИКЛЫ

Моноциклами называются соединения, имеющие один цикл.

Циклы, содержащие число углеродных атомов (C_3 - C_4), называются малыми циклами, (C_5 , C_6 , C_7) — особенными, (C_8 - C_{12}) — средними, а (C_{12} и выше) — большими циклами.

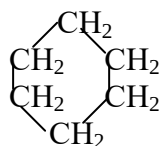
Изомерия

Для моноциклов характерна структурная и пространственная изомерия.

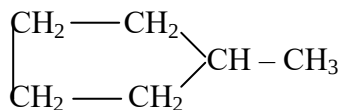
А. Структурная изомерия

Структурная изомерия моноциклов представлена тремя видами:

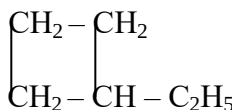
1) Размером кольца или по числу атомов углерода в кольце



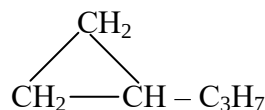
циклогексан



метилциклопентан

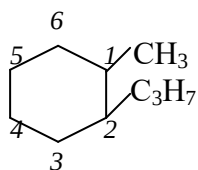


этилциклобутан

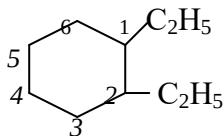


пропилциклопропан

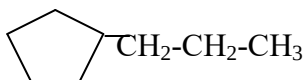
2) Строением боковой цепи или по числу углеродных атомов в заместителях



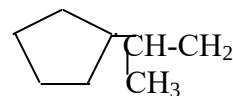
1-метил-2-пропил-
циклогексан



1,2-диэтил-
циклогексан

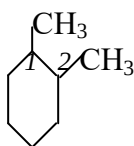


пропилциклопентан

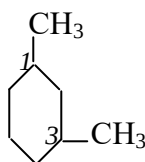


изопропилциклопентан

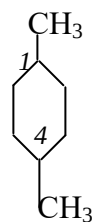
3) По расположению заместителей в кольце



1,2-диметилциклогексан



1,3-диметилциклогексан



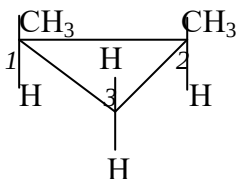
1,4-диметилциклогексан

Б. Пространственная изомерия или стереоизомерия

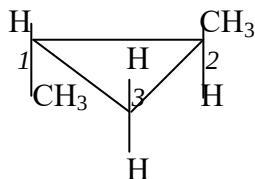
Сtereoизомерия моноциклов представлена геометрической, оптической и конформационной (поворотной) изомерией.

1) Геометрическая изомерия

При наличии одного заместителя в кольце стереоизомерия не возможна. При появлении двух заместителей возможна геометрическая изомерия. Геометрическая изомерия наблюдается при всех положениях заместителей в кольце, кроме геминального (у одного углеродного атома). Геометрические изомеры у алициклов очень устойчивы. Изомеризация цис-изомера в транс-изомер или наоборот требует разрыва кольца и последующего его замыкания, или разрыва связи углеродного атома кольца с заместителем и образования новой связи с другой стороны кольца.



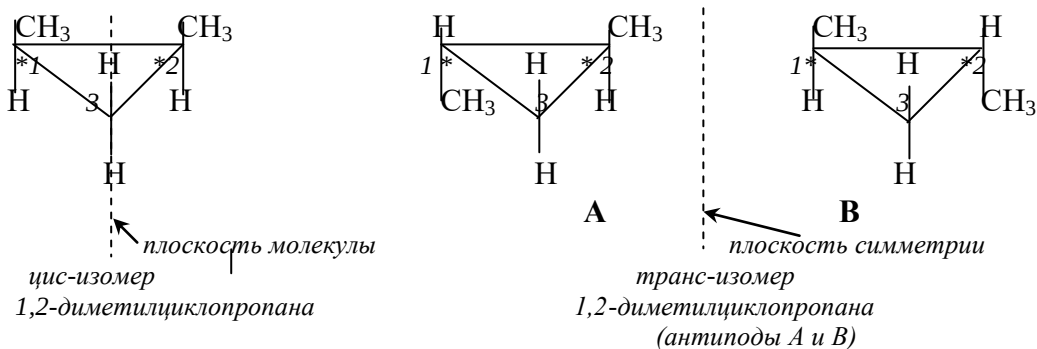
цис-изомер
1,2-диметилциклопропана



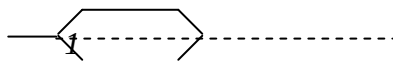
транс-изомер
1,2-диметилциклопропана

2) Оптическая изомерия

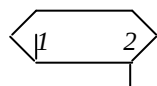
Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии. В случае цис-изомеров молекула имеет плоскость, поэтому для таких веществ не существует оптической изомерии и оптических антиподов. У транс-изомеров нет плоскости молекулы, поэтому у таких молекул появляется возможность к оптической изомерии:



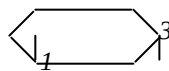
В циклогексановом ряду у монозамещенных нет оптических изомеров, поскольку молекула имеет плоскость:



В циклогексановом ряду у дизамещенных оптическая изомерия наблюдается только у производных 1,2 – и 1,3 – транc- положении заместителей, которые не имеют плоскости молекулы:

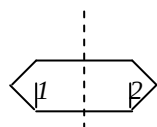


транc-1,2-дизамещенное циклогексана

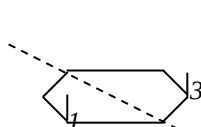


транc-1,3-дизамещенное циклогексана

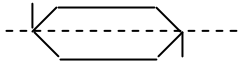
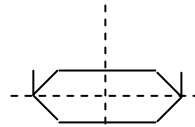
При другом пространственном расположении двух заместителей оптических изомеров не наблюдается из-за наличия плоскости молекулы в этих соединениях:



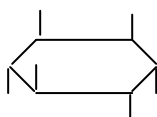
цис-1,2-дизамещенное
циклогексана



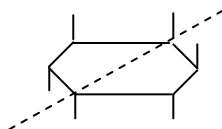
цис-1,3-дизамещенное
циклогексана



У гексазамещенных циклогексана оптическая изомерия наблюдается только у одного из восьми изомеров:



В остальных вариантах везде будет присутствовать плоскость симметрии, например:



3) Конформационная изомерия

Особое место среди стереоизомерии занимает конформационная или поворотная изомерия.

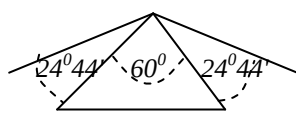
Четыре фактора неустойчивости алициклических конформеров

Устойчивость как и неустойчивость конформеров алициклических соединений определяют 4 фактора:

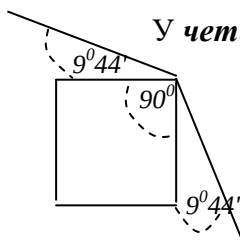
1) **Первый фактор - Байеровское напряжение** – это напряжение, обусловленное отклонением от тетраэдрического угла при условии плоского строения цикла, или напряжение, обусловленное искажением валентных углов. Эта теория известна как **теория напряжения Байера**. А. Байер считал данный фактор напряжения единственным, определяющим прочность цикла.

Для объяснения различной устойчивости циклических систем А. Байер в 1885 г. предложил теорию, применимую к трех-, четырех- и пятичленным циклам. Согласно этой теории в тех циклических соединениях, в которых направление валентных связей отклоняется от тетраэдрического угла ($109^{\circ}28'$), возникает напряжение, причем это напряжение будет тем больше, чем больше отклонение. Последнее определяется значением угла, вычисляемым как половина разности между $109^{\circ}28'$ и значением внутреннего угла правильного многоугольника.

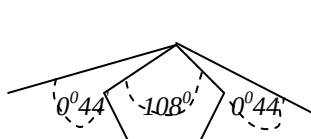
Например, для **трехчленного** цикла этот угол будет равен:


$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = +24^{\circ}44'$$

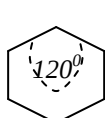
У **четырёхчленного** цикла байеровское напряжение равно:


$$\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = +9^{\circ}44'$$

У **пятичленного** цикла отклонение от тетраэдрического угла равно:


$$\frac{109^{\circ}28' - 108^{\circ}}{2} = 0^{\circ}44'$$

У **шестичленного** цикла напряжение Байера равно:


$$\frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = -5^{\circ}25'$$

Следовательно, по Байеру напряжение циклов уменьшается от трехчленного (наиболее напряженного) к пятичленному, а затем вновь возрастает при условии плоского строения циклов. Однако в действительности этого нет – макроциклические соединения относительно инертны, особенно к реакциям присоединения.

Исследования показали, что, начиная с циклогексана, циклы имеют неплоское строение, их валентные углы не отклоняются от тетраэдрического угла, и в них отсутствует байеровское напряжение.

В 1890 году Заксе указал на то, что соединения, содержащие большие циклы, не обязательно должны быть плоскими, поскольку напряжение может быть устранено при нарушении плоского строения. Это положение было развито Мором в 1918 году и получило название *теории ненапряженных больших циклов Заксе – Мора*.

О напряжении в циклах судят по теплоте сгорания циклических соединений. Теплота сгорания, приходящаяся на одну группу ($-\text{CH}_2-$), наименьшая для циклогексана. Если напряжение в этом цикле принять за нуль, то в трехчленном цикле оно составит 38,1 кДж на 1 группу ($-\text{CH}_2-$), а в пятичленном – 5,4 кДж. В циклах с $n > 6$ величина напряжения меняется от 0 до 6 кДж.

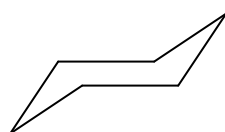
Значения напряжений циклов, определенные по теплоте сгорания группы ($-\text{CH}_2-$), представлены в таблице. Малые циклы имеют повышенный запас энергии по сравнению с другими циклами, которые по энергии приближаются к алканам (см. таблицу). Это свидетельствует об отсутствии байеровского напряжения в циклах, начиная с циклопентана.

Таблица

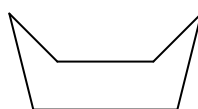
Размер кольца	Теплота сгорания на ($-\text{CH}_2-$)-группу, Ккал/моль
алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	157,4
циклопропан	166,6
циклобутан	164,0
циклопентан	158,7
циклогексан	157,4
циклононан	158,8
циклододекан	157,6
циклотетрадекан	157,4

Из таблицы видно, что у алканов, циклогексана и циклотетрадекана значения теплот сгорания на ($-\text{CH}_2-$)-группу одинаковые, то есть это подтверждает, что указанные соединения не имеют плоского строения. Таким образом, напряженными циклами являются только трех- и четырехчленные циклы, а у других циклов байеровского напряжения, как такового, нет.

Заксе утверждал, что если имеются две модели циклического соединения, то их можно разделить. Например, циклогексан имеет конформации «кресло» и «ванна»:

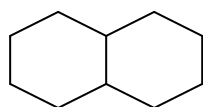


«кресло»

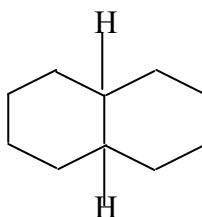


«ванна»

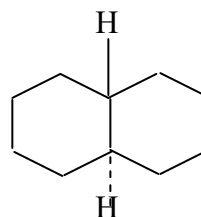
Немецкий ученый Мор продолжил учение Заксе и показал, что можно построить две модели бицикла декалина – цис- и транс- формы, которые в дальнейшем можно будет разделить:



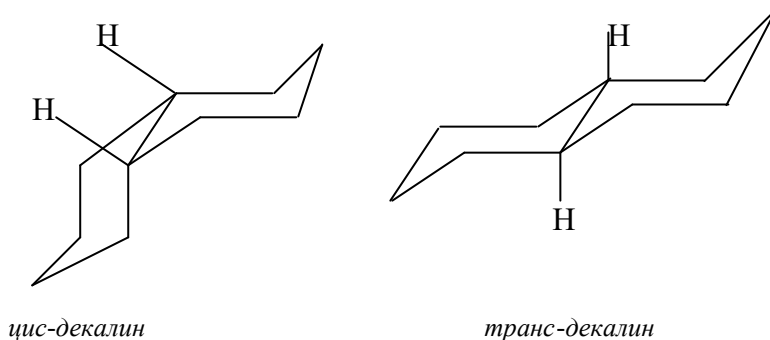
декалин или
бицикло[4.4.0]декан



цис-декалин



транс-декалин



Хьюккель, продолжая исследования Заксе и Мора по циклам, на практике получил и разделил декалин на два изомера. Отсюда делается вывод, что если бы циклогексан был только в плоской конформации, то декалин, состоящий из двух колец циклогексана, должен иметь только один изомер – и это был бы цис-декалин. На самом деле модель циклогексана является неплоской, где оба кольца находятся либо в виде «кресла-конформации», либо в виде «ванны-конформации».

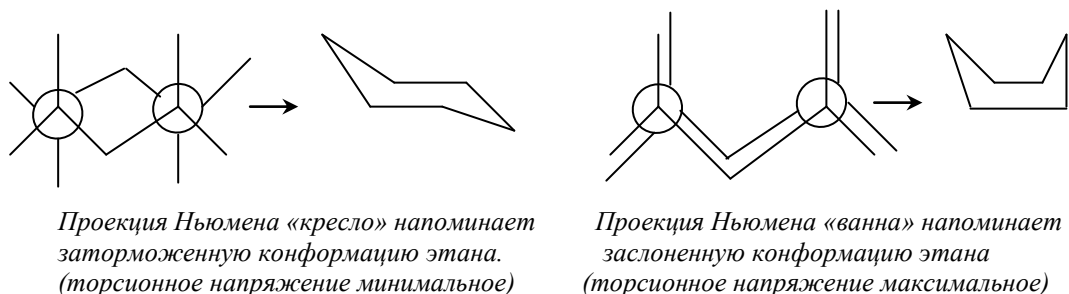
2) Второй фактор – Торсионное напряжение или напряжение Питцера представляет собой отклонение от энергетически более выгодной «заторможенной конформации» (вращение вокруг σ -связи).

В плоских циклах водородные атомы или группы атомов должны находиться в менее выгодной «заслоненной конформации», где взаимное отталкивание атомов будет максимальным. Напряжение Питцера связано с изменением двугранных углов из-за заслоненного расположения связей между двумя смежными атомами углерода. (друг против друга).

Например, в циклопентане, молекула которого имеет почти плоскую форму, питцеровское напряжение довольно высокое, так как связи между углеродными атомами в цикле находятся друг против друга. А в циклогексане напряжение Питцера равно нулю, то есть система циклогексана является неплоской:



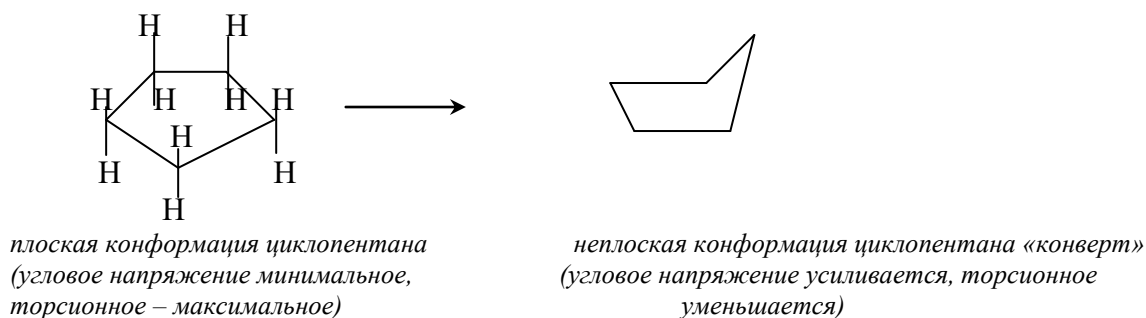
У циклогексана существуют конформации «кресло» и «ванна».



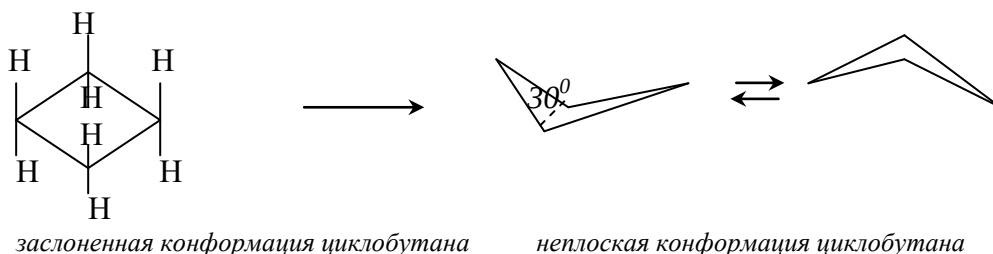
Между формами «кресло» и «ванна» возможны переходы, на больше циклогексан существует в форме «кресло».

У циклопентана при плоском цикле отсутствует угловое напряжение или напряжение Байера, но усиливается торсионное напряжение, так как атомы водорода

находятся в заслоненном положении, что энергетически не выгодно. Поэтому атомы углерода стремятся выйти из плоскости цикла, выигрывая энергию в целом, которая обуславливает устойчивость цикла:

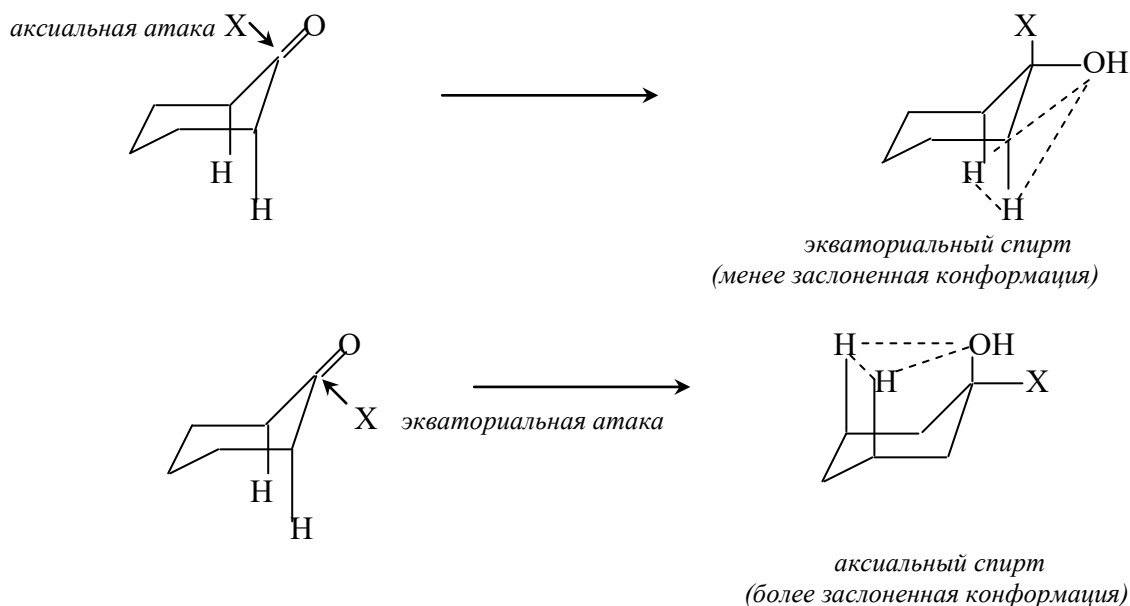


У циклобутана угловое напряжение очень большое, как и торсионное, потому что кольцо находится в заслоненной конформации. Напряжение как угловое, так и торсионное частично снимается за счет неплоского кольца:

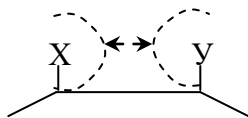


В плоской конформации находится только **циклопропан**.

Напряжение Питцера оказывает заметное влияние на направление атаки тригонального атома углерода. Например, аксиальная атака на циклогексанон более благоприятна, чем экваториальная, так как полученное соединение с экваториальной связью ОН-группы приобретает менее заслоненную конформацию. При экваториальной атаке реагентом плоского атома углерода получают продукт реакции, где ОН-группа расположена аксиально, и в этом случае полученный спирт приобретает более заслоненную конформацию, что энергетически не выгодно:

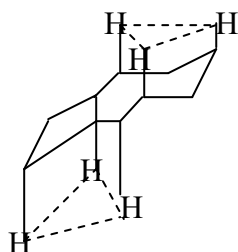


3) **Напряжение, связанное с ван-дер-ваальсовым взаимодействием.** Это напряжение связано с отталкиванием сближенных атомов (вицинальных) на расстоянии ван-дер-ваальсовых радиусов.

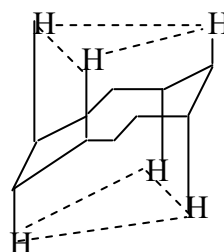


4) **Напряжение, связанное с трансанулярным эффектом, или трансанулярное напряжение (напряжение Прелога).** Это напряжение обусловлено изменением межатомных расстояний, связанных с трансанулярным взаимодействием или взаимодействием атомов через кольцо. Чаще всего это взаимодействие происходит при 1,3 - , 1,4 – 1,5 – и 1,6 – положениях атомов. Трансанулярный эффект проявляется особенно ярко у соединений с размером колец 8 – 12 – членными и является причиной внутримолекулярной циклизации этих циклоалканов.

Атомы, находящиеся на противоположных сторонах кольца среднего размера, могут быть настолько сближены, что становится возможным ван-дер-ваальсовое отталкивание, то есть возникает напряжение Прелога или трансанулярное напряжение:



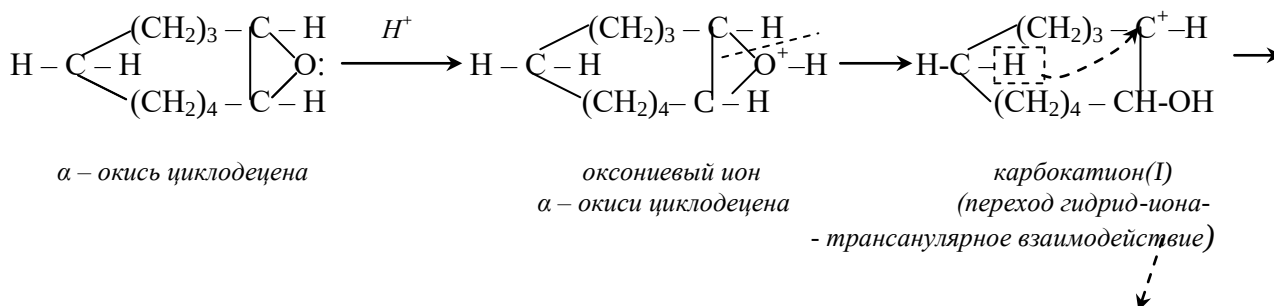
1,3 – взаимодействие атомов
«через поле»

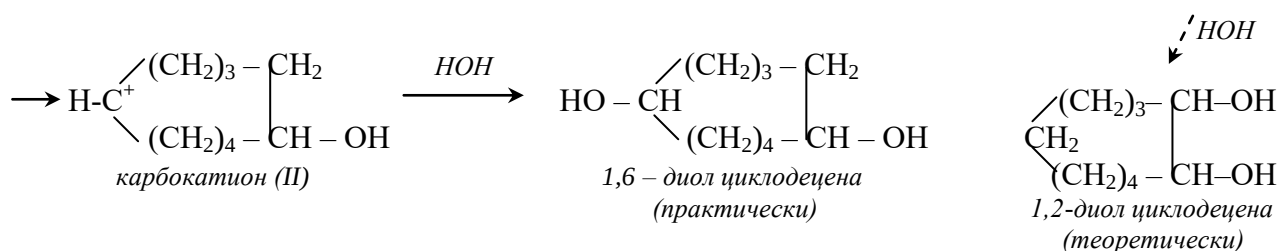


1,5 – взаимодействие атомов
«через поле»

Из рисунка видно, что три атома водорода над кольцом и под кольцом располагаются особенно близко друг от друга. Это приводит к неустойчивости средних циклов, а также к аномальным реакциям.

Например, **кислотный гидролиз α -окиси циклодецена.** При размыкании α -окиси циклодецена под действием протона образуется карбокатион (I), который, гидролизуясь, должен образовать продукт гидролиза 1,2 – диол. На практике получается, в основном, 1,6 – диол, а диол – 1,2 отсутствует. Это объясняется трансанулярным эффектом, а именно, взаимодействием сближенных атомов водорода «через поле» и образованием второго карбокатионного центра (II). Именно карбокатион (II) гидролизуется и образует 1,6 – диол:



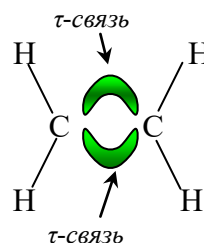
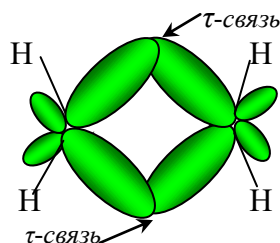
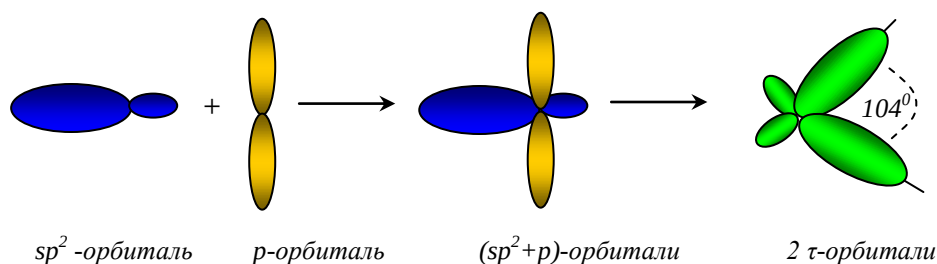


ЦИКЛОПРОПАН

Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки всегда лежат в одной плоскости). По теории Байера искажение валентных углов при sp^3 -гибридизации орбиталей углеродных атомов должно составлять: $(109^\circ 28' - 60^\circ) : 2 = 24^\circ 44'$, то есть циклопропан является самой напряженной циклической системой.

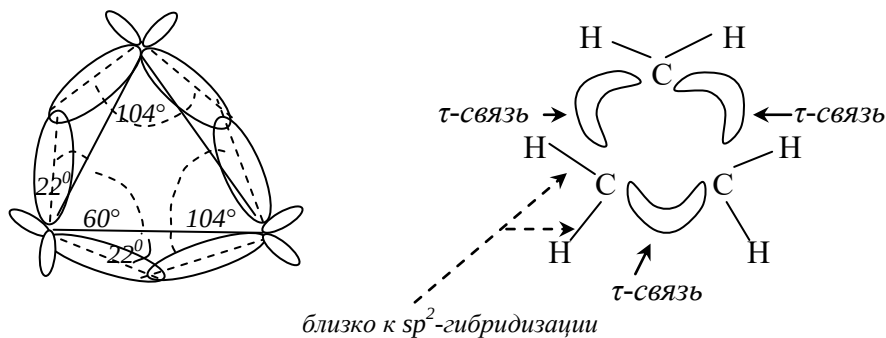
В действительности угол между связывающими орбиталями углеродных атомов составляет около 104° . Согласно квантово-механическим представлениям изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов углерода. При этом меньшее перекрывание орбиталей с избытком компенсируется уменьшением напряжения системы. Поэтому гибридизация орбиталей в молекуле циклопропана ближе к sp^2 -гибридизации алкенов, чем к sp^3 -гибридизации алканов. Подобные связи называются τ (тау)-связями или «банановыми», то есть похожие по форме на бананы.

Наряду с σ , π – описанием химических связей, которое не является единственно возможным, существует τ – описание С-С-связей. Тау (τ) описание С – С-связей следующее: при описании sp^2 -гибридизации, например, у **этилена**, присутствует набор трех sp^2 -гибридных орбиталей и одна р-негибридная орбиталь. Если этот набор орбиталей регибридизировать, то получится новый набор орбиталей, при перекрывании которых получаются две эквивалентные С – С-связи. Эти связи называются связями τ -типа. Они представлены двумя орбиталями, имеющими форму банана, которые соединяют углеродные атомы, образуя двойную связь:

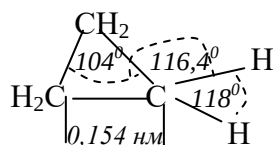


этилен

У циклопропана три С – С –банановые или τ -связи, а связи С – Н близки к sp^2 -гибридизации.



Электроннографические характеристики циклопропана:



Иначе можно сказать, что C – C-связи в циклопропане по своей природе являются промежуточными между ординарными и двойными связями.

Характер τ и σ , π – представлений таков, что они должны рассматриваться как эквивалентные. Тау-модели воспроизводят строение молекулы, а сигма, пи – описание химических связей ценно для количественных расчетов.

Тау-связи встречаются и у ацетилена, у которого три τ (C-C)-связи:

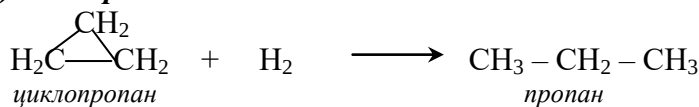


Химические свойства циклопропана

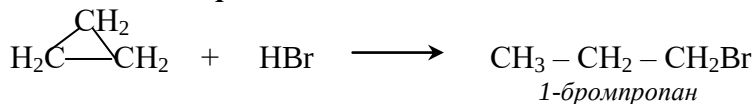
Реакции присоединения

Как и непредельные углеводороды циклопропан легко вступает в реакции присоединения с водородом, с галогеноводородами с разрывом кольца:

а) с водородом

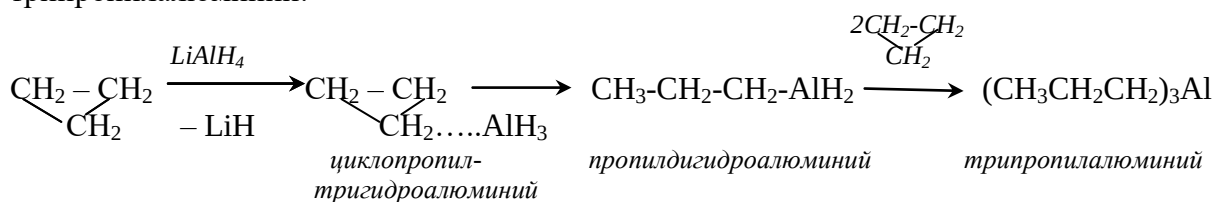


б) с галогеноводородами



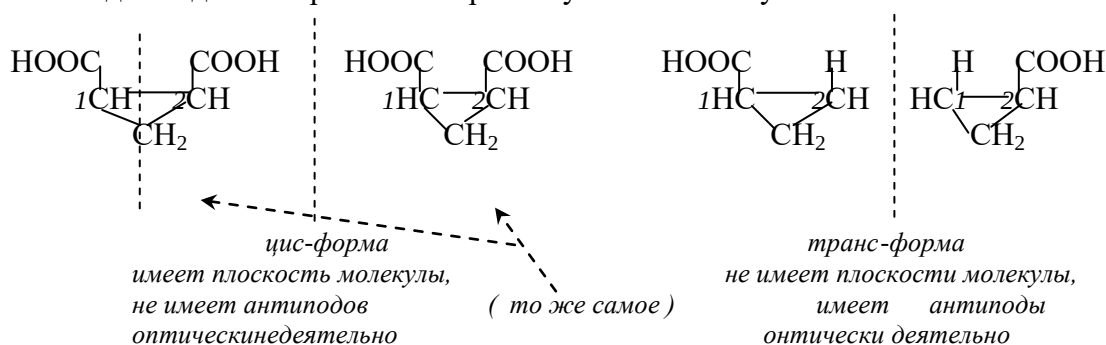
в) с алюмогидридом лития

По аналогии с пропиленом циклопропан с LiAlH_4 образует трипропилалюминий:



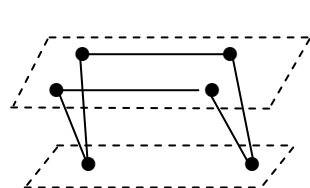
Однако в такие реакции, типичные для непредельных углеводородов, как озонирование, окисление перманганатом калия, полимеризация, циклопропан не вступает.

Производное циклопропана, такое как 1,2-циклопропандикарбоновая кислота имеет два вида изомерии: геометрическую и оптическую:

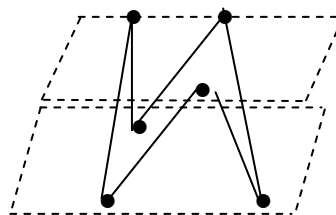


ЦИКЛОГЕКСАН

Особый интерес представляет циклогексан и его производные. Как было сказано выше, ученые Заксе и Мор предложили теорию о неплоском строении молекулы циклогексана. При этом были выбраны возможные две неравные по устойчивости конформации циклогексана, когда 4 атома углерода находились в одной плоскости, а 2 – в другой или 3 атома углерода в одной плоскости, а 3 – в другой:

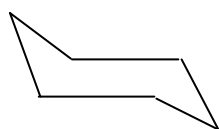


конформация «ванна»

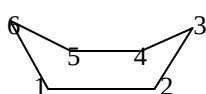


конформация «кресло»

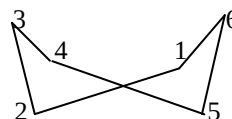
Различными физико-химическими методами исследования (ИК-, ПМР-спектры, спектры комбинационного рассеивания, термохимические данные) было показано, что в обычных условиях циклогексан находится в конформации «кресло», у которого двугранные углы равны между собой и знаки их чередуются (атомы водорода пространственно всех дальше удалены друг от друга). Конформация «кресло» устойчивее конформации «ванна» на 29,3 кДж/моль. В конформации «ванна» значения двух двугранных углов равны нулю, а атомы в положении 1,2,4 и 5 находятся в заслоненном состоянии (обозначения знаков введены Прелогом). Существует еще третья конформация, свободная от углового напряжения – «твист». Эта конформация образуется при закручивании формы «ванна», энергия конформации «твист» на 5,44 кДж/моль ниже энергии «ванна» вследствие уменьшения отталкивания между атомами водорода в положении 1,4. Взаимодействие в положении 3 и 6 практически отсутствует. Эта конформация имеет 2 оси симметрии.



«кресло»



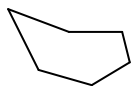
«ванна»



«твист»

Между конформациями «кресло» и «твист» существует равновесие, хотя вклад последней незначителен. При комнатной температуре их соотношение равно 1:10 000.

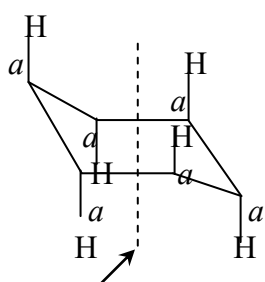
Быстрое взаимное превращение при обычных температурах делает возможным их разделение. Существует еще одна конформация «конверт», где 5 атомов углерода лежат в одной плоскости, а один атом углерода выходит из этой плоскости:



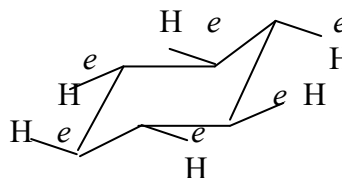
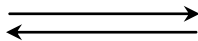
«конверт»

В форме «кресло» различают два типа связей между атомами углерода и водорода: аксиальные (полюсные) и экваториальные (радиальные). Аксиальные связи попеременно направлены в противоположные стороны от плоскости кольца, экваториальные направлены радиально от плоскости кольца и попеременно отклонены вверх и вниз.

Кольцо находится в инверсии и при этом конформация *CI* переходит в конформацию *IC*, а аксиальные связи становятся экваториальными:

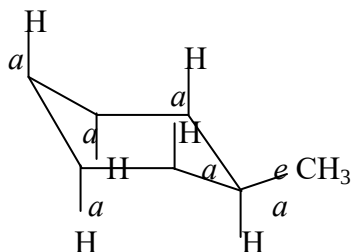


ось симметрии
конформация *CI*

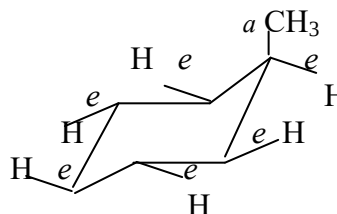
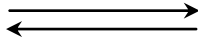


конформация *IC*

У **монозамещенных** циклогексана заместитель может занять положение либо аксиальное, либо экваториальное:



конформация *CI*
e-конформер



конформация *IC*
a-конформер

Изменение электронной дифракции показало, что если возможен выбор, заместитель становится в экваториальное положение. Это не означает, что с появлением заместителей прекращается инверсия кольца. В случае метилциклогексана инверсия происходит со скоростью 10^6 качаний в 1 секунду. Но в равновесии будет преобладать экваториальная форма, так как в этом случае наблюдается меньше пространственных затруднений.

Монозамещенные цикланы всегда имеют плоскость симметрии, проходящую через заместитель, водородный атом и углеродный атом, с которым оба они связаны, и для монозамещенных цикланов невозможна цис-, транс-изомерия.

Дизамещенные цикланы при наличии двух заместителей, одинаковых или разных, но находящихся при разных углеродных атомах цикла, могут иметь цис-, транс-изомерию. В этом случае **цис**-соединения всегда имеют плоскость симметрии,

следовательно, оно оптически недеятельно, а его зеркальное изображение тождественно с оригиналом. **Транс**-соединения не имеют плоскости симметрии, в нем появляются сразу два асимметрических центра, и для таких изомеров характерна **оптическая изомерия**.

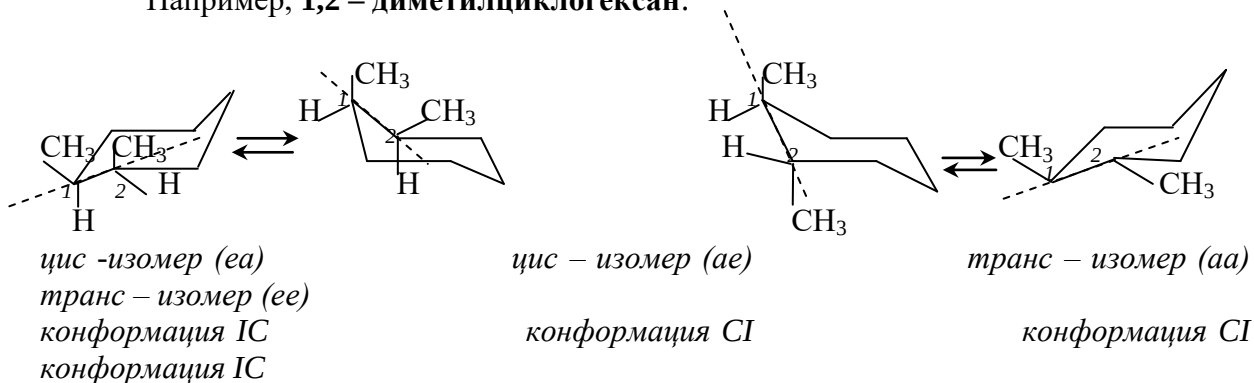
Плоскостью молекулы у циклогексана служит средняя:



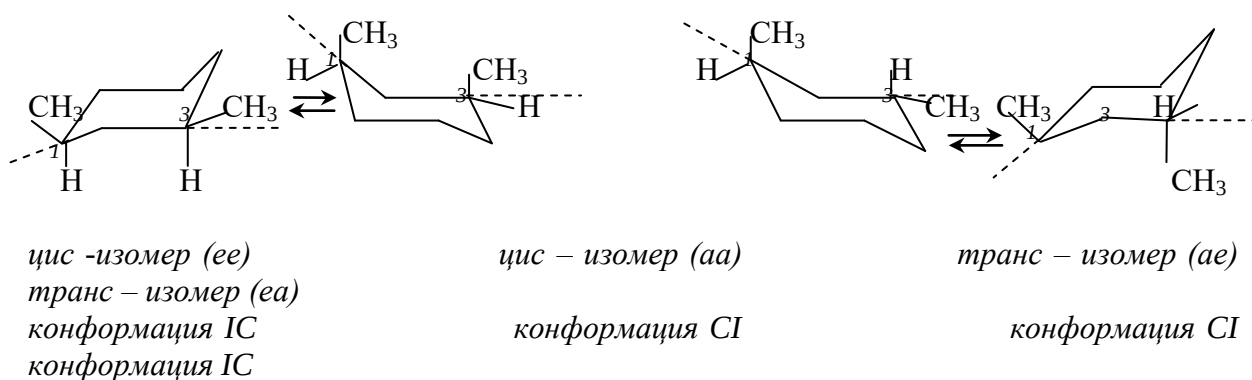
Геометрическая изомерия

1,2 - , 1,3 - и 1,4 - димещенные циклогексаны проявляют геометрическую изомерию, так как имеют плоскость молекулы и могут существовать в виде цис- и транс – изомеров.

Например, **1,2 – диметилциклогексан**:

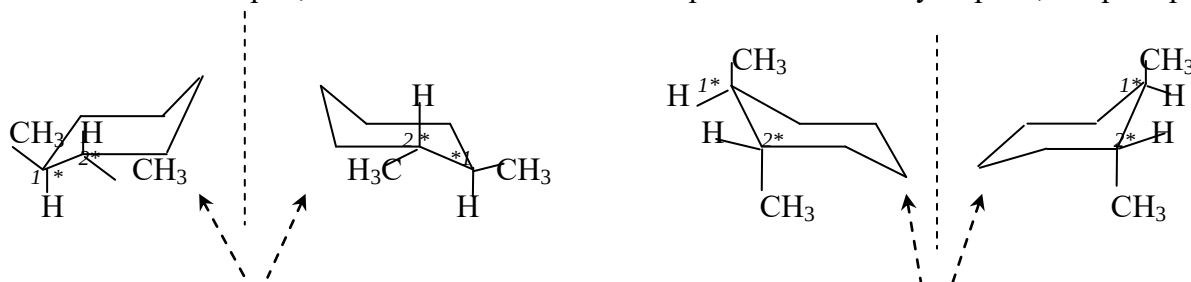


или **1,3 – диметилциклогексан**:



Оптическая изомерия

Для транс – изомеров 1,2 – и 1,3 – димещенных циклогексана присуща оптическая изомерия, так как они имеют асимметрические атомы углерода, например:



транс -изомер (ee)
транс – изомер (aa)
конформация IC

транс – изомер (ee)

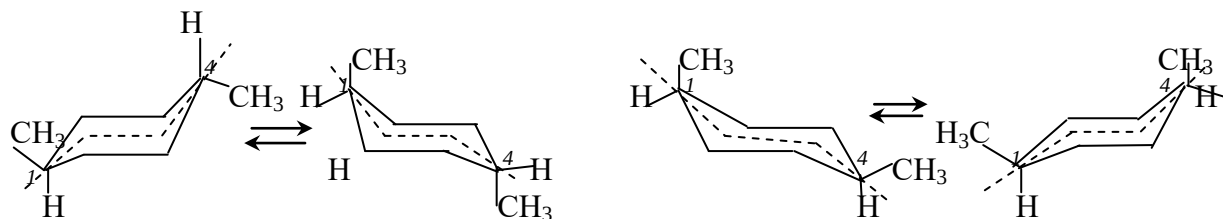
транс – изомер (aa)

крнформация CI

оптические антиподы
антиподы

оптические

1,4 – Дизамещенный циклогексан не имеет оптических изомеров, так как он имеет плоскость симметрии, и для него оптический (зеркальный) изомер будет тождественен исходному соединению:



транс – изомер (ee)
цис – изомер (ea)
конформация IC
конформация IC

транс – изомер (aa)
крнформация CI

цис – изомер (ae)
крнформация CI

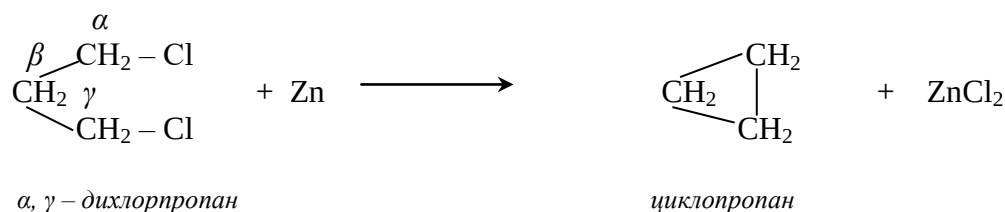
В ряду 1,2 – и 1,4 – дизамещенных циклогексана транс – изомеры устойчивее цис – изомеров, а в ряду 1,3 – дизамещенных циклогексана цис – изомеры энергетически более устойчивы, чем транс – формы. Это объясняется максимальной удаленностью групп друг от друга.

Способы получения малых циклов

Способы получения малых циклов разделяются на общие и специальные. Область применения ограничена только определенным видом циклов.

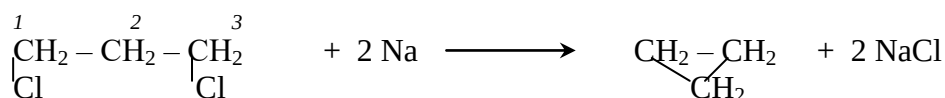
Общие методы

1) Циклизация $\alpha \dots \omega$ дигалогеноалканов (дегалогенирование дигалогенопроизводных алканов). Указанная реакция иначе называется **реакцией Густавсона**:



Это технический метод получения циклопропана.

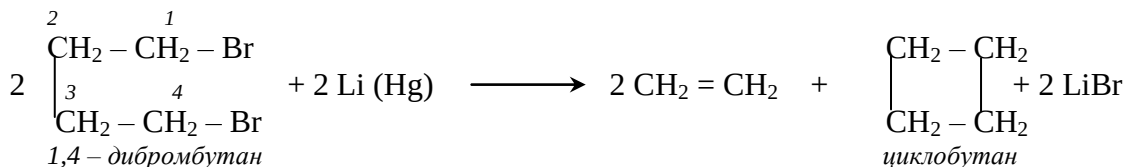
Если вместо цинка взаимодействует металлический натрий с дигалогеноалканом, то реакция называется **реакцией Фрейнда**:



По существу – это внутримолекулярная реакция Вюрца.

Четырех-, пяти- и шестичленные циклы этим методом образуются с трудом вследствие преобладания конформаций, неблагоприятных для циклизации.

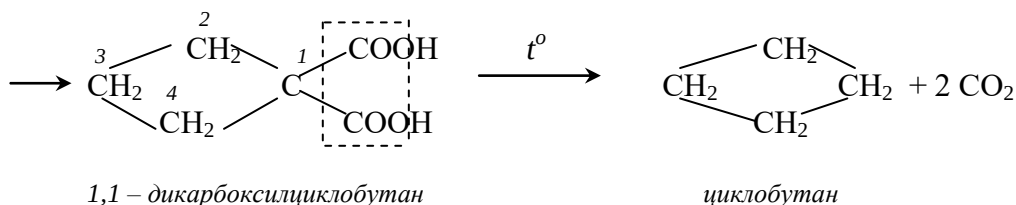
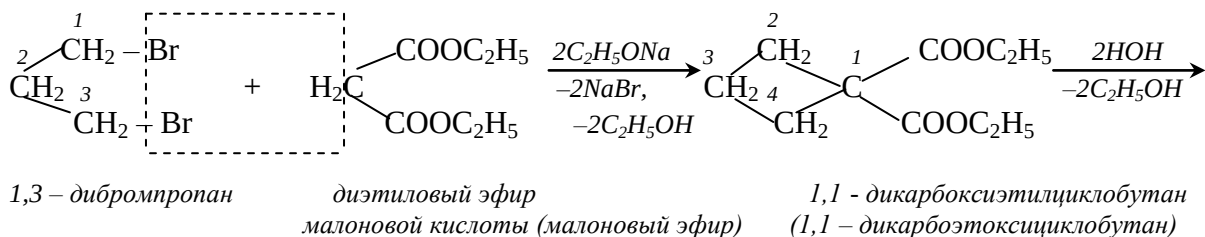
1,4 - Дибромбутиан при действии амальгамы лития превращается в циклобутан с небольшим выходом:



2) Алкилирование малонового эфира 1,2 -, 1,3 -, 1,4 - и 1,5 - дигалогеноалканами.

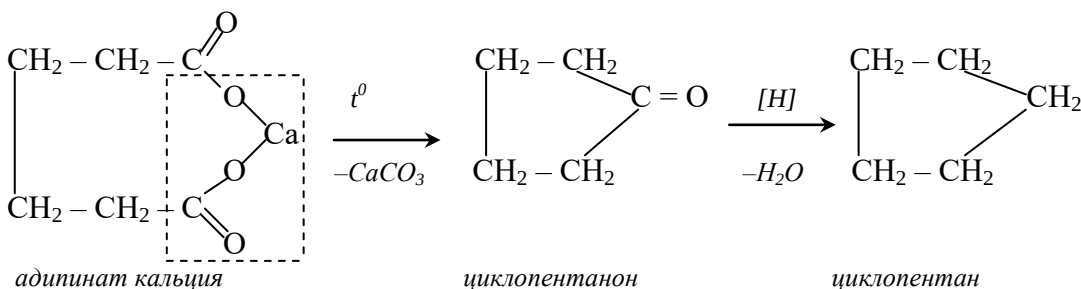
Алкилирование происходит с последующим гидролизом и декарбоксилированием продуктов реакции. Этим методом получают 3 – 6 – членные циклы.

Например:



3) Пиролиз кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот

При пиролизе кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот получают циклические кетоны, которые при последующем восстановлении образуют цикланы:



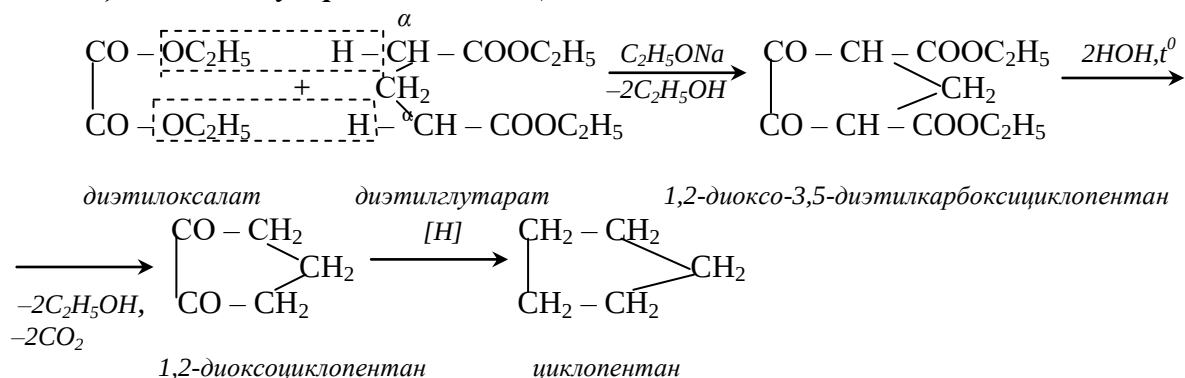
Этот метод получил широкое распространение для получения 5 – и 6 – членных циклов и не пригоден для получения циклопропана и циклобутана.

4) Сложноэфирная конденсация (реакция Дикмана)

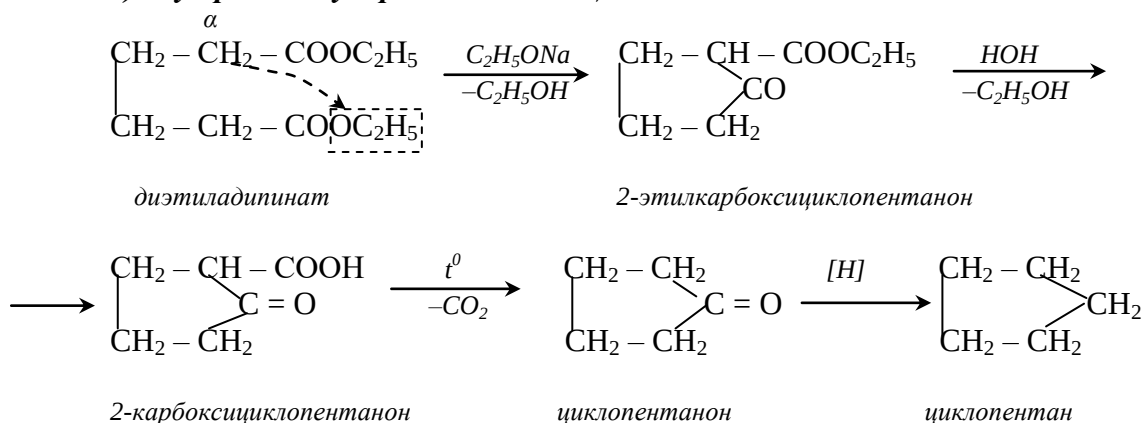
Сложноэфирная конденсация заключается во взаимодействии эфиров дикарбоновых кислот с последующим декарбоксилированием и восстановлением полученных продуктов реакций. Катализаторами служат алкоголяты щелочных металлов. Этим методом получают 5 – и 6 – членные циклы.

Сложноэфирная конденсация бывает межмолекулярной и внутримолекулярной.

а) межмолекулярная конденсация

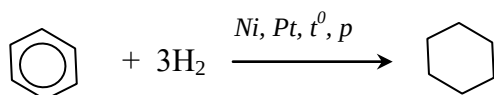


б) внутримолекулярная конденсация



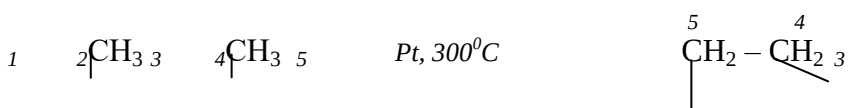
5) Гидрирование ароматических углеводов

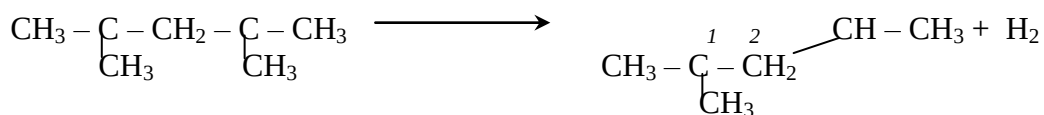
Ароматические углеводороды при высокой температуре, давлении и в присутствии катализаторов образуют циклические насыщенные соединения:



б) Дегидроциклизация алканов

При пропускании над платиновым катализатором при 300⁰С алканов с длиной главной цепи не более 5 атомов углерода происходит дегидроциклизация в циклопентановый углеводород. Эту реакцию открыли независимо друг от друга в своих лабораториях ученые Казанский, Либерман и Платэ.

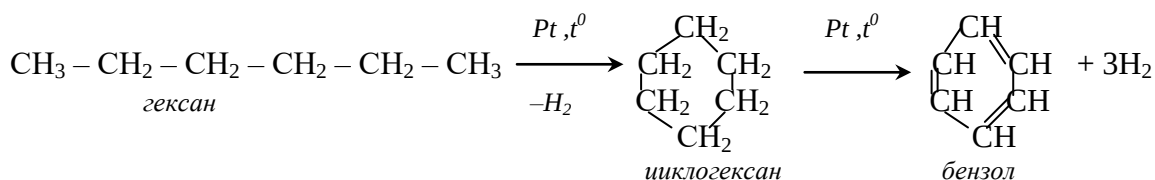




2,2,4,4-тетраметилпентан (изооктан)

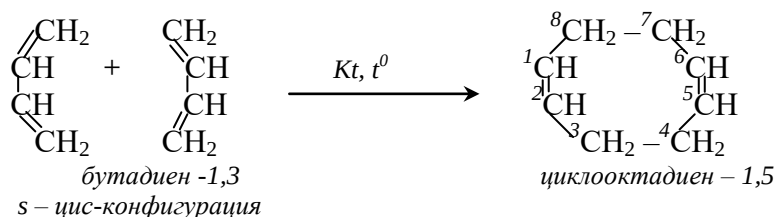
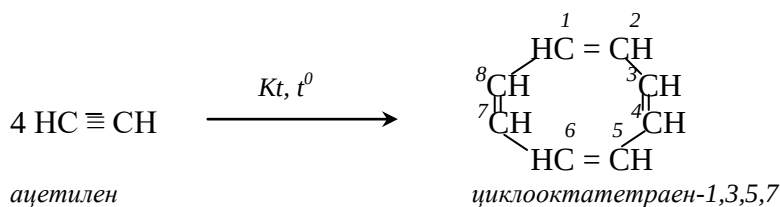
1,1,3-триметилциклопентан

В исходном алкане обязательно должен присутствовать четвертичный атом углерода, который препятствует ароматизации. В противном случае реакция идет до образования ароматических углеводородов:



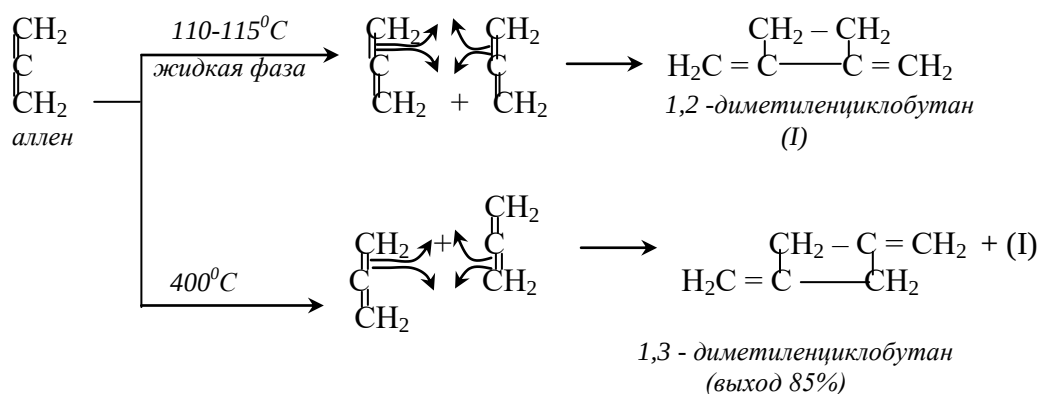
Специальные методы

1) Циклизация непредельных соединений

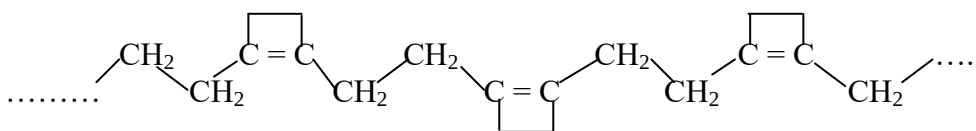


2) Димеризация аллена

Димеризация аллена изучена Лебедевым в 1911 г. Аллены имеют очень активную двойную связь и при их димеризации образуются 1,2 – и 1,3 – диметиленциклобутаны. Выходы соответствующих продуктов зависят от температуры реакции:



1,2 – Диметиленциклобутан интересен высокой химической активностью, полимеризуется как диен и образует преимущественно продукт 1,4 – присоединения, имеющий заведомо цис-строение и по строению углеродной цепи являющийся структурным аналогом натурального каучука:



3) Синхронные реакции

Синхронные реакции, предвиденные в 1920 г. Робинсоном (Англия), включают:

- А). внутримолекулярные электроциклические реакции;
- В). межмолекулярные реакции циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера);
- С). реакции 1,3 – диполярного циклоприсоединения.

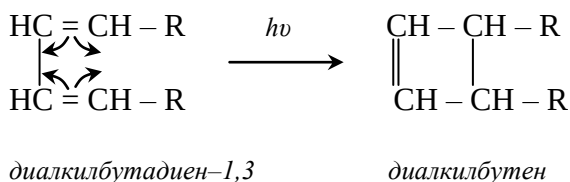
Характерными чертами всех трех типов синхронных реакций являются:

1. термическое и фотохимическое инициирование (температура и облучение);
2. стереоспецифичность, которая приводит к единственному стереоизомерному продукту реакции;
3. отсутствие заметного влияния растворителей, катализаторов (кислотно-основных промоторов – ускорителей и ингибиторов – замедлителей);
4. высокое отрицательное значение энтропии активации, что указывает на высокую степень упорядоченности атомов в переходном состоянии, характеризующимся жестким взаимным расположением компонентов.

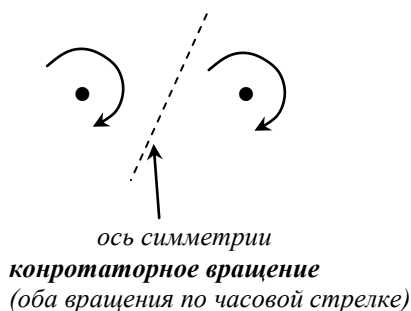
Теория синхронных реакций разработана Вудвордом Р. и Гофманом Р. в 1965 г. (США).

А. Электроциклические реакции сопряженных диенов

Вудворд и Гофман изучали реакции циклизации, вызываемые нагреванием (термическое инициирование) и облучением (фотохимическое инициирование). Например, циклизация бутадиена–1,3 в циклобутен в результате перемещения π -электронов:

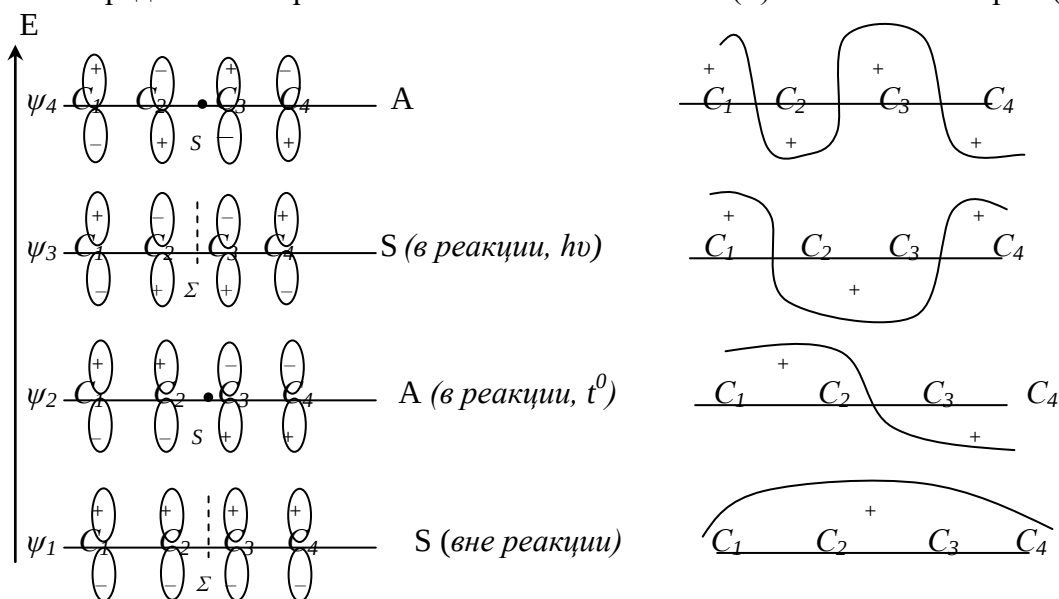


Вудворд и Гофман интерпретировали пространственную направленность реакций, исходя из принципа сохранения в системе симметрии орбиталей. Вращение заместителей, сопровождающееся замыканием циклов, может быть конротаторным (имеет ось симметрии) и дисротаторным (имеет плоскость симметрии).



Этот элемент симметрии должен соответствовать симметрии занятой орбитали с наиболее высокой энергией (ВЗО).

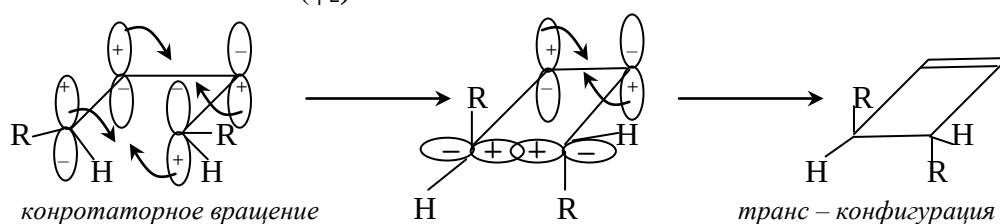
Классическим примером сопряженных диенов является бутадиен – 1,3 и его алкилпроизводные. Бутадиен – 1,3 имеет 4р негибридные орбитали, которые поочередно симметричны относительно плоскости (Σ) или оси симметрии (S).



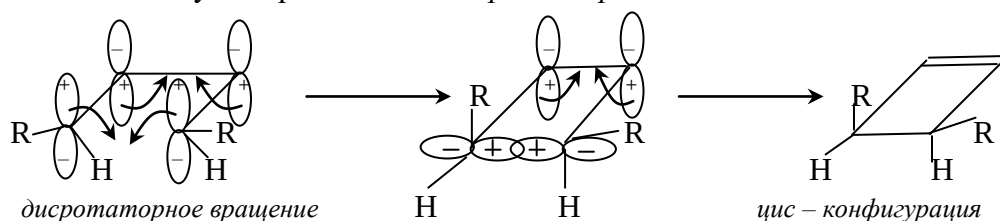
A – симметрична, S – несимметрична

Орбиталь ψ_1 энергетически очень устойчивая, не имеет узлов, поэтому данному состоянию молекулярной орбитали соответствует бутадиен – 1,3 вне реакции. В основном состоянии бутадиена занятой орбиталью с наиболее высокой энергией, участвующей в реакции *при нагревании*, является орбиталь ψ_2 . Эта орбиталь симметрична оси S и характеризуется той же симметрией, что и *конротаторное* вращение. При таком вращении сохраняется симметрия системы орбиталей и происходит перекрывание одноименных лепестков орбиталей.

В термической реакции участвует бутадиен-1,3 и его производные в своем основном состоянии (ψ_2):



В фотохимической реакции участвует бутадиен-1,3 и его производные в возбужденном состоянии (энергия добавилась), при этом орбиталь ψ_2 переходит в орбиталь ψ_3 , у которой имеется плоскость симметрии. Поэтому фотохимическая циклизация будет происходить *дисротаторно*:



Итак, стереохимия этих реакций определяется конфигурацией занятой орбитали с наиболее высокой энергией. Вследствие этого при переходе от термической реакции к фотохимической наблюдается обращение ее пространственной направленности.

Синглетное и триплетное состояние атома углерода

Состояние атома углерода может быть синглетным и триплетным. Синглетное состояние является более реакционноспособным и характерно для синхронных реакций, например, для реакций циклизации. Триплетное состояние неприменимо к синхронным реакциям, поскольку реакции в этом случае идут постадийно. Поэтому электроциклический механизм реакций приложим к синглетным состояниям атома углерода и неприменим к триплетным состояниям.

В синглетном состоянии углерод находится в sp^2 – гибридизации. Две sp^2 -гибридные орбитали используются для образования C – H-связей, третью sp^2 -гибридную орбиталь занимает пара электронов с антипараллельными спинами, четвертая негибридная p-орбиталь вакантна. Вследствие взаимного отталкивания электронов на гибридной орбитали синглетное состояние менее устойчивое, чем триплетное, и, следовательно, более реакционноспособное.

В синглетном метиле угол, образованный направлением связей H – C – H, равен 105° .



Триплетное (бирадикальное) состояние является основным, например, у карбенов. Атом углерода находится в sp – гибридизации. Каждая из sp -орбиталей используется для образования C – H-связей, а оба неспаренных электрона с параллельными спинами занимают каждую свободную негибридную p-орбиталь.

Триплетный метилен имеет линейное строение, и в триплетном метиле угол, образованный направлением связей H – C – H, равен 180° .

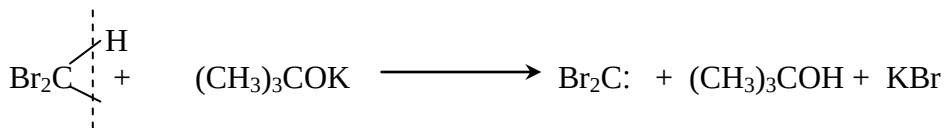


К специальному методу получения циклов относят **присоединение к олефинам карбенов**, присоединяющихся строго стереоспецифично.

Карбены обладают одновременно свободной электронной парой и «дыркой для дублета», то есть вакантной негибридной p-орбиталью. Вследствие дефицита электронов – это электрофильная частица. Во время реакции карбен из триплетного состояния переходит в синглетное.

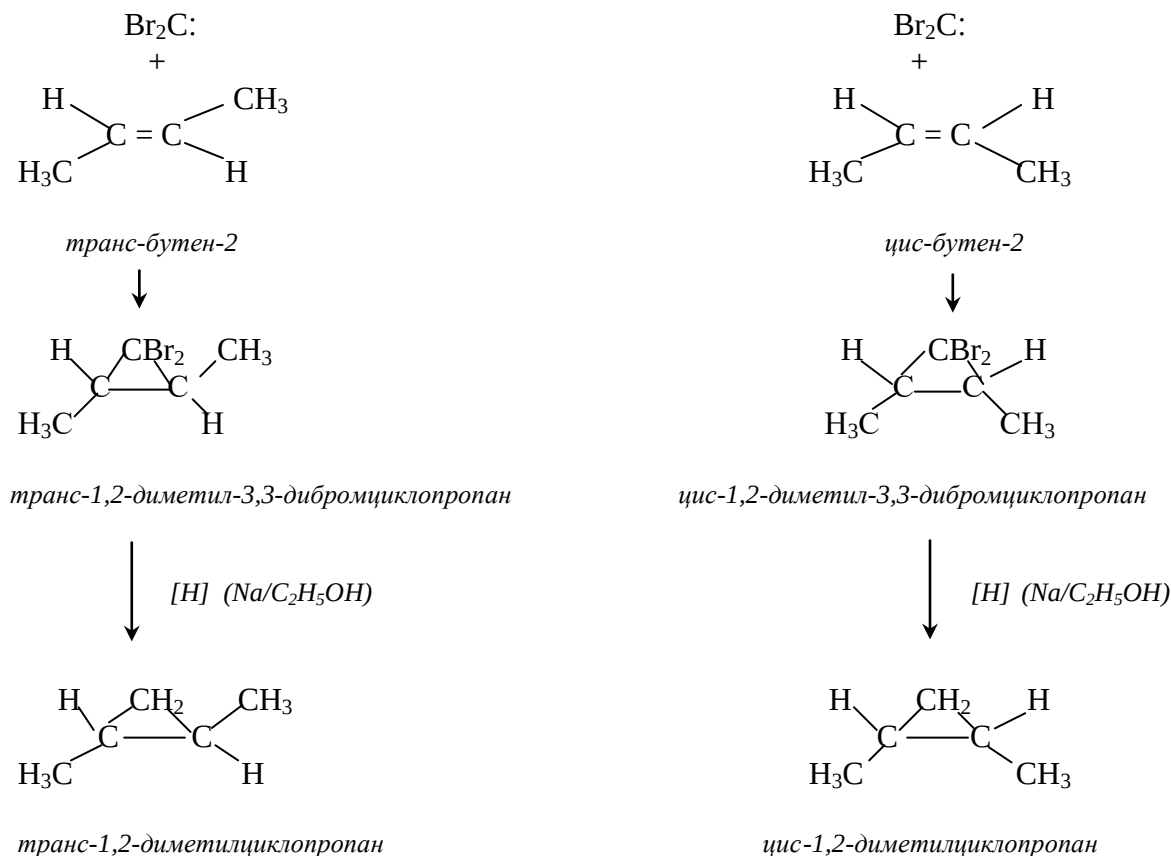
Например, получение гомологов циклопропана.

Галогенокарбены $Br_2C:$ образуются из бромформа при действии сильных оснований (трет-бутилата калия). Действуя на олефин, они образуют с большим выходом галогеноалкилциклопропаны, которые при восстановлении превращаются в алкилциклопропаны:



Br
 бромформ трет-бутилат калия дибромкарбен

Полученный дибромкарбен взаимодействует с цис- или транс-бутеном-2, причем π – электроны олефина перемещаются на свободную р-орбиталь карбена, а пара электронов с антипараллельными спинами синглетного карбена внедряются в олефин. В результате реакции получается строго стереоспецифичный продукт цис- или транс-конфигурации. Последующее восстановление дибромциклопанов приводит к циклическим углеводородам:



В) Межмолекулярные реакции циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера) или реакция диенового синтеза

Реакции диенового синтеза были открыты в 1928 г. и названы в честь ученых, которые открыли и изучили эти реакции, реакциями Дильса – Альдера.

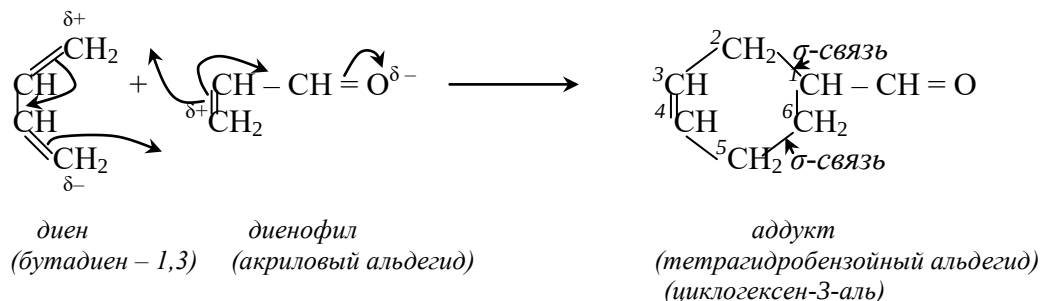
Реакция диенового синтеза заключается во взаимодействии соединений, содержащих сопряженную систему двойных связей, с соединениями, имеющими двойную или тройную связь, активированную электроноакцепторными группами. Этой реакцией получают шестичленные и более циклы.

Диеновые компоненты называют **диенами**, а этиленовые или соединения с активированной двойной или тройной связью – **диенофилами**. В качестве диенов применяют бутадиен – 1,3 и его гомологи, цикlopентадиен и другие, а диенофилами могут быть малеиновый ангидрид, акрилонитрил, акриловый альдегид, нитроэтилен и другие.

Реакция диенового синтеза протекает по синхронному циклическому механизму. Она характеризуется согласованным смещением электронных плотностей, которое, раз

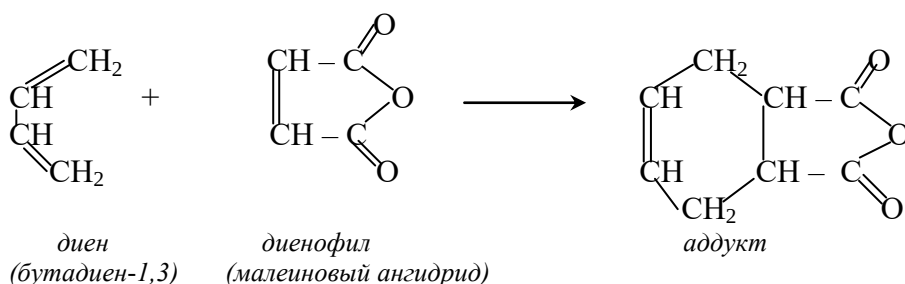
начавшись, протекает спонтанно и сопровождается одновременным разрывом кратных π -связей и образованием простых σ -связей.

Например, **взаимодействие бутадиена – 1,3 и акрилового альдегида:**

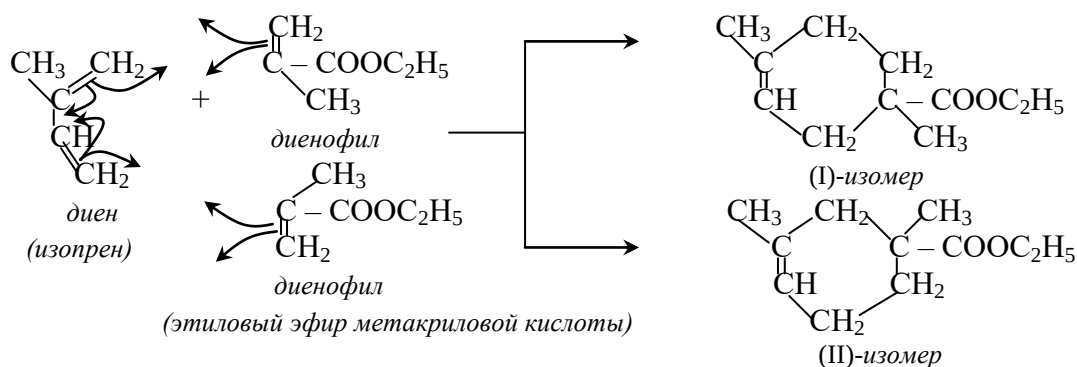


В диенофиле π – связь (C – C) очень активна за счет сопряженной с ней C = O группой, поэтому π – связь (C – C) в диенофиле легко разрывается и взаимодействует с диеном. В результате образуются простые σ -связи.

В другом примере **взаимодействия бутадиена – 1,3 и малеинового ангидрида** образуется бициклический аддукт реакции:



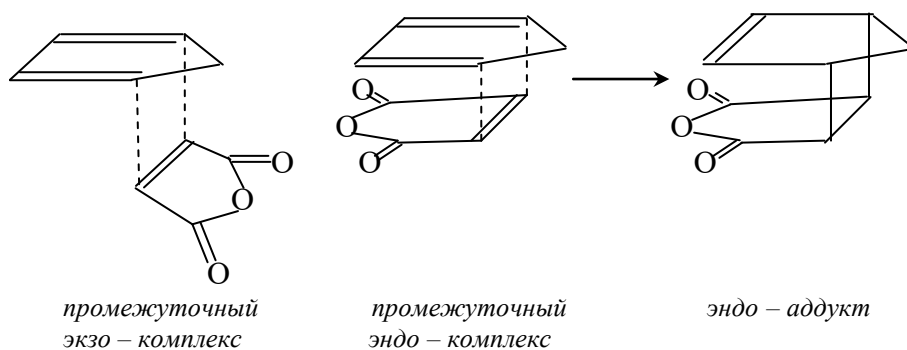
При взаимодействии несимметричных диенов (одно- и двузамещенных) с диенофилами могут образовываться в каждом случае по два структурных изомера. Например, **изопрен с этиловым эфиром метакриловой кислоты** дает аддукты с различным расположением заместителей:



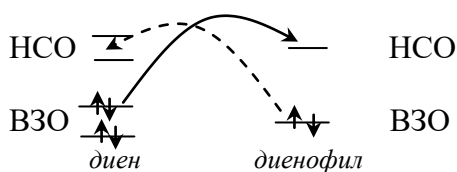
Промежуточной стадией является образование молекулярного комплекса, который возникает в результате жесткого взаимного ориентирования компонентов и стабилизируется затем путем перераспределения связей в конечный продукт реакции. Этот промежуточный комплекс (π) снижает энергию активации реакции.

Структурная направленность диенового синтеза определяется сложным взаимодействием электронных и стерических эффектов заместителей в диене и диенофиле.

Исследуя стереохимию реакции циклических диенов, например, **циклопентадиена, с диенофилами, содержащими группы с кратными связями, например, малеиновый ангидрид**, легко установить, что из двух возможных промежуточных молекулярных комплексов, имеющих *эндо*- и *экзо*-конфигурации, образуется исключительно **эндо-комплекс**. В нем компоненты максимально сближены, что обеспечивает взаимодействие их π -электронных облаков.

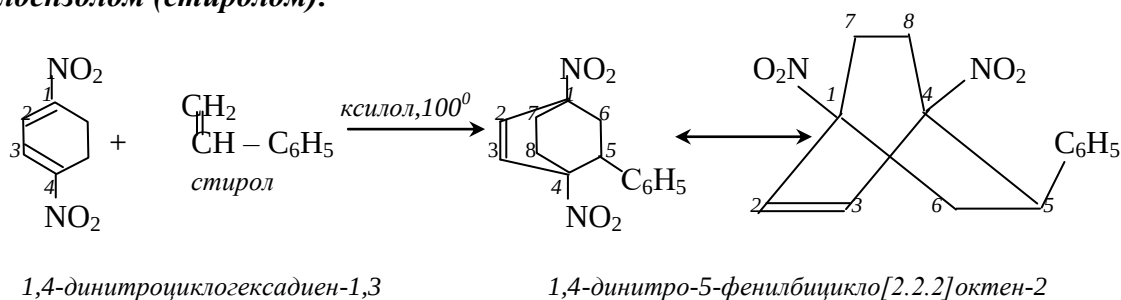


На основе представления об уровнях граничных молекулярных орбиталей показано, что реакция диенового синтеза протекает в результате взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали диена (ВЗО) с низшей свободной молекулярной орбиталью диенофила (НСО) (эта стадия является определяющей) и в результате противоположного переноса электронов с ВЗО диенофила на НСО диена:



В классическом варианте реакции диенового синтеза диен является нуклеофилом, а диенофил электрофилом. Но может быть и обратная зависимость.

Примером реакции диенового синтеза (реакции Дильса – Альдера) является и **взаимодействие 1,4-динитроциклогексадиена-1,3 (фиксированный цис-диен) с винилбензолом (стиролом)**:

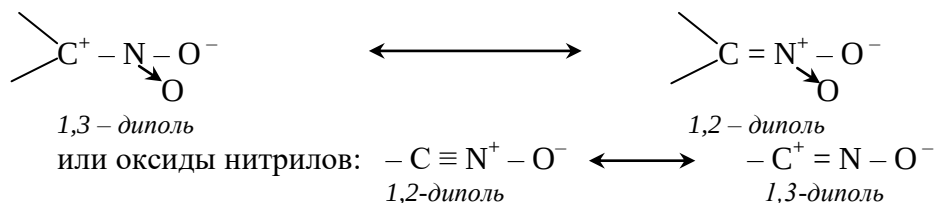


С) Реакции 1,3 – диполярного циклоприсоединения

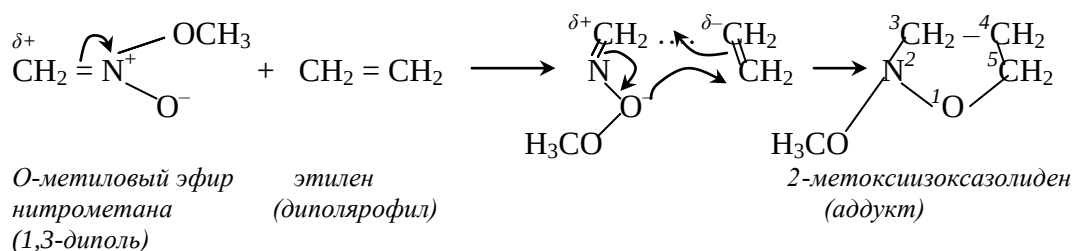
Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения изучена Хьюзгеном в 1961 году и относится к методам получения 5-членных циклов.

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения состоит во взаимодействии соединений, представляющих собой 1,3-диполи, с веществами, содержащими обычно двойную связь и называемыми диполярофилами. Реакция завершается образованием аддукта – пятичленного гетероцикла.

1,3-Диполями могут быть самые различные группы атомов, часто это азот, например, нитросоединения:

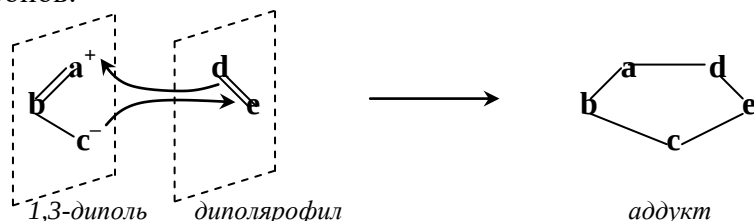


Например, **взаимодействие О-метилового эфира нитрометана с этиленом (реакция изучена Новиеовым и Тартаковским):**

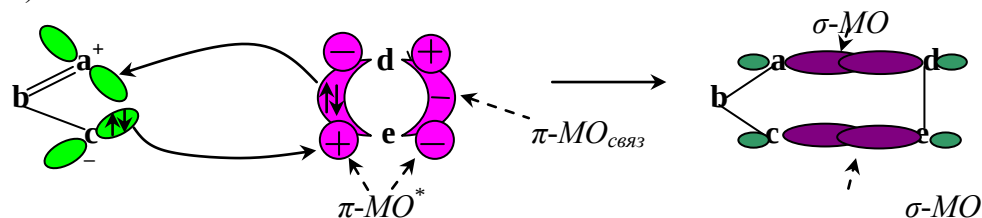


В диполях один атом (а) несет положительный заряд и является электрофильным центром, другой атом (с) несет отрицательный заряд и является нуклеофильным центром. Механизм реакции заключается в синхронном циклическом переносе электронов, а именно, *p*-электронов отрицательного заряда 1,3-диполя и π -электронов диполярнофила, которые образуют σ -связи аддукта.

При взаимодействии оба компонента жестко ориентируются в двух параллельных плоскостях, что облегчает межмолекулярный синхронный перенос электронов:



В этой реакции *p*-атомные орбитали 1,3-диполя (атом с) перекрывается со свободной разрыхляющей молекулярной орбиталью (MO^* разр.) диполярнофила, а свободная *p*-атомная орбиталь 1,3-диполя (атом а) – с заполненной связывающей молекулярной орбиталью (MO связ.) диполярнофила. σ -МО (молекулярные орбитали) образуются в результате регибридизации *p*-атомной орбитали и π -МО (молекулярной орбитали):



Скорость реакции зависит от соотношения нуклеофильных и электрофильных свойств 1,3-диполя и диполярнофила («принцип дополнительности») и от пространственного строения компонентов, определяющего строение аддуктов. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения стереоспецифична.

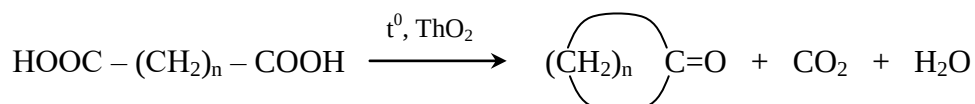
Синтез средних и макроциклов

Средние циклы включают чаще 7 – 12, реже 7 – 14 атомов углерода, а макроциклы – более 14 звеньев углеродных атомов.

Для синтеза средних и макроциклов применяются *общие методы*, что и для малых циклов (пиролиз солей карбоновых кислот, внутримолекулярная конденсация карбоновых кислот и так далее).

1) Пиролиз ториевых солей карбоновых кислот

Ружичка, прокалив ториевые соли двухосновных кислот в вакууме, получил почти все кетоны от 5- до 20-членного, а также 34-членного цикла:



Хорошие выходы были для 5-, 6-, 7 – членных циклов, но для 9 – и 10 – членных циклов выход продукта был незначительный и иногда падал до нуля. С изменением цепи до 13 – членного цикла выход продукта реакции возрастал незначительно.

Низкий выход цикла в этом случае объясняется меньшей вероятностью встречи концевых групп (энтропийный фактор). С увеличением длины цепи вероятность встречи концов двух разных молекул становится больше вероятности столкновения концов одной молекулы. Для уменьшения возможности таких побочных реакций Циглер предложил метод сверхразбавления.

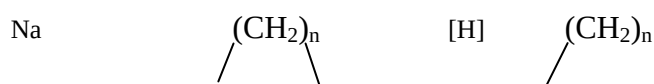
2) Метод сверхразбавления или конденсация карбоновых кислот

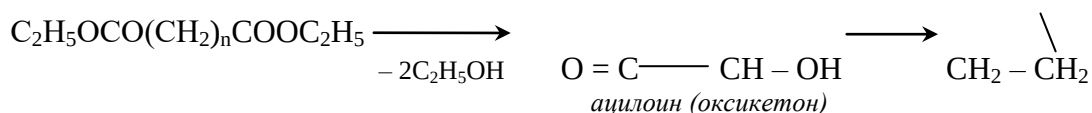
Конденсация карбоновых кислот происходит как внутримолекулярно с образованием циклов, так и межмолекулярно с образованием димеров и полимеров. Скорость циклизации пропорциональна концентрации вещества в первой степени, то есть реагирует одна молекула (реакция мономолекулярная). Скорость линейной конденсации пропорциональна квадрату концентрации вещества (реагируют две молекулы, то есть реакция бимолекулярная). Поэтому разбавление уменьшает возможность межмолекулярной конденсации.

Метод сверхразбавления заключается в том, что используется большое количество растворителя, а реагирующее вещество вводят по каплям в раствор, содержащий конденсирующий агент. Метод сверхразбавления давал хорошие результаты при получении макроциклов, но средние 9 – 11 – членные циклы получались с выходом 0,2 – 2%.

3) Ацилоиновый метод

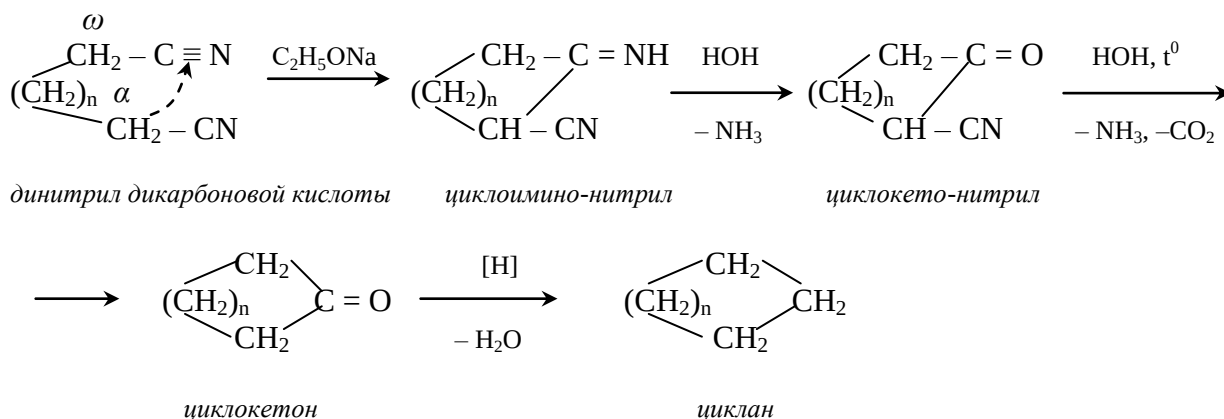
Этот метод изучили и предложили ученые Штоль и Прелог. Метод заключается в конденсации сложного эфира дикарбоновой кислоты на поверхности металлического натрия и дает большие выходы средних циклов. При медленном введении сложного эфира дикарбоновой кислоты в кипящий растворитель (ксилол, толуол), содержащий расплавленный натрий, происходит ацилоиновая конденсация – циклизация:





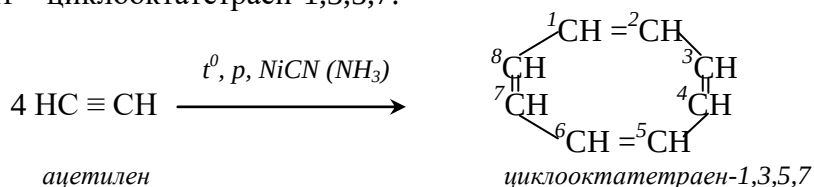
4) Циклизация $\alpha\ldots\omega$ динитрилов дикарбоновых кислот (реакция Циглера – Торпе)

Реакция заключается во взаимодействии α -атома водорода с нитрильной группой внутри одной молекулы динитрила дикарбоновой кислоты. Полученный циклический имино-нитрил гидролизуется до кето-нитрила с выделением аммиака. При гидролизе с последующим нагреванием кето-нитрил дезаминируется и декарбоксилируется, образуя циклический кетон. Последний при восстановлении дает карбоциклический продукт реакции:

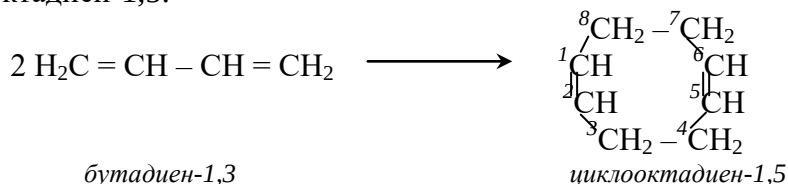


5) Олигомеризация ацетилена и бутадиена

При **тетрамеризации ацетилена** при высокой температуре, давлении, в присутствии катализатора цианида никеля в жидком аммиаке образуется циклический продукт – циклооктатетраен-1,3,5,7:



При **димеризации бутадиена-1,3** образуется циклический продукт – циклооктадиен-1,5:



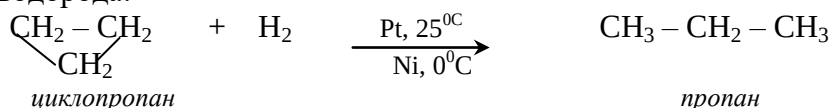
Химические свойства

Химические свойства циклоалканов протекают по трем направлениям:

- 1) замещение водородных атомов при атомах углерода;
- 2) раскрытие кольца;
- 3) превращения кольца (сужение, расширение).

1) Каталитический гидрогенолиз (присоединение атомов водорода с разрывом кольца)

Самая напряженная система – это **циклопропан**. Он легко гидрируется с разрывом С – С-связи, что имеет сходство с алкенами, то есть легко присоединяет атомы водорода:



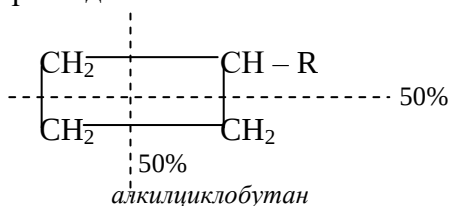
У алкилзамещенных циклопропана реакция идет двумя путями:

- 1) происходит разрыв С – С-связи между наиболее насыщенными углеродными атомами;
- 2) сначала алкилзамещенные циклопропана изомеризуются в алкены с разрывом связей у менее насыщенного углеродного атома, потом идет процесс гидрирования.

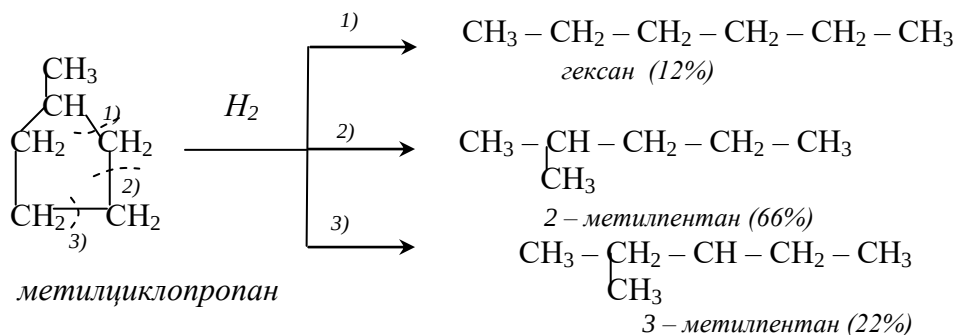
Эти пути зависят от катализатора:



Гидрогенолиз **алкилбутанов** не так специфичен, как алкилциклопропанов. С – С-связи разрываются примерно одинаково:



У **циклопентанов** гидрогенолиз идет с большим трудом. Казанский Б.А., изучая эту реакцию, установил, что алкилциклопентаны дают следующие продукты:

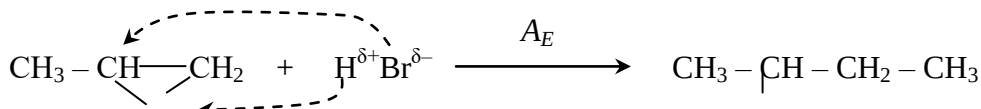


Трудность разрыва С – С-связи возрастает в порядке $2 > 3 > 1$.

Циклогексан уже не гидрируется.

2) Гидрогалогенирование

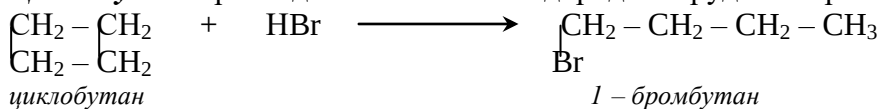
Гидрогалогенирование довольно легко происходит у **циклопропана и его алкилзамещенных**. Реакция присоединения идет по ионному механизму в соответствии с правилом Марковникова, что имеет сходство с алкенами:



CH_2
метилциклопропан

Br
2-метилбутан

Циклобутан присоединяет галогеноводороды с трудом и при нагревании:

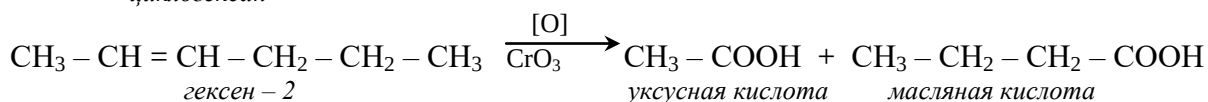
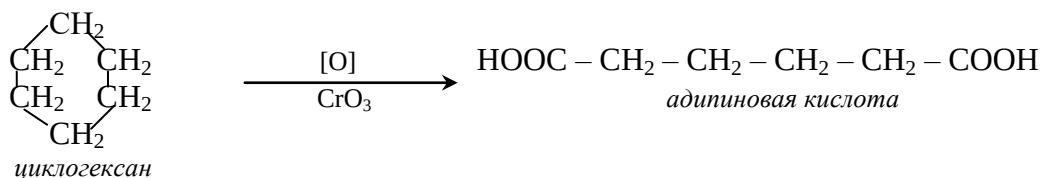


Остальные циклоалканы галогеноводороды практически не присоединяют.

3) Окисление

Окисление циклоалканов дает разные продукты реакции в зависимости от условий ее проведения.

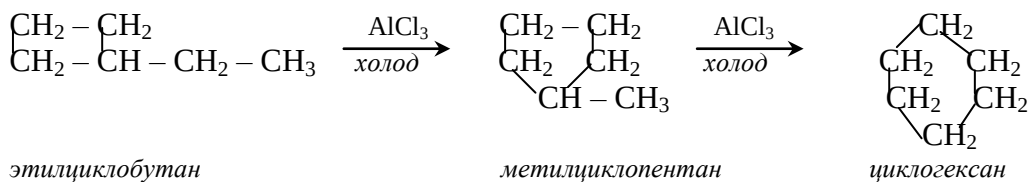
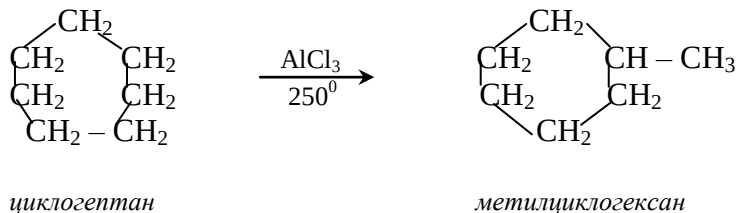
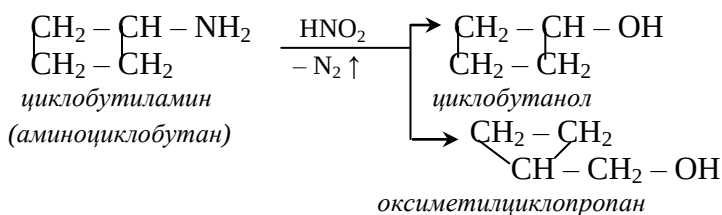
В жестких условиях при действии сильных окислителей циклы разрываются с образованием двухосновных кислот с тем же числом атомов углерода, что и исходное соединение. Этим отличаются циклоалканы от алкенов, которые окисляются в подобных условиях с разрывом углеродной цепи по месту нахождения двойной связи и образуют кислоты с меньшим числом углеродных атомов. Например,



В мягких условиях окисление сопровождается сужением или расширением циклов (реакция Кижнера, Демьянова).

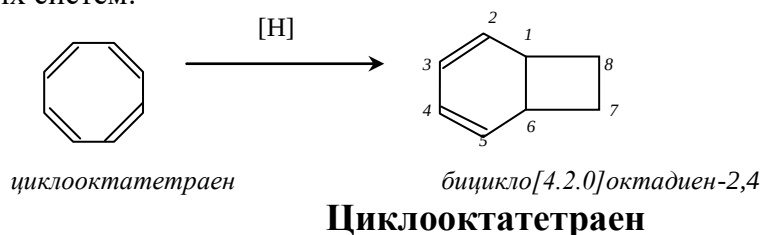
При сужении кольца атомы углерода кольца переходят в боковую цепь. Расширение цикла – наоборот, внедрение в кольцо атомов углерода из боковой цепи.

В качестве мягкого окислителя применяют азотистую кислоту:



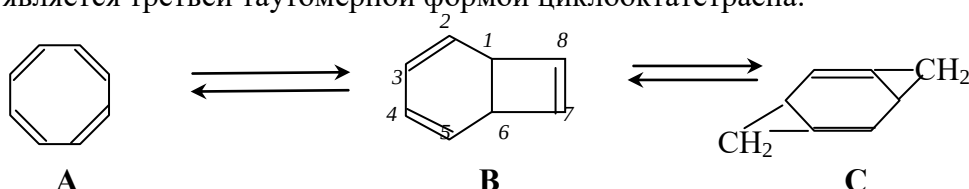
4) Трансанулярная циклизация циклоалканов

8-, 9- и 10-членные циклы при взаимодействии с водородом при температуре 800⁰С претерпевают трансанулярную дегидроциклизацию с образованием бициклических систем:

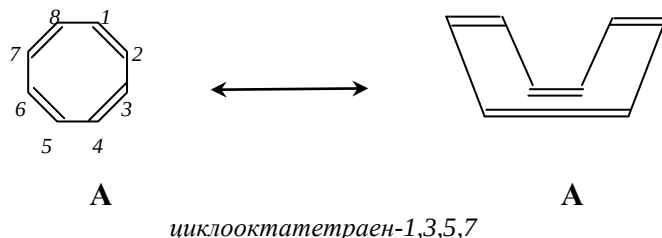


Особый интерес представляет циклооктатетраен с чередующимися двойными связями. Этот циклооктатетраен может существовать в трех таутомерных флрмах А, В, С).

Форма – **А** – неплоская, поэтому не имеет сопряженных π – связей, хотя они и чередуются с простыми σ – связями. Поэтому форма **А** не может вступать в реакцию диенового синтеза. Форма **В** – бициклическая, в которую таутмерно перешла форма **А**, то есть наблюдался трансанулярный эффект (перемещение водородного атома через поле). Форма **С** является третьей таутомерной формой циклооктатетраена:

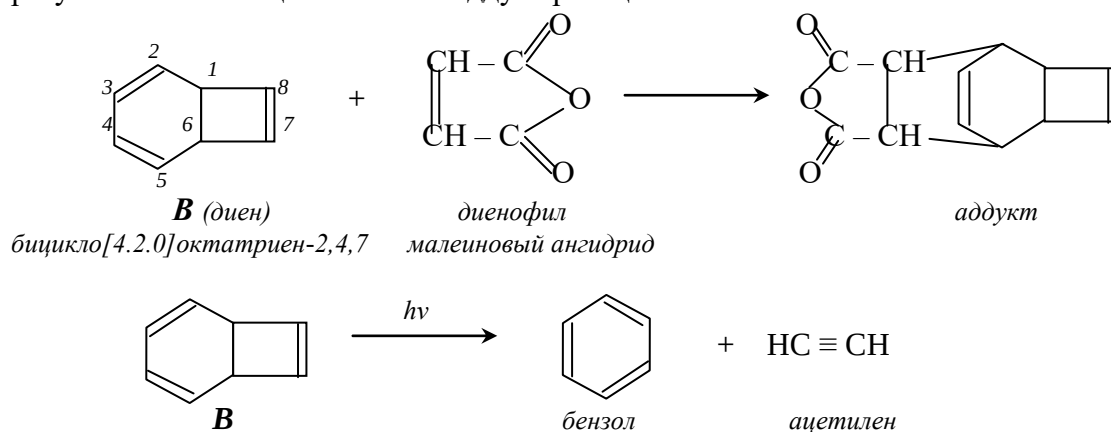


Форма **А** является нереакционноспособной для диенового синтеза, так как является неплоской системой:

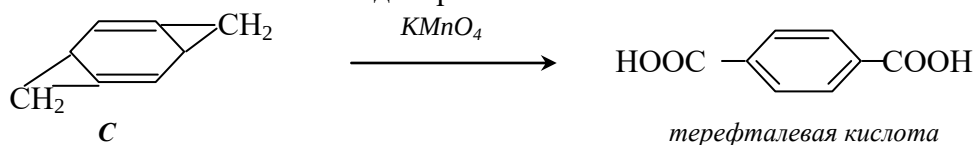


Но зато форма **А** легко гидрируется над Pt или Ni до циклооктана. В других условиях он может быть восстановлен как до циклооктана, так и до циклооктатриена.

Форма **В** и форма **С** – более реакционноспособные. Например, таутомер **В** при облучении образует бензол и ацетилен. Являясь диеном в фиксированном цис-положении двойных связей, таутомер **В** легко вступает в реакции диенового синтеза (реакции Дильса – Альдера), например, с малеиновым ангидридом, в результате чего образуется сложный циклический аддукт реакции:



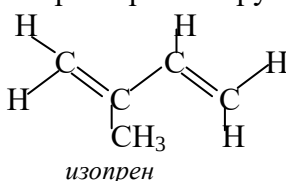
Таутомер **C** может окисляться в присутствии перманганата калия до терефталевой кислоты или *n*-бензолдикарбоновой кислоты:



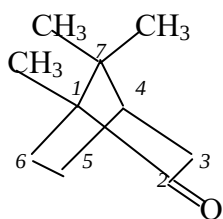
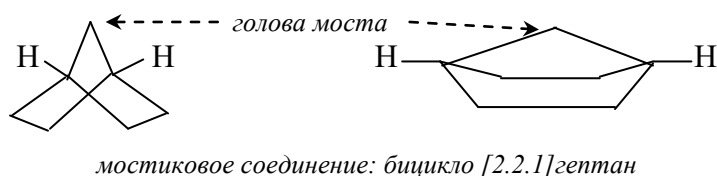
Природные алициклы

Алициклические соединения широко распространены в природе. К ним относятся терпены и стероиды.

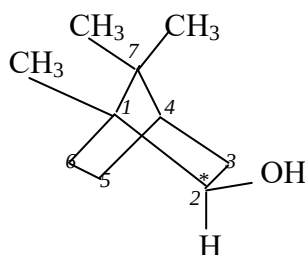
Терпены – летучие эфирные масла, которые встречаются в растениях. Термин «терпены» или «терпеноиды» происходит от названия терпентинного дерева, из смолы которого был получен первый представитель. Терпены рассматриваются как производные изопрена – это характерный структурный признак терпеноидов:



Примерами терпенов являются **камфара и борнеол** – бициклические соединения, входящие в состав камфарного масла. Это мостиковые соединения, в голове моста которых находятся метильные радикалы.



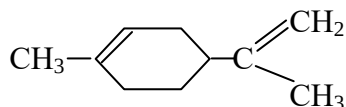
1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанон-2
камфара



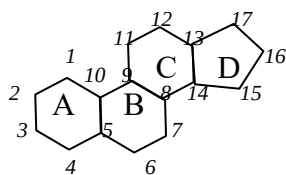
1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанол-2
(экзо) борнеол

Заместители, расположенные экваториально ближе к голове моста, называются экзо-заместителями. Заместители, расположенные внутри от головы моста, называются эндо-заместителями. В случае борнеола гидроксо-группа при втором атоме углерода занимает экзо-положение.

Следующим примером терпенов является моноцикл **лимонен**, встречающийся в лимонах, апельсиновом масле и других соединениях. Его формула состоит как бы из двух фрагментов изопрена:

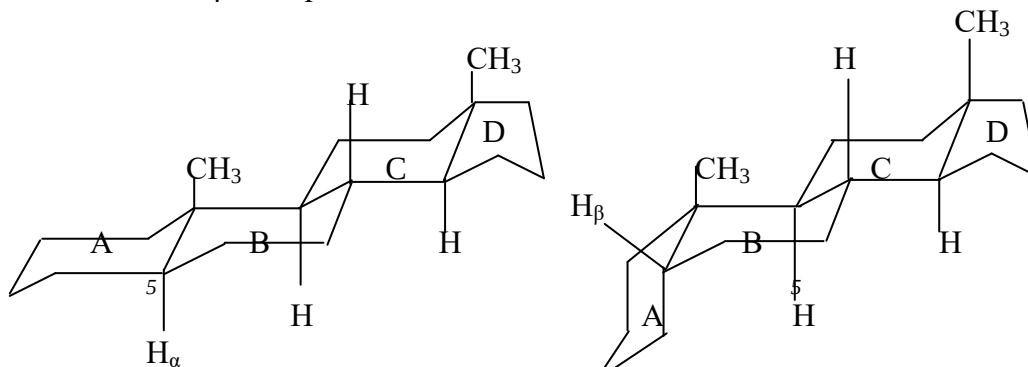


Стероиды – группа соединений, содержащая 4 кольца (три – шестичленных и одно – пятичленное) или это соединения, состоящие из двух конденсированных систем: декалиновой (кольца А и В) и гидриндановой (кольца С и D).



Кольца А, В и С находятся в форме кресла.

Если кольца А и В имеют транс – сочленение, то это 5α – стероид, а если цис – сочленение, то это 5β – стероид:

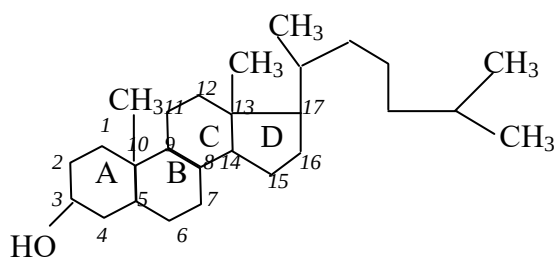


5α -стероид (транс А / В)

5β -стероид (цис А / В)

Стероиды участвуют в различных биологических процессах в организме человека. Их можно встретить в желчи, головном и спинном мозге, некоторые являются половыми гормонами.

Из стероидов наиболее известен холестерин, которого много в тканях головного мозга, в плазме крови. Желчные камни на 60 – 99% состоят из холестерина.

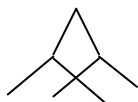


холестерин

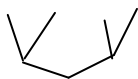
Полиэдрические алициклы

Полициклические алициклы – это объемные геометрические структуры, имеющие уникальные свойства и перспективное практическое применение.

Адамантан (адамант – алмаз) – выделен из сырой нефти, имеет большую температуру плавления (269°C) и необыкновенно летуч. По строению адамантан напоминает фрагмент алмазной решетки. Он построен из трех циклогексановых колец в форме «кресла», поэтому свободен от напряжения. Подобно алмазу – высокосимметричен.

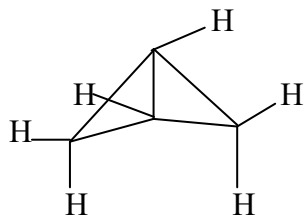


Производные адамантана проявляют высокую биологическую активность. Например, аминок адамантан является

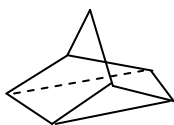


активным препаратом против вируса гриппа.
Фениладамантаны проявляют противотуберкулезную активность.

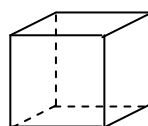
Весьма напряженными циклами являются бициклобутан, квадрициклен (тетрациклогептан), кубан (пентациклооктан), призмат (тетрациклогексан):



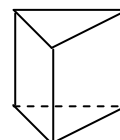
бициклобутан



квадрициклен



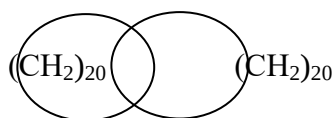
кубан



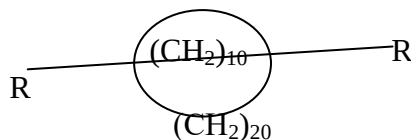
призмат

Существование этих соединений демонстрирует изобретательность химиков – органиков и служит указанием, что атомы могут выдерживать разнообразные воздействия.

В последнее время синтезированы молекулы, соединенных *механически* без химической связи между их частями. Идею о подобных соединениях предложил Вильштеттер в начале 20 века, но только в 1964 году Шилл Г. (ФРГ) получил первый **катенан** (катено – цепь, а в 1969 году – **ротоксан** (рото – колесо, ахис – ось). Простейший ротоксан – это цикл, сквозь который продета линейная молекула с объемными остатками по ее концам:



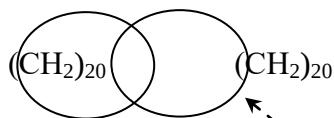
2-(циклоэйкозан)-циклоэйкозан
(катенан)



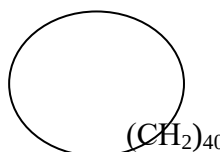
(2) – 1,10-диарилдекан-циклоэйкозан
(ротоксан)

R - радикалы ароматических углеводородов

Катенаны по отношению к изомерным молекулам с одним макроциклом являются топологическими изомерами, то есть **топологами**:



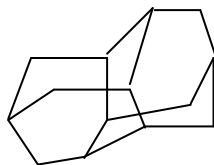
2-(циклоэйкозан)-циклоэйкозан
(катенан)



циклотетраконтан

топологи

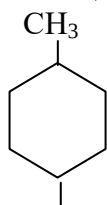
В 1965 году был синтезирован **конгрессан**, названный в честь 17 Международного конгресса чистой и прикладной химии, проходившего в то время:



конгрессан

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Алициклы»

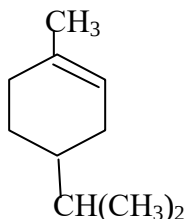
1. Структурных изомеров по размеру кольца в C_6H_{12} будет
A) 4;
B) 5;
C) 2;
D) 3.
2. Структурных монозамещенных изомеров циклопропана общей формулы C_7H_{14} будет
A) 4;
B) 5;
C) 3;
D) 2.
3. Структурных дизамещенных изомеров циклопропана общей формулы C_8H_{16} будет
A) 3;
B) 2;
C) 4;
D) 5.
4. Оптическая изомерия цикланов характерна для
A) транс изомеров;
B) цис – изомеров;
C) CI-конформеров;
D) IC-конформеров.
5. Для тау- связей характерны реакции:
A) присоединения;
B) замещения;
C) перегруппировки;
D) изомеризации.
6. Циклопропан образует C - C-связи вида
A) тау;
B) сигма;
C) π ;
D) ионные.
7. Назвать соединение:





- A) 1-метил-4-этилциклогексан;
- B) 1-этил-4-метилциклогексан;
- C) п-этилтолуол;
- D) п-метилэтилбензол.

8. Назвать соединение:



- A) 1-метил-4-изопропилциклогексен-1;
- B) 1-изопропил-4-метилциклогексан;
- C) 2-метил-5-изопропилциклогексан;
- D) п-изопропилтолуол.

9. Напряжение Байера присутствует в циклах

- A) при плоском строении молекулы;
- B) при неплоском строении молекулы;
- C) при вращении С – С –связей в молекуле;
- D) при цис-транс-конфигурации молекулы.

10. Напряжение Байера-это

- A) отклонение от тетраэдрического угла в молекуле;
- B) отклонение от заторможенной конфигурации молекулы;
- C) взаимодействие атомов через поле (пространство) в молекуле;
- D) отталкивание атомов на расстоянии Ван-дер-ваальсовых сил.

11. Напряжение Питцера или торсионное напряжение -это

- A) отклонение молекулы от заторможенной конформации;
- B) отклонение молекулы от тетраэдрического угла;
- C) взаимодействие атомов через поле (пространство) в молекуле;
- D) отталкивание атомов на расстоянии Ван-дер-ваальсовых радиусов.

12. Напряжение Прелога (аномерный эффект)-это

- A) взаимодействие атомов через поле (пространство) цикла;
- B) отклонение от заторможенной конфигурации молекулы;
- C) отклонение от тетраэдрического угла молекулы;
- D) отталкивание атомов на расстоянии Ван-дер-ваальсовых радиусов.

13. Самой устойчивой конфигурацией циклогексана является

- A) кресло;
- B) ванна;
- C) твист;
- D) конверт.

14. Самой устойчивой конфигурацией глюкозы является

- A) eeeee;
- B) aeeee;
- C) aaeee;
- D) aaaeee.

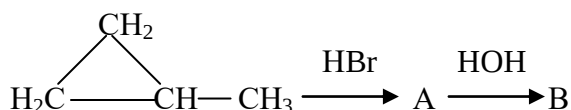
15. При нагревании производных бутадиена – 1,3 образуется единственный продукт:

- A) транс-изомер цикла;
- B) цис-изомер цикла;
- C) кресно- конформация;
- D) ванна –конформация.

16. При облучении производных бутадиена-1,3 образуется единственный продукт:

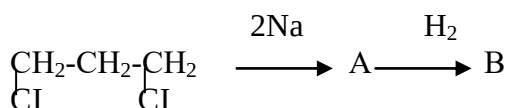
- A) цис- изомер цикла;
- B) транс-изомер цикла;
- C) кресло- конформация;
- D) ванна- конформация;

17. Указать продукты реакций:



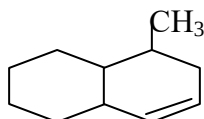
- A) A: 2-бромбутан, В: бутанол-2;
- B) A: 1-бромбутан, В: бутанол-1;
- C) A: 2-бромпропан, В: пропанол-2;
- D) A: 1-бромпропан, В: пропанол -1.

18. Указать продукты реакций:



- A) А-циклопропан; В-пропан;
- B) А-пропилен; В-пропан;
- C) А-хлорпропен; В-пропан;
- D) А-хлорциклопропан; В-пропан.

19. Назвать соединение:



- A) 5-метилбицикло[4.4.0] децен-2;
- B) 2-метилбицикло[4.4.0] децен-4;
- C) 1-метилбицикло[4.0.4] октен-3;
- D) 1-метилбицикло[4.4.0] децен-3.

20. Назвать соединение:



- А) спиро [5.4]декан;
- В) спиро [4.4]нонан;
- С) спиро [5.4]нонан;
- Д) спиро [6.5]декан.

21. Какой конформер 1,2-дизамещенного циклогексана является наиболее устойчивым:

- А) кресло СI, аа;
- В) кресло СI, ае;
- С) кресло СI, еа;
- Д) кресло СI, ее.

22. Для каких геометрических изомеров 1,2-диметилциклогексанов существует оптическая изомерия?

- А) транс-изомеров;
- В) цис-изомеров;
- С) заторможенной конформации;
- Д) заслоненной конформации.

23. Расположить в порядке убывания устойчивости следующие циклы:

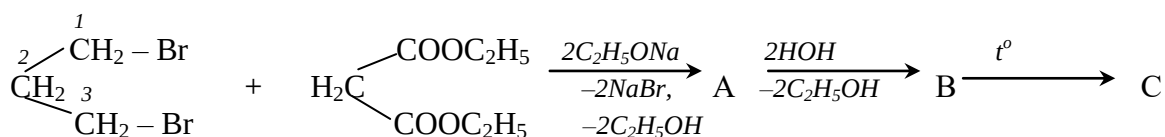
а) циклогексан, б) цикlopентан, в) циклобутан, г) циклопропан.

- А) а > б > в > г;
- В) а > в > б > г;
- С) а > б > г > в;
- Д) г > б > в > а.

24. При гидролизе α – окиси циклодецена получают не 1,2-оксипроизводное, а 1,6-оксипроизводное циклодецена. Какой фактор неустойчивости циклов здесь проявляется?

- А) трансанулярный эффект;
- В) торсионное напряжение;
- С) байеровское напряжение;
- Д) Ван-дер-ваальсовое взаимодействие.

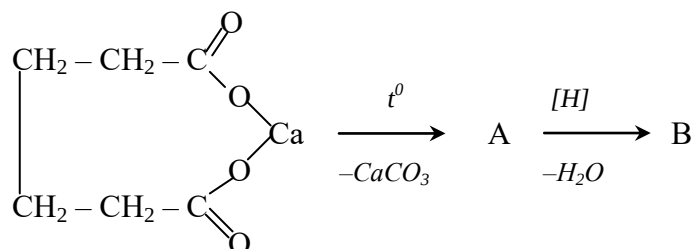
25. При алкилировании малонового эфира образуются следующие продукты реакции:



- А) А-1,1 – дикарбоэтоксициклобутан; В-1,1 – дикарбоксилциклобутан; С-циклобутан;
- В) А-1,2 – дикарбоэтоксициклобутан; В-1,2 – дикарбоксилциклобутан; С-циклобутан;
- С) А-2,3 – дикарбоэтоксициклобутан; В-2,3 – дикарбоксилциклобутан; С-циклобутан;

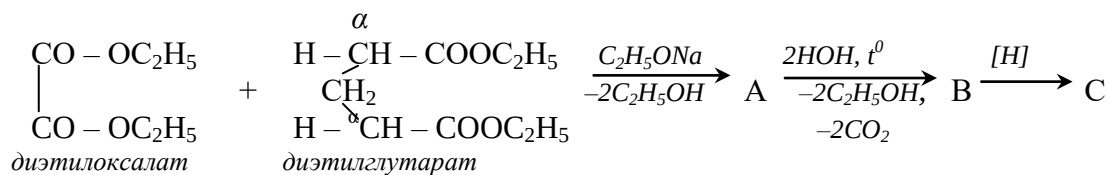
D) А-3,3 – дикарбоэтоксициклобутан; В-3,3 – дикарбоксилциклобутан; С-циклобутан.

26. При пиролизе кальциевой соли адипиновой кислоты получают следующие продукты реакций:



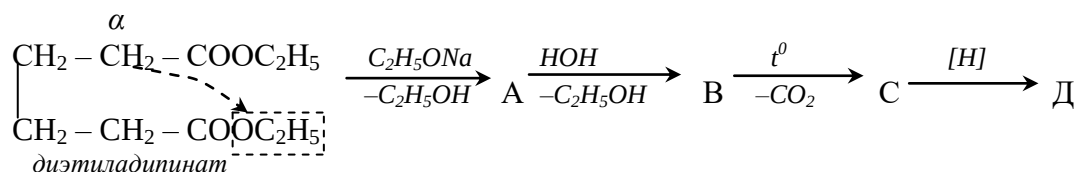
- A) А- цикlopентанон; В- цикlopентан;
 B) А- цикlopентан; В-циклопентанон;
 C) А-циклопропан; В- циклопропанон;
 D) А-циклопропанон; В-циклопропан.

27. Сложноэфирная конденсация Дикмана приводит к следующим продуктам реакций:



- A) А-1,2-диоксо-3,5-диэтилкарбоксициклопентан; В- 1,2-диоксоциклопентан; С- цикlopентан;
 B) А-1,3-диоксо-2,5-диэтилкарбоксициклопентан; В- 1,3-диоксоциклопентан; С- цикlopентан;
 C) А-3,5-диоксо-1,2-диэтилкарбоксициклопентан; В- 3,5-диоксоциклопентан; С- цикlopентан;
 D) А-1,2-диоксо-2,5-диэтилкарбоксициклопентан; В- 2,3-диоксоциклопентан; С- цикlopентан.

28. Сложноэфирная внутримолекулярная конденсация образует следующие продукты реакций:



- A) А-2-этилкарбоксициклопентанон; В-2-карбоксициклопентанон; С- цикlopентанон; Д- цикlopентан;
 B) А-1-этилкарбоксициклопентанон; В-1-карбоксициклопентанон; С- цикlopентанон; Д- цикlopентан;
 C) А-6-этилкарбоксициклопентанон; В-6-карбоксициклопентанон; С- цикlopентанон; Д- цикlopентан;

Д) А-4-этилкарбоксихиклопентанон; В-4-карбоксихиклопентанон; С-циклопентанон; Д- циклопентан.

29. Дегидроциклизация алканов происходит при температуре:

- А) 300⁰С,
- В) 450⁰С,
- С) 500⁰С,
- Д) 600⁰С.

30. Конротаторным (а) и дисротаторным (б) вращением является вращение двух заместителей по часовой стрелке (в) или один заместитель вращается по часовой стрелке, а другой – против часовой стрелки (г). Найти соответствие.

- А) а-в, б-г;
- В) а-г, б-в;
- С) а-вг, б-вг;
- Д) аб-вг.

31. В электроциклических реакциях получения циклов из буталиена-1,3 в реакцию вступают при нагревании (а), облучении (б) следующие молекулярные орбитали

- А) а- ψ_2 , б- ψ_3 ;
- В) а- ψ_2 , б- ψ_4 ;
- С) а- ψ_1 , б- ψ_3 ;
- Д) а- ψ_1 , б- ψ_2 .

Найти соответствие.

32. В реакциях Дильса-Альдера в качестве диена и диенофила выступают:

а) циклопентадиен, б) малеиновый ангидрид, в) бутадие-1,3, г) этилен, д) акрилонитрил. Найти соответствие.

- А) диены-а, в; диенофилы- б, г, д;
- В) диены-б, в; диенофилы- а, г, д;
- С) диены-а, г; диенофилы- б, в, д;
- Д) диены-а, в, б; диенофилы- г, д.

33. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения осуществляет перенос электронов:

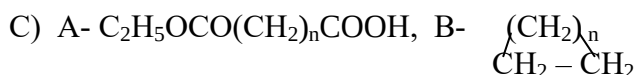
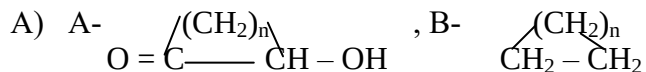
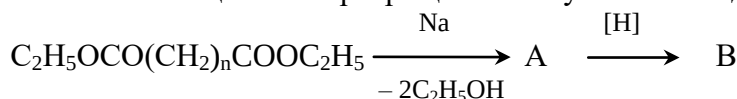
- А) π -электроны с диполярофила на свободную р-орбиталь 1,3-диполя, а р-электроны 1,3-диполя – на свободную π^* -орбиталь диполярофила;
- В) π -электроны с диполярофила на свободную р-орбиталь 1,3-диполя, а р-электроны диполярофила – на свободную π^* -орбиталь 1,3-диполя;
- С) π -электроны с 1,3-диполя на свободную р-орбиталь диполярофила, а р-электроны 1,3-диполя – на свободную π^* -орбиталь диполярофила;
- Д) π -электроны с диполярофила на свободную π^* -орбиталь 1,3-диполя, а р-электроны 1,3-диполя – на свободную р-орбиталь диполярофила.

34. В синхронных реакциях получения циклов синглетное (а) состояние атома углерода и триплетное (б) состояние атома углерода соответствуют гибридизации (в) sp^2 или (г) sp и является более реакционноспособным (д) или менее реакционноспособным (е). Найти соответствие.

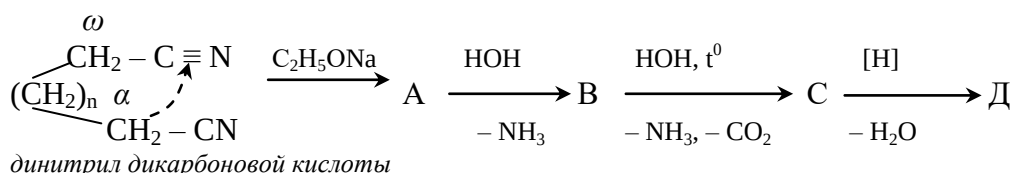
- А) а-в, д; б-г, е;
- В) а- д; б-в, г, е;
- С) а-в, г; б-д, е;

D) а-е, д; б-г, в.

35. Указать в цепочке превращений полученные соединения:



36. Указать в реакции Циглера-Торпе продукты реакций:



- A) A- циклоимино-нитрил; B- циклокето-нитрил; C- циклокетон; D- циклан;
 B) A- циклокето-нитрил; B- циклоимино-нитрил; C- циклокетон; D- циклан;
 C) A- циклокетон; B- циклокето-нитрил; C- циклоимино-нитрил; D- циклан;
 D) A- циклоимино-нитрил; B- циклокетон; C- циклокето-нитрил; D- циклан.

37. Как изменяется гидрогенолиз циклоалканов в ряду:

- A) $\text{C}_3 > \text{C}_4 > \text{C}_5 > \text{C}_6$;
 B) $\text{C}_3 > \text{C}_5 > \text{C}_4 > \text{C}_6$;
 C) $\text{C}_6 > \text{C}_4 > \text{C}_5 > \text{C}_3$;
 D) $\text{C}_5 > \text{C}_4 > \text{C}_3 > \text{C}_6$.

38. При взаимодействии метилциклопропана с бромоводородом в присутствии (а) полярных растворителей и (б) пероксидов образуются продукты реакций: (в) 2-бромбутан, или (г) 1-бромбутан, или (д) циклобутан. Найти соответствие.

- A) а-в, б-г;
 B) а-г, б-в;
 C) а-в, б-д;
 D) а-д, б-г.

39. Окисление цикланов отличается от алкенов тем, что цикланы образуют окисленные продукты в количестве (а), а алкены в количестве (б). Указать правильный ответ.

- A) цикланы -1, алкены-2;
 B) цикланы -2, алкены-1;
 C) цикланы -2, алкены-3;
 D) цикланы -1, алкены-4.

40. При окислении циклобутиламина в мягких условиях образуются следующие продукты реакции:

- А) циклобутанол и оксиметилциклопропан;
- В) циклобутан и метоксициклопропан;
- С) циклопропан и оксиметилциклобутан;
- Д) циклопропанол и оксиметилциклобутан.

41. Сужение цикла (а) и расширение цикла (б) происходит в присутствии AlCl_3 (в) или Na (г), при нагревании до 250°C (д) или на холоду (е). Найти соответствие.

- А) а-в,д; б-в,е;
- В) а-г,д; б-г,е;
- С) а-в,е; б-в,д;
- Д) а-г,е; б-г,д.

42. Трансанулярной циклизации циклооктатетраена подвергается одна из его таутомерных форм (А, В или С) или все формы?

- А) А,
- В) В,
- С) С,
- Д) все формы.

43. Какая из таутомерных форм циклооктатетраена подвергается диеновому синтезу?

- А) В,
- В) А,
- С) С,
- Д) все формы.

44. Какая из таутомерных форм циклооктатетраена при окислении образует терефталевую кислоту?

- А) С,
- В) А,
- С) В,
- Д) все формы.

45. К терпенам (а) и стероидам (б) относятся лимонен (в), холестерин (г), борнеол (д), камфара (е). Найти соответствие.

- А) а-в, д, е; б-г;
- В) а-г, д, е; б-в;
- С) а-в, г, е; б-д;
- Д) а-в, д, г; б-е.

46. 5 α -стероид отличается от 5 β -стероида тем, что кольца А и В имеют сочленение:

- А) 5 α -транс А / В; 5 β -цис А / В;
- В) 5 α -цис А / В; 5 β -транс А / В;
- С) 5 α -транс А / В; 5 β -транс А / В;
- Д) 5 α -цис А / В; 5 β -цис А / В.

47. Адамантан, квадрициклен, кубан, призман, конгрессан, ротоксан, катенан, бициклобутан являются полиэдрами. Какие из этих соединений имеют механическое сочленение частей в молекуле?

- A) катенан, ротоксан;
- B) адамантан, кубан;
- C) призман, бициклобутан;
- D) квадрициклен, конгрессан.

48. Какое из соединений является топологом циклотетраконтану:

- A) катенан,
- B) ротоксан,
- C) адамантан,
- D) конгрессан.

49. Какое из соединений напоминает фрагмент алмазной решетки:

- A) адамантан,
- B) призман,
- C) бициклобутан,
- D) кубан.

50. Стероиды – это группа соединений, содержащая кольца в количестве:

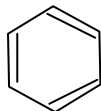
- A) 4,
- B) 3,
- C) 2,
- D) 6.

Ароматические соединения

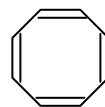
Существует группа соединений, называемых **ануленами**, с общей формулой C_nH_n . Все эти соединения имеют циклическое строение и высоконенасыщенный характер. Здесь встречаются вещества и очень реакционноспособные, которые существуют мгновения, и соединения, напоминающие алкены, и другие.



[4]- анулен
(циклобутadiен)

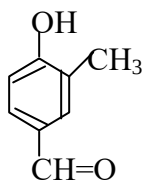


[6]- анулен
(циклогексатриен-1,3,5)



[8]- анулен
(циклооктатетраен)

Еще сравнительно недавно считали, что частые купания вредны для здоровья. Чтобы скрыть явные последствия редких омовений, богатые люди натирали свое тело маслами и эссенциями, которые за их приятные и стойкие запахи называли ароматическими. Одну из этих ароматических эссенций получали из размолотых бобов ванили, действующим началом которых был **ванилин** (сейчас его получают из отходов деревообрабатывающей промышленности). Ванилин родственен бензойной кислоте, и в подобном родстве видно первое связующее звено между бензолом и термином «**ароматичность**».



ванилин

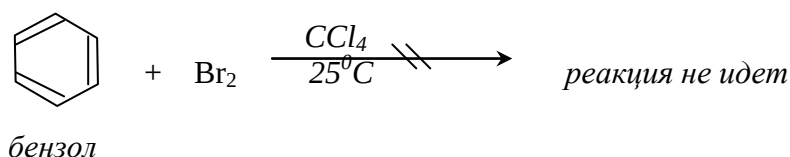
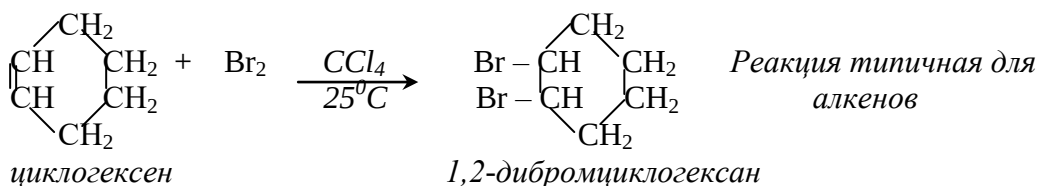


бензойная кислота

В 1825 году Майкл Фарадей выделил пахучее вещество при термическом разложении *рваниии*. □во Вещество, названное Фарадеем «bicarburet of hydrogen» имело формулу C_6H_6 . В 1834 году Э.Митчерлих получил то же самое вещество с формулой C_6H_6 при разложении бензойной кислоты и назвал его **бензином**. Это соединение, называемое сейчас бензолом, является родоначальником многих душистых веществ. Бензол, как и все другие структурно родственные ему соединения, стали называть **ароматическими** углеводородами. **Однако наличие запаха не является признаком ароматичности**. Например, соединения из класса терпенов имеют запах. С другой стороны многие бензоидные соединения (с бензольным кольцом) или вовсе не имеют запаха из-за малой упругости паров, или пахнут отвратительно. Серьезным аргументом против того, чтобы нюхать все подряд, является сравнительно недавнее открытие (в 1977 году), что бензол вызывает лейкемию.

Соединение с формулой C_6H_6 или C_nH_n является ненасыщенным и можно ожидать, что оно склонно вступать в типичные для алкенов реакции присоединения, например, бромирование. Однако в отсутствие определенных катализаторов бензол инертен к бром, и даже, когда он реагирует с бромом, продуктом реакции не является $C_6H_6Br_6$. Такая устойчивость бензола и его производных, несмотря на их высокую степень ненасыщенности, по отношению к бром и другим электрофилам, взаимодействие с которыми является типичными реакциями для алкенов, стала основным способом идентификации и определения ароматических соединений.

Например:



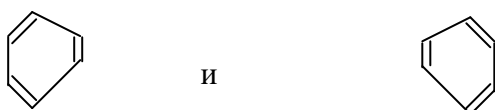
Квантово-химическое описание бензола

Химическую связь описывают 2 метода:

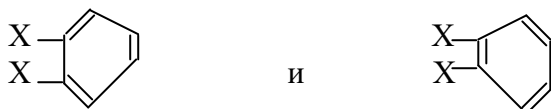
- 1) метод валентных связей или резонансный метод,
- 2) метод молекулярных орбиталей.

1) Метод ВС или резонансный метод

Спор о структуре и характере связей в соединении C_6H_6 длился около 30 лет. В 1865 году Кекуле предложил (как оказалось все же не совсем верно), что бензол представляет собой равновесие двух альтернативных структур 1,3,5-циклогексатриена:



Явный недостаток такого представления состоит в том, что оно предполагает существование двух различных дизамещенных производных бензола с заместителями у соседних атомов (при одинарной и при двойной связи):



Однако такая пара изомеров ни разу не была обнаружена.

Инертность бензола по отношению к бром ясно указывало на то, что бензол совершенно отличается от алкенов, в том числе и от 1,3,5-циклогексатриена. В связи с этим Кекуле допустил, что в бензоле происходит непрерывное перемещение (**осцилляция**) двойных связей:





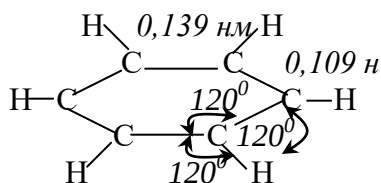
Формулы Кекуле совершенствовались такими теоретиками, как Ингольд, Коулсон, Полинг и Вейланд. Они пришли к изображению молекулы бензола в виде резонансного гибрида двух структур Кекуле, представляющие собой основные резонансные формы:



Такое изображение резонансных структур требует того, чтобы все связи С – С в молекуле бензола были одинаковой длины, причем эта длина должна быть промежуточной между длинами простой и двойной С – С – связей. И, наконец, согласно такому изображению, для наибольшего перекрывания *p*-орбиталей атомов углерода в кольце, это кольцо должно быть плоским.

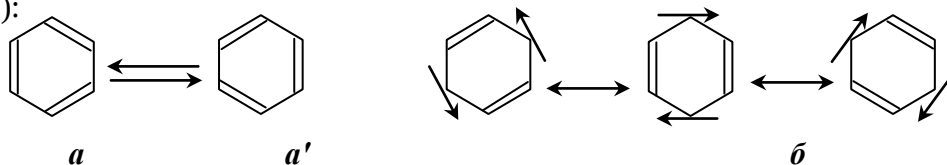
Результаты рентгеноструктурного анализа кристаллического бензола согласуются с этими требованиями. Все С – С-связи равны между собой и численно равны 0,139 нм. Такая длина является средней между чисто простой (0,154 нм) и чисто двойной (0,134 нм) связями.

Все атомы углерода и водорода кольцевой молекулы лежат в одной плоскости. Атомы углерода находятся в углах правильного шестиугольника, углы между С – С-связями равны 120° . Расстояние С – Н равно 0,109 нм.



Молекула бензола обладает осью симметрии шестого порядка, то есть через 60° поворота ($1/6$ часть круга) молекула совпадает. Дипольный момент бензола равен нулю, следовательно, его молекула неполярная, и электронная плотность распределена в молекуле равномерно.

По методу ВС волновая функция бензола рассматривается как линейная комбинация волновых функций *двух структур Кекуле (а) и трех структур Дьюара (б)*:

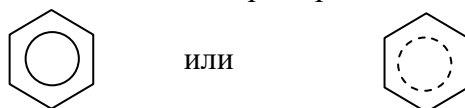


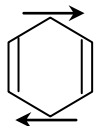
Резонансные структуры не предполагаются существующими в отдельности, но чем их больше, тем реальнее отображается строение вещества, его сути.

В резонансе участвуют пять структур молекулы бензола, причем вес структур Кекуле (а и а') больше, чем вес какой-либо из структур Дьюара (б). Их отношение 1 : 0,19 или на 39% веса одной структуры Кекуле приходится 7% веса структуры Дьюара.

Несмотря на отсутствие в молекуле бензола локализованных двойных связей, его молекулу изображают и сейчас структурой Кекуле.

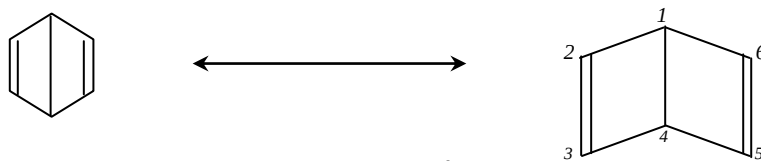
Другие обозначения бензола, например, с циклической π -связью:



Структуру Дьюара изображают в виде , а не так, как ее изобразил сам



так как сравнительно недавно в 1963 году был получен валентный изомер бензола – Дьюаровский бензол не плоского строения – бицикло [2.2.0] гексадиен-2,5, у которого имеется всего 4 π -электрона и который не является ароматичным. В этом соединении связь 1-4 является σ -связью, а не π -связью:

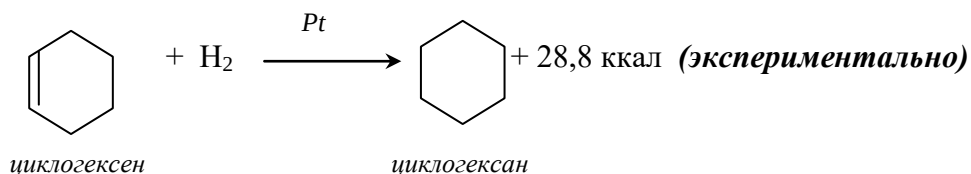


Дьюаровский бензол при температуре 90⁰ С изомеризуется в бензол.

Энергия резонанса в молекуле бензола

Энергию резонанса рассчитывают по теплоте гидрирования.

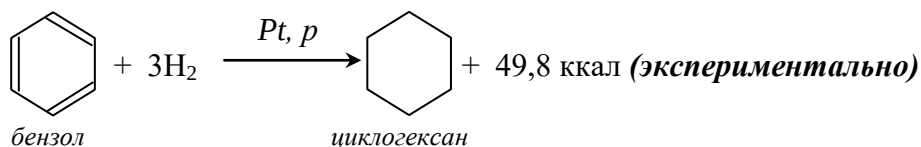
При гидрировании 1 моль циклогексена до циклогексана выделяется 28,8 ккал тепла:



По теории, приняв молекулу бензола с тремя двойными связями, рассчитываем, что теплота гидрирования будет составлять величину:

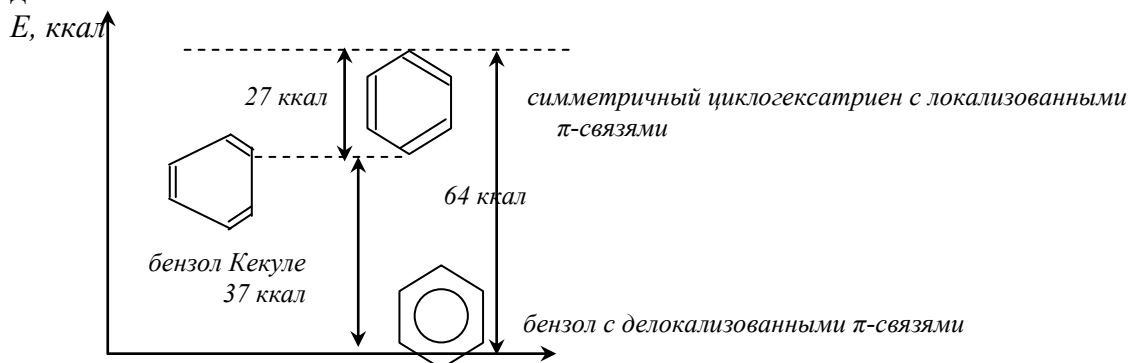
$$28,8 \text{ ккал} \times 3 = 86,4 \text{ ккал} \text{ (теоретически)}$$

Однако на практике при гидрировании бензола выделяется 49,8 ккал:



Это означает, что бензол устойчивее, чем этого можно было ожидать, на 36,6 ккал, а именно, (86,4 ккал – 49,8 ккал = 36,6 ккал). Эта энергия, обуславливающая устойчивость бензола, получила название **энергии резонанса**. Так как эта энергия получена экспериментально, то ее называют еще **эмпирической энергией резонанса бензола**.

Помимо энергии резонанса устойчивость бензола обуславливает и **энергия делокализации**, то есть это та энергия, которая высвобождается при переходе π -электронов в гипотетическом соединении с геометрией бензола из локализованного в делокализованное состояние.



Вертикальная энергия, равная 64 ккал, является энергией делокализации. Чтобы из бензола Кекуле или циклогексатриена получить симметричный циклогексатриен с локализованными π -связями, нужно затратить 27 ккал/моль. Величина, равная 37 ккал/моль, есть энергия резонанса. Таким образом, энергия делокализации складывается из суммы энергии резонанса и энергии, затраченной на образование гипотетического симметричного циклогексатриена с локализованными π -связями.

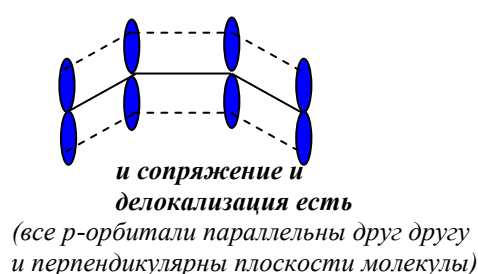
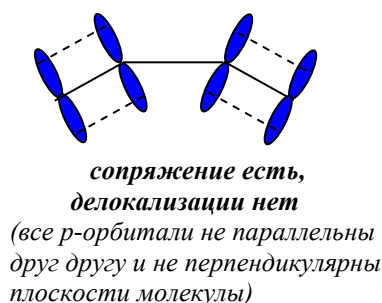
Ароматичность – это необычайно низкая энергия невозбужденного состояния молекулы, вызванная делокализацией π -электронов.

Что такое сопряжение и делокализация?

Сопряжение – это чередование в системе простых и двойных связей:

– $C = C - C = C - C = C -$. Этот термин не говорит о распределении π -электронной плотности внутри такой структурной единицы.

Делокализация – это означает, что π -электронная плотность не локализована между двумя соседними p -орбиталями, а распределяется по всей π -орбитальной системе.

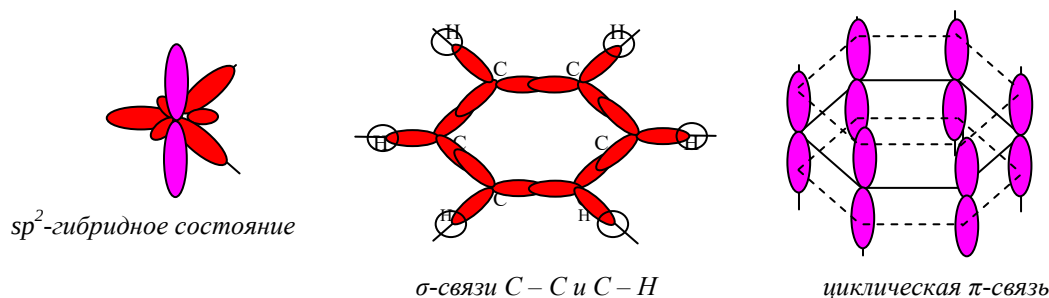


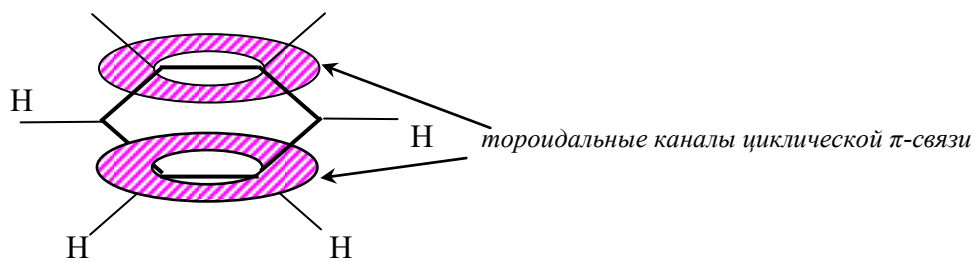
В примере с гипотетическим бензолом, в котором наблюдается сопряжение, делокализация π -связей отсутствует, что говорит о не плоской молекуле бензола и противоречит истине. В случае с молекулой бензола, расположенной на рисунке внизу, в этой молекуле присутствует и сопряжение, и делокализация π -связей, что может быть только при плоском строении молекулы и соответствует истине.

Строение бензола по методу молекулярных орбиталей

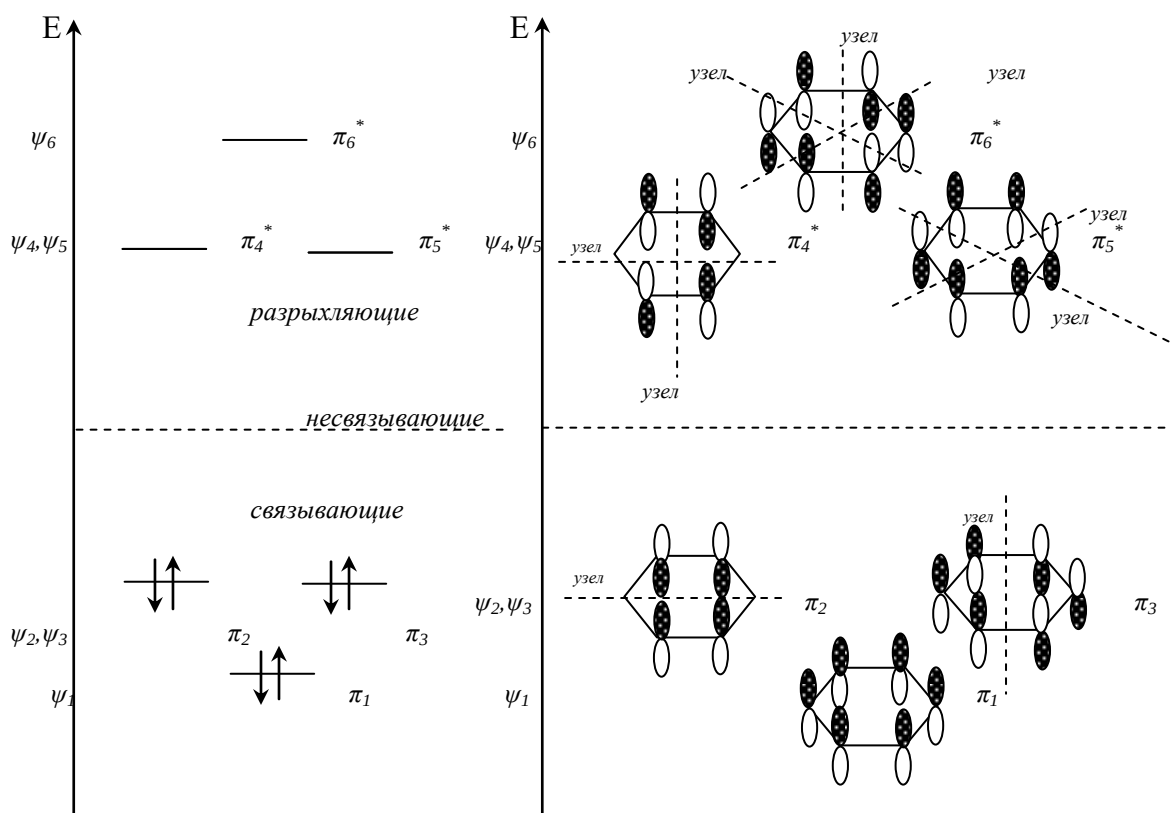
Большую роль в создании современных представлений о строении ароматических соединений принадлежит немецкому ученому Э. Хюккелю, впервые применившему один из расчетных методов квантовой механики – **метод молекулярных орбиталей** – к ароматическим соединениям.

Электронное строение молекулы бензола по методу молекулярных орбиталей Хюккеля выглядит следующим образом. Атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, то есть образуют три σ -связи под углом 120° . Оставшиеся p -орбитали по одной от каждого атома углерода способны к образованию π -связей.





По **методу МО** 6 p -орбиталей атомов углерода (по одной от каждого атома углерода) позволяют построить 6 π молекулярных орбиталей ($\psi_1 - \psi_6$). Причем в основном состоянии 6 π -электронов занимают молекулярные орбитали с наиболее низкой энергией – π МО_{связ.} ($\psi_1 - \psi_3$). Остальные три π МО_{разрых.} остаются вакантными ($\psi_4 - \psi_6$). Наиболее устойчивы связывающие молекулярные орбитали. В них плотность электронного облака повышена между каждой парой атомов углерода, и оно является общим для всех атомов углерода бензольной молекулы. Обычное представление о строении бензола соответствует молекулярной орбитали ψ_1 , не имеющей узлов.



π_1 -орбиталь является самой устойчивой и отвечает наименьшей энергии. За ней следуют орбитали с более высокой энергией – π_2 и π_3 , обладающими одинаковыми значениями энергий и имеющими по одному узлу, причем узел на орбитали π_2 перпендикулярен узлу на орбитали π_3 .

В конце концов общая симметрия занятых молекулярных орбиталей бензола делает распределение электронной плотности между различными атомами углерода равномерным.

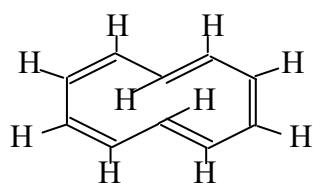
Повышенной термодинамической стабильностью обладают только такие структуры, которые содержат 2, 6, 10,.....то есть $(4n+2)$ π -электронов, где n -целое число.

Хюккель после многочисленных исследований вывел следующее правило: повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие

моноциклы, которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой системе сопряжения $(4n+2)$ π -электронов.

Из правила Хюккеля вытекает, что [2], [6], [10].....-анулены должны быть ароматичными. Размер ароматичных ануленов теоретически ограничивается 22 или 26 звеньями. Выше было отмечено, что общая формула ануленов – C_nH_n . Исходя из этой формулы [2]-анулен не существует, так как это C_2H_2 и отвечает формуле ацетилена. Кроме того, два атома углерода не могут образовать цикл. Поэтому простейшим ануленом является [6]-анулен или C_6H_6 или бензол. Молекула бензола отвечает любому определению ароматичности правила Хюккеля. Отсюда, **6 π -электронов молекулы бензола называют ароматическим секстетом.**

Следующим ароматическим ануленом должен быть [10]-анулен при $n=2$. Однако это соединение чрезвычайно реакционноспособное, и оно может и не быть ароматичным, так как пространственные затруднения делают молекулу неплоской. При этом главные оси p -орбиталей перестают быть параллельными и 10 π -электронов не могут полностью делокализоваться.

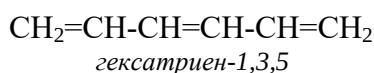


[10]-анулен

Тем не менее ароматичность [14], [18] и [22]-ануленов была доказана на основании данных ЯМР-спектров, только эти соединения были нестабильными из-за высокой реакционной способности.

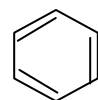
Решить, ароматично ли соединение, можно лишь по вычислению энергии линейной π -электронной системы и сравнением этой энергии с энергией соответствующей циклической π -электронной системы. Если циклизация понижает энергию π -электронной системы, то циклическое соединение относится к ароматическим. Например:

энергия линейной π -электронной системы



>

энергия циклической π -электронной системы



бензол,

следовательно, **бензол ароматичен.**

Если циклизация линейной структуры вызывает возрастание π -электронной энергии, то циклическая система является антиароматической, например:

энергия линейной π -электронной системы



<

энергия циклической π -электронной системы



циклобутадиен

следовательно, **циклобутадиен антиароматичен.**

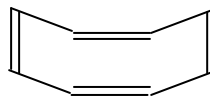
И, наконец, если циклизация линейной структуры не вызывает никакого изменения энергии π -электронной системы, то циклическую структуру называют **неароматической.**

Вторым условием ароматичности по Хюккелю является параллельность p -орбиталей. У **бензола** молекула копланарная, то есть плоская, поэтому все 6 p -орбиталей параллельны между собой, то есть в молекуле существует как сопряжение, так и делокализация π -электронной плотности.

В случае **циклооктатетраена** цикл неплоский и существует в форме «ванны», поэтому в молекуле существует сопряжение двойных связей, но делокализации π -электронов нет из-за непараллельности всех p -орбиталей между собой:



или



Таким образом, **правило ароматичности по Хюккелю** включает два условия:

1) система должна быть

а) циклической;

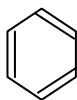
б) плоской;

в) сопряженной;

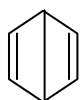
2) число p -электронов, образующих циклическую π -связь, должно равняться выражению $(4n+2)$.

Валентные изомеры бензола

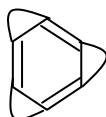
В истории ароматических соединений существовало несколько формул изображения строения бензола. Например, формулы:



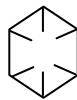
Кекуле



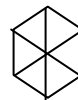
Дьюара



Тиле



центрическая
Армстронга-
Байера



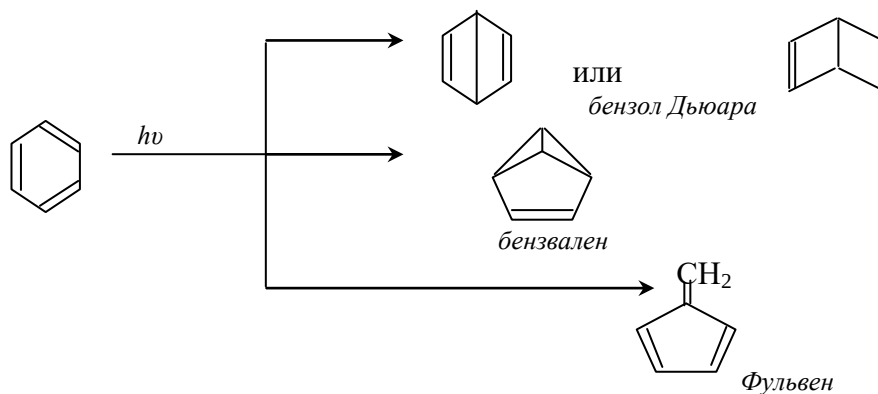
диагональная
Клауса



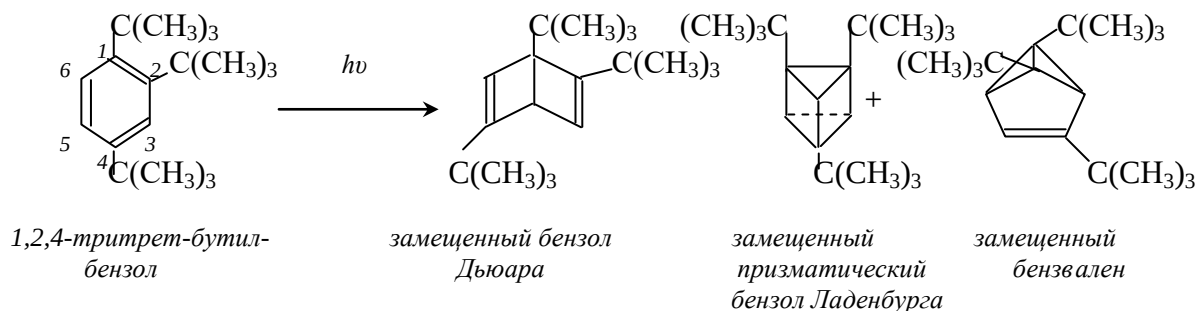
призматическая
Ладенбурга

Создатели этих формул стремились отразить наиболее типичные черты бензольной молекулы. Последующие исследования показали выдающуюся прозорливость создателей некоторых формул.

В 1963 году был синтезирован дьюаровский бензол. Ван Тамелен получил его при фотохимическом облучении бензола. В 1968 году Уорд и Уишнок облучением бензола в жидком состоянии дальним ультрафиолетовым светом ($1650-2000 \text{ \AA}$) получили валентный изомер бензола – дьюаровский бензол, а именно, бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5, наряду с двумя другими валентными изомерами бензола – бензваленом и фульвеном:

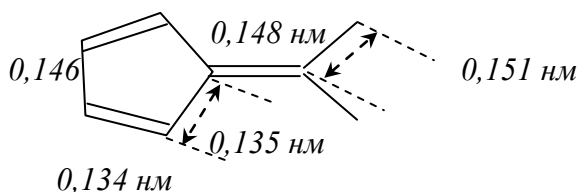


При фотохимическом облучении 1,2,4-тритрет-бутилбензола вследствие пространственных факторов нарушается одноплоскостное строение бензольного кольца и образуется смесь валентных изомеров:



Все три валентных изомера при нагревании необратимо изомеризуются в производные бензола. Все три изомера бензола не являются ароматическими соединениями, так как плоскостная система нарушена.

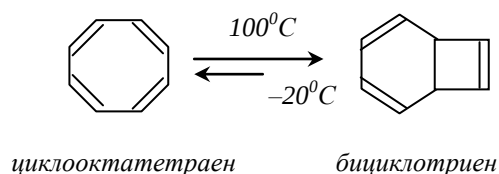
Валентный изомер фульвен является и структурным изомером бензола, но он также неароматичен. Для него характерны свойства полиена с локализованными двойными связями. В молекуле фульвена нет делокализации π -электронов:



Таким образом, бензол имеет четыре валентных изомера: бензол Дьюара, бензвален, призман Ладенбурга и фульвен. Фульвен к тому же является и структурным изомером бензола в связи с его плоским строением.

Итак, при образовании валентных изомеров происходит перестройка π - и σ -связей, сопровождающаяся изменением межъядерных расстояний и валентных углов, без перемещения атомов или атомных групп.

В отличие от валентных изомеров существуют валентные таутомеры, которые находятся в состоянии динамического равновесия, часто сильно смещенного в сторону одного из таутомеров, и различаются значениями межъядерных расстояний и валентных углов. Валентная таутомерия также сопровождается перестройкой π - и σ -связей без перемещения атомов. Например, взаимное превращение циклооктатетраена и бициклооктатриена:



Получение ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды являются исходными продуктами для получения полимеров, красящих, пахучих, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и других соединений. Многие отрасли химической промышленности заняты получением и переработкой ароматических соединений (коксохимическая, анилиноокрасочная, фармацевтическая и так далее).

Промышленные методы

Наиболее ценным источником ароматических соединений является **каменный уголь**.

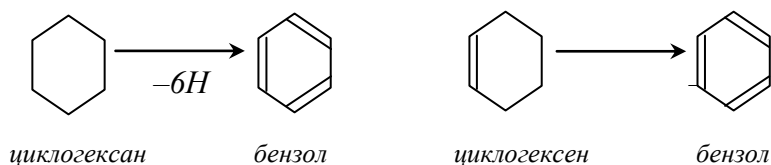
Из 1000 кг каменноугольной смолы получают в среднем:

бензола – 16 кг,
толуола – 2,5 кг,
ксилолов – 0,3 кг,
фенола и крезолов – 20 кг,
нафталина – 20 - 60 кг,
антрацена – 5-20 кг.

Синтетические методы

1) Ароматизация нефти

В нефти находится много циклоалканов (Бакинская нефть), которые при термическом, каталитическом дегидрировании дают бензол и его производные:

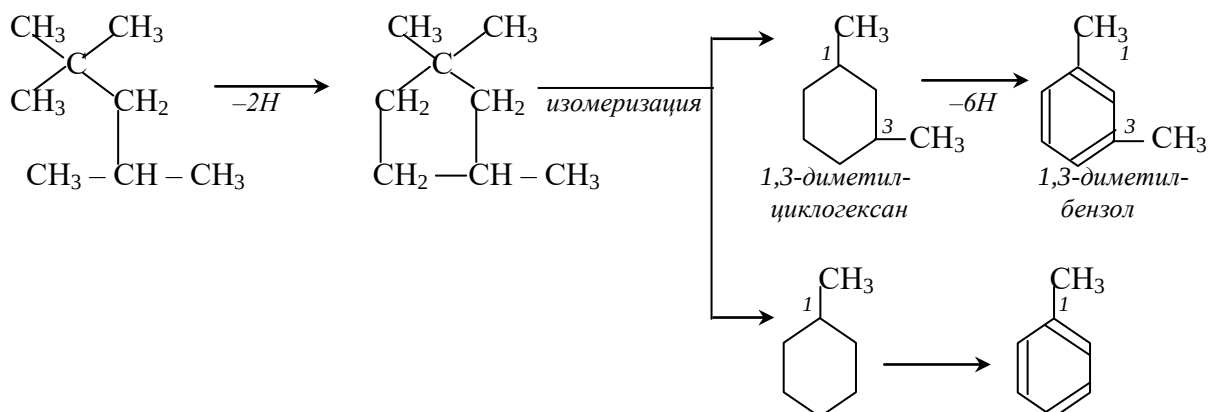


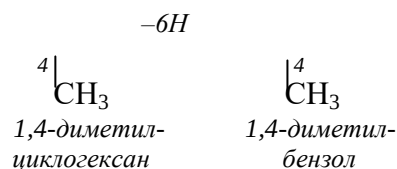
2) Ароматизация предельных углеводородов (дегидроциклизация)

В СССР разработан этот метод впервые ученым Б.А.Молдавским, который пропускал парафин с числом атомов углерода не менее шести над катализатором - оксидом хрома - при температуре 500°C . Независимо друг от друга в других двух лабораториях этот же метод получения аренов при дегидроциклизации алканов разработали ученые Казанский Б.А. и Плате А.Ф., которые применили в качестве катализатора платину при температуре 300°C :



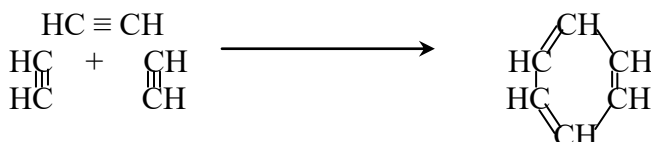
Из изооктана, имеющего в главной цепи пять атомов углерода, получают циклопентаны, которые расширяют циклы за счет изомеризации:



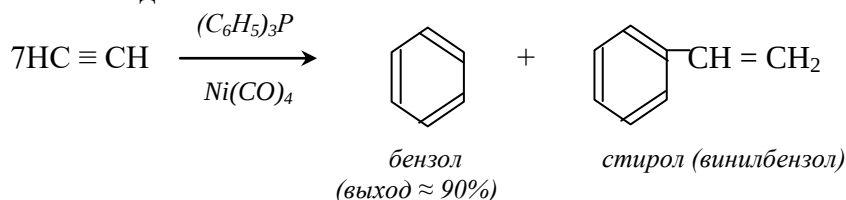


3) Циклотримеризация ацетилена

В 1876 году Бертло пропускал ацетилен через раскаленные трубки и получил бензол с небольшим выходом. В 1927 году Н.Д.Зелинский проделал эту реакцию и значительно повысил выход бензола, применив температуру 450-500⁰С и катализатор – активированный уголь, который в последствии стал применяться в противогазах:



В 1948 году Реппе применил в качестве катализатора карбонил никеля, образующий с ацетиленом металлоорганические комплексы, и осуществил низкотемпературную избирательную циклополимеризацию ацетилена и его гомологов с хорошим выходом:



Химические свойства

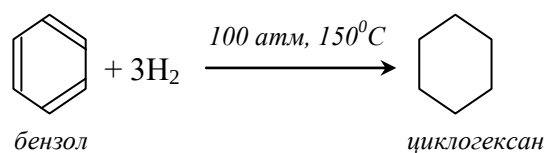
Химические свойства ароматических углеводородов тесно связаны с электронным строением молекулы бензола. Поскольку молекула бензола имеет ненасыщенный характер и в ней присутствуют σ - и π -связи, то в первую очередь ожидаются реакции присоединения. Но эти реакции на практике идут с большим трудом из-за циклической π -связи, образованной 6 p -орбиталями, которая разрывается с применением достаточно большой энергии. Поэтому легче идут реакции замещения по σ -связи. Как донор электронов, π -связь притягивает к молекуле бензола электрофильные частицы. В свою очередь, σ -связь у бензола имеет два вида: C – H и C – C. По энергетическим характеристикам легче вступают в реакцию σ -(C – C)-связи, но они пространственно недоступны из-за «закрытия» их циклическими тороидальными кольцами π -связи, а стерически доступными становятся σ -(C – H)-связи. Исходя из выше изложенного, характерными реакциями для аренов являются реакции замещения электрофильного характера – S_E.

Реакции присоединения

Реакции присоединения являются нехарактерными реакциями ароматических углеводородов. Но в жестких условиях при облучении и высокой температуре могут идти реакции присоединения электрофильного характера – A_R, а в присутствии катализаторов – A_E.

1) Гидрирование

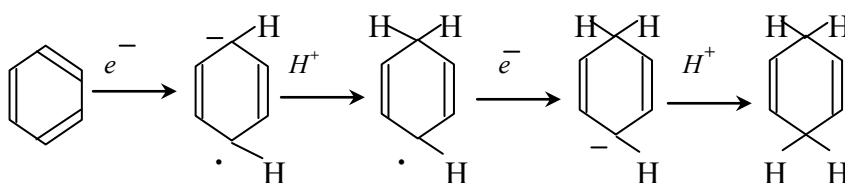
Бензол и его гомологи присоединяют молекулы водорода в присутствии катализатора – никеля Ренея, при высокой температуре и давлении:



2) Восстановление по Бёрчу

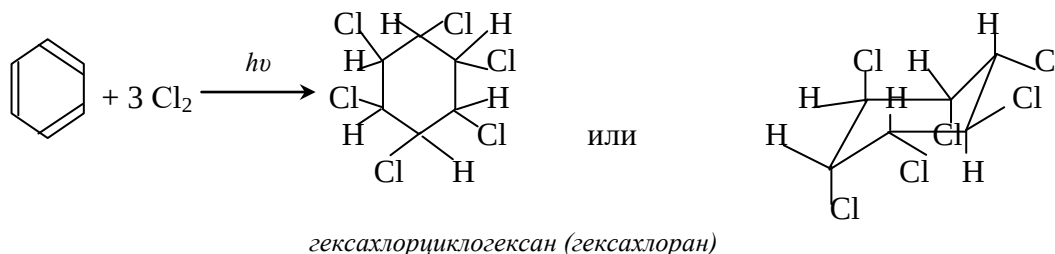
Бензол и его производные называют аренами. При восстановлении Аренев растворами щелочных металлов в жидком аммиаке, обычно в присутствии спирта, имеет место 1,4-присоединение водорода. Бензол эффективно восстанавливается в циклогексадиен-1,4 натрием в жидком аммиаке, содержащем этанол.

Спирт при взаимодействии с натрием выделяет атомарный водород, который последовательно атакует бензол сначала электроном, потом – протоном, причем атака у бензола идет в положениях 1 и 4:



3) Галогенирование

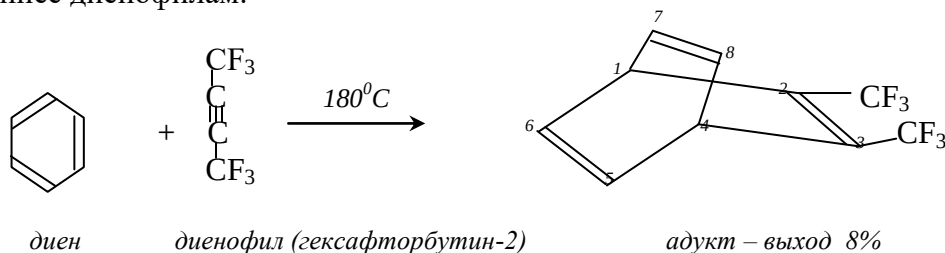
На свету в отсутствие катализатора хлор присоединяется к бензолу по месту нахождения двойных связей с образованием гексахлорциклогексана или гексахлорана:

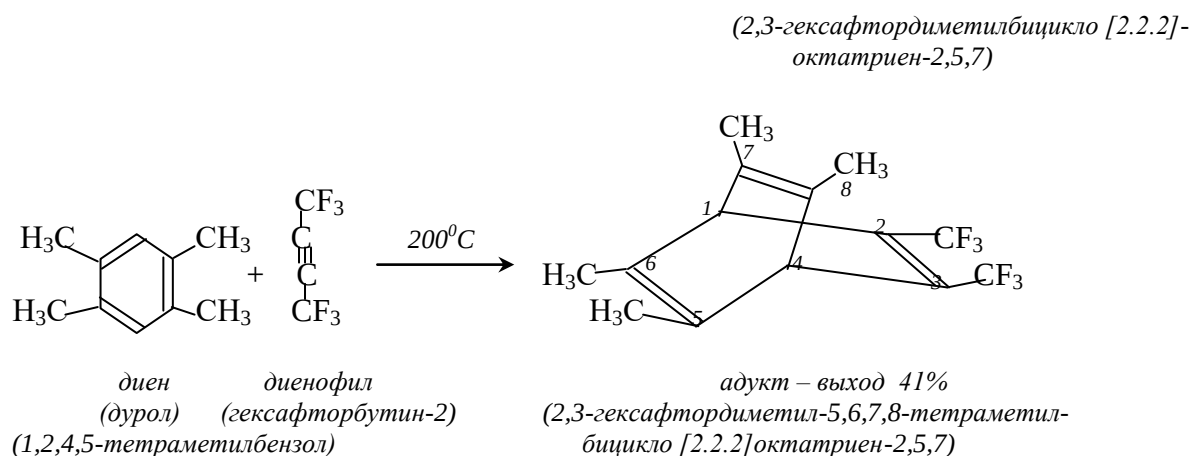


Аналогично проходит реакция бромирования.

4) Реакция Дильса-Альдера

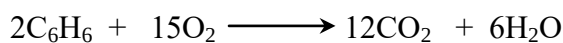
Реакция Дильса-Альдера или термическое циклоприсоединение. Эта реакция проходит с моноциклическими аренами только при использовании сильных электрофильных диенофилов, например, гексафторбутина-2. Выход продукта реакции повышается, если в бензольном ядре (диене) будет электронодонорный заместитель (например, CH_3), который повышает электронную плотность в кольце, делая его доступнее диенофилам:



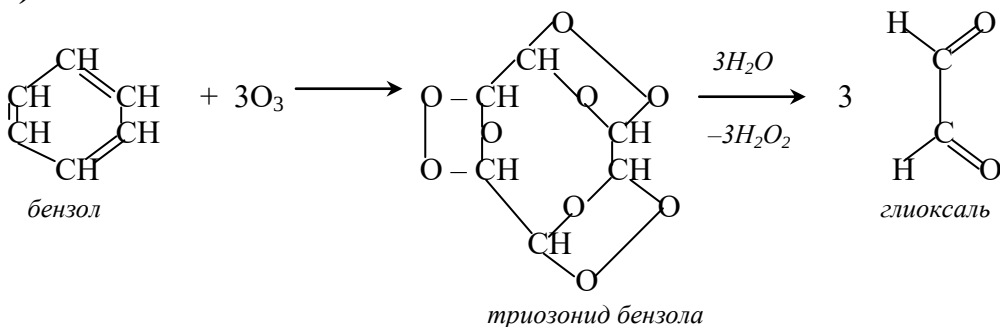


Деструктивные процессы

1) Горение



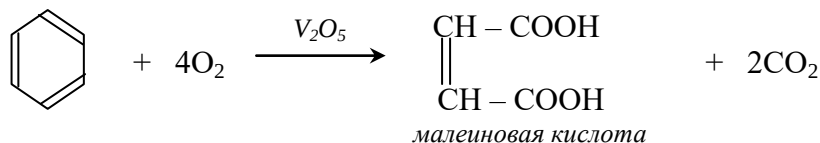
2) Окисление озоном



3) Окисление контактно-каталитическое

Бензольное кольцо с большим трудом поддается воздействию окислителей. КМnO₄, CrO₃, HNO₃ на холоду не действуют на бензол.

При окислении бензола кислородом воздуха на катализаторе V₂O₅ образуется малеиновая кислота:

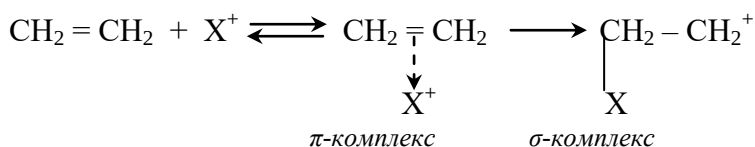


Электрофильное замещение в молекуле бензола

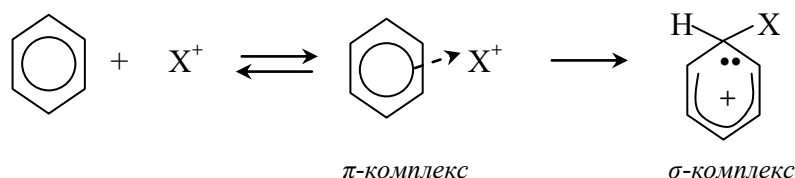
Между механизмами реакций электрофильного замещения в ароматическом ядре и электрофильного присоединения к олефинам имеется сходство. Это проявляется на первой ступени.

Электрофильная реакция замещения протекает по механизму S_{E2}-бимолекулярному механизму через стадию промежуточного соединения и протекает ступенчато. В обоих случаях реакции предшествует быстрое образование π-комплекса. Стадией, определяющей скорость реакции, является переход π-комплекса в промежуточный карбониевый ион при ароматическом замещении в σ-комплекс.

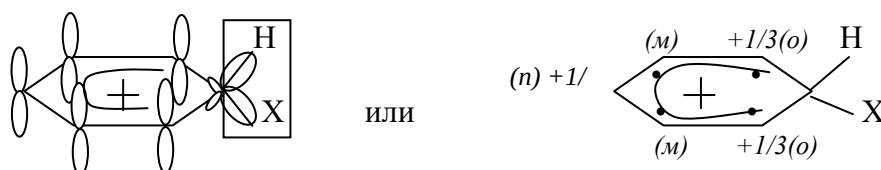
Электрофильное присоединение у олефинов (1 стадия):



Электрофильное замещение у аренов (1 стадия):

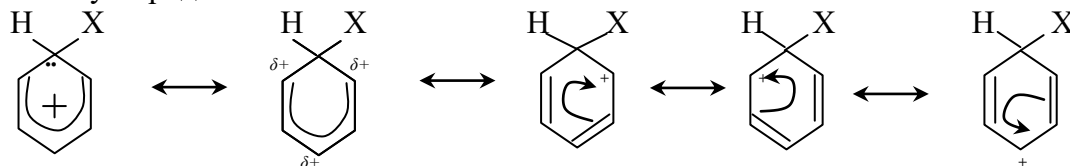


На первой стадии у аренов происходит взаимодействие π -молекулярных орбиталей ароматического соединения со свободной p -орбиталью электрофила (X^+), которое приводит к образованию донорно-акцепторного π -комплекса. Этот π -комплекс в результате внедрения электрофильного реагента в π -электронную систему ароматического соединения медленно превращается в положительно заряженный σ -комплекс с образованием ковалентной σ -связи (X^+ – ароматическое соединение). Электрофил (X^+) выхватывает 2 электрона из π -электронного секстета, превращая атакуемый атом углерода из sp^2 -гибридного состояния в sp^3 -состояние, преобразуя его в тетраэдрический. Связанные с ним заместитель (X) и атом водорода располагаются вне плоскости кольца, перпендикулярно плоскости кольца:



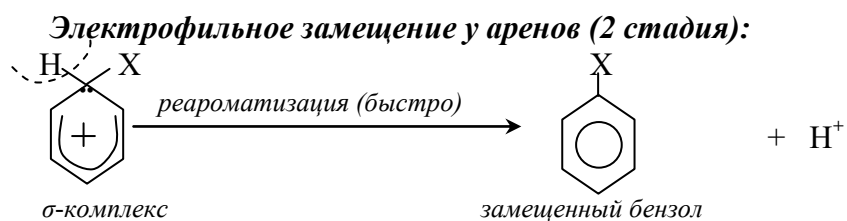
σ -Комплекс – это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Образование σ -комплекса не требует большой затраты энергии. σ -Комплекс – это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение.

Промежуточный σ -комплекс имеет несколько резонансных структур, положительный заряд в нем распределяется по трем из пяти доступных p -орбиталей атомов углерода. Эта система включает два одинаковых орто-углеродных атома по отношению к sp^3 -гибридизованному атому углерода и один пара-углеродный атом. Два мета-положения кольца не несут формального заряда, но они, несомненно, имеют слегка электроположительный характер из-за соседних положительно заряженных атомов углерода:

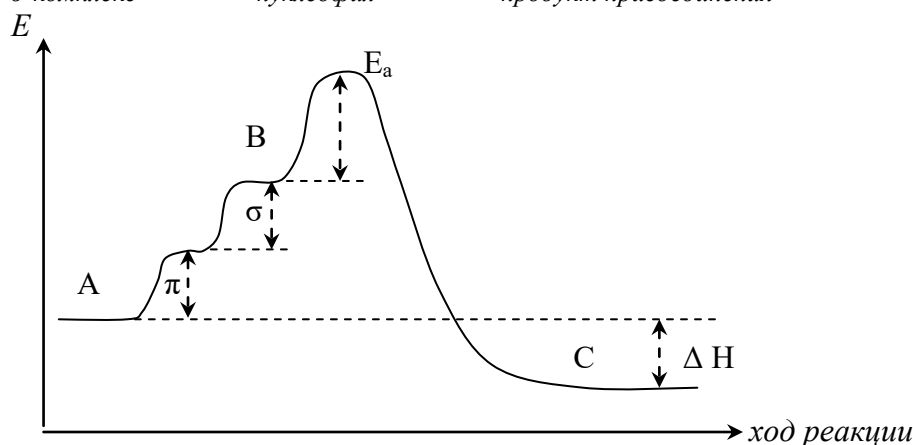
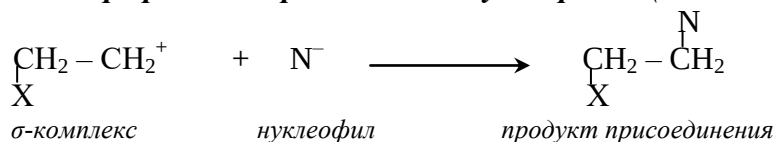


Вторые стадии реакций электрофильного присоединения и электрофильного замещения протекает различно. При ароматическом замещении лабильный σ -комплекс превращается в стабильный замещенный бензол с потерей протона. При этом выигрывается разница в энергии сопряжения в ароматическом кольце и в σ -комплексе.

В случае олефинов потеря протона не приведет к выигрышу энергии, и промежуточный катион быстро реагирует с анионом или нуклеофильной молекулой с образованием продуктов присоединения.



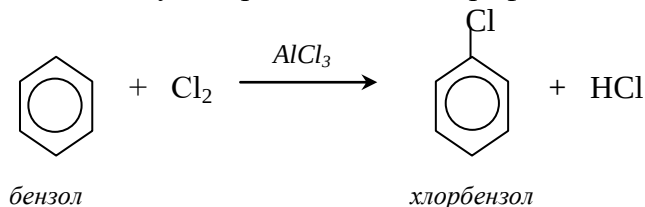
Электрофильное присоединение у олефинов (2 стадия):



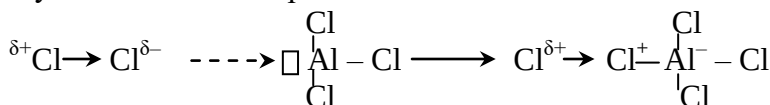
Энергетический профиль реакции S_{E2} в ароматическом ряду

А-исходное соединение,
 π - комплекс,
 В- σ -комплекс,
 E_a – энергия активации σ -комплекса,
 С – продукт реакции,
 ΔH – тепловой эффект реакции.

Примером реакции S_{E2} в ароматическом ряду является реакция галогенирования бензола. В качестве катализатора применяется кислота Льюиса – AlCl_3 , который способствует образованию электрофильной частицы.

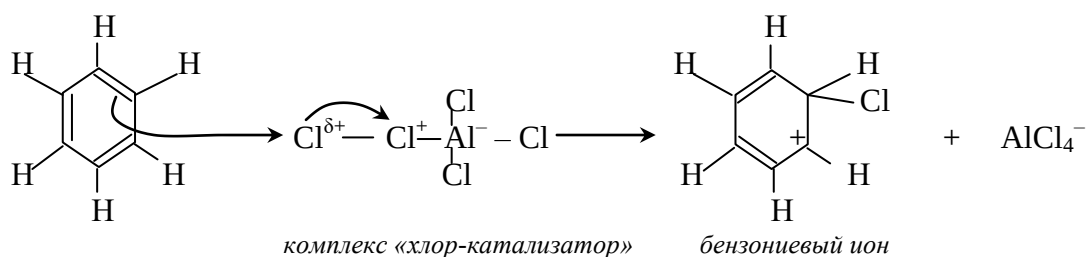


Функция катализатора – это связывание галогена:

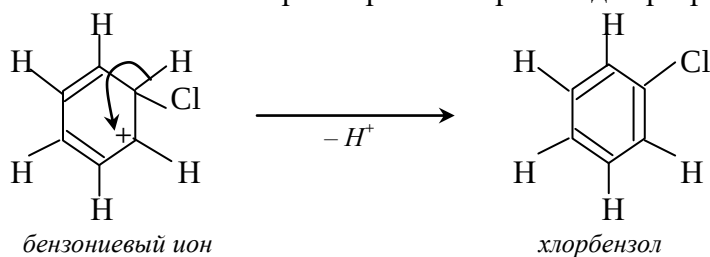


Связь в молекуле хлора сильно поляризуется и вследствие отрицательного индуктивного эффекта внешний атом хлора приобретает положительный заряд. Этот комплекс и реагирует с бензолом. П-Связь молекулы бензола служит нуклеофилом и

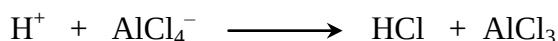
оттесняет группу AlCl_4^- от крайнего атома хлора. Этот атом атакует бензольное кольцо и образуется бензониевый ион:



Затем бензониевый ион теряет протон и происходит реароматизация системы:



Образующийся протон взаимодействует с анионом AlCl_4^- , в результате чего образуется побочный продукт HCl , и катализатор восстанавливается:



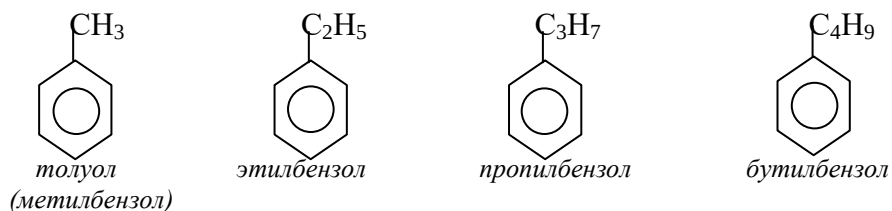
Так как катализатор регенерируется, его надо брать в реакцию замещения в небольшом количестве.

Бензол и его алкилзамещенные

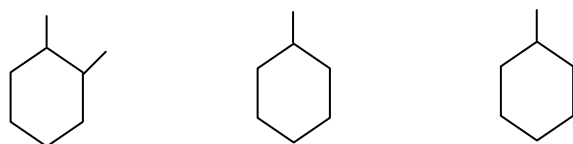
Бензол относится к ануленам с общей формулой C_nH_n . Но его алкилзамещенные, образующие гомологический ряд, соответствуют общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, которой подчиняется и сам бензол. Таким образом бензол образует гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

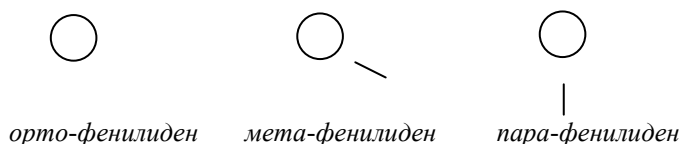
Любой ароматический углеводород, включающий ароматический фрагмент, называют ареном, а ароматический заместитель или ароматический радикал называют арилом (Ar).

К **гомологам** бензола относятся:

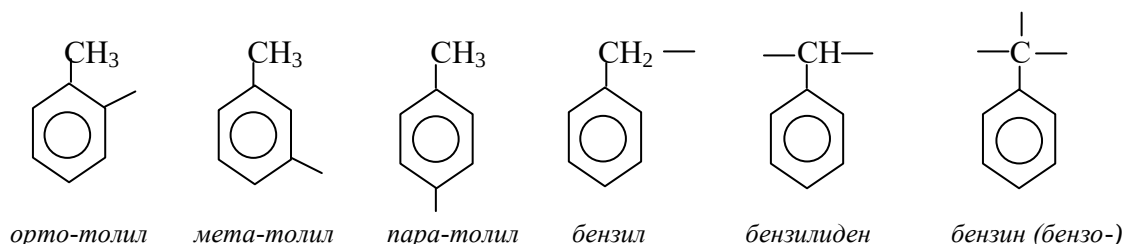


Если бензольное кольцо рассматривать как заместитель, то его называют фенилом, то есть радикал бензола C_6H_5 — это фенил или Ph, а радикал бензола — C_6H_4 — это фенилиден. Поскольку фенилиден имеет две свободные валентности, то они могут располагаться в кольце в орто-, мета- и пара-положениях:

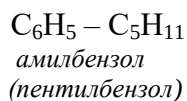
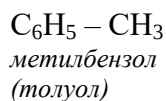




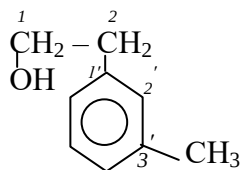
Толуол образует несколько радикалов:



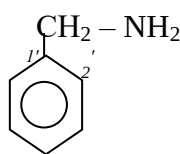
Название аренов по систематической номенклатуре происходит от алкилзамещенных бензола, но часто называют по тривиальной или исторической номенклатуре, например:



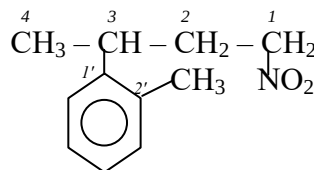
Более сложные соединения можно называть и как производные бензола, и как производные углеводородов или других классов соединений, например:



2-м-толил-этанол-1
2-(3'-метилфенил)-этанол-1

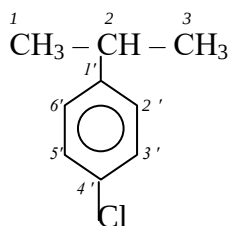


бензиламин
фениламинометан

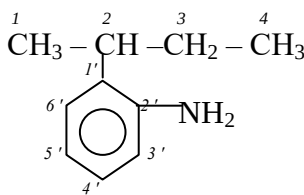


1-нитро-3-о-толилбутан
1-нитро-3-(2'-метилфенил)-бутан

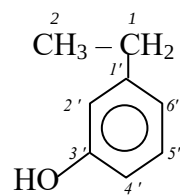
Если с бензольным кольцом связаны и радикалы, и функциональные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), и нефункциональные группы ($-\text{NO}_2$, Γ -), то сначала нумеруют углеводородные радикалы, затем функциональные группы, а затем нефункциональные группы, например:



2-(4'-хлорфенил)-пропан



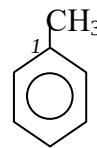
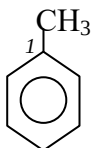
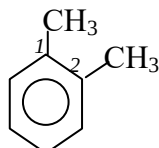
2-(2'-аминофенил)-бутан

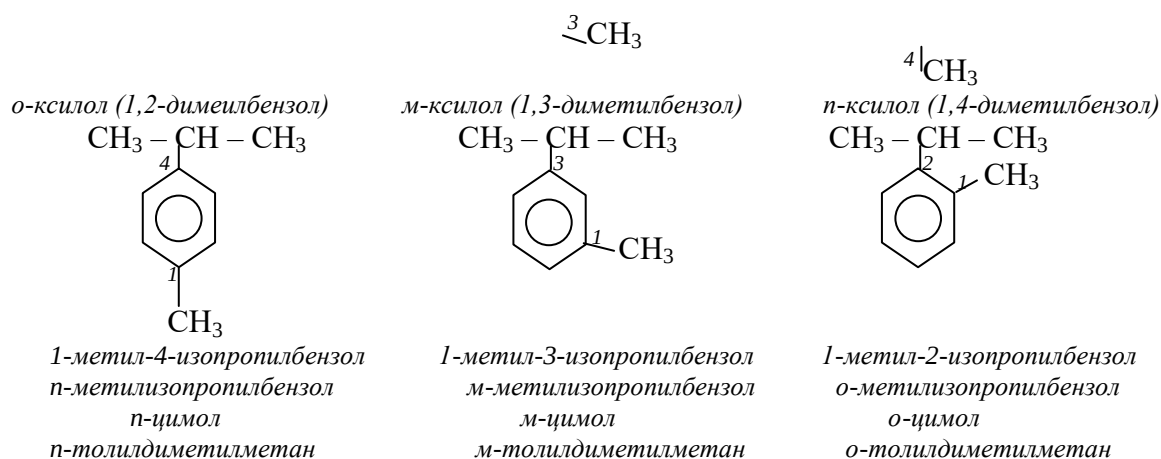


1-(3'-оксифенил)-этан

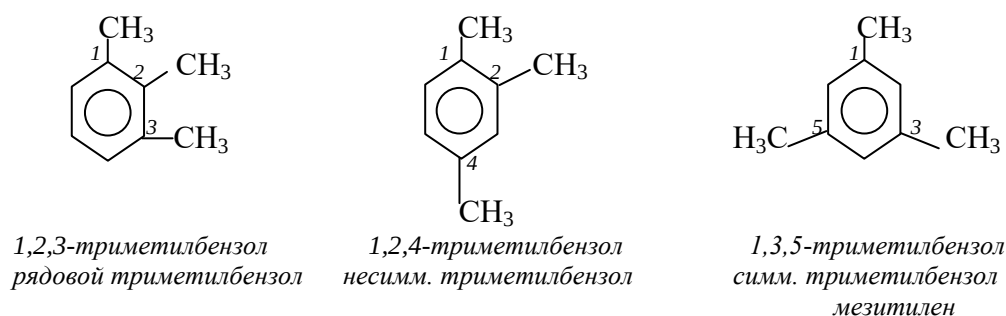
Дизамещенные бензола

Среди дизамещенных бензола простыми представителями являются ксилолы. В зависимости от взаимного расположения метильных групп различают три вида дизамещенных ксилолов:





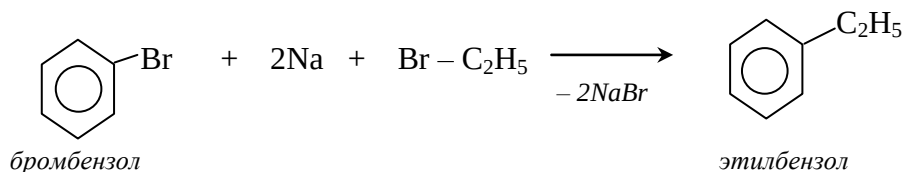
Тризамещенные бензола



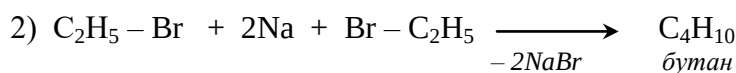
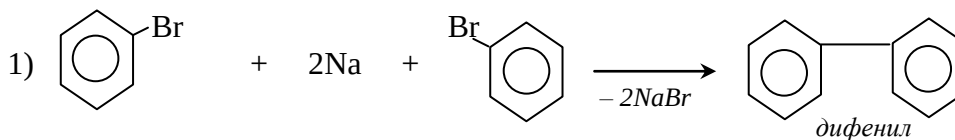
Получение гомологов бензола

1) Реакция Вюрца – Фиттига

Реакция Вюрца – Фиттига заключается во взаимодействии галогенозамещенных бензола (галогеноариллов) и галогеноалканов с металлическим натрием:

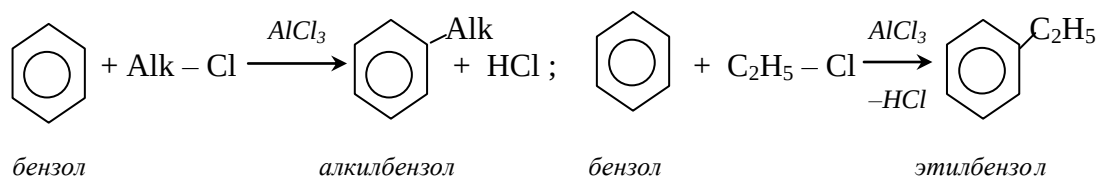


Скорость главной реакции невелика. Реакция сопровождается образованием побочных продуктов:



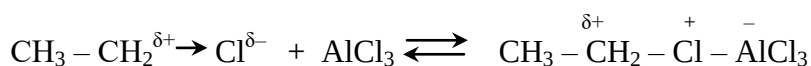
2) Алкилирование бензола по Фриделю – Крафтсу

Реакция заключается в конденсации алифатических галогенопроизводных с ароматическими углеводородами в присутствии катализатора – кислоты Льюиса. Обратное сочетание составляющих, а именно, галогеноариллов и алифатических углеводородов, не приводит к реакции.

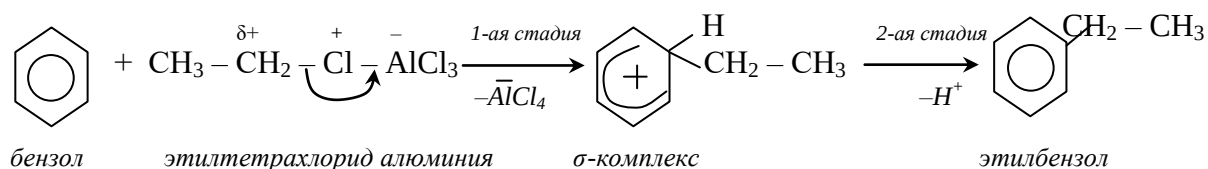


Механизм реакции – S_E2

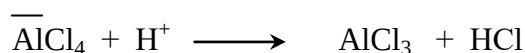
Начальная стадия состоит в образовании комплекса между катализатором (хлоридом алюминия) и алкилгалогенидом (хлористым этилом):



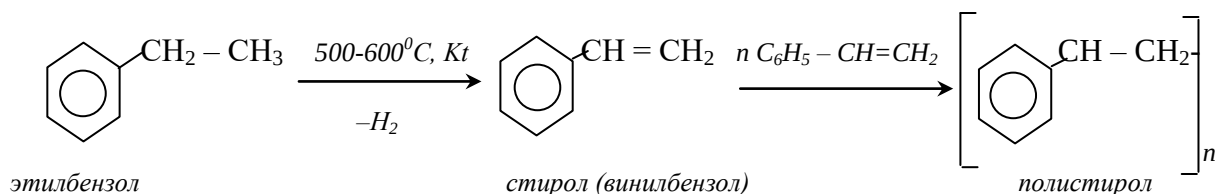
Полученный комплексный электрофильный реагент, в котором положительный заряд рассредоточен между атомами углерода и хлора, атакует π -электронную систему молекулы бензола. В результате атаки положительный заряд полностью сосредоточивается на атоме углерода, которым и соединяется с бензольным кольцом, образуя σ -комплекс. На этом заканчивается 1-ая стадия реакции, которая протекает медленно. 2-ая стадия происходит очень быстро, в которой выбрасывается протон от атакуемого атома углерода бензольного кольца, возвращая системе ароматический характер:



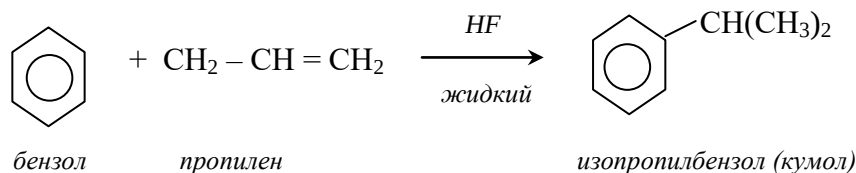
Образующиеся ионы: AlCl_4^- и протон взаимодействуют между собой, в результате чего катализатор восстанавливается в виде AlCl_3 и получается побочный продукт хлороводород:



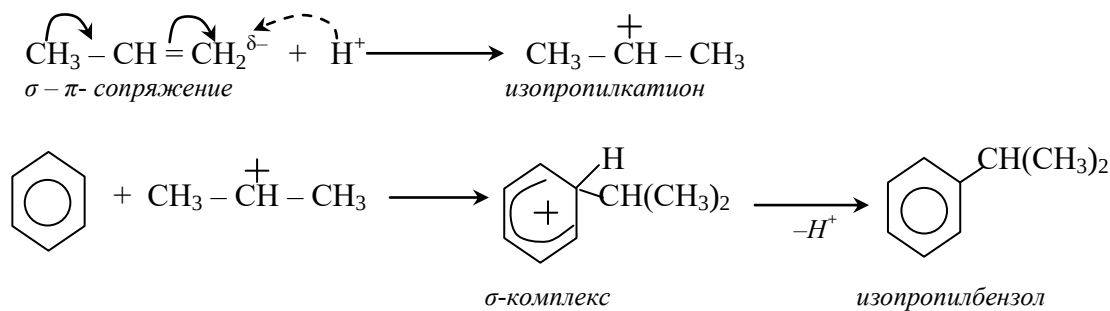
Этилбензол применяют для получения стирола – мономера в реакции полимеризации, где полимер (полистирол) обладает большой механической прочностью:



Алкилирующим агентом могут быть и алкены, например, пропилен. Полученный изопропилбензол или кумол используют для получения фенола и ацетона, а также для получения α -метилстирола.

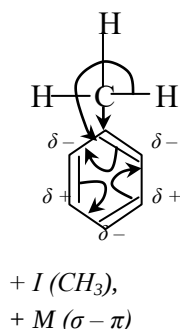


Механизм реакции - S_E2



Толуол

Толуол является следующим после бензола его гомологом и называется метилбензолом.

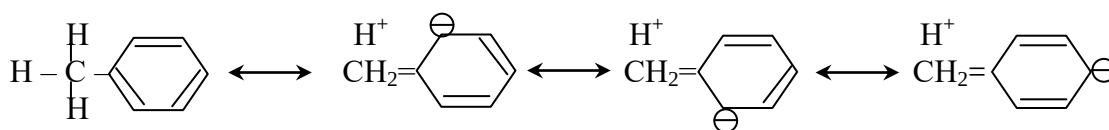


Метильная группа обладает положительным индуктивным эффектом и вступает во взаимодействие с бензольным кольцом в виде $\sigma - \pi$ -сопряжения. Оба электронных эффекта направлены в одну сторону, а именно, в сторону кольца, насыщая его электронной плотностью. Повышенная электронная плотность создается в орто- и пара-положениях кольца по отношению к метильной группе. В шестичленном ароматическом кольце наблюдается альтернирующий или чередующийся эффект зарядов, поэтому в мета-положениях кольца сосредотачиваются положительные заряды.

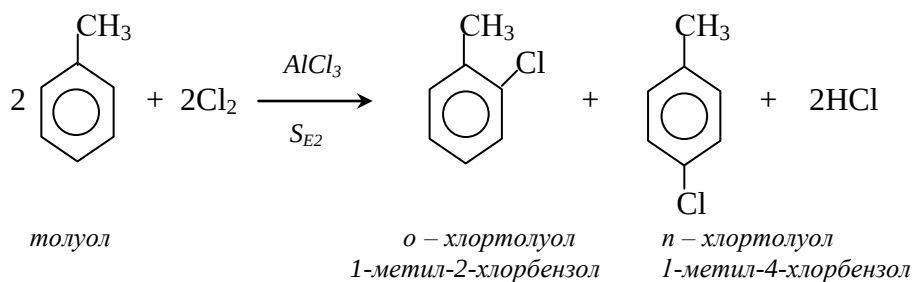
Реакции электрофильного замещения идут в орто- и пара-положениях, причем со скоростью большей, чем в случае бензола, то есть величина (δ^-) на атакуемом атоме углерода у толуола больше, чем у бензола.

Молекула толуола имеет небольшой дипольный момент: $\mu = 0,49 \text{ D}$.

Предельные структуры толуола



Галогенирование толуола



Сравнивая скорость галогенирования первичных, вторичных и третичных алкилбензолов, можно видеть, что она уменьшается от первичных к третичным, хотя

положительный индуктивный эффект больше у третичного, чем у вторичного и, тем более, у первичного алкила:



то есть, чем больше радикалов, тем больше должны они насыщать электронной плотностью бензольное кольцо, и реакция с электрофилами должна бы идти быстрее. Этот парадокс, названный *эффектом Натана-Бэкера*, которые изучали эти реакции, объяснили большей поляризуемостью С – Н-связи по сравнению с С – С-связью благодаря σ – π -сопряжению или гиперконъюгации.

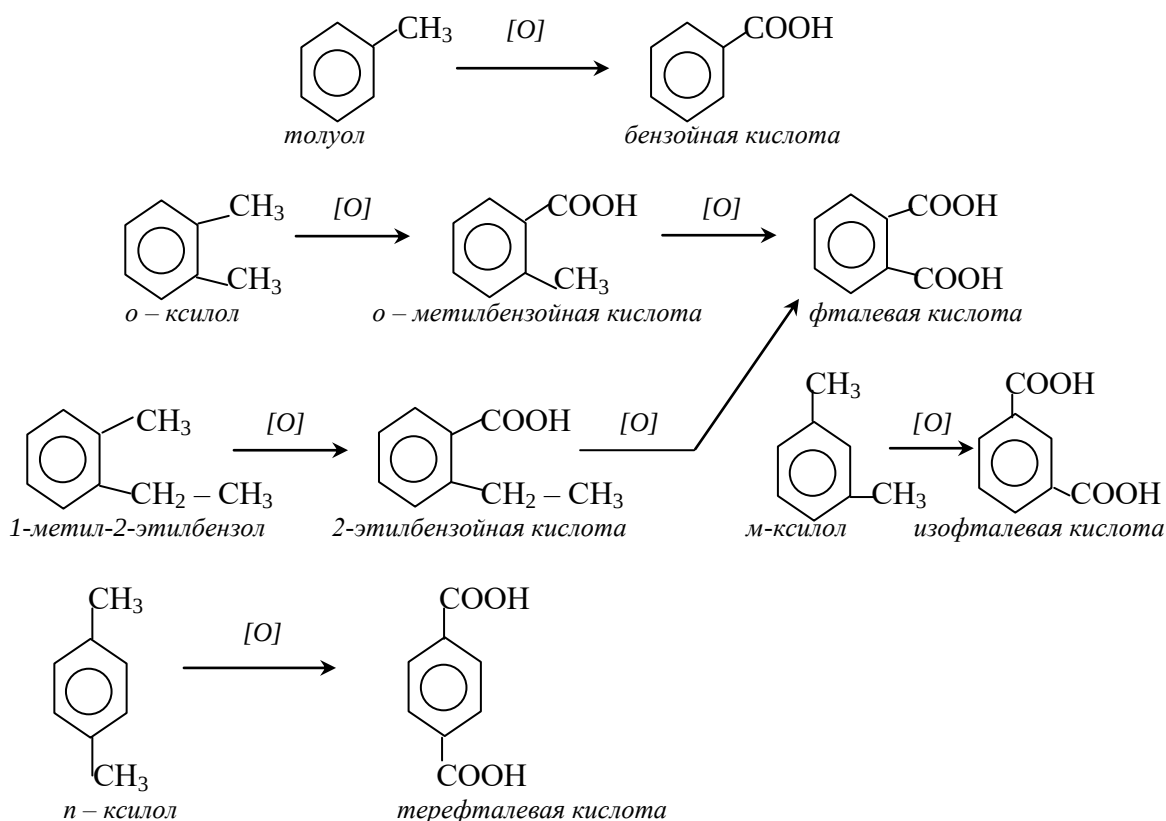
Сравнивая оба электронных эффекта, видно, что мезомерный эффект в виде σ – π -сопряжения уменьшается в обратном порядке по отношению к индуктивному эффекту:



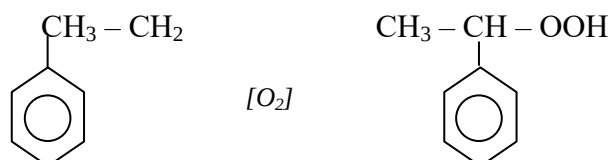
поэтому толуол хлорируется быстрее, чем другие алкильные производные бензола.

Окисление боковых цепей бензола

Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковой цепи всегда образуется группа –COOH. При нескольких заместителях путем подбора окислителей можно окислить последовательно более длинную цепь, затем более короткую или наоборот. Эта реакция служит для установления строения ароматических углеводов.



При окислении алкилбензолов кислородом воздуха образуются гидроперекиси, потому что окисляется α -углеродный атом боковой цепи:



Правила ориентации электрофильного замещения в бензольном кольце

Существенной особенностью получения и превращений производных ароматических углеводородов является то, что новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям. **Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном ядре, называются правилами ориентации.**

Реакционная способность того или иного атома углерода в бензольном ядре определяется тремя факторами:

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

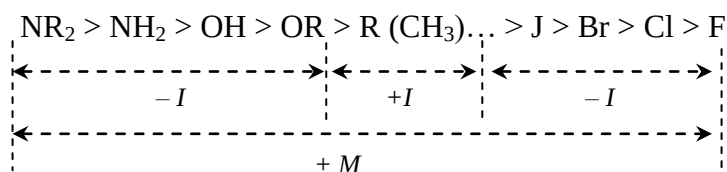
Решающее значение имеют первые два фактора.

1) Первый фактор - положение и природа имеющихся заместителей

Любой заместитель в бензольном ядре нарушает симметрию электронного облака и либо увеличивает, либо уменьшает электронную плотность кольца.

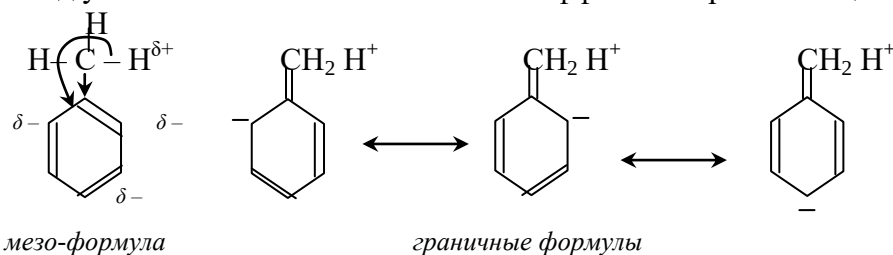
В соответствии с этим заместители в бензольном кольце делят на 2 группы:

1) **Заместители 1-ого рода** – это группировки атомов, способные отдавать электроны (электронодоноры), увеличивающие электронную плотность в кольце в орто- и пара-положениях по отношению к имеющемуся заместителю, поэтому заместители 1-ого рода называют *орто-, пара-ориентантами*. По их активности они располагаются в ряд:



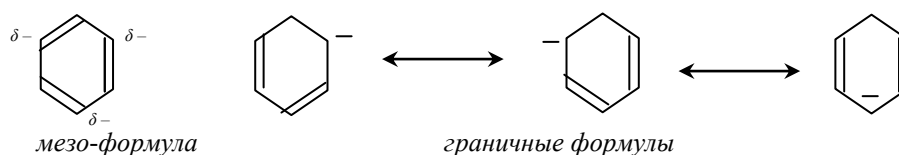
У заместителей 1-ого рода (ориентанты 1-ого рода) имеется неподеленная электронная пара на гетероатоме, которая вступает в *p-π-сопряжение* с бензольным кольцом.

Индуктивный эффект заместителей у ориентантов 1-ого рода отрицательный, кроме алкилов, у которых наблюдается положительный индуктивный эффект. Большой вклад у алкильных заместителей имеет эффект гиперконъюгации:



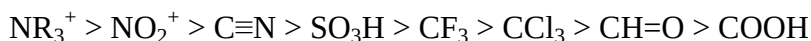
Мезомерный эффект заместителей 1-ого рода, имеющих неподеленную электронную пару, вступают во взаимодействие с делокализованными π -орбиталями, и электроотрицательность ароматического кольца возрастает:





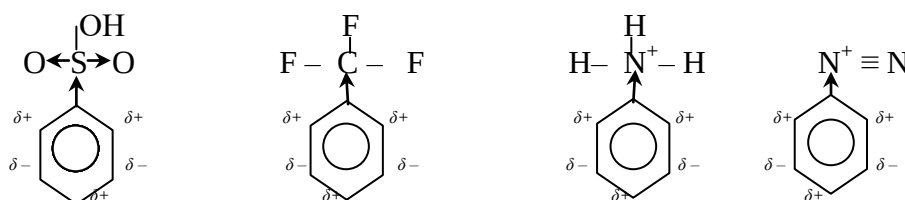
Заместители 1-ого рода облегчают реакции замещения электрофильного характера.

2) Заместители 2-ого рода – это атомные группировки, способные оттягивать электроны от бензольного ядра, являются электроноакцепторами. Часто они имеют двойные или тройные связи:

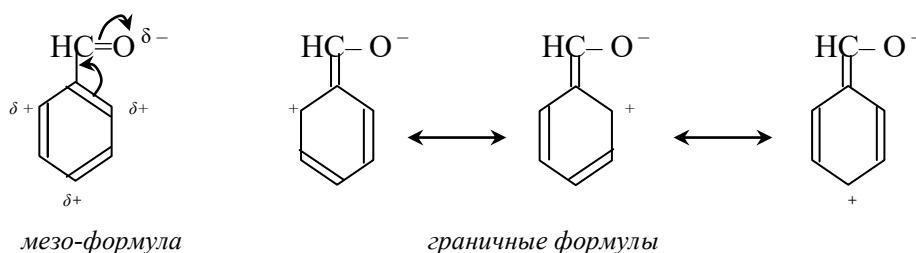


Все заместители 2-ого рода имеют отрицательный индуктивный эффект, и большинство из них, которые в своем составе несут π -связи, обладают отрицательным мезомерным эффектом.

Такие группы атомов, как SO_3H , CF_3 , NH_3^+ , $\text{N}\equiv\text{N}^+$ не вытягивают π -электронов из кольца, а группы SO_3H , CF_3 , NH_3^+ не имеют кратных связей. В результате сильного отрицательного индуктивного эффекта они вызывают в бензольном кольце перераспределение электронной плотности по механизму σ - π -сопряжения. Отсюда, бензольное кольцо обедняется электронной плотностью, особенно, в орто- и пара-положениях, и локализуется в мета-положениях. Поэтому, реакция электрофильного замещения будет затрудняться, и электрофилы будут атаковать атом углерода бензольного кольца в мета-положении. Заместители 2-ого рода называют *мета-ориентантами*.

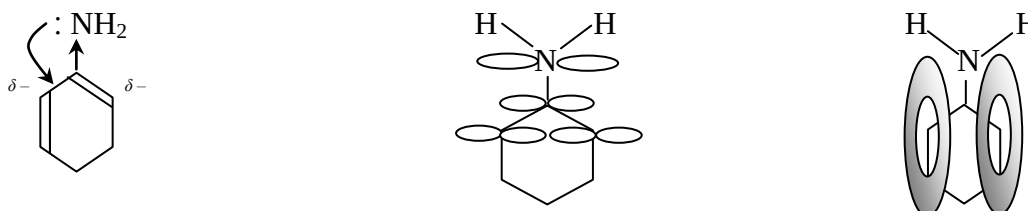


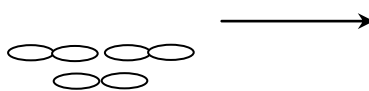
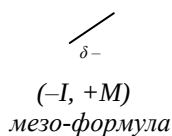
У заместителей 2-ого рода имеется кратная связь, вследствие сопряжения возникает взаимодействие между заместителем и делокализованными π -орбиталями кольца:



Суммарный эффект – у заместителей 1-ого рода преобладает мезомерный эффект над индуктивным, а у заместителей 2-ого рода оба эффекта направлены в одну сторону.

В результате p – π -сопряжения заместителей 1-ого рода с бензольным кольцом образуется общая молекулярная орбиталь:





У **галогенопроизводных** ароматических углеводородов индуктивный эффект преобладает над мезомерным, поэтому галогены обедняют электронной плотностью бензольное ядро, и реакция электрофильного замещения происходит с малой скоростью, как и у ориентантов 2-ого рода. С другой стороны, у атомов галогенов имеется неподеленная пара электронов, которые, вступая в $p-\pi$ -сопряжение с кольцом, направляют электрофилы в орто- и пара-положения бензольного ядра, как и ориентанты 1-ого рода. Поэтому галогены являются дезориентантами и занимают промежуточное положение между заместителями 1-ого и 2-ого рода.

2) Второй фактор - природа действующего агента

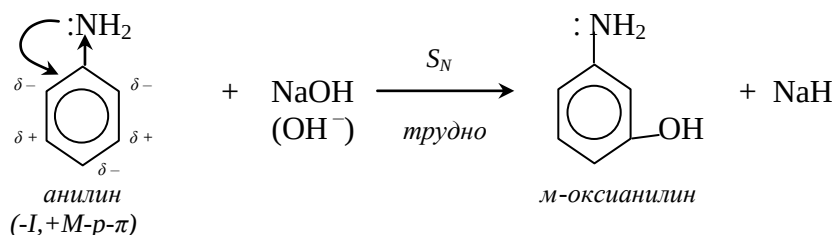
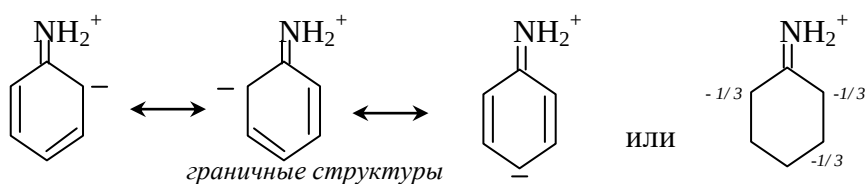
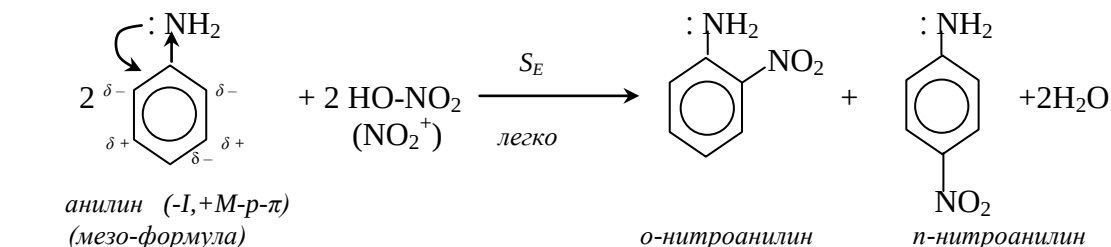
Действующие на бензол полярные реагенты можно разделить на 2 группы: электрофильные и нуклеофильные.

Наиболее характерны для ароматических соединений реакции электрофильного замещения, например, алкилирования, галогенирования, сульфирования, нитрования.

Известны реакции и нуклеофильного замещения, такие как гидроксирование, аминирование (взаимодействие с NaOH, NH_2Na) и другие.

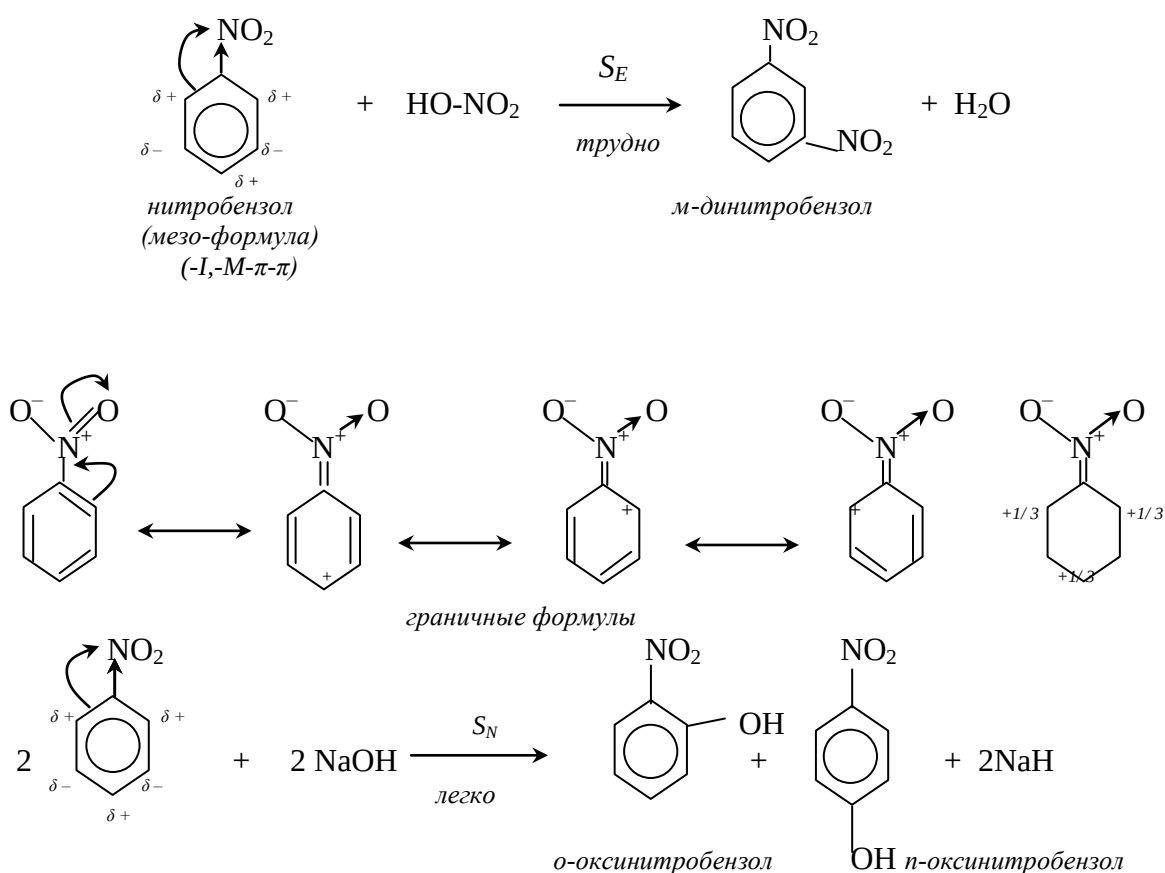
Статический фактор или статический подход – это рассмотрение распределения электронной плотности в нереагирующей молекуле и определение предполагаемых продуктов реакции.

Заместители 1-ого рода (кроме галогенов) облегчают реакции с электрофилами, так как электронная плотность бензольного ядра большая от присутствия электронодонорного заместителя, причем эти заместители ориентируют электрофилы в орто- и пара-положения (ион нитрония $-\text{NO}_2^+$, диазокатионы $-\text{ArN}_2^+$, катион хлора $-\text{Cl}^+$), а нуклеофилы (гидроксид-ион $-\text{OH}^-$, амино-ион $-\text{NH}_2^-$) – в мета-положение:



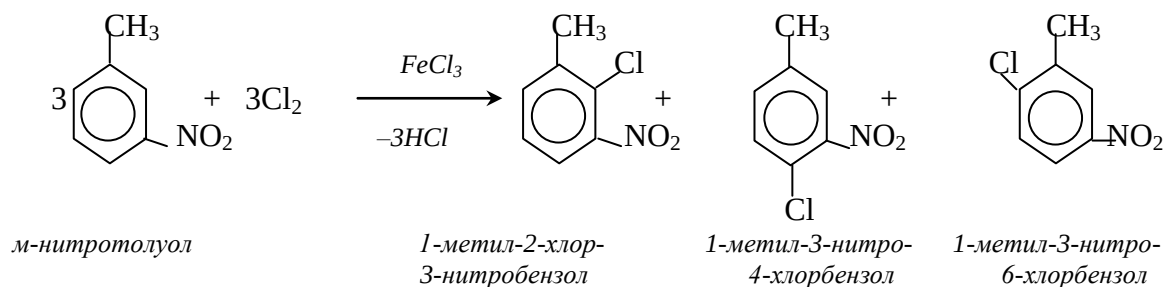
Заместители 2-ого рода затрудняют реакции с электрофилами, так как обедняют электронную плотность кольца. Они ориентируют новый заместитель-

электрофил в *мета*-положение. В то же время заместители 2-ого рода облегчают реакции с нуклеофилами:

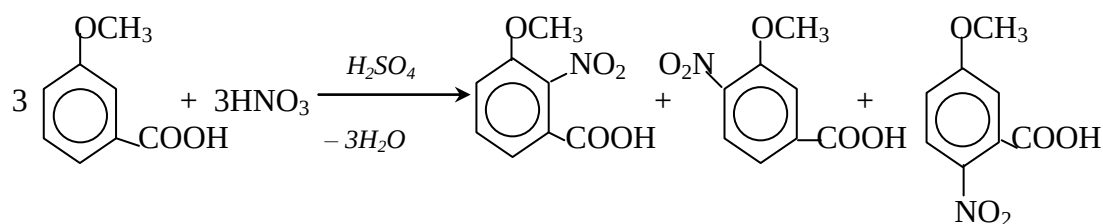


Большие исследования по ориентации заместителей в бензольном ядре были проведены Голлеманом и Бейльштейном, установившие, что при наличии нескольких заместителей преобладающее направление реакции замещения оказывает тот из них, который обладает наибольшим активирующим эффектом.

При наличии двух заместителей разного рода место вступления следующего электрофила определяет заместитель 1-ого рода, так как он активирует бензольное ядро к электрофильной атаке. Например, **хлорирование *м*-нитротолуола**:



Другой пример, **нитрование *м*-метоксибензойной кислоты**:



м-метоксибензойная кислота

*3-метокси-2-нитро-
бензойная кислота*

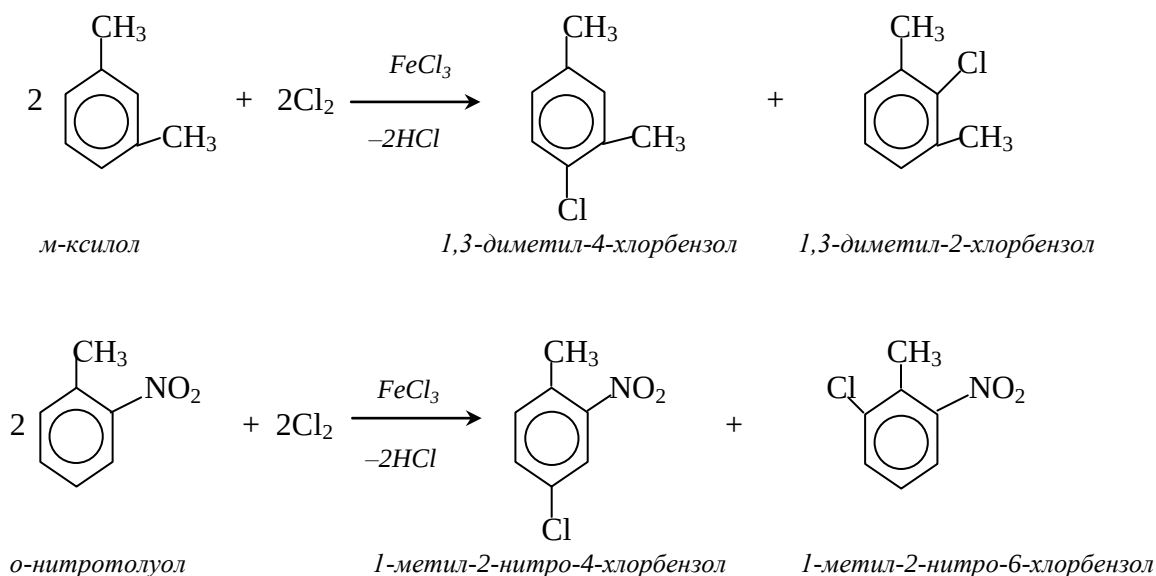
*3-метокси-4-нитро-
бензойная кислота*

*3-метокси-
-6-нитро-
бензойная
кислота*

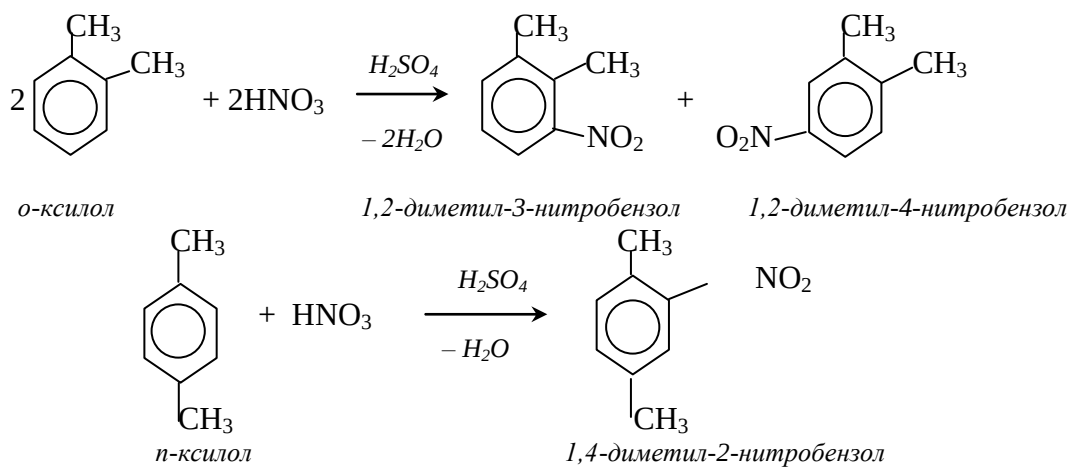
Если же оба ориентанта одного рода, то место вступления электрофила определяет более сильный ориентант, а при не слишком разнящейся ориентирующей способности получаются все изомеры, требуемые как одним, так и другим ориентантом.

Ориентация может быть *согласованной*, когда оба наличных заместителя ориентируют в одно положение, и *несогласованной*, например:

Согласованная ориентация



Несогласованная ориентация с ориентантами одинаковой силы

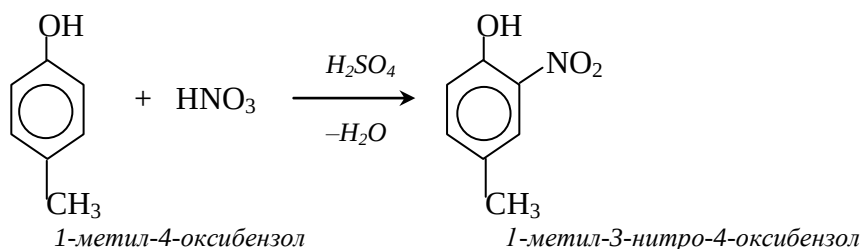
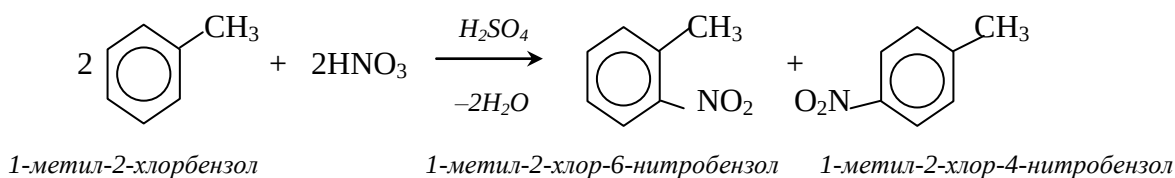


Несогласованная ориентация с ориентантами разной силы

Cl

Cl

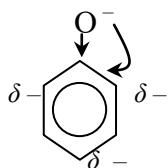
Cl



Описанные правила не носят характера законов. Речь идет только о главном направлении реакции. Очень часто в реакции образуются все возможные продукты, однако, преобладают количественно те из них, которые образуются в соответствии с правилами ориентации. Например, при нитровании толуола образуется 62% орто- 33,5% пара- и 4,5% - мета-нитротолуолов.

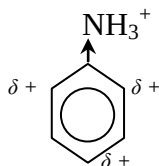
3) Третий фактор-влияние условий проведения реакции

Условия, при которых проводится реакция электрофильного замещения, могут частично или даже полностью изменить ориентирующее влияние направляющей группы. Например, в случае фенола в щелочной среде НО-группа становится более мощным орто-, пара-ориентантом, чем в нейтральной или кислой средах, так как в щелочной среде замещение происходит, по существу, уже не в молекуле фенола, а в фенолят-ионе:

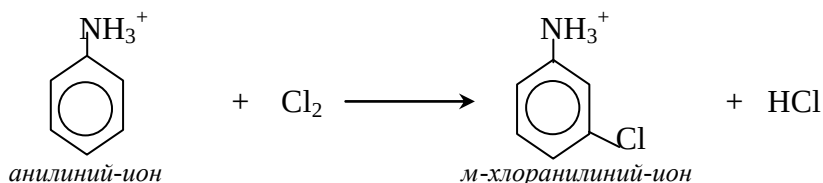


У фенолят – иона и индуктивный и мезомерный эффекты направлены в сторону кольца.

В случае анилина имеет место обратная картина. Будучи в обычных условиях орто-, пара-ориентантом, в сильно-кислой среде он (частично) становится мета-ориентантом из-за протонирования амино-группы, приводящего к образованию катиона анилиния:



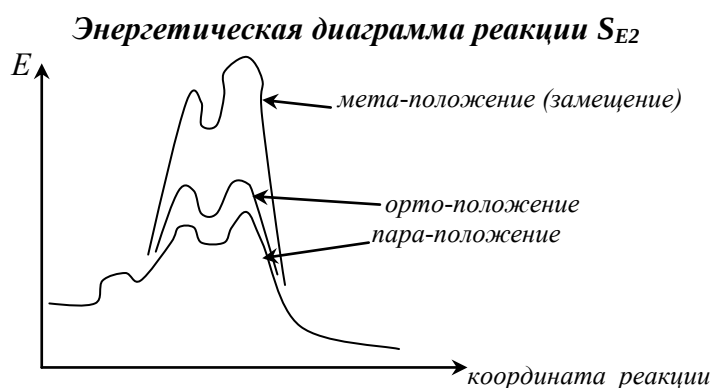
В результате протонирования исчезает возможность какого бы то ни было взаимодействия неподеленной электронной пары азота с делокализованными π -орбиталями ароматического кольца, поскольку эти электроны теперь вовлечены в образование связи с протоном, а влияние индуктивного эффекта, оттягивающ электроны от кольца, очень сильно возрастает из-за появления положительного заряда на атоме азота.



Динамический подход

Решающим фактором, определяющим направление электрофильного замещения, является влияние заместителя на устойчивость образующегося σ -комплекса.

Вообще, замещение идет в любое положение кольца, однако с различной скоростью, определяемой энергией активации. Энергия активации тем меньше, а скорость реакции тем больше, чем выше устойчивость σ -комплекса, то есть чем меньше энергии требуется для возникновения соответствующего переходного состояния. Главным фактором стабильности соединений является сопряжение. Соединение будет тем устойчивее, чем это сопряжение будет больше. Анализируется также характер распределения электронной плотности в σ -комплексе с учетом того, что размещение одноименных зарядов у рядом стоящих атомов требует затраты большей энергии и, следовательно, является дестабилизирующим фактором.

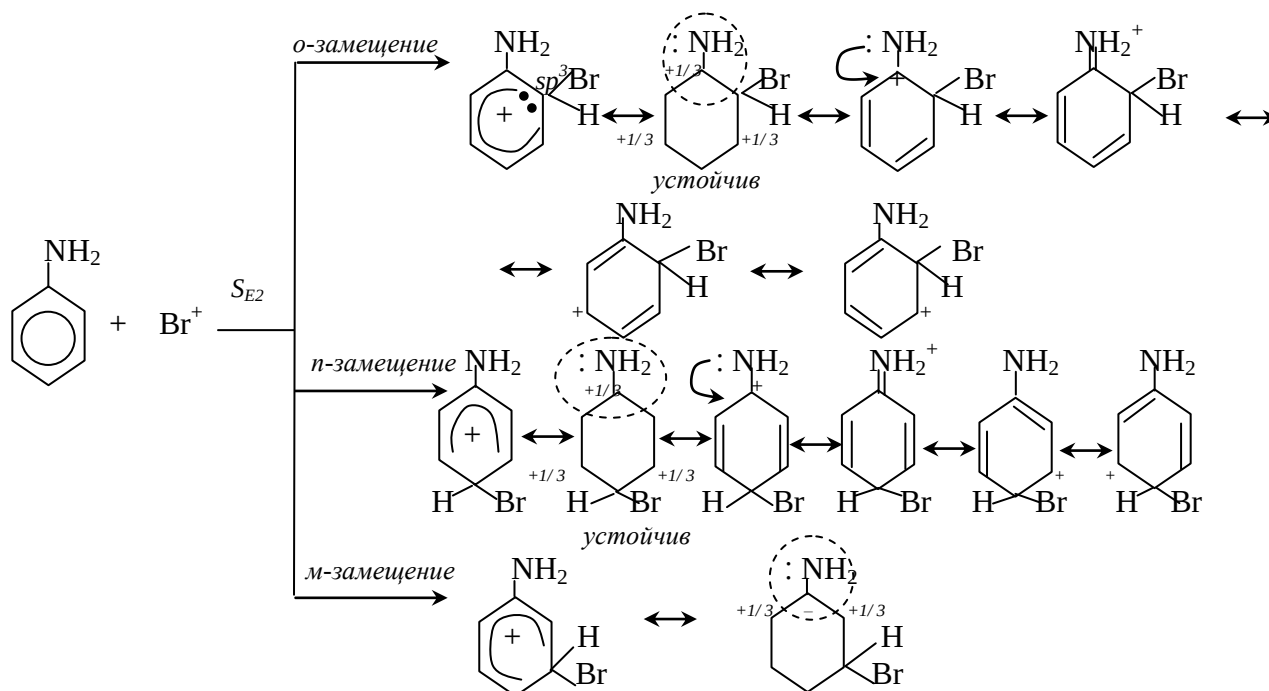


Энергетическая диаграмма показывает изменение энергии в ходе реакции S_E2 . Энергия σ -комплексов понижается, а их стабильность возрастает в ряду:



Следовательно, у ароматических соединений, содержащих электронодонорные заместители, электрофильные реагенты вступают в o - и p -положения.

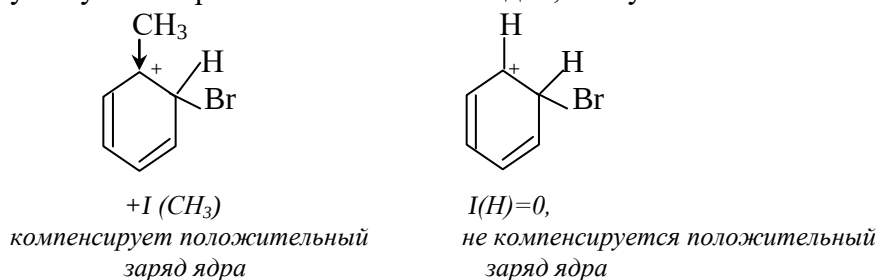
При электрофильном замещении **заместители 1-ого рода** повышают стабильность σ -комплексов o - и p -ориентации. Например, **галогенирование анилина**:



Из схемы видно, что электрофил, атакуя бензольное кольцо, вытягивает из ароматического секстета пару электронов и привязывается этой парой к атакующему атому углерода, сохраняющему в переходном состоянии и в σ -комплексе связь и с атомом водорода. Атакованный атом углерода в σ -комплексе становится тетраэдрическим, а оставшиеся 4 π -электрона располагаются в виде двух сопряженных двойных связей в кольце. Вследствие оттягивания пары электронов на соседнем атоме углерода возникает положительный заряд. Этот положительный заряд частично нейтрализуется в том случае, если этот заряд находится на атоме углерода, несущем орто- или пара-ориентант, и что атаке подвергается углеродный атом в орто- или пара-положении по отношению к углероду, несущему ориентант. Если на ориентанте имеется неподеленная электронная пара, то он передает её в совместное обладание связанному с ним углероду бензольного ядра, устанавливая с ним двойную связь и переходя в результате в положительно заряженное аммониевое состояние.

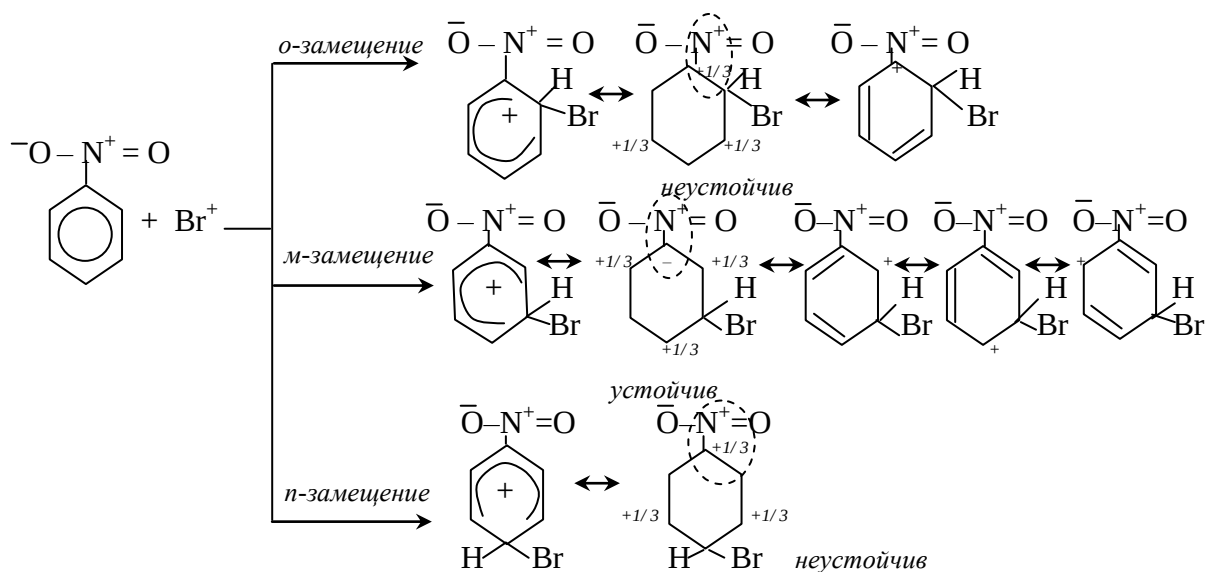
В случае мета-замещения в σ -комплексе нет сопряжения, и такой σ -комплекс – неустойчив. К тому же, на атоме углерода, несущем заместитель в σ -комплексе, возникает отрицательный заряд (альтернирующий эффект), и получается, что рядом находятся два одноименных заряда, которые отталкиваются друг от друга. (см.схему).

Алкилы компенсируют положительные заряды в σ -комплексе за счет своего положительного индуктивного эффекта. Сравнивая реакции замещения S_E бензола и толуола, можно видеть большие скорости реакции в случае толуола, так как σ -комплекс у толуола энергетически более выгоден, чем у бензола:



При наличии в бензольном кольце заместителя 2-ого рода сопряжения с этим заместителем в σ -комплексе не возможно, так как эти заместители не могут отдавать электроны для компенсации положительного заряда ядра. σ -Комплекс энергетически выгодным будет тот, при образовании которого не появляются два положительных заряда на рядом стоящих атомах.

Например, электрофильное замещение нитробензола:

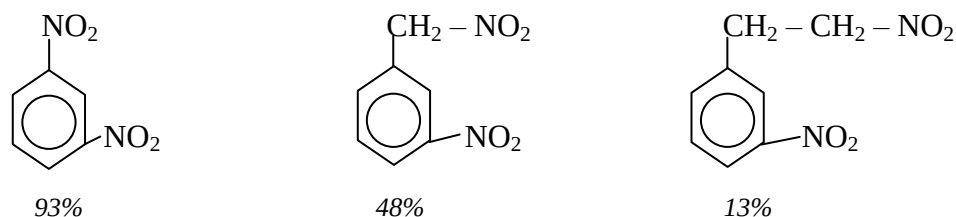


Из схемы видно, что σ -комплексы при орто- и пара-замещении неустойчивы, так как и на заместителе, и на рядом стоящем с заместителем атомах углерода кольца находятся положительные заряды, которые взаимно отталкиваются, что энергетически не выгодно.

В случае σ -комплекса при мета-замещении на атоме азота заместителя и на атоме углерода кольца при заместителе находятся разноименные заряды, которые притягиваются друг к другу, что делает такой σ -комплекс энергетически устойчивым.

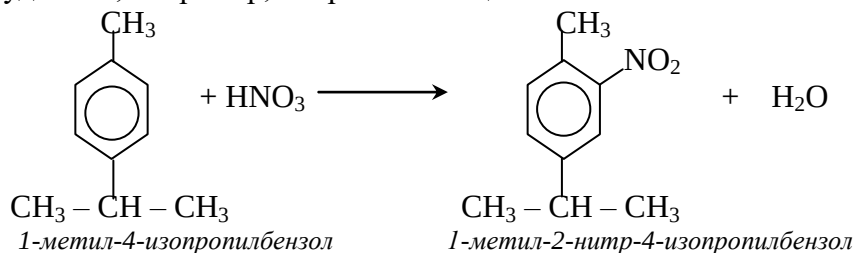
Таким образом, электронные эффекты облегчают или затрудняют взаимодействие реагентов с определенными атомами в бензольном кольце, изменяя устойчивость промежуточного σ -комплекса.

При удалении заместителя, находящегося в боковой цепи, его ориентирующее влияние быстро ослабевает. Например, при нитровании нитробензола, фенилнитрометана и фенилнитроэтана выход мета-замещенного продукта уменьшается:



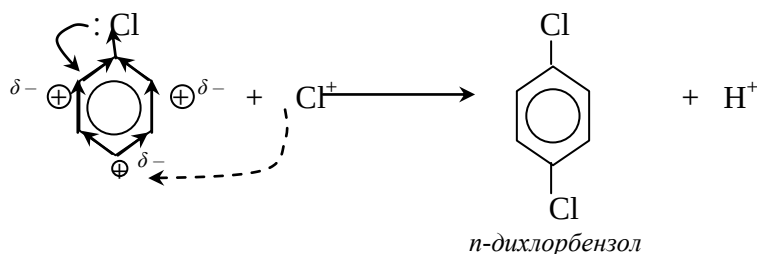
Интересен вопрос *о соотношении о- и п- изомеров*.

Во-первых, имеется два орто-положения и одно пара-положение в бензольном ядре. *Во-вторых*, в орто-положении могут иметь место пространственные затруднения, например, нитрование *п*-цимола:



В- третьих, имеет место индуктивное влияние, которому подвергаются особенно орто-положения, потому что индуктивный эффект с возрастанием цепи затухает, и на мета- и пара-положения бензольного кольца индуктивный эффект действует минимально.

Если заместитель дезактивирует ядро, то эта дезактивация будет сильнее проявляться в орто-положении. Например, **хлорирование хлорбензола**:



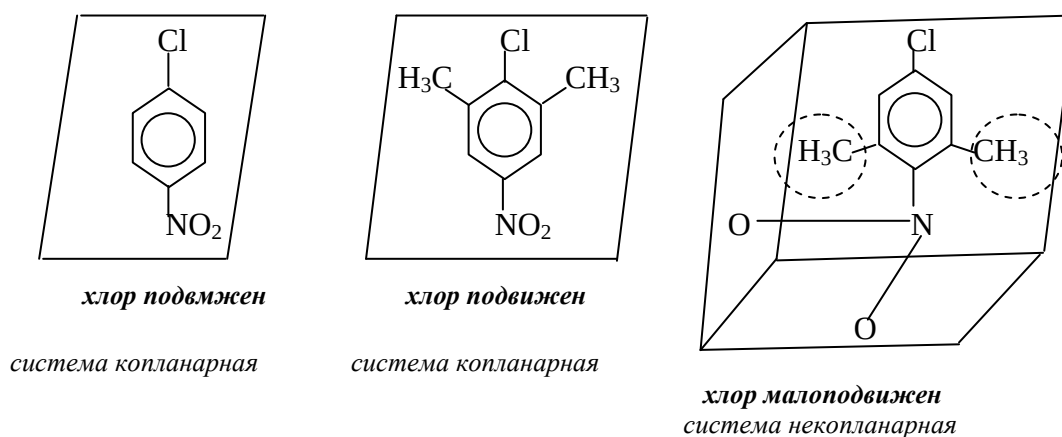
У хлорбензола вследствие сильного отрицательного индуктивного эффекта в *о*- и *п*-положениях появляются положительные заряды, которые больше в *о*-положении, чем в *п*-положении кольца (индуктивный эффект с ростом цепи затухает). Но мезомерный эффект в виде *р*- π -сопряжения, как ориентирующий эффект, способствует возникновению частичных отрицательных зарядов в тех же положениях кольца (*орто*- и *пара*-). Электрофил (катион хлора), как реагент, притягивается к

отрицательным зарядам субстрата, находит меньше сопротивления одноименным зарядам в *пара*-положении по сравнению с *орто*-положением. Отсюда, образуется максимальное количество *пара*-замещенных продуктов реакции.

В- четвертых, эффект сопряжения более всего проявляется в *п*-положении.

Наибольшее значение имеет эффект сопряжения в устойчивости σ -комплекса, но этот эффект существует только в том случае, если вся молекула копланарная. Если оси облаков *p*-электронов заместителя и *p*-электронов бензольного кольца не являются параллельными, сопряжение ослабляется, и заместитель теряет свое влияние на бензольное ядро.

Например, в молекуле **п-нитрохлорбензоле** атом хлора очень подвижен благодаря сопряжению нитро-группы с кольцом. Если в *орто*-положения кольца по отношению к атому хлора ввести метильные группы, то и в этом случае копланарность системы не нарушается, и нитро-группа находится в сопряжении с бензольным кольцом, влияя на подвижность атома хлора. В случае введения метильных групп в *орто*-положения по отношению к нитро-группе, последняя выводится из копланарной системы объемными метилами, сопряжение нитро-группы с бензольным ядром исчезает, и атом хлора перестает быть подвижным:



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Арены»

1. Арены –это углеводороды, подчиняющиеся формуле:

- A) C_nH_{2n-6}
- B) C_nH_{2n}
- C) C_nH_{2n+2}
- D) C_nH_{2n-2}

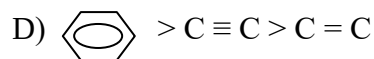
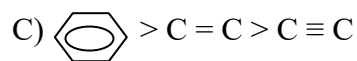
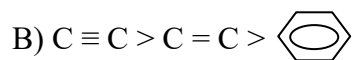
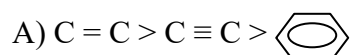
2. В аренах атом углерода находится в гибридизации:

- A) sp
- B) sp^3
- C) sp^2
- D) spd

3. Простейшей ароматической связью называется:

- A) π – электронный секстет
- B) π – электронный дублет
- C) τ, π -электроны
- D) τ -электроны

4. Нуклеофильность π –электронов уменьшается в ряду:



5. Для аренов характерны реакции:

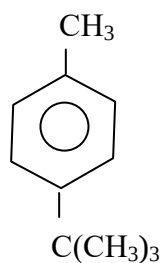
A) S_N

B) S_E

C) S_R

D) A_E

6. Назвать соединения по систематической номенклатуре:



A) 1-метил-4-третбутилбензол

B) 1-третбутил-4-метилбензол

C) 2-метил-5-третбутилбензол

D) 2-третбутил-5-метилбензол

7. Для дизамещенных бензола число структурных изомеров равно:

A) 3

B) 2

C) 4

D) 1

8. Для тризамещенных бензола число структурных изомеров равно:

A) 3

B) 4

C) 1

D) 2

9. Ориентанты 1 рода-это:

A) доноры электронов, которые насыщают бензольное ядро электронами

B) доноры электронов, которые обедняют ядро электронами

C) акцепторы электронов, которые насыщают электронами ядро

D) акцепторы электронов, обедняют электронами ядро

10. Ориентанты 2 рода –это:

A) акцепторы электронов, которые обедняют бензольное ядро электронами

B) доноры электронов, которые насыщают ядро электронами

- С) доноры электронов, которые обедняют ядро электронами
 D) доноры электронов, которые насыщают ядро электронами

11. Донорами электронов являются:

- A) $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{R}$, $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\ddot{\text{R}}\text{OH}$, $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{H}$
 B) $\text{--}\text{NO}_2$, $\text{--}\text{SO}_3\text{H}$, $\text{--}\text{NH}_4^+$, $\text{--}\text{CN}$, $\text{--}\text{COOH}$
 C) AlCl_3 , FeBr_3 , $\text{--}\text{NH}_2$, $\text{--}\text{NO}_2$
 D) ZnCl_2 , $\text{--}\text{NH}_2$, $\text{--}\text{SO}_3\text{H}$

12. Акцепторами электронов являются:

- A) $\text{--}\text{NO}_2$, $\text{--}\text{SO}_3\text{H}$, $\text{--}\text{NH}_4^+$, $\text{--}\text{CN}$, $\text{--}\text{COOH}$
 B) $\text{--}\text{NH}_2$, $\text{--}\text{OH}$, $\text{--}\text{OR}$, NH_3
 C) ZnCl_2 , AlCl_3 , $\text{--}\text{SO}_3\text{H}$, $\text{--}\text{NH}_2$, $\text{--}\text{OR}$
 D) $\text{--}\text{NO}_2$, $\text{--}\text{SO}_3\text{H}$, $\text{--}\text{NH}_2$, H_2O

13. При окислении этилбензола образуется:

- A) бензойная кислота
 B) этилбензойная кислота
 C) толуеновая кислота
 D) метилбензойная кислота

14. При бромировании бензола в условиях облучения образуется:

- A) гексабромциклогексан, механизм A_R
 B) гексабромбензол, механизм A_E
 C) бромбензол, механизм S_E
 D) бромбензол, механизм S_N

15. При бромировании бензола в присутствии катализатора образуется:

- A) бромбензол, механизм S_E
 B) бромбензол, механизм A_E
 C) гексабромциклогексан, механизм A_E
 D) гексабромциклогексан, механизм A_N

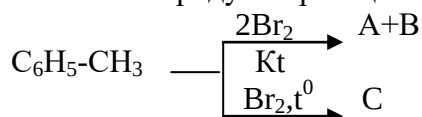
16. При бромировании толуола при нагревании реакция идет:

- A) в боковую цепь, механизм S_R
 B) в боковую цепь, механизм S_E
 C) в ядро, механизм S_E
 D) в ядро, механизм S_R

17. При бромировании толуола в присутствии катализатора реакция идет:

- A) в ядро, механизм S_E
 B) в ядро, механизм S_R
 C) в боковую цепь, механизм S_E
 D) в боковую цепь, механизм S_R

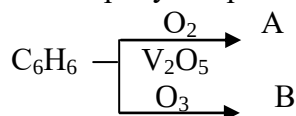
18. Указать продукты реакций:



- A) А-о-бромтолуол, В-п –бромтолуол, С-бромистый бензил

- В) А-о-бромтолуол, В-м –бромтолуол, С-бензилбромид
 С) А- п -бромтолуол, В-м –бромтолуол, С-м-бромбензол
 D) А-о-бромтолуол, В-м –бромтолуол, С-бромметан

19. Указать продукты реакций:



- А) А- малеиновая кислота, В- глиоксаль
 В) А-углекислый газ, в-пропилен
 С) А-малеинова кислота, В-метилглиоксаль
 D) А-углекислый газ, В-пропаналь

20. Ориентанты 1 рода:

- А) насыщают электронами бензольное ядро в орто- и пара- положениях
 В) насыщают электронами бензольное ядро в мета- положении
 С) обедняют электронами бензольное ядро в орто-и пара- положениях
 D) обедняют электронами ядро в орто- и мета- положениях

21. Ориентанты 2 рода:

- А) обедняют электронами ядро в орто-и пара- положениях
 В) обедняют электронами ядро в мета- положении
 С) насыщают электронами ядро в орто- и пара- положениях
 D) насыщают электронами ядро в орто- и мета- положении

22. К заместителям 1 рода в бензоле относятся ориентанты, которые:

- 1)увеличивают электронную плотность на атомах углерода кольца в орто- и пара- положениях;
- 2) являются орто- и пара-ориентантами в реакциях электрофильного замещения;
- 3) оттягивают на себя электронную плотность из бензольного ядра;
- 4) являются мета-ориентантами в реакциях электрофильного замещения. Найти правильный ответ:

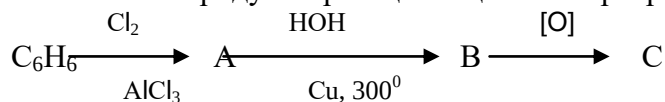
- А) 1,2;
 В) 2,3;
 С) 1,4;
 D) 2,4

23. К заместителям 2 рода в бензоле относятся ориентанты, которые:

- 1)увеличивают электронную плотность на атомах углерода в орто- и пара- положениях;
- 2) являются орто- и пара-ориентантами в реакциях электрофильного замещения;
- 3) оттягивают на себя электронную плотность из бензольного ядра;
- 4) являются мета-ориентантами в реакциях электрофильного замещения. Найти правильный ответ:

- А) 3,4;
 В) 2,3;
 С) 1,2;
 D) 2,4;

24. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



Указать механизмы реакций при получении продуктов А и В.

- А) А – хлорбензол, S_{E2} , В – фенол, $S_{N(E-A)}$, С – п (о)-бензохинон
 В) А – хлорбензол, S_{N1} , В – орто-оксихлорбензол, S_{E2} , С – о-хлорхинон
 С) А – хлорбензол, S_{E2} , В – пара-оксихлорбензол, S_{E2} , С – п (о)-бензохинон
 Д) А – хлорбензол, S_N , В – оксибензол, S_{E2} , С – бензохинон

25. При окислении бензола а) кислородом воздуха в присутствии катализатора, или

б) озонем, получают продукты реакций в) глиоксаль, г) малеиновый ангидрид, д) бензойная кислота. Найти соответствие.

- А) аг бв
 В) ад бг
 С) ав бд
 Д) аг бд

26. При алкилировании толуола по реакции Фриделя-Крафтса необходим катализатор:

- А) AlI_3
 В) Na
 С) Pd
 Д) Ni

27. Ориентанты А – первого и В – второго рода являются а) донорами, б) акцепторами электронов и направляют электрофилы в г) орто-, пара - положение, д) мета-положение. Найти соответствие.

- А) А – аг В – бд
 В) А – бв В – аг
 С) А – бд В – аг
 Д) А – ад В – бг

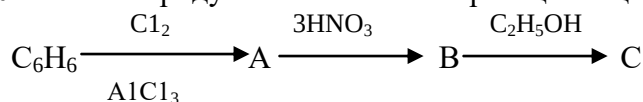
28. При галогенировании толуола а) на свету или б) в присутствии катализатора реакция замещения идет в) в ядро, г) боковую цепь и имеет механизм реакции д) S_{E2} или е) S_R . Найти соответствие.

- А) аге бвд
 В) авд бге
 С) агд бве
 Д) аве бгд

29. Подвижность галогена возрастает в ряду:

- А) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} < \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$
 В) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
 С) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 Д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} < \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$

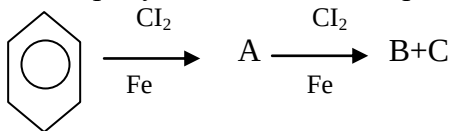
30. Назвать продукты и механизмы реакций в цепочке превращений:



- А) А – хлорбензол, S_{E2} , В – 2,4,6-тринитрохлорбензол, S_{E2} ,

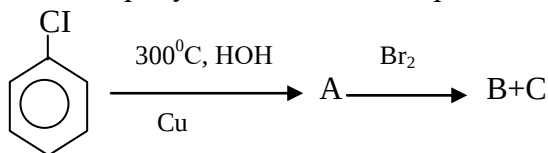
- С – 2,4,6 - тринитроэтоксibenзол, $S_{N2} Ar$.
 В) А – хлорбензол, S_{N1} , В – 2,4,6-тринитробензол, $S_{N(E-A)}$, С – 2,4-динитроэтилбензол, S_{E2} .
 С) А – хлорбензол, $S_{N(E-A)}$, В – тринитробензол симм., S_{E2} , С – этилфениловый эфир, S_{N2} .
 Д). а – хлорбензол, S_{E2} , В – 2,4,6-тринитробензол, S_{N2} , С – этоксибензол, S_{E2} .

31. Указать продукты и механизмы реакций:



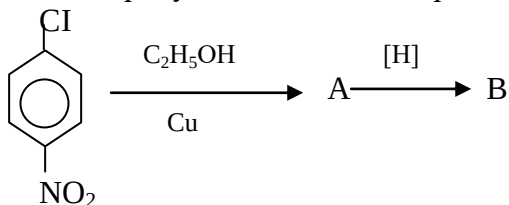
- А) А-хлорбензол, S_{E2} ; В-о-хлорбензол (min), S_{E2} ; С-п-хлорбензол (max) (S_{E2})
 В) А-о-оксихлорбензол (S_{E2}) ; В-о-хлорбензол (min), S_{E2} ; С-п-хлорбензол, (min), S_{E2}
 С) А-хлорбензол, S_R ; В-м-хлорбензол (S_N) , С-хлористый бензил, S_R
 Д) А-хлорбензол, S_N ; В-о-хлорбензол (min), S_N ; С- п-хлорбензол (max) S_N

32. Указать продукты и механизмы реакций:



- А) А-фенол, $S_{N(E-A)}$; В-о-бромфенол (S_{E2}); С-п-бромфенол (S_{E2})
 В) А-о-оксихлорбензол (S_{E2}) ; В-о-хлорфенол (S_{E2}) ; С-п-бромфенол (S_{E2})
 С) А-дегидробензол (E); В-бромбензол (A_E) ; С-о-бромхлорбензол (S_{E2})
 Д) А-фенол, $S_{N(E-A)}$; В-м-бромфенол (S_N) ; С-м-бромхлорбензол (S_N)

33. Указать продукты и механизмы реакций:

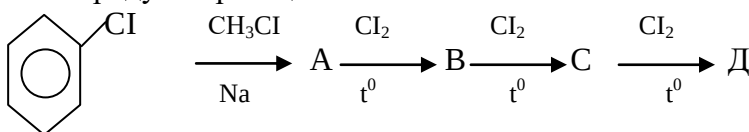


- А) А-п – нитроэтоксibenзол, ($S_{N2} Ar$); В- п-аминоэтоксibenзол
 В) А-2-этокси-4-нитрохлорбензол, S_{E2} ; В-2--этокси-4-нитрохлорбензол
 С) А-3- 4-нитрохлорбензол, S_{E2} ; В-3--этокси-4-аминохлорбензол
 Д)) А-п –этоксинитробензол, $S_{N2} Ar$; В- нитробензол

34. Подвижность хлора уменьшается в ряду:

- А) $C_6H_5 -CH_2-Cl > CH_2=CH- Cl > C_6H_5 - Cl$
 В) $CH_2=CH- Cl > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5 - Cl$
 С) $C_6H_5Cl > CH_2= CH- Cl > C_6H_5 CH_2Cl$
 Д) $C_6H_5 CH_2Cl > C_6H_5Cl > CH_2=CH- Cl$

35. Указать продукты реакций:



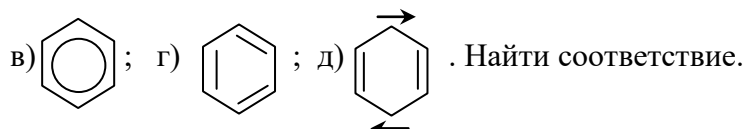
- А) А-толуол; В-хлористый бензил; С-хлористый бензилиден, Д-бензотрихлорид
 В) А – толуол; В – о-хлористый бензил; С – хлористый бензилиден; Д - бензотрихлорид

- С) А – толуол; В – о-хлортолуол; С – п – хлортолуол; Д – м-хлортолуол
D) А – о-хлортолуол; В – 2,3-дихлортолуол; С – 2,3,4-трихлортолуол;
Д – 2,3,4,5 – тетрахлортолуол

36. Основным способом идентификации ароматических соединений в обычных условиях является

- А) высокая устойчивость к бром, электрофилам;
В) высокая устойчивость к хлору, нуклеофилам;
С) высокая устойчивость к испарению;
D) наличие ароматного запаха.

37. Какая из структур бензола соответствует методу ВС (а), какая методу МО (б) –



- А) (а)-г,д; (б)-в;
В) (а)-д; (б)-в,г;
С) (а)-г; (б)-в,д;
D) (а)-в,д; (б)-г.

38. Что обуславливает ароматичность невозбужденных молекул?

- А) энергия делокализованных π -связей,
В) энергия локализованных π -связей,
С) энергия резонанса,
D) теплота гидрирования.

39. В каких соединениях наблюдается сопряжение и делокализация π -связей одновременно: (а)-гексатриен-1,3,5; (б)-бензол; (в)- бутadiен-1,3; (г)-циклобутadiен?

- А) б,
В) а,
С) в,
D) г.

40. Какие молекулярные орбитали бензола имеют только один узел в молекуле, и к каким орбиталям они относятся а) связывающим или несвязывающим?

- А) ψ_2 и ψ_3 – связывающие.
В) ψ_2 и ψ_3 – несвязывающие
С) ψ_3 и ψ_4 – несвязывающие
D) ψ_1 и ψ_2 – связывающие

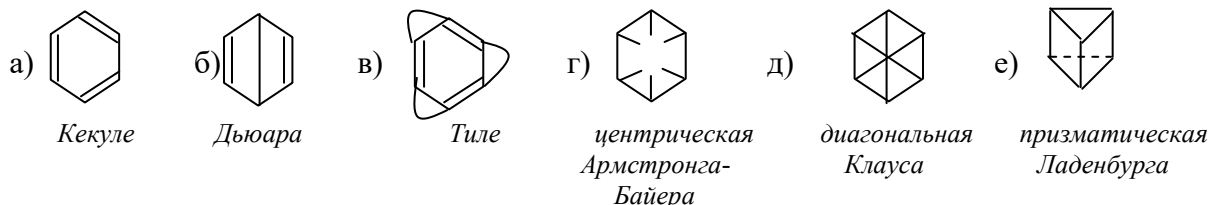
41. Какие из ануленов являются ароматическими: [2], [4], [6], [8], [10], [12], [14], [16], [18], [20], [22], [24], [26]?

- А) [6], [10], [14], [18], [22], [26];
В) [10], [12], [14], [16], [18], [20];
С) [2], [4], [6], [8], [24], [26];
D) [16], [18], [20], [22], [24], [26].

42. Правило ароматичности Хюккеля – это, когда система должна быть...

- A) 1-плоской, замкнутой, сопряженной; 2-число π -электронов ($4n+2$);
 B) 1-неплоской, замкнутой, сопряженной; 2-число π -электронов ($4n+2$);
 C) 1-плоской, замкнутой, сопряженной; 2-число π -электронов ($2n+4$);
 D) 1-плоской, замкнутой, несопряженной; 2-число π -электронов ($2n+4$).

43. Какие из приведенных структур являются валентными изомерами бензола?



- A) б,е;
 B) г,д;
 C) в,г;
 D) б,д.

44. Какие соединения являются валентными изомерами бензола (а), а какие структурными (б)?

- A) (а)-бензол Дьюара, бензвален, призма Ладенбурга, фульвен; (б)-фульвен;
 B) (а)-бензол Дьюара, бензвален, призма Ладенбурга, фульвен; (б)- бензол Дьюара, бензвален;
 C) (а)-бензол Дьюара, бензвален, фульвен; (б)-фульвен, призма Ладенбурга;
 D) (а)-бензол Дьюара, бензвален, призма Ладенбурга; (б)-фульвен призма Ладенбурга.

45. Чем отличается изомерия от таутомерии?

- A) перемещением π -связи и протоном;
 B) перемещением атомов,
 C) перемещением π -связи и атомов,
 D) перемещением σ -связи и атомов.

46. Дегидроциклизация (а) в отличие от ароматизации (б) происходит при температуре 300°C (в); 500°C (г), 100°C (д). Найти соответствие.

- A) (а)-в; (б)-г.
 B) (а)-в; (б)-д;
 C) (а)-д; (б)-г;
 D) (а)-г; (б)-в;

47. Получение бензола по Зелинскому (а) и по Реппе (б) отличается применением катализаторов: активированного угля (в), карбонила никеля (г), что отразилось на малом (д) или большом (е) выходе продукта реакции. Найти соответствие.

- A) (а)-в,д; (б)-г,е;
 B) (а)- г,е; (б)- в,д;
 C) (а)-г,д; (б)-в,е;
 D) (а)-в,е; (б)-г,д.

48. Восстановление по Бёрчу бензола происходит в условиях (а) с образованием продукта реакции (б):

- A) (а)-жидкий аммиак, натрий, спирт; (б)- циклогексадиен-1,4;
 B) (а)-эфир, натрий; (б)- циклогексадиен-1,4;
 C) (а)- жидкий аммиак, натрий, спирт; (б)- циклогексадиен-1,2;
 D) (а)-эфир, натрий; (б)- циклогексадиен-1,2.

49. При взаимодействии бензола с гексафторбутилен-2-ом получается продукт присоединения (а), замещения (б), в виде моноцикла (в), бицикла (г), трицикла (д). Найти соответствие.

- A) (а)-г,
 B) (б)-г,
 C) (а)-в,
 D) (б)-д.

50. При окислении бензола (а) и толуола (б) получили продукты реакций: глиоксаль (в), малеиновый ангидрид (г), бензойную кислоту (д). Какие использовались окислители в каждом случае: O_2 (V_2O_5)-(е), O_3 -(ж), CrO_3 (H_2SO_4)-(з)? Какие продукты реакции относятся к бензолу, какие к толуолу?

- A) (а)-в,е; г,ж; (б)-д,з;
 B) (а)-в,ж; г,е; (б)-д,з;
 C) (а)-в,з; г,ж; (б)-д,е;
 D) (а)-в,е; (б)- г,ж; д,з.

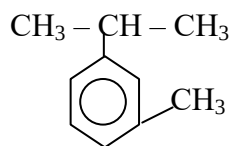
51. σ -Комплекс у аренов (а) по сравнению с таковым у олефинов (б) является более устойчивым (в), менее устойчивым (г) по причине сопряжения (д), индуктивного эффекта (е). Найти соответствие.

- A) (а)-в,д;
 B) (б)-в,е;
 C) (а)-г,д;
 D) (б)-г,д.

52. σ -Комплекс у аренов является ароматическим (а), неароматическим (б) и имеет число π -электронов, равное 4 (в), 6 (г), 2 (д). Найти соответствие.

- A) (б)-в,
 B) (а)-г,
 C) (б)-г,
 D) (а)-д.

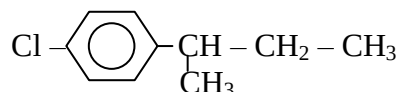
53. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 2-м-толилпропан; 1-метил-3-изопропилбензол;
 B) м-толилдиметилметан; м-кумилметан;
 C) м-цимол,

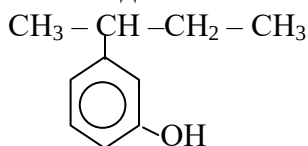
D) 3-изопропилфенилметан.

54. Назвать соединение по метановой номенклатуре:



- A) п-хлорфенилметилэтилметан;
- B) 2-п-хлорфенилбутан;
- C) 1-метил-1-п-хлорфенилпропан;
- D) п-хлорфенилдиметилэтан.

55. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 1-вторбутил-3-оксибензол; 2-(3'-оксифенил)-бутан;
- B) м-вторбутилфенол;
- C) м-оксифенилметилэтилметан;
- D) 1-окси-3-вторбутилбензол;

54. Для получения $C_6H_5 - C_2H_5$ можно ли использовать указанные реакции:

- а) $C_6H_5 - Br + Na + Br - C_2H_5$; б) $C_6H_5 - CH_2 - Br + Na + Br - CH_3$;
- в) $C_6H_6 + C_2H_5Br (AlBr_3)$; г) $C_6H_5Br + C_2H_6 (AlBr_3)$?

Какие из этих реакций относятся к д) реакциям Вюрца-Фиттига, а какие к е) реакция Фриделя-Крафтса?

- A) д)-а,б; е)-в;
- B) д)-в; е)-а,б;
- C) д)-б,в; е)-а,г;
- D) д)-а,б; е)-в,г.

55. При взаимодействии бензола и пропилена в кислой среде образуется:

- A) изопропилбензол,
- B) пропилбензол,
- C) метилбензол,
- D) этилбензол.

56. Функция катализатора – кислоты Льюиса в реакциях замещения с аренами – это..

- A) образовать электрофил,
- B) увеличить энергию активации,
- C) образовать нуклеофил,
- D) быстрое связывание протона.

57. Скорость галогенирования у алкилзамещенных бензола уменьшается в ряду:

- A) $CH_3 - > CH_3CH_2 - > (CH_3)_2CH - > (CH_3)_3C -$.

- В) $\text{CH}_3^- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2^- > (\text{CH}_3)_3\text{C}^-$;
С) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2^- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^- > \text{CH}_3^-$;
D) $\text{CH}_3^- < \text{CH}_3\text{CH}_2^- < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^- < (\text{CH}_3)_3\text{C}^-$;

58. При окислении изопропилбензола образуется:

- А) бензойная кислота,
В) изопропилбензойная кислота,
С) фенилпропионовая кислота,
D) фенилметилэтановая кислота.

59. Среди ориентантов а) NH_2^- , б) - NH_3^+ , в) - SO_3H , г) - NO_2 , д) - Cl , е) - Br найти такие, которые относятся к ориентантам 1-ого рода (ж), 2-ого рода (з), дезориентантам (и). В каких ориентантах присутствует только один индуктивный эффект (к) ?

- А) (ж)-а,д,е; (з)-б,в,г; (и)-д,е; (к)-б,в;
В) (ж)-а; (з)-б,в,г; (и)-д,е; (к)-б,в,д,е;
С) (ж)-а,д,е,г; (з)-б,в; (и)-д,е; (к)-б,в;
D) (ж)-а,д,е; (з)-в,г; (и)-б,д,е; (к)-б,в.

60. При хлорировании *м*-ксилола (а) и *п*-ксилола (б) наблюдается согласованная (в) или несогласованная (г) ориентация. При этом образуются органические продукты реакции в количестве 2 (д) или 1 (е). Найти соответствие.

- А) (а)-в,д; (б)-г,е;
В) (а)-в,е; (б)-г,д;
С) (а)- г,е; (б)- в,д;
D) (а)-г,д; (б)-в,е.

61. Энергия σ -комплексов понижается, а их стабильность возрастает в ряду:

- А) *м*-замещение > *о*-замещение > *п*-замещение;
В) *п*-замещение > *о*-замещение > *м*-замещение;
С) *п*-замещение > *м*-замещение > *о*-замещение;
D) *о*-замещение > *п*-замещение > *м*-замещение.

62. Какой продукт реакции образуется при бромировании 1-метил-4-изопропилбензола?

- А) 1-метил-2-бром-4-изопропилбензол;
В) 1-метил-6-бром-4-изопропилбензол;
С) 1-метил-3-бром-4-изопропилбензол;
D) 1-метил-5-бром-4-изопропилбензол.

63. В каких соединениях атом хлора будет подвижным (а), а в каких малоподвижным (б)?

- А) (а)-*п*-хлорнитробензол, 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол; (б)-1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол;
В) (а)-*п*-хлорнитробензол, 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; (б)- 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол;
С) (а) - 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; (б)- *п*-хлорнитробензол; 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол;
D) (а)- 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол; (б)- *п*-хлорнитробензол.

64. Дезактивация у хлорбензола проявляется всех больше в положении:

- A) *пара*-,
- B) *орто*-,
- C) *мета*-,
- D) *орто*- и *пара*-.

65. У галогенов преобладает электронный эффект (а), который реакцию замещения электрофильного характера в аренах облегчает (б) или затрудняет (в). Найти соответствие.

- A) (а)-отрицательный индуктивный, в;
- B) (а)-положительный мезомерный, б;
- C) (а)-отрицательный индуктивный, б;
- D) (а)-положительный мезомерный, в.

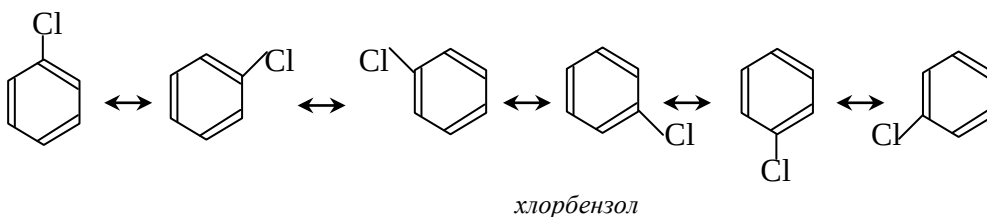
Арилгалогениды

Ароматические галогенопроизводные разделяются по строению, свойствам и методам получения на 2 группы:

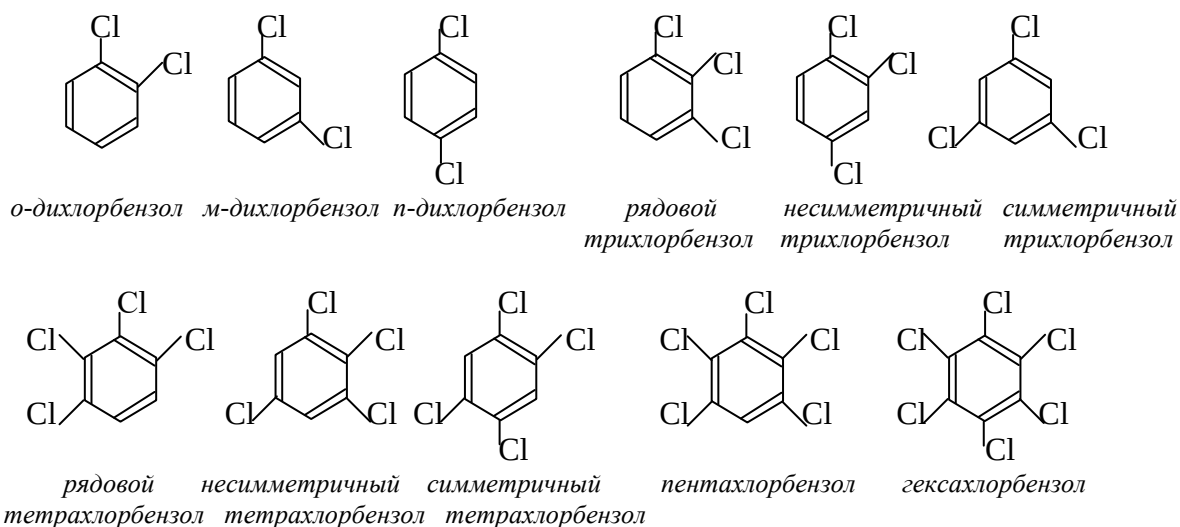
- 1) Соединения, содержащие атом галогена в ядре,
- 2) Соединения, содержащие атом галогена в боковой цепи.

Соединения, содержащие атомы галогенов в ядре

Для **моногалогенозамещенных** бензолов существует только **один изомер**, причем атом галогена может находиться при любом атоме углеродного ядра:



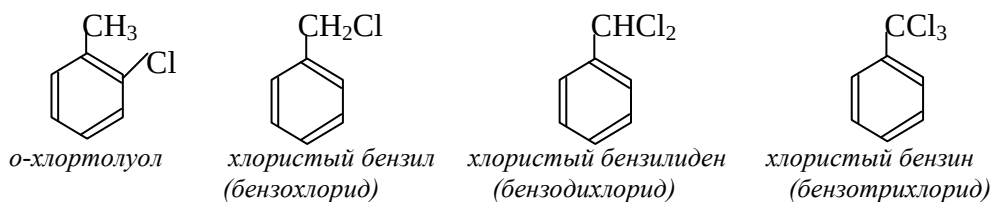
Для **ди-**, **три-** и **тетразамещенных** галогенобензолов существует по **три изомера**:



У **пента-** и **гексагалогенозамещенных** бензола существует только по **одному изомеру**.

Соединения, содержащие атомы галогенов в боковой цепи

У толуола атом галогена может находиться как в ядре, так и в боковой цепи, например:



Введение атома галогена в ароматическое соединение впервые осуществлено в конце 30-х годов XIX века А.А.Воскресенским, получивший трихлорбензохинон (1839 г.).

В 1865 г. Н.В. Соколов получил чистый хлорбензол.

Атом галогена вводится в молекулу либо постоянно для придания определенных свойств соединению, либо временно с целью замены другими группами атомов, например $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$).

Ароматические галогенопроизводные являются важными продуктами для органического синтеза. Некоторые из них – это ценные растворители. Полихлориды бензола обладают инсектицидными свойствами, но резкий запах ограничивает их применение. Гексахлоран и ДДТ – контактные инсектициды, широко используемые в практике в прошлом, но из-за своей высокой токсичности и способности накапливаться в организмах ныне сняты с производства. Из галогеноариллов наиболее доступными являются хлорпроизводные, которые технически и экономически являются более доступными. Бром- и йодпроизводные бензола являются дорогостоящими препаратами. В последнее время получают большое распространение фторпроизводные бензола вследствие ценных свойств, например, для повышения чистоты окраски веществ.

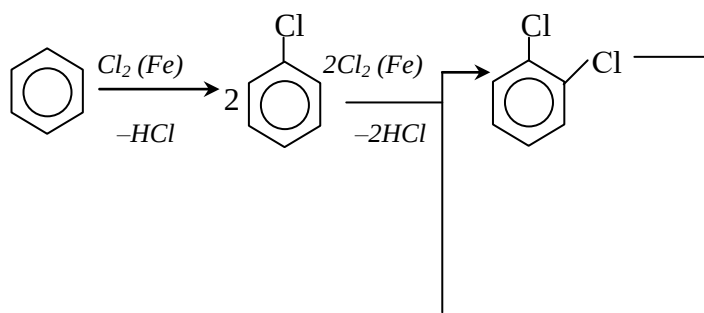
Синтетические методы получения галогеноариллов

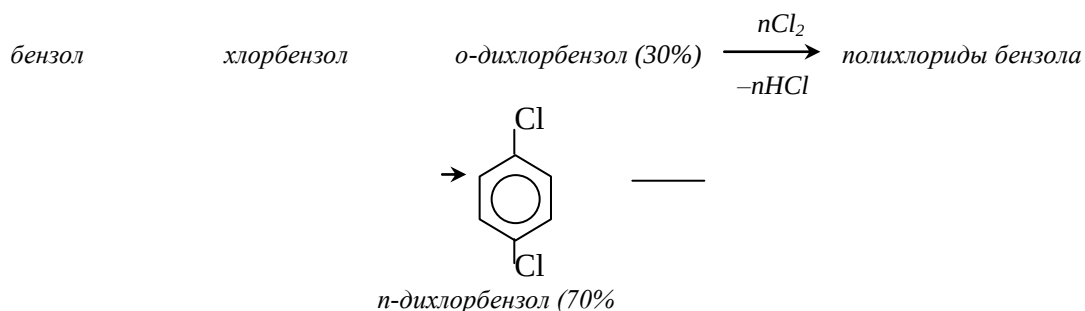
Хлор- и бромпроизводные бензола получают непосредственным действием галогена на ароматическое соединение, а йод- и фторпроизводные – косвенными методами.

Реакция хлорирования

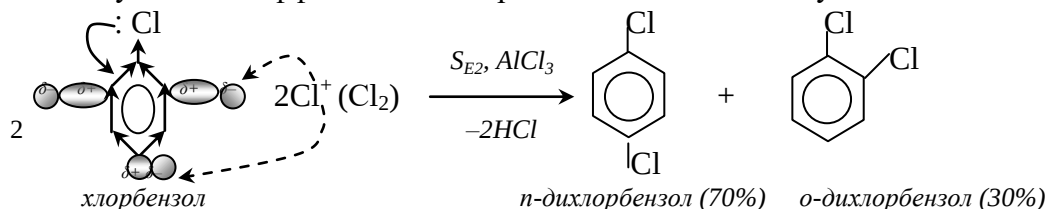
а) Хлорирование бензола

Направление реакции хлорирования бензола зависит от условий ее проведения. В присутствии катализатора, например, Fe , FeCl_3 , AlCl_3 и т.д. идет реакция по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$. Первый продукт реакции – *хлорбензол* превращается при дальнейшем хлорировании в *o*- и *n*-дихлорбензолы, причем *n*-изомера получается в большем количестве, чем *o*-изомера согласно электронному строению хлорбензола. Конечными продуктами реакции являются полихлориды бензола.





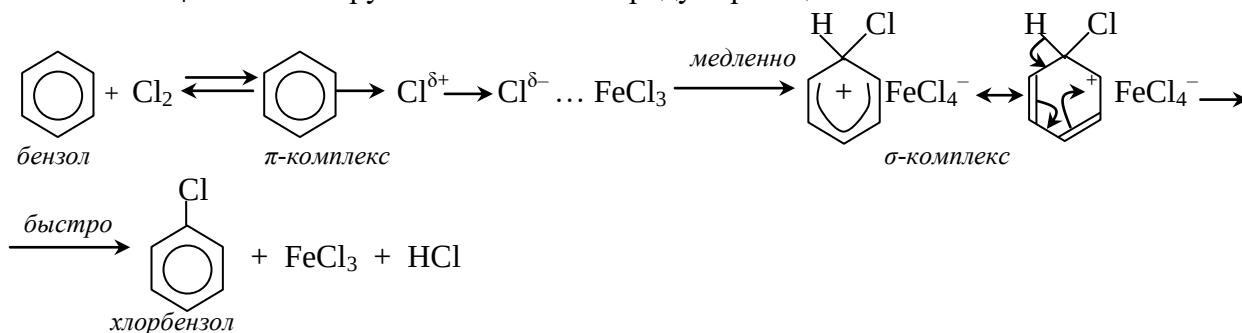
Атом хлора в хлорбензоле стабилизирует ароматическое ядро за счет своего большого отрицательного индуктивного эффекта (скорость хлорирования хлорбензола ниже, чем бензола) и направляет последующие атомы хлора в *орто*- и *пара*-положения ядра по отношению к имеющемуся атому хлора вследствие ориентирующего мезомерного эффекта атома хлора (*p*- π -сопряжение). При этом *n*-замещенных получается в большем количестве, чем *o*-замещенных по причине меньшего отталкивания одноименных зарядов атакующего реагента и *пара*-положения бензольного кольца, где вследствие действия индуктивного эффекта локализуется положительный заряд, меньший по величине, чем в *орто*-положении кольца, потому что индуктивный эффект атома хлора в кольце по цепи затухает.



При нагревании реакция хлорирования идет дальше с образованием полихлоридов бензола.

Механизм реакции хлорирования бензола - S_E2

Катализатор поляризует связь в молекуле галогена захватом одного атома галогена с отрицательным зарядом, то есть с парой электронов. Второй атом галогена получает положительный заряд и действует как электрофил. В результате взаимодействия поляризованной молекулы хлора с бензольным кольцом образуется π -комплекс, который медленно превращается в σ -комплекс. σ -Комплекс при участии аниона $FeCl_4^-$ стабилизируется в конечный продукт реакции:

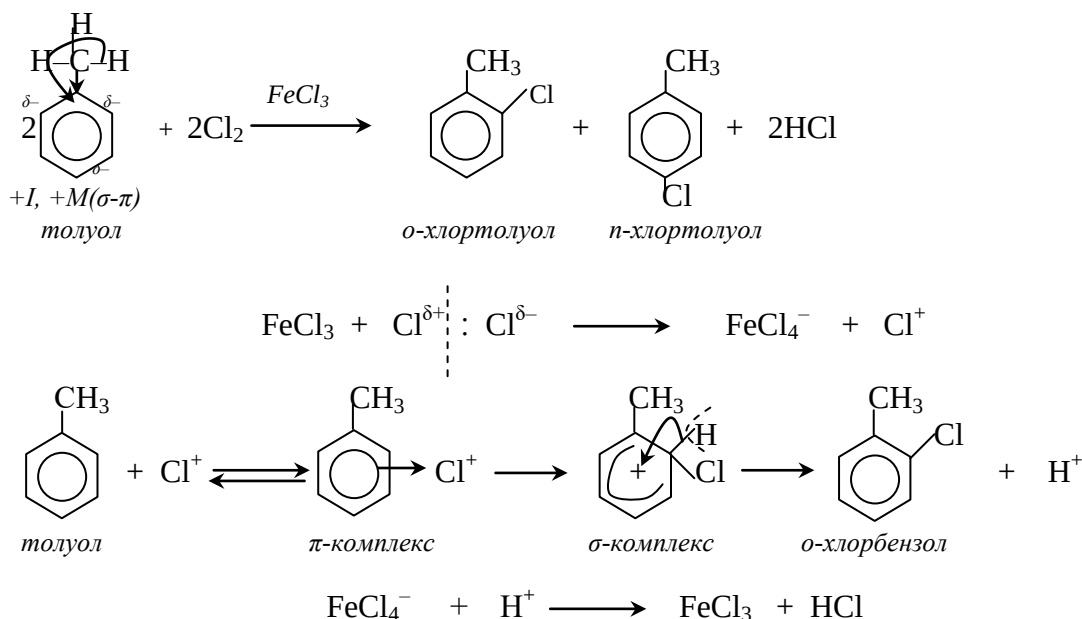


б) Хлорирование толуола

Толуол хлорируется в ядро и в боковую цепь. Различие заключается в условиях проведения реакций.

1. В присутствии катализатора происходит галогенирование толуола в ядро по механизму S_E2

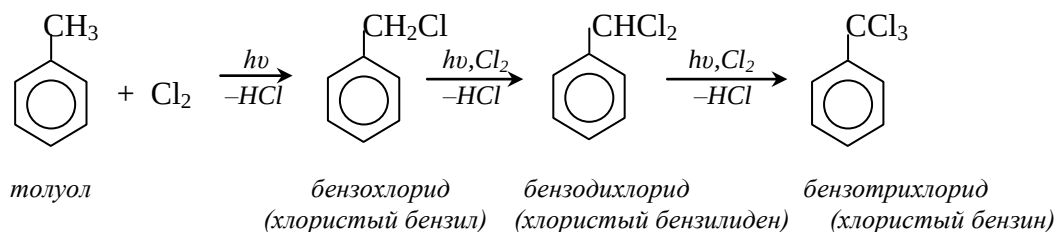
Метильная группа толуола, являясь ориентантом 1-го рода, обогащает бензольное ядро π -электронной плотностью, локализуя частично отрицательные заряды в *орто*- и *пара*-положениях кольца относительно метила. Именно, эти положения бензольного ядра атакуются электрофилом, в результате чего получают *орто*- и *пара*-продукты реакции замещения:



2. Галогенирование толуола в боковую цепь происходит по механизму S_R .

Галогенирование толуола в боковую цепь осуществляется при нагревании и облучении солнечным светом или искусственным освещением в **отсутствии катализатора**. Механизм реакции был подробно изучен Бейльштейном в 1868 г.

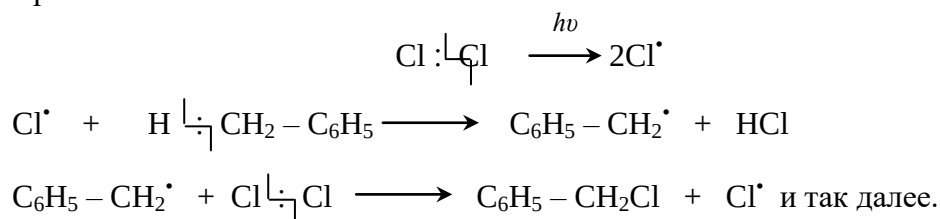
В зависимости от условий реакции происходит последовательное замещение хлором водородных атомов метильной группы:



Механизм реакции S_R :

При облучении света молекула хлора гомолитически расщепляется с образованием радикалов хлора. Полученные радикалы хлора начинают взаимодействовать с атомами водорода метильной группы, вызывая также гомолитический разрыв связи C–H. Из двух образованных радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ (бензильный радикал) и $\cdot\text{H}$ (радикал водорода) радикал хлора по закону наименьших энергий взаимодействует с радикалом водорода, образуя хлороводород, как побочный продукт реакции. То есть если есть выбор частиц, с которыми будет взаимодействовать реагент, то предпочтение отдается той, при взаимодействии с которой будет затрачена наименьшая энергия. Этой частицей является радикал водорода, а не радикал бензила, состоящий из нескольких атомов, которые к тому же занимают большое пространство, что создает дополнительные энергетические затраты при взаимодействии. Полученный радикал бензила реагирует в дальнейшем с молекулой хлора, в результате чего образуется первый продукт реакции – хлористый бензил, который также будет

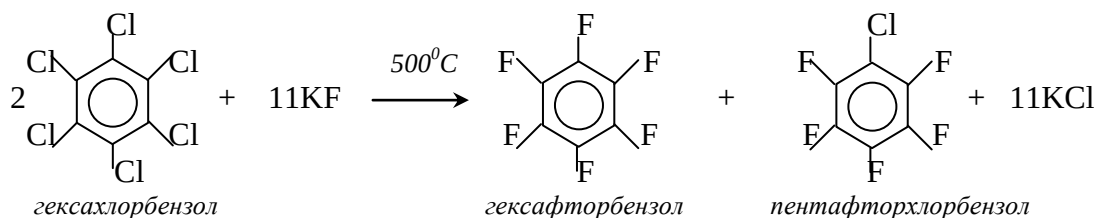
подвергаться атаке радикалом хлора, который образуется в результате хлорирования. Реакция заканчивается, когда все атомы водорода в метильной группе будут замещены на атомы хлора.



Бензохлорид с выходом до 85% легко образуется при хлорировании толуола хлоридом сульфурила (SO_2Cl_2) в присутствии перекиси бензоила (Караш, 1938 г.).

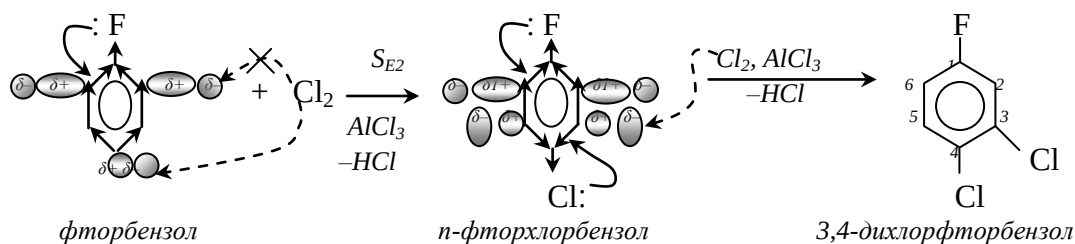
Реакция фторирования

Ворожцов Н.Н. и сотрудники получили гексафторбензол нагреванием гексахлорбензола с безводным фторидом калия при температуре 450 – 530°C:



Гексафторбензол представляет собой жидкость с температурой кипения +80°C. Атомы фтора в молекуле гексафторбензола легко обмениваются на нуклеофилы, такие как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др.

При хлорировании *n*-фторхлорбензола третий атом галогена вступает в *о*-положение по отношению к атому хлора в бензольном кольце, а не атому фтора. Следовательно, решающее значение на порядок замещения оказывает отрицательный индуктивный эффект атома галогена. Действительно, *о*-положение бензольного ядра относительно атома фтора имеет большой частично положительный заряд по сравнению с *о*-положением бензольного кольца относительно атома хлора, где локализуется частично положительный заряд, меньший по величине: $-\text{I}_\text{F} > -\text{I}_\text{Cl}$.



Большой отрицательный индуктивный эффект атома фтора обедняет электронной плотностью бензольное кольцо, в результате чего в *орто*- и *пара*-положениях кольца появляются частично положительные заряды, причем в *орто*-положении эти заряды будут больше по величине, чем в *пара*-положении (индуктивный эффект по цепи затухает). Но одна из трех пар *p*-электронов атома фтора вступает в *p*- π -сопряжение с бензольным кольцом (+М-эффект), поэтому в *орто*- и *пара*-положениях кольца наводятся частично отрицательные заряды по мезомерному эффекту. Мезомерный эффект, как ориентирующий, направляет электрофильный атом хлора в эти положения (*о*- и *п*-), но в силу очень большого отталкивания одноименных зарядов реагента и субстрата в *орто*-положении кольца по отношению к атому фтора

орто-продукта реакции не образуется, а получается исключительно *пара*-продукт реакции – *п*-фторхлорбензол.

Электронное строение арилгалогенидов

Межъядерные расстояния связи (C – Г) в ароматических галогенопроизводных меньше, чем в галогеноалканах, что говорит о взаимодействии атома галогена с ароматическим ядром. Подобное уменьшение связи (C – Г) наблюдается и в случае винилгалогенидов.

Экспериментальные данные по длине связей (C – Г) в ряду соединений приведены в таблице:

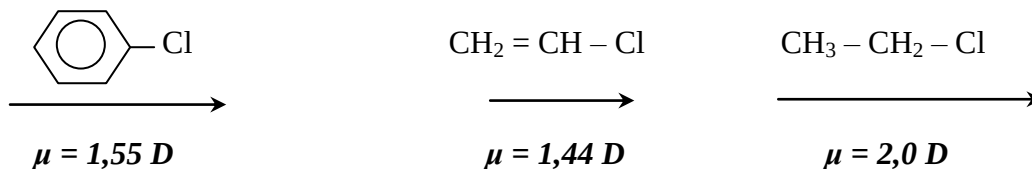
Таблица

Соединение	Длина связи, нм	Соединение	Длина связи, нм	Соединение	Длина связи, нм
H ₃ C–CH ₂ – F	0,139			C ₆ H ₅ – F	0,134
H ₃ C–CH ₂ – Cl	0,177	CH ₂ =CH – Cl	0,169	C ₆ H ₅ – Cl	0,139
H ₃ C–CH ₂ – Br	0,191			C ₆ H ₅ – Br	0,184

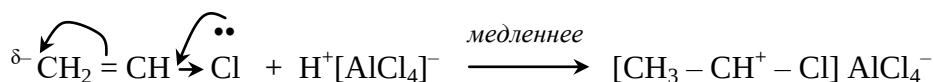
Хлорпроизводные углеводородов

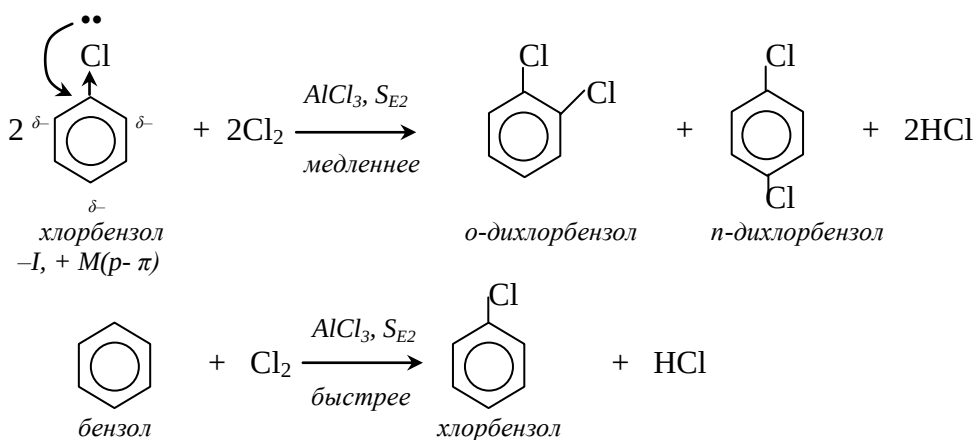
Атом галогена, например, атом хлора в хлорбензоле направляет последующие атомы в *о*- и *п*-положения бензольного ядра, которые обладают, следовательно, повышенной электронной плотностью. С другой стороны, скорость хлорирования хлорбензола в 8,5 раза меньше, чем бензола, следовательно, атом хлора стабилизирует бензольное кольцо или инактивирует его. То есть с одной стороны атом хлора выступает как ориентант 1-го рода (*о*-, *п*-ориентант), с другой стороны, он выступает как ориентант 2-го рода (инактивирует кольцо к электрофильным реакциям). Отсюда, атом галогена и, в частности, атом хлора является **дезориентантом** в реакциях замещения арилгалогенидов.

Дипольный момент в ароматических галогенопроизводных направлены от ядра к галогену, что установлено экспериментально. Такое же направление дипольного момента наблюдается и у винилхлорида. Аналогичное направление имеет дипольный момент у хлористого этила.



Атомы галоида, обладая свободными парами электронов, взаимодействуют с π -связью винильной группы и с π -электронной циклической связью бензольного ядра, то есть действуют в обратном направлении индуктивному эффекту. В целом, в молекулах и хлористого винила, и хлорбензола обедняются углеродные атомы электронной плотностью благодаря сильному отрицательному индуктивному эффекту атомов хлора, поэтому электрофилы присоединяются к хлористому винилу медленнее, чем к этилену, а реакция S_{E2} у хлорбензола идет с меньшей скоростью, чем у бензола:

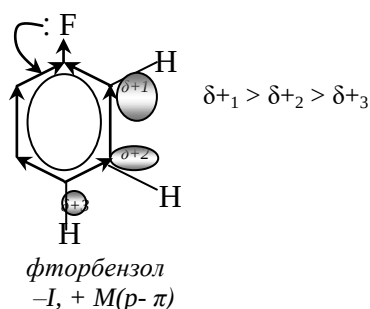




В случае хлорбензола одна из неподеленных пар электронов атома хлора, обладая незначительной подвижностью, находится в сопряжении с бензольным ядром, что приводит к повышению электронной плотности *орто*- и *пара*-положений кольца по отношению к атому хлора. Этот эффект усиливается в момент атаки хлорбензола электрофильным реагентом. Следовательно, атом хлора, непосредственно связанный с ароматическим кольцом, обладает **двойственной природой**.

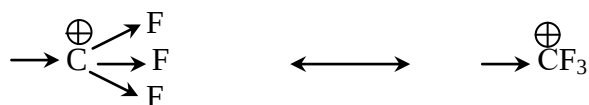
Фторпроизводные ароматических углеводов

Фторпроизводные в ряду ароматических галогенопроизводных занимают особое положение вследствие высокой электроотрицательности атомов фтора. Отрицательный индуктивный эффект атома фтора преобладает над его положительным мезомерным эффектом – эффектом сопряжения неподеленной пары электронов атома фтора с ароматическим ядром. Поэтому атом фтора понижает электронную плотность бензольного кольца по индуктивному механизму. Вследствие этого во фторбензолах связь $C_{аром.} - H$ приобретает кислотный характер по сравнению с бензолом, причем индуктивное влияние атома фтора уменьшается с расстоянием:

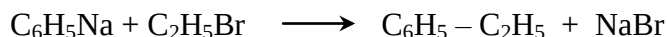
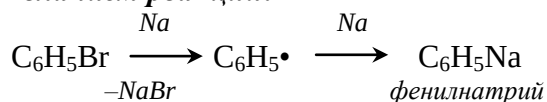


Введение атомов фтора в ароматическое кольцо и увеличение их числа снижает скорость реакций S_E2 фторбензолов. Например, скорость реакции нитрования

Трифторметильная группа является сильным электрофильным заместителем, действующим по индуктивному механизму (–I).



1) Реакция Вюрца – Фиттига (взаимодействие арилгалогенидов с галогеноалканами на поверхности металлического натрия)


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaBr}$$

дифенил (фенилбензол)

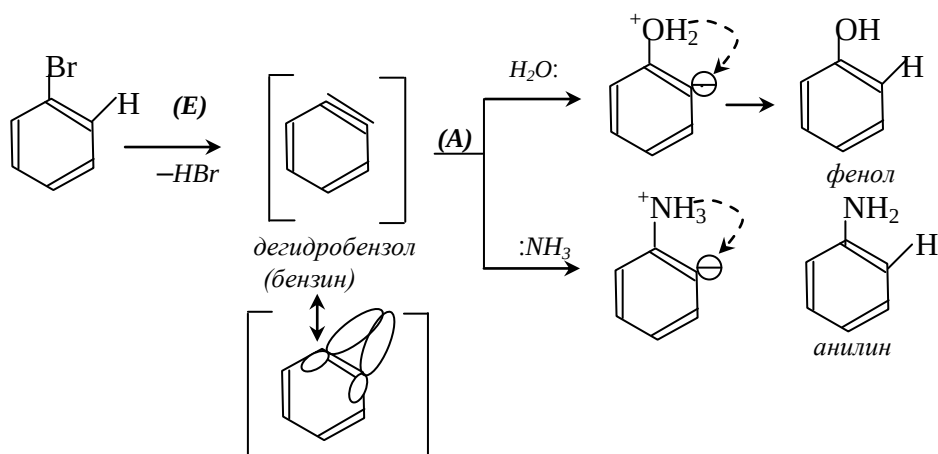
а) Реакции нуклеофильного замещения в незамещенных галогеноарилах или реакция – кинезамещение, механизм $S_{N(E-A)}$

В отличие от галогеноалкилов простые незамещенные галогеноарилы являются нереакционноспособными веществами по отношению к нуклеофильным реагентам. Они не реагируют ни с NaOH, ни с солями серебра, ни с цианидами металлов, ни с аммиаком и его производными в тех условиях, в которых протекают

реакции замещения с галогеноалкилами. Подобная инертность связана с двойственной природой атома галогена у арилгалогенидов и винильных галогенопроизводных.

Хлор- и бромбензолы реагируют с едкими щелочами только при 300⁰С или при более низких температурах в присутствии катализаторов. Реакция замещения галогенов в ароматическом ядре отличается от замещения в алифатическом ряду.

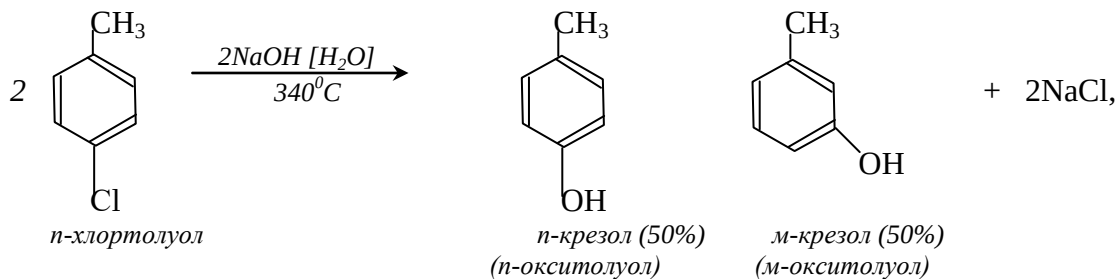
Реакция идет в 2 ступени: на первой ступени (медленная стадия) происходит отщепление или элиминирование (Е) галогеноводорода с образованием очень реакционноспособного промежуточного соединения бензина или дегидробензола, а на 2-ой ступени (быстрая стадия) происходит присоединение (А) нуклеофильных реагентов:



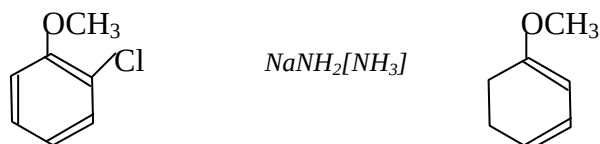
Промежуточное соединение содержит тройную связь, природа которой не идентична с таковой у ацетиленовых углеводородов. При отщеплении галогеноводорода образующиеся *p*-орбитали, свободные от атомов водорода и галогена, находятся в той же плоскости, что и само кольцо и не способны к сопряжению с другими *p*-орбиталями ароматической связи, которые находятся перпендикулярно к плоскости кольца. Поэтому перекрывание между образующимися орбиталями небольшое, вследствие чего эта связь очень реакционноспособная и легко разрывается под действием нуклеофильных реагентов.

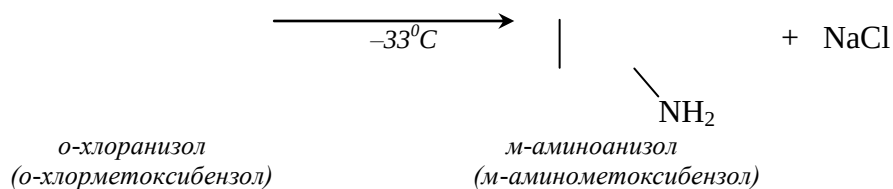
Доказательством такого механизма является тот факт, что входящая группа не всегда занимает положение, которое освобождает атом галогена.

Например, гидролиз *n*-хлортолуола дает эквимольную смесь *m*- и *n*-крезолов:

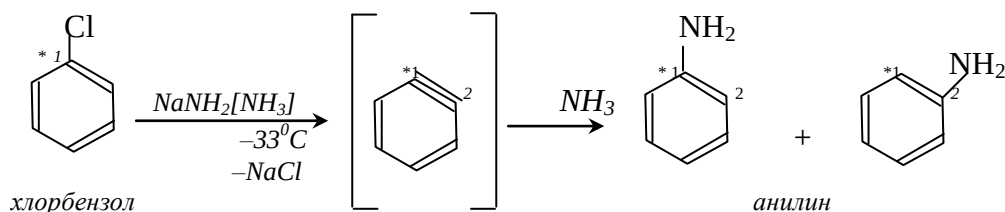


а при аминировании *o*-хлоранизола образуется исключительно *m*-аминоанизол:



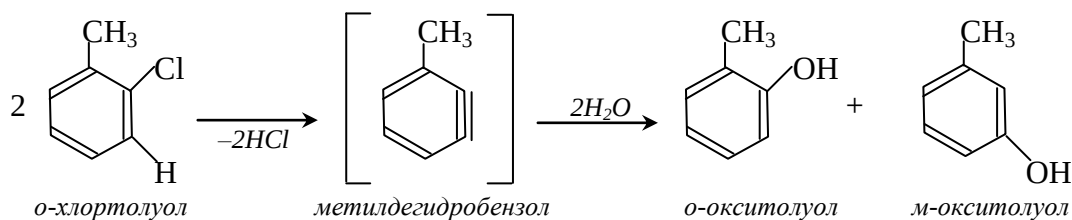


При аминировании меченого атома углерода ^{14}C хлорбензола образуется равное количество меченых в 1-ом и 2-ом положениях анилинов:



Такие перегруппировки объясняются возможностью присоединения нуклеофильных реагентов к дегидробензолу по тройной связи в двух направлениях.

Другой пример, **нуклеофильное замещение атома хлора гидроксигруппой в молекуле о-хлортолуола**. Образующийся промежуточный продукт с тройной связью (метилдегидробензол) присоединяет молекулу воды в двух направлениях, а именно, гидроксигруппа встает на место либо ушедшего атома хлора, либо рядом по месту нахождения тройной связи в кольце, образующейся при отщеплении галогеноводорода:



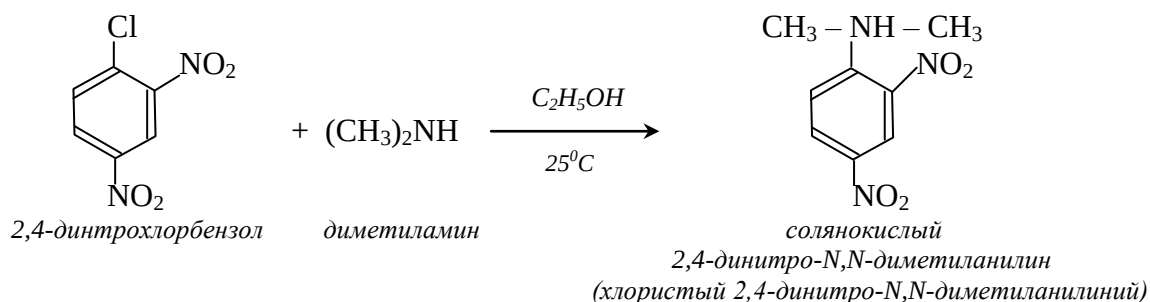
б) Реакции нуклеофильного замещения в активированных галогеноарилах, механизм S_N2 аром. или $S_N2\text{Ar}$

Как правило, арилгалогениды инертны к нуклеофилам, но в присутствии сильных электроноакцепторных групп, находящихся в *орто*- или *пара*-положениях кольца по отношению к атому галогена, реакция нуклеофильного замещения атома галогена нуклеофильным реагентом идет с довольно высокой скоростью по механизму $S_N2\text{Ar}$.

Это объясняется тем, что атом галогена находится в *p*- π -сопряжении с ароматическим ядром и именно в *о*- и *п*-положениях кольца это сопряжение максимальное. Электроноакцепторные группы, находящиеся в *о*- и *п*-положениях кольца, оттягивают к себе электронную плотность ароматического ядра, обедняя электронами всех больше атом углерода кольца, у которого находится галоген. В свою очередь, атом галогена имеет сильный отрицательный индуктивный эффект, который стремится оторвать атом галогена от ядра. Наложение мезомерных эффектов электроноакцепторных групп и индуктивного эффекта атома галогена в аренах способствует легкому отрыву атома галогена от ядра и замещению его нуклеофилом.

Например, **взаимодействие 2,4-динитрохлорбензола с диметиламином**. Реакция идет в спиртовой среде при комнатной температуре. В результате реакции нуклеофильного замещения образуется продукт 2,4-динитро-N,N-диметиланилин:

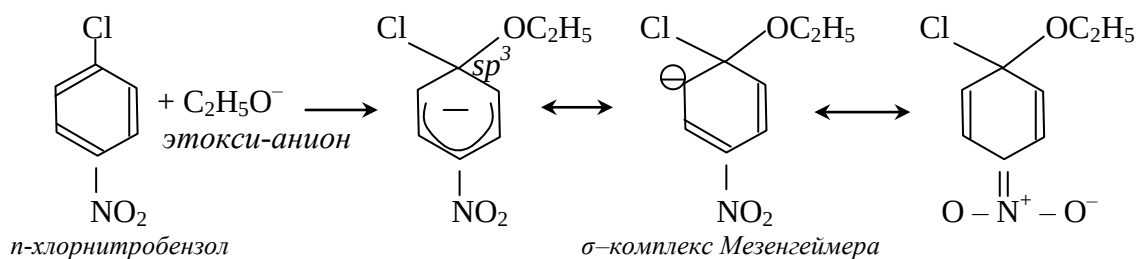




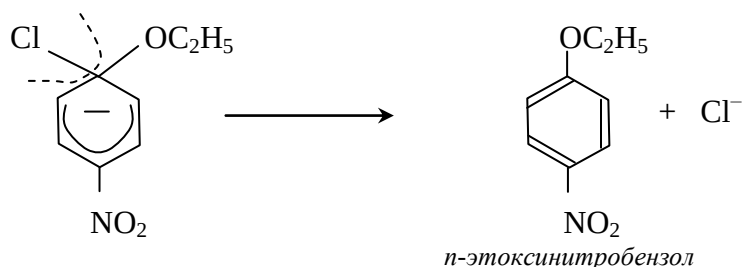
Или **взаимодействие п-хлорнитробензола с этокси-анионом:**

Реакция идет в 2 стадии:

1-ая стадия заключается в атаке нуклеофилом атома углерода, связанного с заместителем, то есть галогеном. В результате образуется промежуточное соединение – анион неароматического характера. Этот анион или σ -комплекс Мезенгеймера включает 8 электронов, что не соответствует правилу ароматичности Хюккеля; к тому же атакуемый атом углерода выходит из плоскости молекулы и находится в гибридизации sp^3 , что также противоречит правилу Хюккеля:



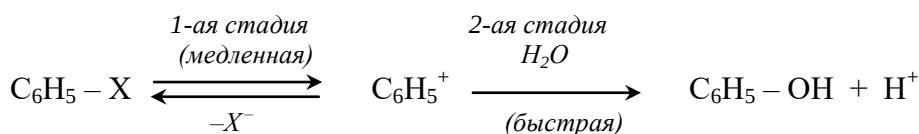
2-ая стадия заключается в отщеплении галогена и восстановлении ароматической системы:



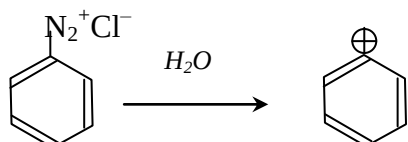
в) Реакции нуклеофильного замещения - S_N1

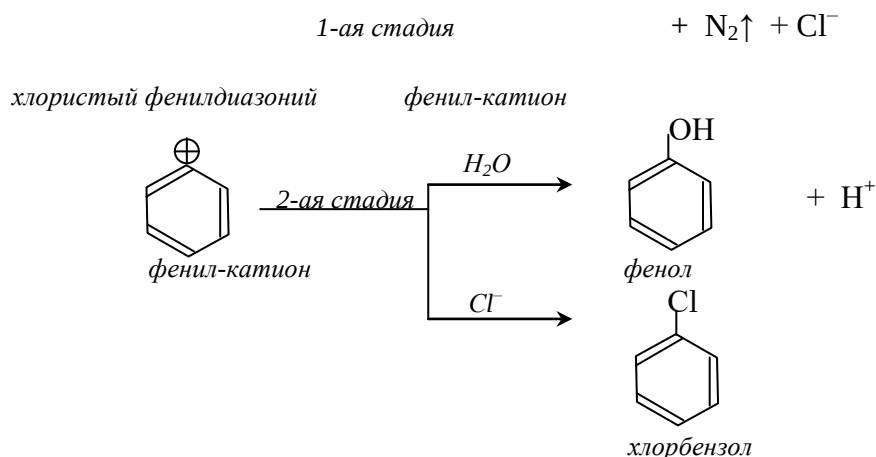
Как известно, для такого механизма реакции свойственны 2 стадии.

1-ая стадия является медленной и включает ионизацию ароматического соединения, приводящую к арилкатиону. **2-ая стадия** происходит быстро и заключается во взаимодействии арилкатиона с нуклеофилом, в результате чего образуются продукты реакции:



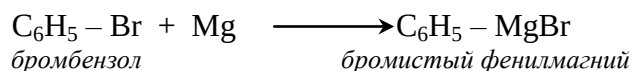
Данный механизм реакции известен для галогенидов арилдiazония:



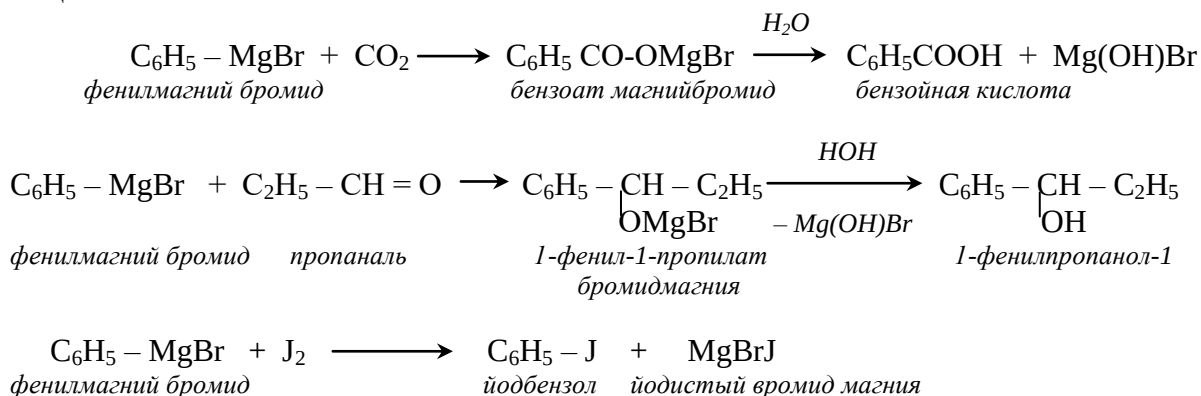


3) Образование магний-органических соединений и синтеза с ними

С металлами, в частности с магнием, ароматические галогенопроизводные образуют металлоорганические соединения почти с такой же легкостью, как и галогеноалканы:



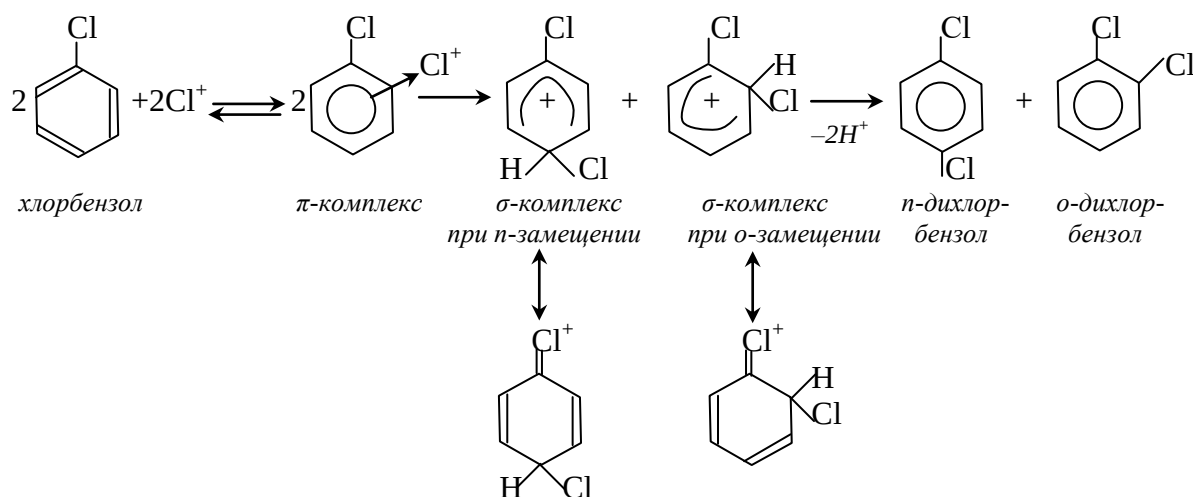
Полученные магнийорганические соединения используются в синтезе других веществ:



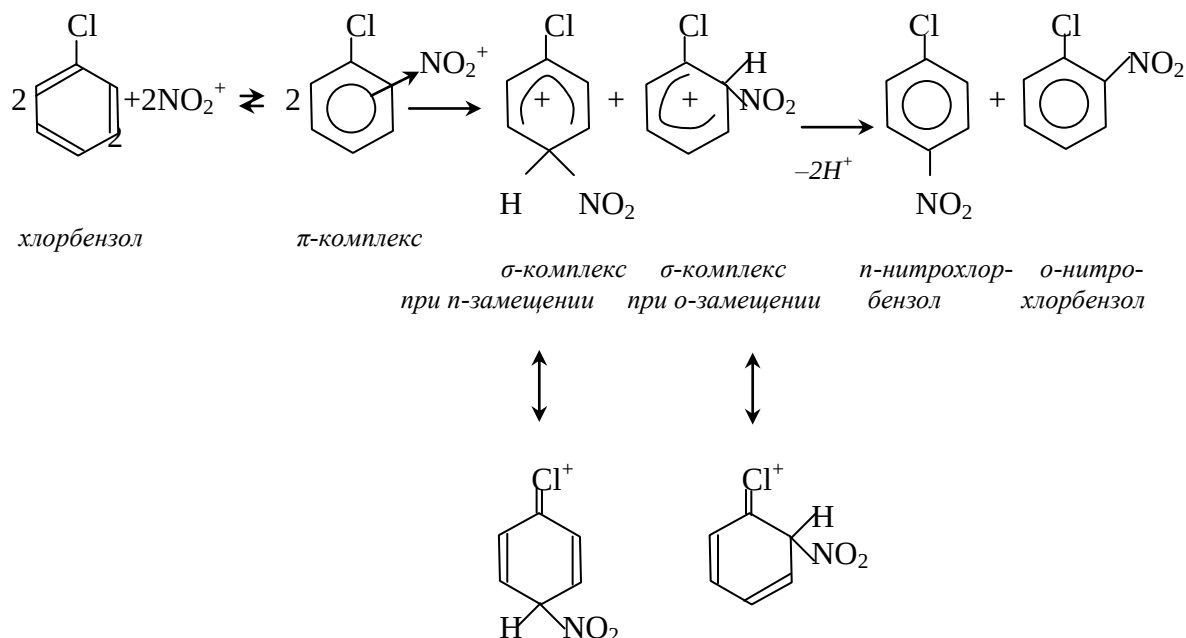
4) Реакции в ядро – механизм реакции $\text{S}_{\text{E}2}$

К реакциям в ядро, идущими по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$, относятся реакции хлорирования и нитрования хлорбензола. Реакции идут труднее у хлорбензола по сравнению с бензолом из-за большого отрицательного индуктивного эффекта атома галогена, который уменьшает электронную плотность в бензольном ядре. Атом галогена ориентирует электрофилы в орто- и пара-положения кольца относительно атома хлора, так как образующийся σ -комплекс стабилизируется в большей степени при замещении в орто- и пара-положениях по сравнению с мета-положением. Причем надо заметить, что пара-замещенных у хлорбензола образуется больше, чем орто-замещенных вследствие влияния отрицательного индуктивного эффекта атома хлора (индуктивный эффект по цепи убывает, и положительный заряд в орто- положении кольца будет больше, чем в пара-положении, следовательно, препятствий электрофилам в орто-положении будет больше, чем в пара-положении).

а) Хлорирование



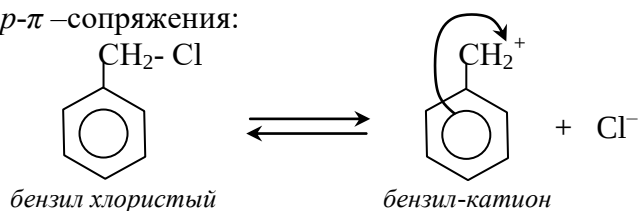
б) Нитрование



Свойства атома галогена в боковой цепи

Если галоген находится в боковой цепи бензольного ядра, то он легко вступает в обычные реакции нуклеофильного замещения. Например, хлористый бензил легко гидролизуется водным раствором Na_2CO_3 , реагирует с третичными аминами и так далее.

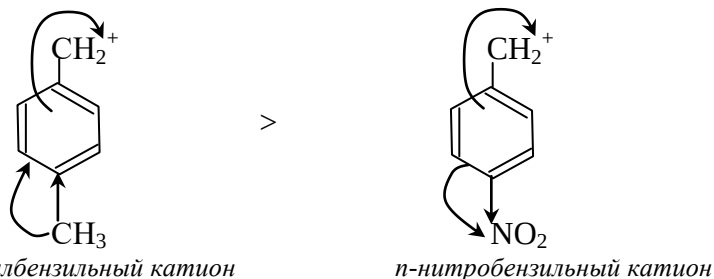
Подвижность галогена в молекулах таких арилгалогенидов объясняется особой устойчивостью катиона, возникающего при отщеплении аниона галогена, вследствие p - π –сопряжения:



В образующемся бензил-катионе в p - π –сопряжении участвуют 7 p -орбиталей атомов углерода (6 p -орбиталей бензольных углеродных атомов и 1 p -орбиталь

карбокатиона боковой цепи). Чем больше *p*-орбиталей участвует в сопряжении, тем устойчивее промежуточное соединение, которое образовалось при отщеплении аниона хлора.

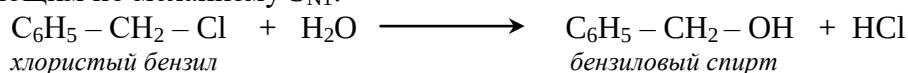
Электронодонорные заместители в бензольном кольце увеличивают подвижность атома галогена в боковой цепи, поскольку образуется более устойчивый промежуточный карбокатион при отщеплении галогена; электроноакцепторные заместители кольца уменьшают устойчивость получающегося карбокатиона:



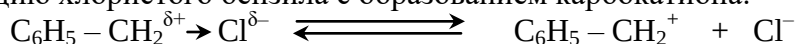
В случае *n*-метилбензильного катиона электронные эффекты заместителя (CH₃) (положительный индуктивный и положительный мезомерный (σ-π-сопряжение) эффекты) направлены в одну сторону, усиливая друг друга, и в большей степени гасят положительный заряд на карбокатионе.

В случае *n*-нитробензильного катиона электронные эффекты заместителя (NO₂) (отрицательный индуктивный и отрицательный мезомерный (π-π-сопряжение) эффекты) направлены в противоположные стороны, то есть происходит «рассеивание» эффектов, и положительный заряд карбокатиона гасится в меньшей степени. Поэтому устойчивость первого карбокатиона больше, чем второго, а именно, чем нейтральнее частица, тем она устойчивее.

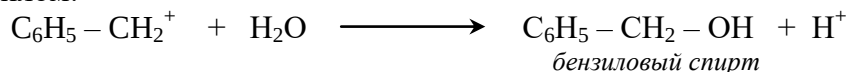
Примером легкости течения реакции замещения галогена, находящегося в боковой цепи, служит **гидролиз хлористого бензила** в спиртовом растворе, протекающим по механизму S_N1:



Первая стадия – медленная, представляет собой электролитическую диссоциацию хлористого бензила с образованием карбокатиона:



Вторая стадия – быстрая, представляет собой взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом:

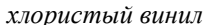


Сравнение реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения алкилгалогенидов, хлористого бензила, хлористого аллила, хлористого винила и хлорбензола

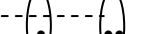
Для сравнения реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения галогеноалканов, хлористого бензила, хлористого аллила, хлористого винила и хлорбензола рассматривается подвижность атома галогена, в частности, атома хлора в указанных примерах.

Рассмотрим электронные эффекты, которые присущи молекулам в целом и катионам, которые образуются в результате отщепления атома галогена.

Из указанных соединений двойственной природой обладают атомы хлора в молекулах хлористого винила и хлорбензола.



ХЛОРБЕНЗОЛ



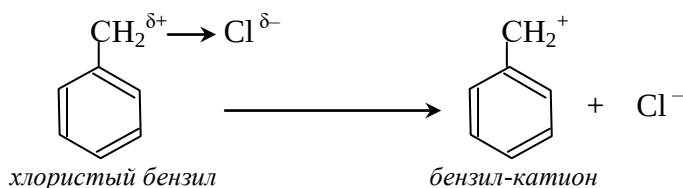
хлористый винил



хлорбензол

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2^{\delta+} \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{CH}_3-\text{CH}_2^{+} + \text{Cl}^{-}$$

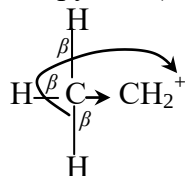
хлористый этил *этил-катион*



Образующиеся карбокатионы обладают разной устойчивостью. Чем нейтральнее полученная частица, тем она устойчивее, следовательно, в том случае, где более устойчив карбокатион, там легко оторвался атом хлора, то есть этот атом хлора более подвижен.

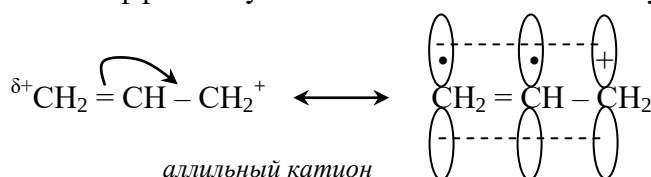
Рассмотрим устойчивость образующихся карбокатионов.

В **этил-катионе** на устойчивость карбокатиона действует положительный индуктивный эффект CH_3 -группы и сопряжение карбокатиона с тремя β -C-H-связями метильной группы (сопряжение действует по σ -связи):



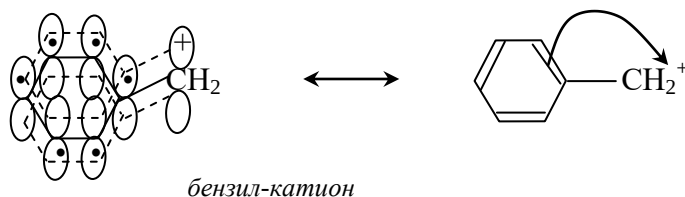
Частица мало устойчива.

В **аллил-катионе** на устойчивость карбокатиона действует уже мезомерный эффект в виде p - π -сопряжения, который, как известно, более сильный, чем индуктивный эффект. В устойчивости аллил-катиона участвуют 3 p -орбитали:



Следовательно, аллильный катион более устойчив, чем этил-катион.

В **бензил-катионе** на устойчивость карбокатиона действует мезомерный эффект в виде p - π -сопряжения, в котором участвуют 7 p -орбиталей:



Чем больше p -орбиталей участвует в сопряжении, тем более устойчивая образующаяся частица. Следовательно, бензильный катион более устойчив, чем аллильный катион.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что по устойчивости катионов, а следовательно, и по подвижности атома хлора указанные соединения можно расположить в следующий ряд:



Такой вывод подтверждают экспериментальные данные по установлению длины связи C – Cl в приведенных соединениях:

Соединение	Длина связи C – Cl, нм
Хлористый этил ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$)	0,177
Хлористый винил ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$)	0,169
Хлористый аллил ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$)	0,178
Хлорбензол ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}$)	0,139
Хлористый бензил ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$)	0,178

Дипольные моменты у хлорэтана – 2,0 D,

хлорвинила – 1,44 D,
хлорбензола – 1,56 D.

Уменьшение полярности связи C – Г снижает обменную способность атома галогена. Углерод, несущий галоген в ароматических и винильных системах, менее положителен и менее подвержен нуклеофильным атакам. Причина меньшей подвижности атома галогена в галогеновинилах и галогенобензолах заключается в сопряжении неподеленной электронной пары атома галогена с π -электронами двойной и ароматической связи, что упрочняет связь C – Г в хлористом виниле и хлорбензоле.

Наоборот, в галогеноаллилах, галогенобензилах и галогеноалкилах атом галогена очень подвижен, так как образующийся карбокатион имеет относительно большую устойчивость и стабилизируется сопряжением в виде разных электронных эффектов.

Тесты по самоконтролю знаний темы: «Арилгалогениды»

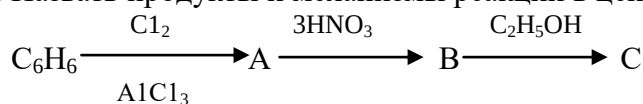
1. При галогенировании толуола а) на свету или б) в присутствии катализатора реакция замещения идет в) в ядро, г) боковую цепь и имеет механизм реакции д) S_{E2} или е) S_R . Найти соответствие.

- A) аге бвд
B) авд бге
C) агд бве
D) аве бгд

2. Подвижность галогена возрастает в ряду:

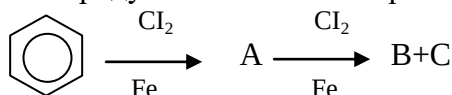
- A) $C_6H_5Cl < CH_2=CH-Cl < CH_3-CH_2-Cl < CH_2=CH-CH_2-Cl < C_6H_5-CH_2Cl$
B) $CH_3-CH_2-Cl < CH_2=CH-CH_2-Cl < C_6H_5Cl < C_6H_5-CH_2Cl < CH_2=CH-Cl$
C) $CH_3-CH_2-Cl < CH_2=CH-Cl < C_6H_5Cl < C_6H_5-CH_2Cl < CH_2=CH-CH_2-Cl$
D) $C_6H_5Cl < C_6H_5-CH_2Cl < CH_2=CH-CH_2-Cl < CH_2=CH-Cl < CH_3-CH_2-Cl$

3. Назвать продукты и механизмы реакций в цепочке превращений:



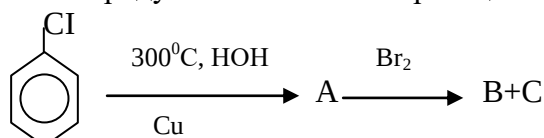
- A) A – хлорбензол, S_{E2} , B – 2,4,6-тринитрохлорбензол, S_{E2} ,
C – 2,4,6 - тринитроэтоксibenзол, $S_{N2} Ag$.
B) A – хлорбензол, S_{E2} , B – 2,4,6-тринитробензол, S_{E2} ,
C – 2,4,6-тринитроэтилбензол, S_{E2} .
C) A – хлорбензол, $S_{N(E-A)}$, B – тринитробензол симм., $SE2$,
C – этилфениловый эфир, S_{N2} .
D). а – хлорбензол, S_{E2} , B – 2,4,6-тринитробензол, S_{N2} , C – этоксибензол, S_{E2} .

4. Указать продукты и механизмы реакций:



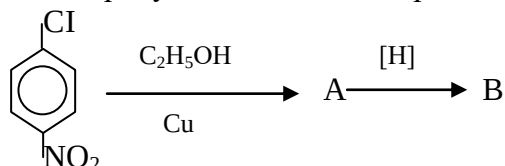
- A) A-хлорбензол, S_{E2} ; B-о-хлорбензол (min), S_{E2} ; C-п-хлорбензол (max) (S_{E2})
B) A-о-оксихлорбензол (S_{E2}) ; B-о-хлорбензол (min), S_{E2} ; C-п-хлорбензол, (min), S_{E2}
C) A-хлорбензол, S_R ; B-м-хлорбензол (S_N) , C-хлористый бензил, S_R
D) A-хлорбензол, S_N ; B-о-хлорбензол (min), S_N ; C- п-хлорбензол (max) S_N

5. Указать продукты и механизмы реакций:



- A) A-фенол, $S_{N(E-A)}$; B-о-бромфенол (S_{E2}); C-п-бромфенол (S_{E2})
B) A-о-оксихлорбензол (S_{E2}) ; B-о-хлорфенол (S_{E2}) ; C-п-бромфенол (S_{E2})
C) A-дегидробензол (E); B-бромбензол (A_E) ; C-о-бромхлорбензол (S_{E2})
D) A-фенол, $S_{N(E-A)}$; B-м-бромфенол (S_N) ; C-м-бромхлорбензол (S_N)

6. Указать продукты и механизмы реакций:

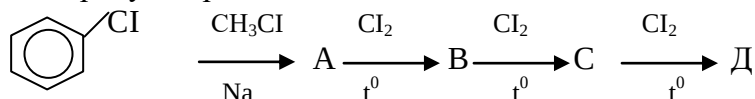


- A) А-п –нитроэтоксibenзол, ($S_{N2} Ar$); В- п-аминоэтоксibenзол
 B) А-2-этоксiben-4-нитрохлорбензол, S_{E2} ; В-2--этоксiben-4-нитрохлорбензол
 C) А-3- 4-нитрохлорбензол, S_{E2} ; В-3--этоксiben-4-аминохлорбензол
 D)) А-п –этоксинитробензол, $S_{N2} Ar$; В- нитробензол

7. Подвижность хлора уменьшается в ряду:

- A) $C_6H_5 -CH_2-Cl > CH_2=CH- Cl > C_6H_5 - Cl$
 B) $CH_2=CH- Cl > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5 - Cl$
 C) $C_6H_5Cl > CH_2= CH- Cl > C_6H_5 CH_2Cl$
 D) $C_6H_5 CH_2Cl > C_6H_5Cl > CH_2=CH- Cl$

8. Указать продукты реакций:



- A) А-толуол; В-хлористый бензил; С-хлористый бензилиден, Д-бензотрихлорид
 B) А – ксилол; В – о-хлористый бензил; С – хлористый бензилиден; Д - бензотрихлорид
 C) А – толуол; В – о-хлортолуол; С –п – хлортолуол; Д – м-хлортолуол
 D) А – о-хлортолуол; В – 2,3-дихлортолуол; С – 2,3,4-трихлортолуол;
 Д – 2,3,4,5 – тетрахлортолуол

9. Скорость галогенирования у алкилзамещенных бензола уменьшается в ряду:

- A) $CH_3- > CH_3CH_2- > (CH_3)_2CH- > (CH_3)_3C-$;
 B) $CH_3- > (CH_3)_2CH- > CH_3CH_2- > (CH_3)_3C-$;
 C) $(CH_3)_3C- > CH_3CH_2- > (CH_3)_2CH- > CH_3-$;
 D) $CH_3- < CH_3CH_2- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C-$.

10. При хлорировании *м*-ксилола (а) и *п*-ксилола (б) наблюдается согласованная (в) или несогласованная (г) ориентация. При этом образуются органические продукты реакции в количестве 2 (д) или 1 (е). Найти соответствие.

- A) (а)-в,д; (б)-г,е;
 B) (а)-в,е; (б)-г,д;
 C) (а)- г,е; (б)- в,д;
 D) (а)-г,д; (б)-в,е.

11. Какой продукт реакции образуется при бромировании 1-метил-4-изопропилбензола?

- A) 1-метил-2-бром-4-изопропилбензол;
 B) 1-метил-6-бром-4-изопропилбензол;
 C) 1-метил-3-бром-4-изопропилбензол;
 D) 1-метил-5-бром-4-изопропилбензол.

12. В каких соединениях атом хлора будет подвижным (а), а в каких малоподвижным (б)?

- A) (а)-*п*-хлорнитробензол, 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол; (б)-1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол;
 B) (а)-*п*-хлорнитробензол, 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; (б)- 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол;
 C) (а) - 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; (б)- *п*-хлорнитробензол; 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол;

D) (а)- 1-хлор-3,5-диметил-4-нитробензол; 2,6-диметил-4-нитрохлорбензол; (б)-*n*-хлорнитробензол.

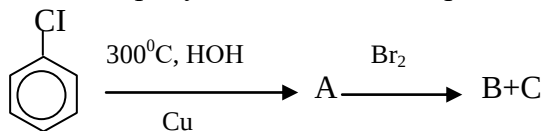
13. Дезактивация у хлорбензола проявляется всех больше в положении:

- A) *орто*-,
- B) *пара*-,
- C) *мета*-,
- D) *орто*- и *пара*-.

14. У галогенов преобладает электронный эффект (а), который реакцию замещения электрофильного характера облегчает (б) или затрудняет (в). Найти соответствие.

- A) (а)-индуктивный отрицательный, в;
- B) (а)-мезомерный положительный, б;
- C) (а)-индуктивный отрицательный, б;
- D) (а)-мезомерный положительный, в.

15. Указать продукты и механизмы реакций:



- A) А-фенол, $S_{N(E-A)}$; В-о-бромфенол (S_{E2}); С-п-бромфенол (S_{E2})
- B) А-о-оксихлорбензол (S_{E2}); В-о-хлорфенол (S_{E2}); С-п-бромфенол (S_{E2})
- C) А-дегидробензол (E); В-бромбензол (A_E); С-о-бромхлорбензол (S_{E2})
- D) А-фенол, $S_{N(E-A)}$; В-м-бромфенол (S_N); С-м-бромхлорбензол (S_N)

16. Подвижность хлора уменьшается в ряду:

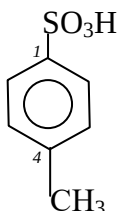
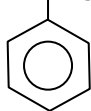
- A) $C_6H_5-CH_2-Cl > CH_2=CH-Cl > C_6H_5-Cl$
- B) $CH_2=CH-Cl > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5-Cl$
- C) $C_6H_5Cl > CH_2=CH-Cl > C_6H_5CH_2Cl$
- D) $C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5Cl > CH_2=CH-Cl$

Ароматические сульфокислоты

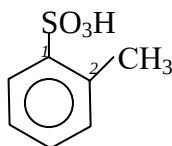
Ароматическими сульфокислотами называются соединения, содержащие сульфогруппу – SO_3H в бензольном кольце или в боковой цепи.

Различают моно-, ди- и трибензолсульфокислоты, например:

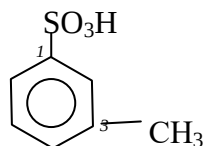
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H}$ или $\text{SO}_3\text{H} -$ бензолсульфокислота,



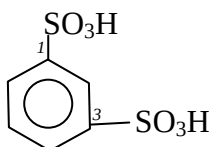
*п-толуолсульфокислота
4-толуолсульфокислота*



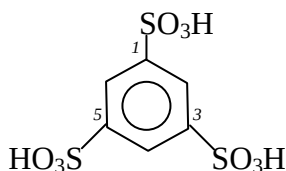
*о-толуолсульфокислота
2-толуолсульфокислота*



*м-толуолсульфокислота
3-толуолсульфокислота*



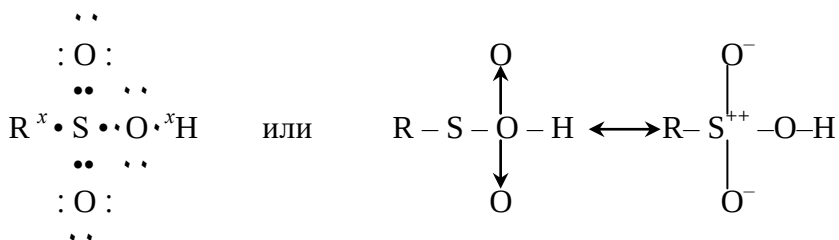
*м-бензолдисульфокислота
1,3-бензолдисульфокислота*



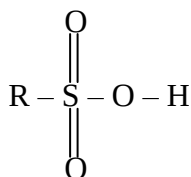
*симм.бензолтрисульфокислота
1,3,5-бензолтрисульфокислота*

Строение сульфогруппы

В соответствии с октетной формулой сульфогруппа имеет 2 ковалентные и 2 семиполярные связи. Последние образованы с участием только электронов атома серы:



Однако, для сульфокислот может использоваться и формула с шестью ковалентными связями у атома серы (двумя ординарными и двумя двойными), так как атом серы имеет свободные d-орбитали, на которых могут быть так же размещены электроны, то есть происходит расширение октета (формулы с расширенным октетом):

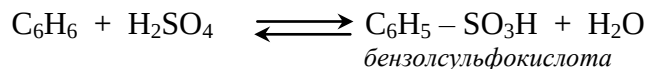


Действительное состояние атома серы – это промежуточное между состояниями, отвечающими этим двум формулам.

Получение сульфокислот

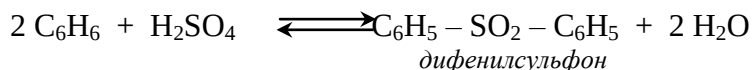
Сульфокислоты получают прямым сульфированием углеводородов или их производных.

Моносульфокислоты получают действием на бензол концентрированной серной кислоты на холоду:



Выделяющаяся вода постепенно понижает концентрацию серной кислоты и ослабляет её сульфлирующее действие.

1-ой характерной особенностью реакции сульфирования является её обратимость. В процессе реакции происходит гидролиз сульфогруппы, то есть идет реакция десульфирования. При понижении концентрации кислоты до 65% сульфирование прекращается, поэтому реакцию ведут в избытке концентрированной серной кислоты, то есть бензол вводят в кислоту, а не наоборот. Если кислоту вводят в бензол, то образуется побочный продукт реакции – дифенилсульфон:

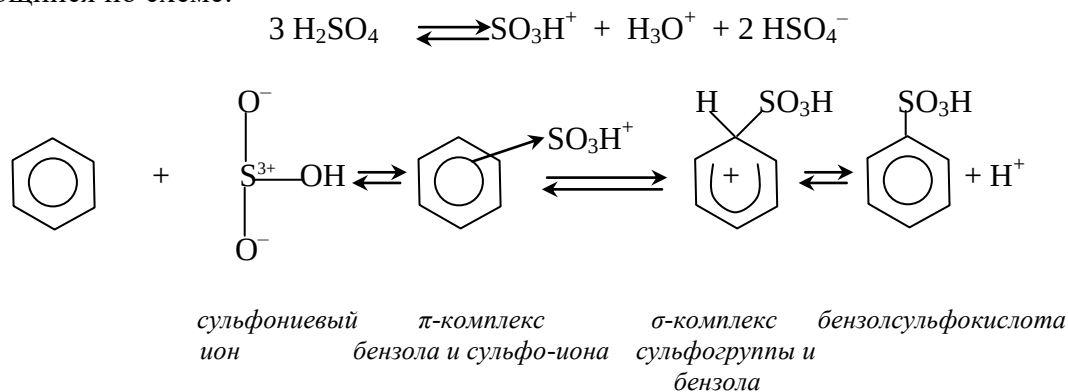


Для отделения сульфокислот от серной кислоты пользуются различиями в растворимости их солей. Кальциевые и бариевые соли сульфокислот растворяются в горячей воде лучше соответствующих солей серной кислоты. Иногда выделяют сульфокислоты в форме натриевых солей высаливанием NaCl. Натриевые соли сульфокислот в этом случае оседают на дно.

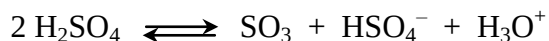
Сульфокислоты являются сильными кислотами порядка силы серной кислоты.

Сульфирование проходит по обычному **механизму $S_{\text{E}2}$** . Электрофильными реагентами сульфирования являются концентрированная серная кислота (92%-93%) или 100%-ный её моногидрат, олеум (раствор оксида серы(VI) 25-35% в H_2SO_4), хлорсульфоновая кислота ($\text{HO} - \text{SO}_2 - \text{Cl}$) и так далее.

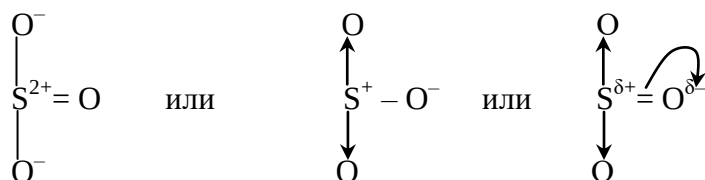
В серной кислоте активным электрофилом является гидросульфониевый ион, образующийся по схеме:



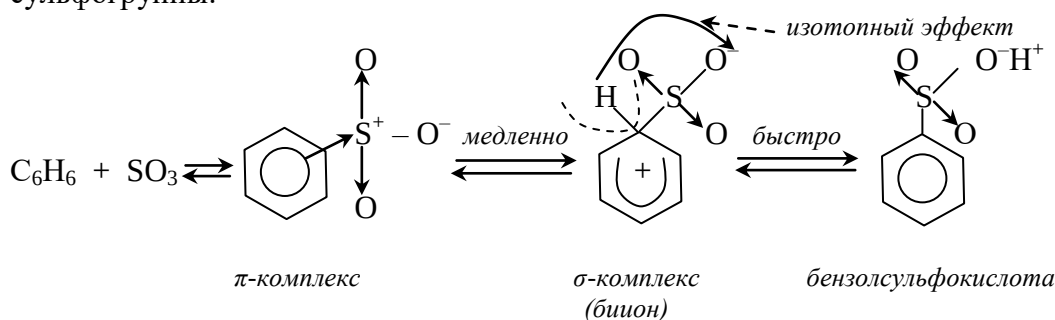
Еще более активным электрофилом является оксид серы (VI), являющийся сильной апротонной кислотой:



Три атома кислорода сильно уменьшают электронную плотность на атоме серы в оксиде серы(VI) - SO_3 :

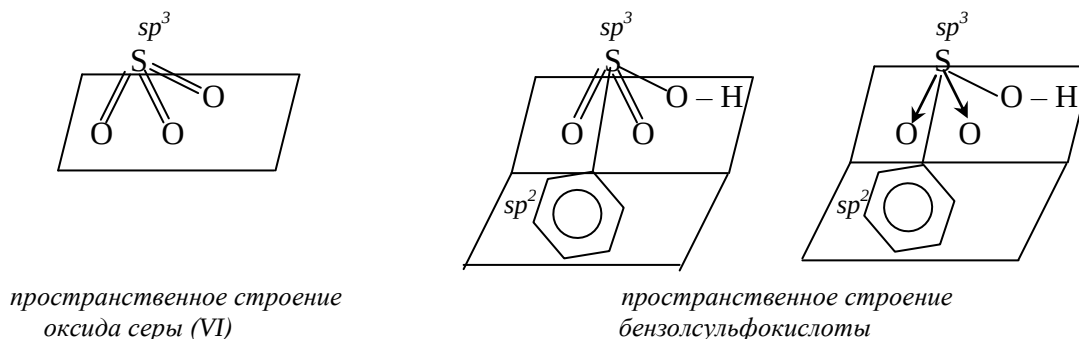


2-ой характерной особенностью реакции сульфирования является наличие изотопного эффекта. Эта особенность реакции сульфирования заключается в том, что на скорость этой реакции оказывает влияние не образование σ -комплекса, как в других реакциях, идущих по механизму S_E2 , а диссоциация связи $\text{C} - \text{H}$ в σ -комплексе, то есть отрыв протона от него. Это означает, что в σ -комплексе связь $\text{C} - \text{H}$ существенно ослаблена и легко разрывается, в результате чего протон переходит к атому кислорода сульфогруппы:

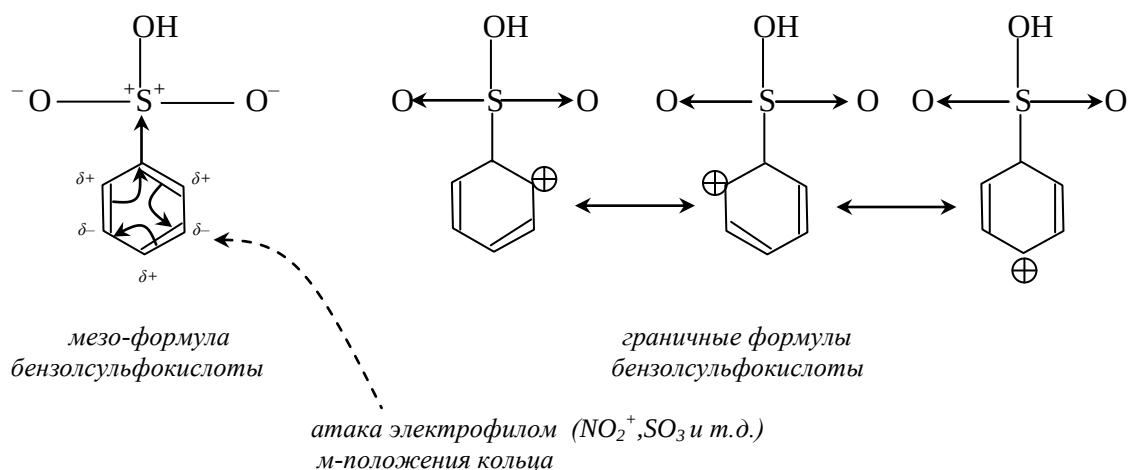


Электронное строение бензолсульфокислоты

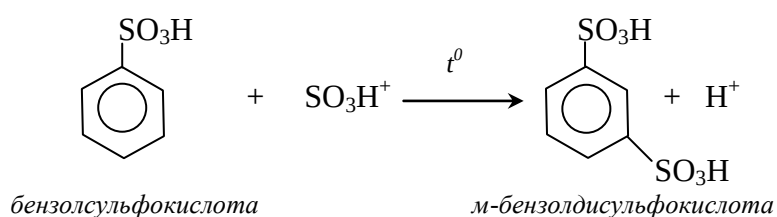
Атом серы в сульфогруппе находится в sp^3 -гибридном состоянии, то есть сульфогруппа, имея неплоское строение, лишена возможности вступать в сопряжение с бензольным кольцом по мезомерному эффекту и взаимодействует с ним по отрицательному индуктивному эффекту, обедняя бензольное кольцо электронной плотностью. В результате этого действия понижается π -электронная плотность кольца, особенно в орто- и пара-положениях, где появляются частично положительные заряды, а мета-положения будут обладать большей электронной плотностью, где будут локализоваться частично отрицательные заряды. Следовательно, электрофилы (SO_3 , NO_2^+ , R^+ , $\text{CH}=\text{O}$, COOH и др.) будут вступать в мета-положения бензольного кольца. Отсюда, реакции электрофильного замещения в бензолсульфокислоте идут медленно, где электрофилы занимают мета-положения, а группа $-\text{SO}_3\text{H}$ является мета-ориентантом.



Сопряжение в виде мезомерного эффекта отсутствует из-за нахождения сульфогруппы и бензольного кольца в разных плоскостях.



Вторая сульфогруппа идет в м-положение:

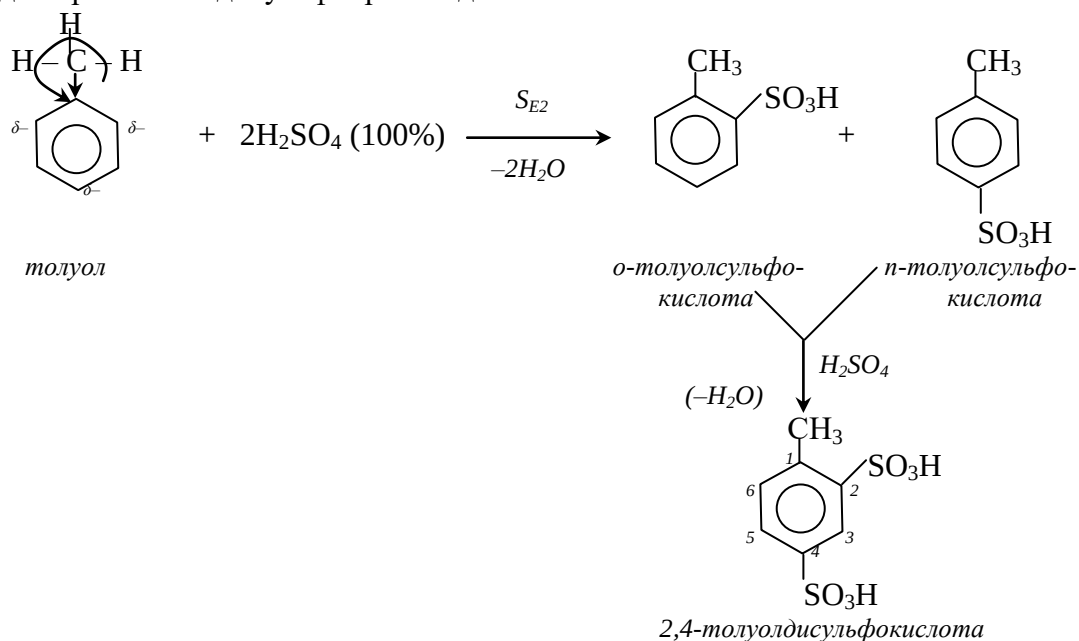


Две сульфогруппы настолько пассивируют кольцо, то есть стабилизируют его, что третью группу ввести прямым сульфированием почти не удастся.

Сульфирование толуола

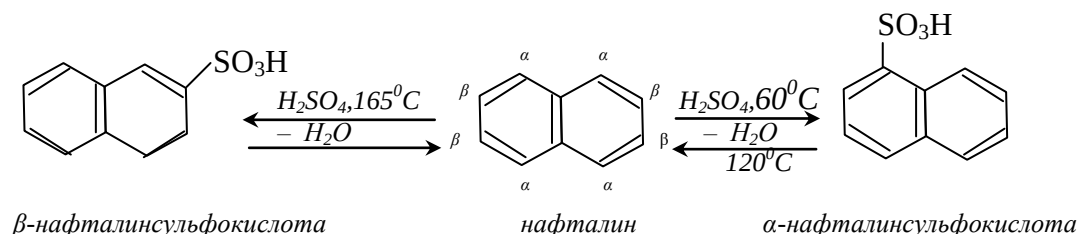
Толуол сульфуется легче, чем бензол, так как метильная группа в толуоле насыщает бензольное кольцо электронной плотностью за счет положительного индуктивного эффекта CH_3 -группы и положительного мезомерного эффекта её β -C-H-связей с π -электронами кольца в виде σ - π -сопряжения.

При сульфировании толуола концентрированной серной кислотой образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров толуолсульфокислот. Сульфирование может идти и дальше до образования дисульфопроизводных:



Сульфирование нафталина

Сульфирование нафталина является специфической реакцией. В мягких условиях (50°C - 60°C) сульфогруппа вступает в более активное α -положение нафталина, а при повышении температуры (165°C) образуется β -изомер, который более стабилен. Реакция при повышенной температуре идет через десульфирование полученного α - изомера:



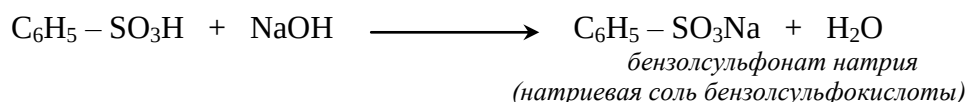
Химические свойства сульфокислот

Реакции сульфокислот можно разделить на 3 группы:

- 1) реакции, идущие по сульфогруппе;
- 2) реакции замещения сульфогруппы другими остатками;
- 3) реакции, идущие по бензольному ядру.

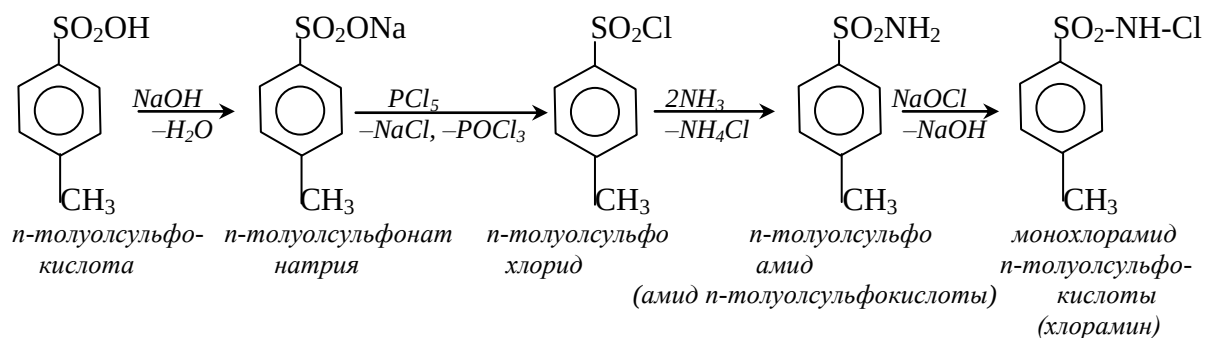
1) Реакции, идущие по сульфогруппе

Как сильные кислоты ароматические сульфокислоты взаимодействуют с щелочами, гидроксидами щелочноземельных металлов и органическими соединениями, образуя не гидролизующиеся водой **соли**. Например, взаимодействие с водным раствором гидроксида натрия:



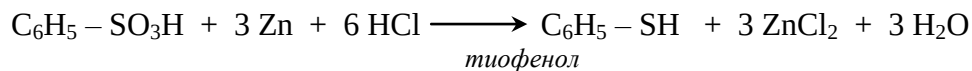
Бензолсульфонат натрия применяется в качестве детергента или как моющее средство. Эти соли лучше растворимы в жесткой воде и не образуют хлопьев.

При нагревании солей сульфокислот с PCl_5 образуются **хлорангидриды**, которые применяются как ацилирующие агенты. Полученные хлорангидриды, взаимодействуя с аммиаком, образуют амиды сульфокислот, превращающиеся при хлорировании в **хлорамиды** соответствующих кислот, которые упрощенно называются «хлорамины»:

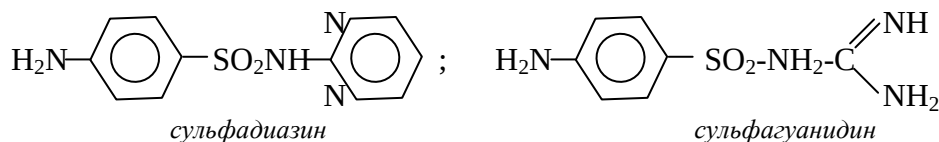


Хлорамины, гидролизуясь, дают хлорноватистую кислоту (HOCl), которая является антисептиком, что нашло применение их для очистки воды.

Из бензолсульфохлоридов или бензолсульфокислот при восстановлении их цинковой пылью в кислоте образуются **тиофенолы**:



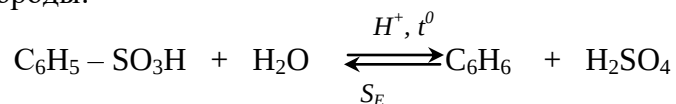
Ряд важнейших антибиотических лекарств (сульфоамидные препараты) представляют собой производные амидов сульфокислот, например:



2) Реакции замещения сульфогруппы другими остатками

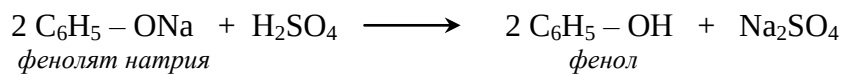
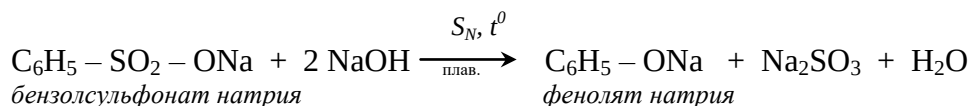
а) реакция десульфирования-электрофильное замещение (S_E)

К реакциям десульфирования относится гидролиз бензолсульфокислот. При действии перегретого водяного пара в кислой среде сульфокислоты дают исходные ароматические углеводороды:



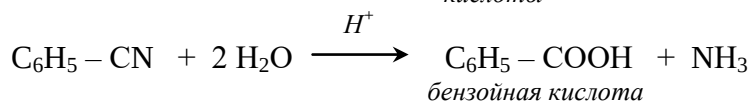
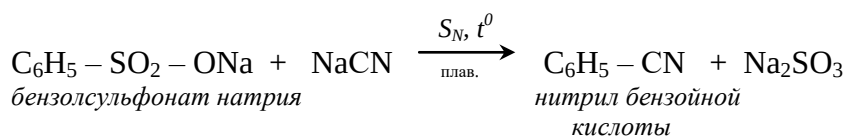
б) реакция щелочного плава-нуклеофильное замещение (S_N)

При сплавлении солей сульфокислот с едкими щелочами образуются феноляты. Это важнейший процесс получения полупродуктов в промышленности красителей.



в) реакция сплавления с цианидами-нуклеофильное замещение (S_N)

При сплавлении солей сульфокислот с цианидами получают нитрилы кислот, при гидролизе которых получают соответствующие карбоновые кислоты:



3) Реакции, идущие по бензольному ядру

Реакции бензольного ядра у бензолсульфокислот идут по механизму S_{E2} . Поскольку сульфогруппа обедняет π -электронную плотность ядра, электрофилы с трудом атакуют бензольное кольцо, ориентируя их в m -положение:

а) Сульфирование

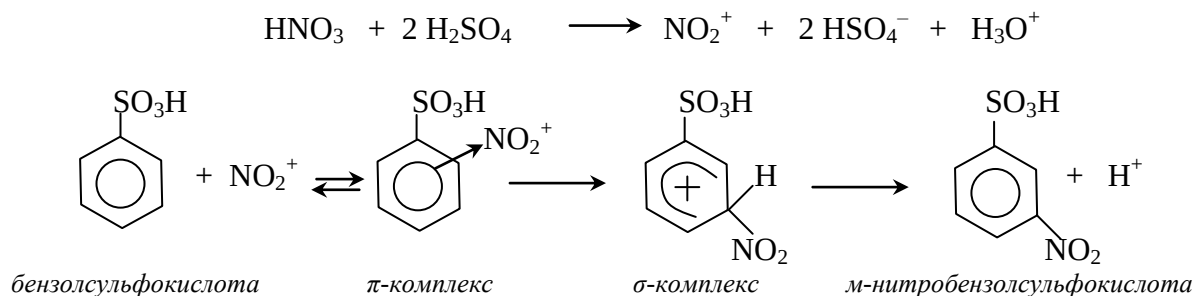
Сульфирование является обратимой реакцией и идет в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием m -замещенного продукта реакции:



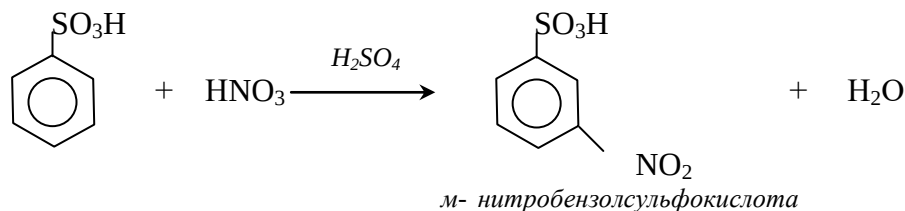
Механизм реакции сульфирования рассмотрен выше.

б) Нитрование

Нитрование бензолсульфокислоты проходит в присутствии концентрированной азотной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой. Атакующим электрофилом является ион нитрония, который ориентируется в m -положение бензольного ядра относительно имеющейся сульфогруппы:

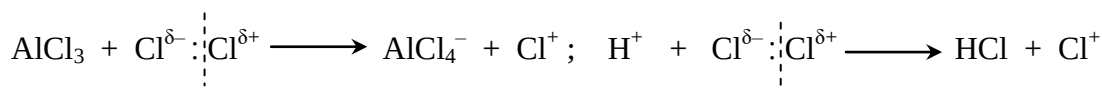


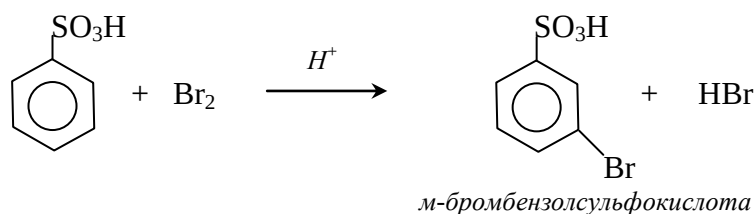
В общем виде:



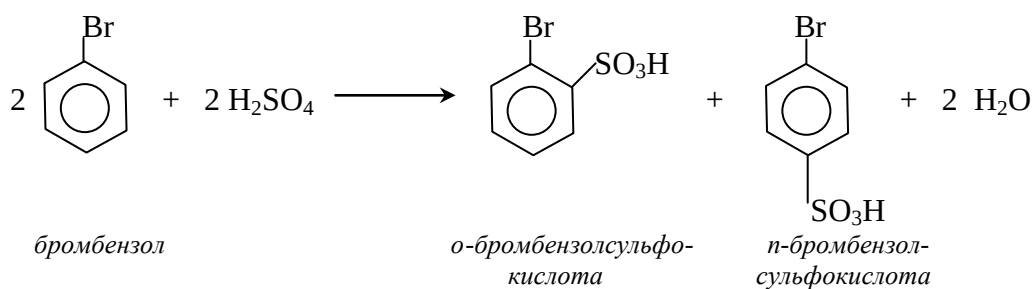
в) Галогенирование

Реакция галогенирования бензолсульфокислоты приводит к получению m -продуктов реакции, поскольку в **молекуле галогенов** атакующим агентом является **электрофил**, например (F^+ , Cl^+ , Br^+ , J^+). Этому способствует наличие кислого катализатора, который разрывает связь в молекуле галогенов гетеролитически:





Для получения *о*- и *п*-галогенозамещенных бензолсульфокислот в качестве исходных продуктов берут галогенобензолы, которые сульфируются разными сульфорирующими агентами, например:



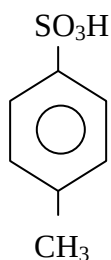
Атом брома в бензольном кольце ориентирует электрофильную группу SO_3H^+ в *о*- и *п*-положение, причем согласно электронному строению бромбензола, в котором атом брома обладает большим отрицательным индуктивным эффектом, *п*-замещенных продуктов реакции будет получаться в максимальных количествах, а *о*-замещенных – в минимальных количествах (см. тему «Галогеноарилы»).

Тесты по самоконтролю знаний темы: «Ароматические сульфоакислоты»

1. Сульфо-группа влияет на бензольное кольцо по электронному эффекту:

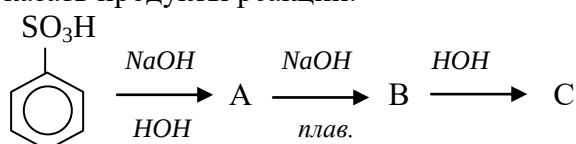
- A) - J
- B) +J
- C) -M
- D) +M

2. Назвать соединение:



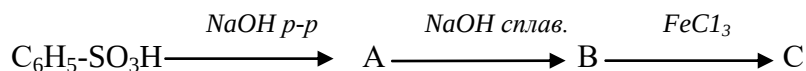
- A) п - толуолсульфокислота
- B) о-метилбензолсульфокислота
- C) 2-метил – 4 – бензолсульфокислота
- D) м-метилфенилсульфокислота

3. Указать продукты реакций:



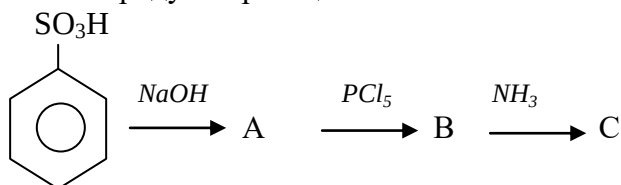
- A) А – бензолсульфонат натрия, В – фенолят натрия, С – фенол
 B) А – бензолсульфонат натрия, В – фенол, С - п – оксифенол
 C) А – фенолят натрия, В – бензол, С – оксибензол
 D) А – бензолсульфонат натрия, В – фенолят натрия, С - п – оксифенол

4. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



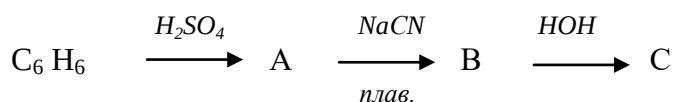
- A) А – Бензолсульфонат натрия, В – фенолят натрия, С – комплексная соль фенолята железа;
 B) А – Бензол, В – фенол, С – фенолят железа;
 C) А – толуолсульфонат натрия, В – бензолсульфокислота, С – бензолсульфонат железа;
 D) А – бензолсульфонат натрия, В – пирокатехин, С – бензохинон.

5. Указать продукты реакций:



- A) А – бензолсульфонат натрия, В – бензолсульфохлорид, С – бензолсульфоамид
 B) А – бензолсульфонат натрия, В – хлорбензол, С – аминбензол
 C) А – бензолсульфонат натрия, В – бензолсульфохлорид, С – аминбензол
 D) А – бензолсульфонат натрия, В – хлорбензол, С – о – хлораминобензол

6. Указать продукты реакций:

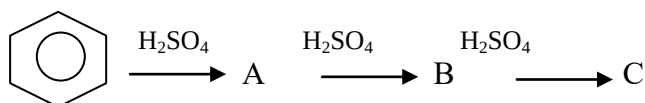


- A) А – бензолсульфокислота, В – нитрил бензойной кислоты, С – бензойная кислота
 B) А – бензолсульфокислота, В – бензолсульфонат натрия, С – бензонитрил,
 C) А – бензолсульфокислота, В – фенолят натрия, С – бензойная кислота
 D) А – бензолсульфокислота, В – фенилоксинитрил, С – оксибензойная кислота

7. Особенности реакции сульфирования являются:

- A) Обратимость, изотопный эффект
 B) Необратимость, выброс протона
 C) Обратимость, выброс гидрид-иона
 D) Необратимость, изотопный эффект

8. Указать продукты и механизмы реакций:



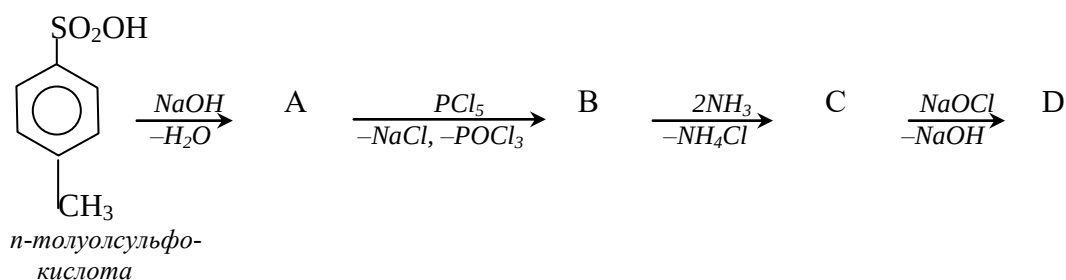
- A) А – бензолсульфокислота, S_{E} ; В – м – бензолдисульфокислота, $\text{S}_{\text{E}2}$;
 С – 1,3,5 – бензолтрисульфокислота, $\text{S}_{\text{E}2}$

- В) А – бензолсульфокислота, S_N ; В – О – бензолдисульфокислота, S_N ;
 С – о-, п- бензолтрисульфокислота, S_N ;
 С) А – бензолсульфокислота, S_{E2} ; В – 1,2 – бензолдисульфокислота, S_{E2} ;
 С – 1,2,3 – бензолтрисульфокислота, S_{E2} ;
 Д) А – бензолсульфокислота, S_N ; В – 1,2 – бензолдисульфокислота, S_N ;
 С – 1,2,3 – бензолтрисульфокислота, S_N ;

9. Сульфогруппа является ориентантом:

- А) 2 рода и направляет электрофил в мета – положение бензольного кольца
 В) 2 рода и направляет электрофил в орто-, пара – положение бензольного кольца
 С) 1 рода и направляет электрофил в мета – положение бензольного кольца
 Д) 1 рода и направляет электрофил в орто-, пара-положение бензольного кольца

10. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



А) А- *n*-толуолсульфонат натрия; В- *n*-толуолсульфохлорид; С- монохлорамид *n*-толуолсульфокислоты; Д- *n*-толуолсульфоамид (амид *n*-толуолсульфокислоты).

В) А-*n*-толуолсульфонат натрия; В-*n*-толуолсульфоамид;
 С-*n*-толуолсульфохлорид (амид *n*-толуолсульфокислоты) ; Д- монохлорамид *n*-толуолсульфокислоты.

С) А- *n*-толуолсульфонат натрия; В- *n*-толуолсульфохлорид; С- *n*-толуолсульфоамид (амид *n*-толуолсульфокислоты) ; Д- монохлорамид *n*-толуолсульфокислоты.

Д) А- монохлорамид *n*-толуолсульфокислоты; В- *n*-толуолсульфохлорид; С- *n*-толуолсульфоамид (амид *n*-толуолсульфокислоты) ; Д- *n*-толуолсульфонат натрия.

Нитросоединения ароматического ряда

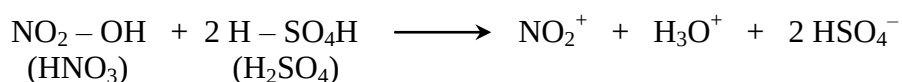
Реакция нитрования – это замещение атомов водорода в ароматических соединениях нитрогруппой ($-\text{NO}_2$). Нитрогруппа может быть *в кольце*, например, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2$ – нитробензол или (*о*-, *м*-, *п*-) – нитротолуол $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2$, а может быть *в боковой цепи*, например $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$ – фенилнитрометан.

Нитросоединения являются полупроводниками в синтезе красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, пахучие вещества и так далее.

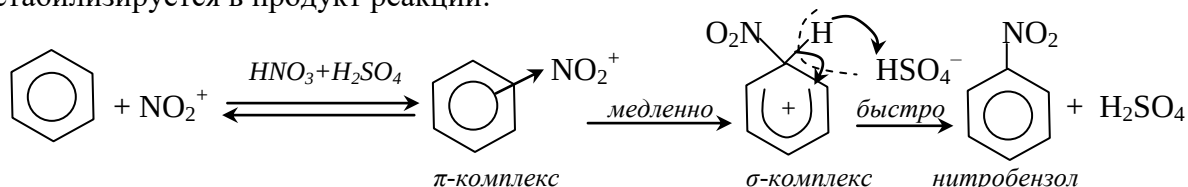
Нитрующими реагентами являются:

- 1) смесь концентрированной азотной кислоты ($d\ 1,48 - 1,52$) г/мл и концентрированной серной кислоты ($d\ 1,84$) г/мл;
- 2) концентрированная азотная кислота в избытке. Недостаток этого реагента – побочные реакции окисления;
- 3) Раствор нитрата калия (KNO_3) в серной кислоте – жесткие условия нитрования;
- 4) Оксид азота (IV) (NO_2) в смеси с пиридином и диоксаном.

Из всех нитрующих реагентов активным агентом является *ион нитрония* NO_2^+ , который получается следующим образом:

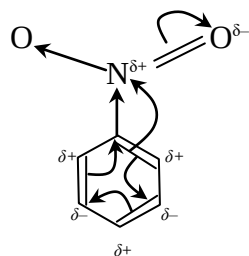


Реакция нитрования идет по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$. Она включает стадию образования π -комплекса, медленно превращающегося в σ -комплекс, который быстро стабилизируется в продукт реакции:



Нитрующим агентом может быть и *ион нитрозония* ($\text{N}=\text{O}^+$) или NO^+ , при этом полученное нитрозосоединение окисляется до нитропродукта.

Электронное строение нитробензола



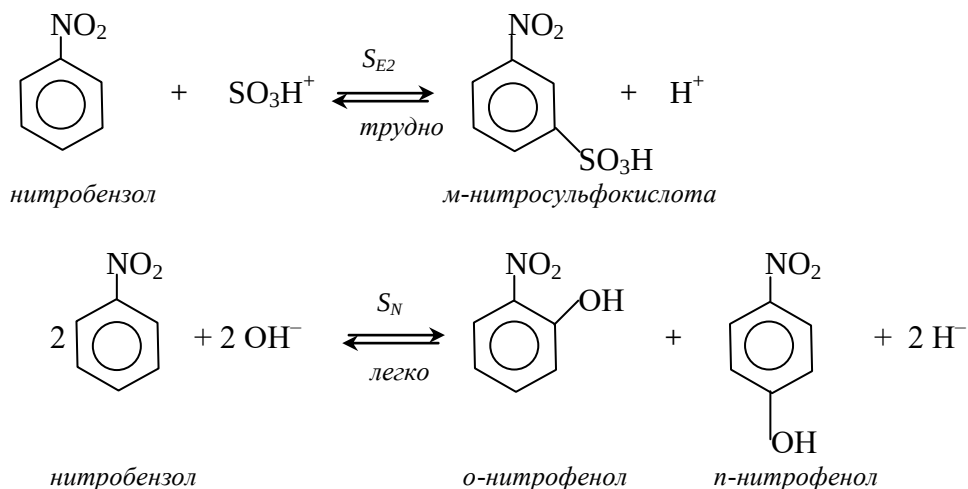
– I, – M ($\pi - \pi$)

NO_2 – группа является одним из наиболее сильных электроноакцепторных заместителей, которая вызывает смещение π – электронов ароматического ядра, понижая его электронную плотность в наибольшей степени в *о*- и *п*- положениях. Поэтому электрофильные частицы SO_3H^+ , NO_2^+ , Br^+ идут в *м*-положение.

Например, *сульфирование нитробензола* приводит к получению *м*-нитробензойной кислоты – эта реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$ и идет с трудом.

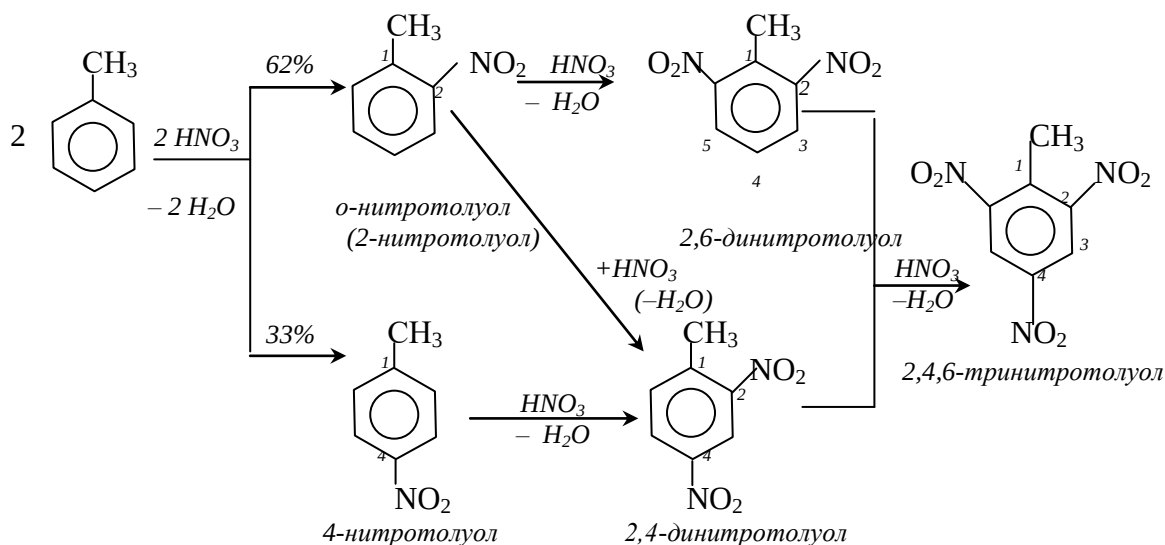
В свою очередь, реакции, идущие по механизму S_N , идут легко, и нуклеофильные частицы занимают *о*- и *п*-положения.

Например, **реакция гидроксилирования нитробензола** приводит к получению смеси изомеров *о*- и *п*-нитрооксibenзолов или *о*- и *п*- нитрофенолов:



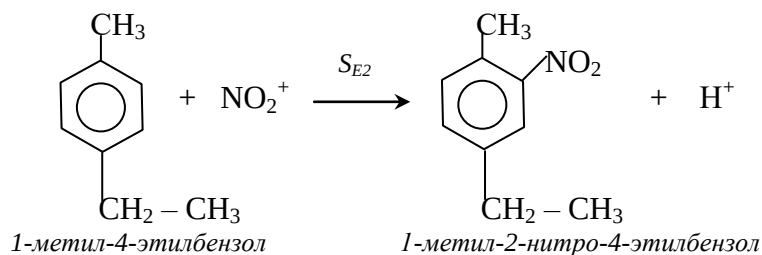
Гомологи бензола нитруются легче, чем бензол.

Толуол может нитроваться в ядро тремя нитрогруппами:



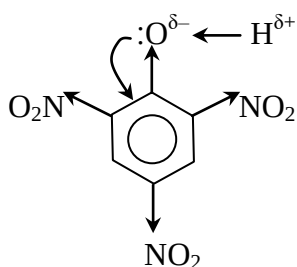
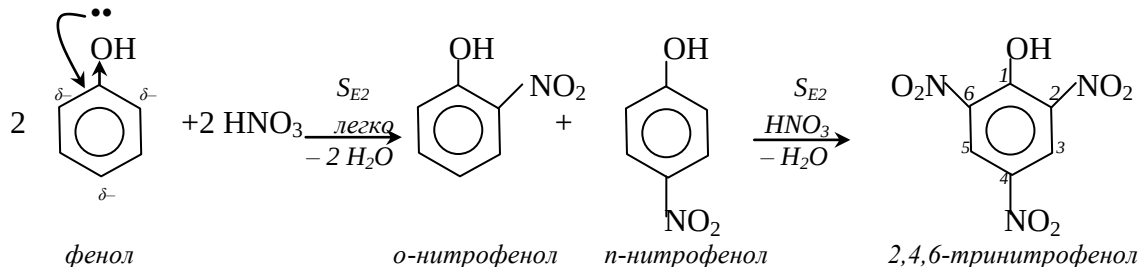
При нитровании гомологов бензола, содержащих два заместителя, сказывается **стерический эффект**. Нитрогруппа становится у меньшего заместителя.

Например, **при нитровании 1-метил-4-этилбензола** нитрогруппа встает в *о*-положение по отношению к метильной группе, у которой наблюдается меньше пространственных препятствий для сравнительно большой нитрогруппы, по сравнению с *о*-положением нитрогруппы у этильного радикала, который больше по объему, чем метильная группа:



Нитрование фенола, хлорбензола и нитробензола

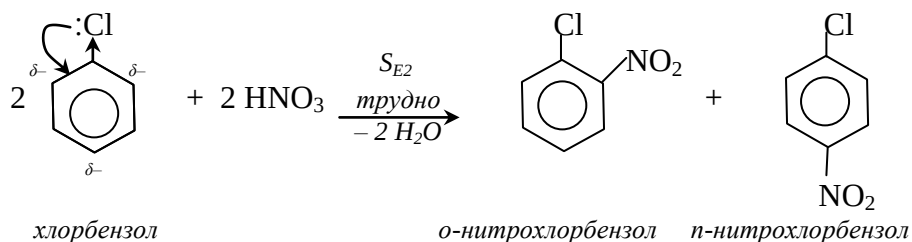
Фенол представляет собой оксипроизводное бензола, где НО-группа является ориентантом 1-ого рода и насыщает электронной плотностью бензольное кольцо, локализуя частично отрицательные заряды в *о*- и *п*-положениях бензольного ядра. Поэтому реакция нитрования идет легко, и нитрогруппы, как электрофильные частицы, могут встать сразу в трех положениях бензольного ядра:



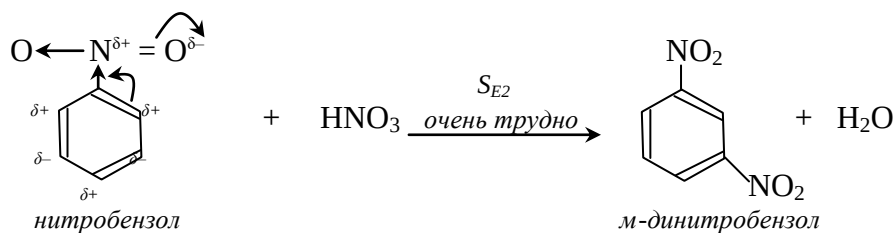
2,2,6-Тринитрофенол называют еще **пикриновой кислотой**, потому что это соединение обладает очень подвижным атомом водорода при гидроксогруппе, поскольку три нитрогруппы, находящиеся в одной системе сопряжения с оксигруппой, оттягивают к себе электронную плотность из кольца и усиливают *p*- π -сопряжение оксигруппы с бензольным кольцом. В результате этого электронная плотность

связи Н – О смещается в сторону атома кислорода, и атом водорода приобретает большую подвижность.

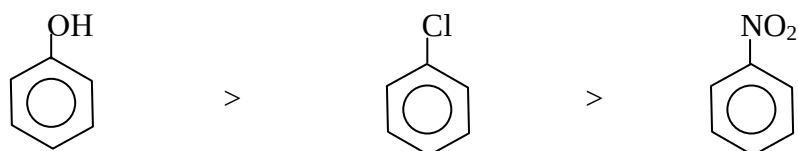
Хлорбензол нитруется труднее, чем оксibenзол или фенол. Это обусловлено электронным строением хлорбензола. Атом хлора является дезориентантом и занимает промежуточное положение между ориентантами 1-ого рода и ориентантами 2-ого рода. По своему сильному отрицательному индуктивному эффекту атом хлора, как очень электроотрицательный атом, обедняет довольно сильно бензольное кольцо электронной плотностью и снижает скорость нитрования реакции, как ориентанты 2-ого рода, идущие по механизму S_{E2} . Но будучи p -элементом, у которого одна из неподеленных пар вступает в p - π -сопряжение с π -электронами бензольного кольца, атом хлора ориентирует электрофилы в o - и n - положение кольца, выступая как ориентант 1-ого рода.



Нитробензол нитруется очень медленно и с большим трудом, поскольку нитрогруппа является ориентантом 2-ого рода и обедняет электронной плотностью бензольное кольцо по отрицательному индуктивному и отрицательному мезомерному в виде $\pi - \pi$ -сопряжения эффектам. В результате этого электрофилы идут очень медленно в *m*-положение бензольного ядра относительно имеющейся нитрогруппы, где локализуются частично отрицательные заряды.



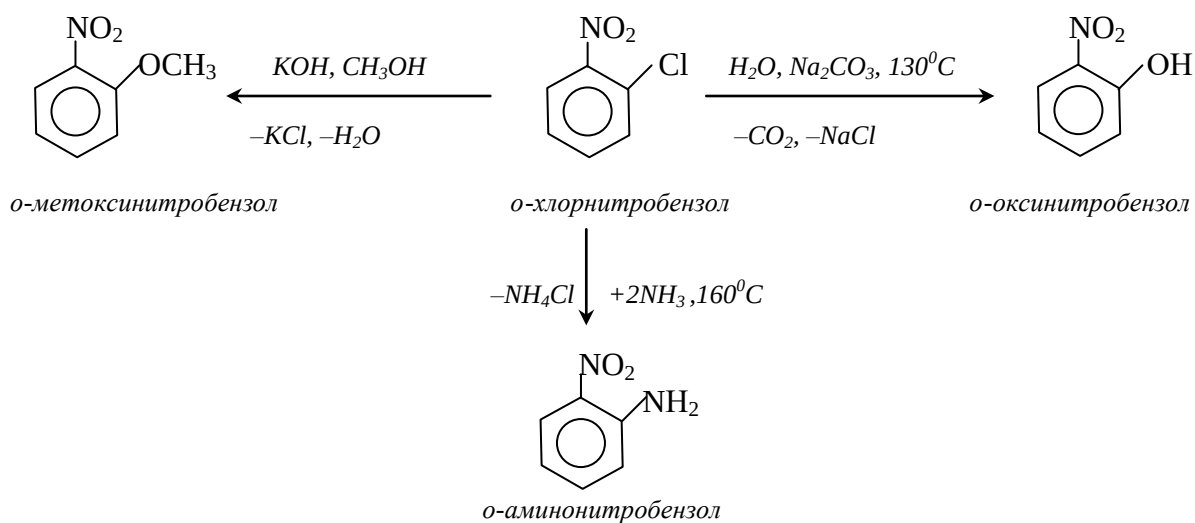
Таким образом, по скорости реакции нитрования указанные соединения располагаются в следующий ряд:



Нуклеофильное замещение атомов у производных нитробензолов

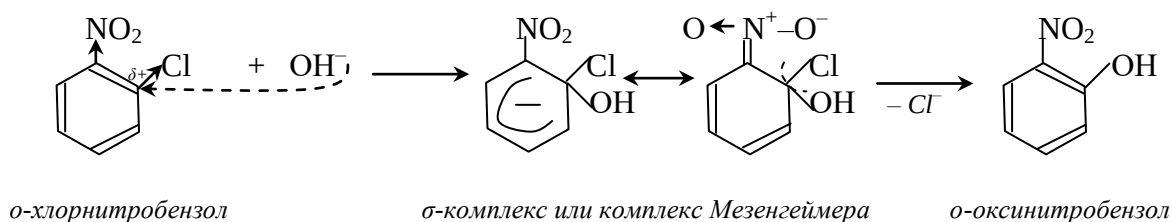
Благодаря сильно выраженному электроноакцепторному характеру нитрогруппа оказывает значительное влияние на атомы и группы атомов, находящиеся по отношению к ней в *o*- и *p*-положениях.

Например, в случае ***o*- и *p*-нитрохлорбензолов** атом галогена под влиянием нитрогруппы приобретает высокую подвижность и легко замещается на нуклеофилы: гидрооксо (OH)-, алкокси (AlkO)- или амино (NH₂)-группы. Механизм **S_N2Ar**:

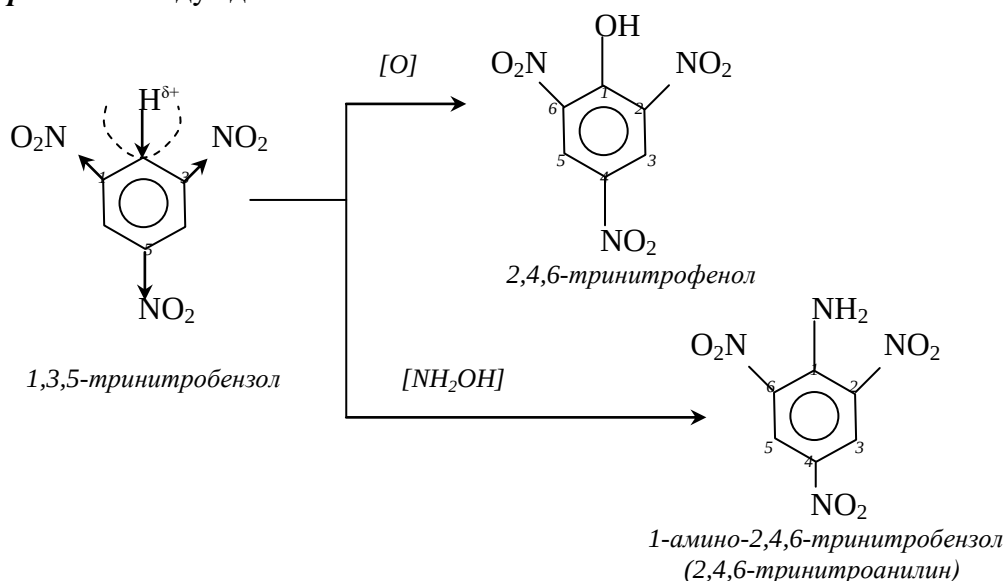


Такое течение реакций объясняется тем, что под влиянием нитрогруппы атом углерода, находящийся при галогене, легко поляризуется, приобретая частично положительный заряд, и легко взаимодействует с атакующими анионами, образуя стабилизированный сопряжением σ -комплекс.

Например, при атаке ***o*-хлорнитробензола** гидроксо-анионом образуется σ -комплекс или комплекс Мезенгеймера, в котором находится 8 *p*-электронов и который заряжен отрицательно. Этот комплекс не подчиняется правилу ароматичности Хюккеля, то есть является неароматическим соединением, но он устойчив по причине сопряжения и может быть выделен в чистом виде.



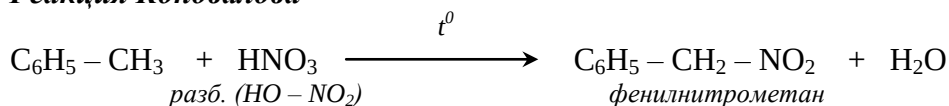
В случае тринитросоединений бензола подвижность распространяется и на атомы водорода. Например, атом водорода становится подвижным, то есть приобретает кислотные свойства, у симметричного тринитробензола или 1,3,5-тринитробензола, поскольку три нитрогруппы настолько обедняют электронами бензольное кольцо по причине отрицательных индуктивных и мезомерных эффектов нитрогрупп, что соседние с ними атомы водорода у бензольного кольца приобретают подвижность. Поэтому такие реакции, как **окисление и аминирование симметричного тринитробензола** идут довольно легко:



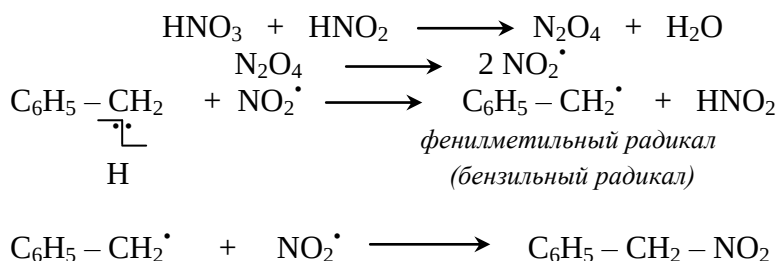
Нитрование в боковую цепь гомологов бензола

Чтобы реакция нитрования шла в боковую цепь, пользуются разбавленной азотной кислотой при нагревании, то есть условия реакции те же, что и для нитрования соединений жирного ряда.

Реакция Коновалова

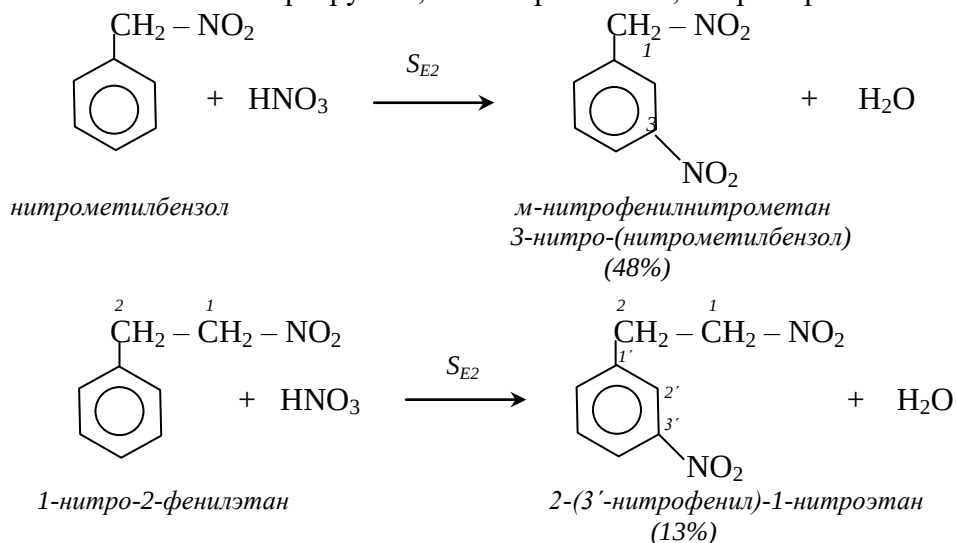


Механизм реакции - **S_R** нитрующий реагент – радикал диоксида азота:



Полярные растворители, например, CH_3OH и заместители в кольце увеличивают подвижность α -водородного атома фенилнитрометана и способствуют образованию его аци-формы.

Нитрометильная группа является смешанным ориентантом. Чем дальше нитрогруппа находится от ядра, тем сильнее алкильная *о*- и *п*- ориентация и тем меньшее влияние нитрогруппы, как *м*-ориентанта, например:

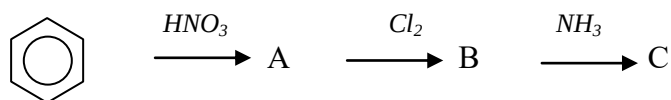


Тесты по самоконтролю знаний темы «Нитроарены»

- Нитрогруппа влияет на бензольное кольцо по электронному эффекту:
 - J, -M (π - π)
 - J, +M (π - π)
 - +J, -M (π - π)
 - +J, +M (π - π)
- Скорость реакции нитрования и сульфирования уменьшается в ряду соединений:
 - C₆H₆; б) C₆H₅ – OH; в) C₆H₅ – NO₂ и идет по механизму г) S_{E2}; д) S_{N2}; е) S_{N2}Ar.
 - б(S_{E2}) > а(S_{E2}) > в(S_{E2})
 - а(S_{N2}) > б(S_{E2}) > в(S_{N2}Ar)
 - в(S_{E2}) > б(S_{E2}) > а(S_{N2})
 - а(S_{E2}) > в(S_{N2}) > б(S_{N2}Ar).
- Скорость реакции нитрования уменьшается в ряду:
 - C₆H₆; б) C₆H₅ – CH₃; в) C₆H₅ – NO₂
 - б > а > в
 - а > в > б
 - а > б > в
 - б > в > а
- Для бензола и его гомологов характерны реакции:
 - S_{E2}
 - S_{N2};
 - A_E;
 - A_R.
- Нитрогруппа направляет электрофил в бензольное кольцо:
 - в мета – положение
 - в орто-, пара – положение
 - в мета, пара – положение

Д) в мета-, орто – положение

6. Назвать продукты и механизмы реакций в цепочке превращений:



А) А – нитробензол, S_{E2} ; В – п – хлорнитробензол, S_{E2} ; С - п – аминонитробензол, S_{N2} Аг;

В) А – нитробензол, S_{E2} ; В – о – хлорнитробензол, S_{E2} ; С – о – хлораминобензол, S_N ;

С) А – нитробензол, S_{E2} ; В – м – хлорнитробензол S_N ; С – М – аминонитробензол, S_{E2} Аг;

Д) А – нитробензол, S_{E2} ; В - п – хлорнитробензол, S_{E2} ; С - п – хлораминобензол S_N ;

7. Назвать соединение по рациональной номенклатуре $C_6H_5 - CH_2 - NO_2$:

А) Фенилнитрометан

В) Нитробензил

С) Нитротолуол

Д) Нитробензол

8. Фенилнитрометан обладает свойствами:

А) Кислоты

В) Основания

С) Амфотерными

Д) Нейтральными

9. Аци-форма нитрометана образуется в среде:

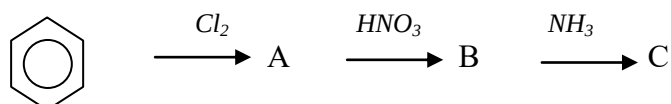
А) Щелочной

В) Кислой

С) Нейтральной

Д) Слабокислой

10. Назвать продукты и механизмы реакций в цепочке превращений:



А) А – хлорбензол, S_{E2} ; В - п – хлорнитробензол, S_{E2} ; С - п – аминонитробензол S_{N2} Аг ;

В) А – хлорбензол, S_{E2} ; В – 2,4,6 – тринитрохлорбензол, S_{E2} ; С – 2,4,6-тринитроаминобензол, S_E ;

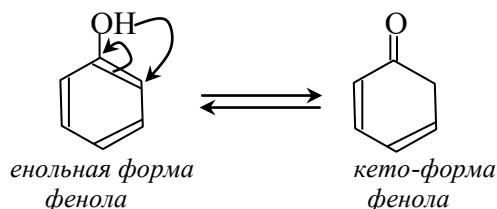
С) А – хлорбензол, S_{E2} ; В – м – хлорнитробензол S_N ; С — м- аминонитробензол, S_{E2} Аг;

Д) А – хлорбензол, S_{E2} ; В – о – хлорнитробензол, S_{E2} ; С – о – хлораминобензол, S_E .

Фенолы

Фенолами называются органические соединения, в которых **НО**-группа непосредственно связана с бензольным ядром.

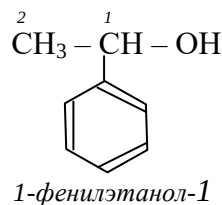
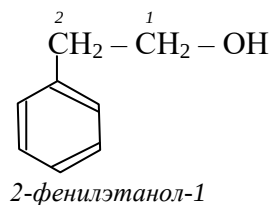
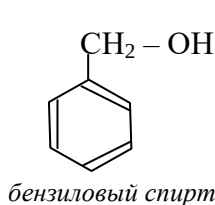
По своему строению фенолы представляют собой енолы, которые находятся в равновесии со своей кето-формой:



Но если у соединений жирного ряда более устойчивы кето-формы, то в ароматическом ряду более устойчивы енольные формы, так как здесь наблюдается большее сопряжение.

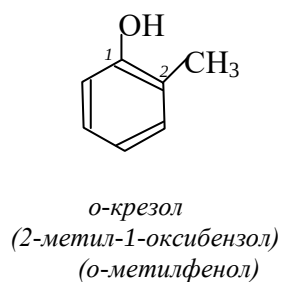
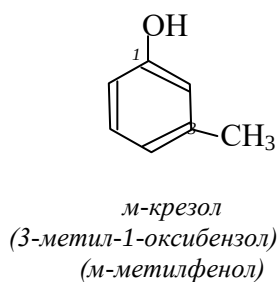
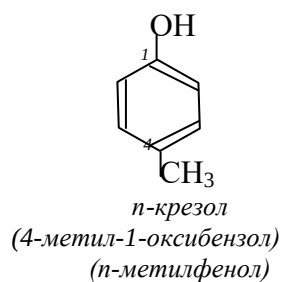
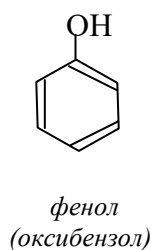
Надо различать понятия «фенолы» и «ароматические спирты».

Ароматические спирты – это такие органические соединения, в которых **НО**-группа находится в боковой цепи и не связана непосредственно с кольцом, например:



В зависимости от количества гидроксогрупп фенолы разделяют на одноатомные, двухатомные, трехатомные и так далее. У бензола теоретически может находиться до 6 гидроксогрупп, то есть это шестиатомные фенолы.

Название фенолов дают либо по тривиальной номенклатуре, либо называя как производное углеводов:



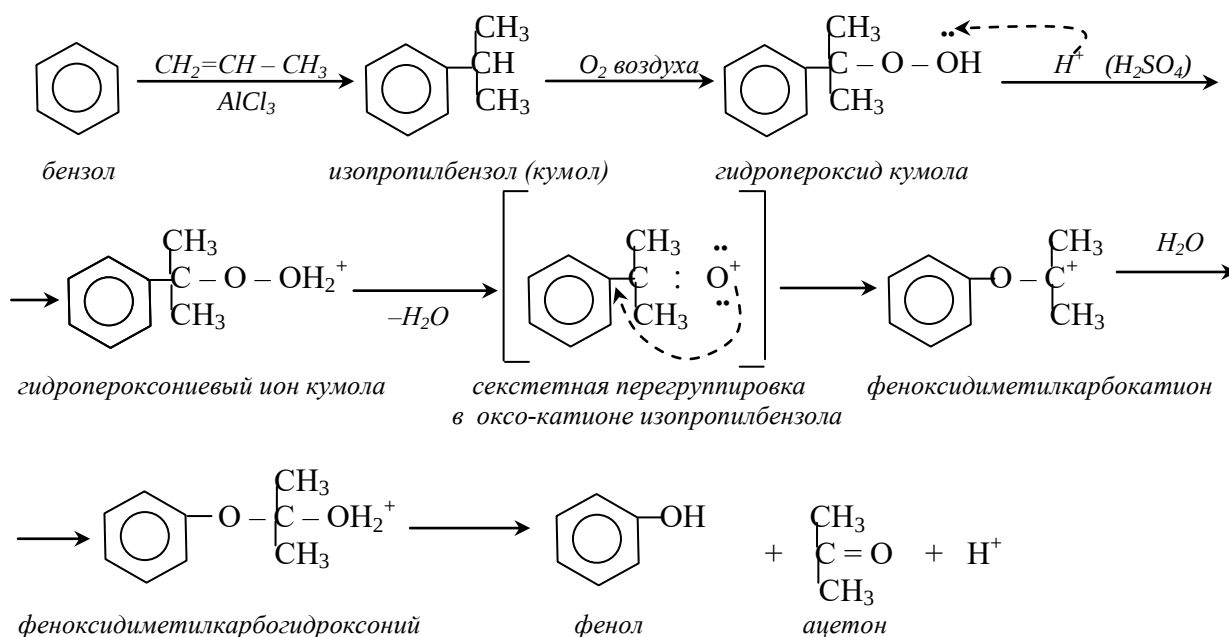
Физические свойства

Фенолы представляют собой в обычных условиях кристаллические вещества, трудно растворимые в воде. Фенолы летучи с парами воды, имеют характерный запах. Фенолы ядовиты, проявляют антисептические свойства. При попадании на кожу вызывают ожоги. С водой образуют кристаллогидраты. Работать с фенолами необходимо только в вытяжном шкафу, проявляя осторожность. При работе с большими количествами фенолов желательно использовать резиновые перчатки и респираторы.

Получение фенолов

1) Кумоловый процесс-окисление изопропиларенов

Кумоловый процесс – это основной промышленный способ получения фенола. Он заключается во взаимодействии бензола с пропиленом в присутствии катализатора – кислоты Льюиса. Образующийся изопропилбензол или кумол взаимодействует с кислородом воздуха в присутствии кислого катализатора, в результате чего получают гидропероксид кумола, переходящий в гидропероксониевый ион кумола. После отщепления воды от полученного иона образуется оксо-катион изопропилбензола, который подвергается секстетной перегруппировке, в результате чего атом кислорода с шестью электронами внедряется в связь С – С боковой цепи и получается карбокатион (феноксидиметилкарбокатион). Последний при взаимодействии с водой образует гидроксониевое соединение (феноксидиметилкарбогидроксоний), который распадается на фенол и кетон-ацетон. Все перечисленные превращения можно отразить в виде схемы:



2) Щелочное плавление солей ароматических сульфокислот

Щелочное плавление сульфокислот является старым промышленным способом получения фенола. Выход фенола достигает 60%-70%. Лучшие выходы наблюдаются при применении едкого кали вместо едкого натра, но это дорого и экономически не выгодно.

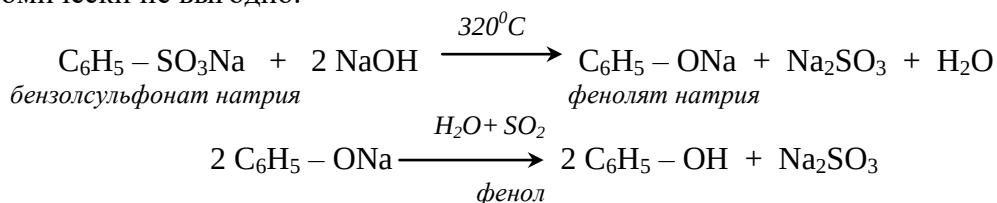
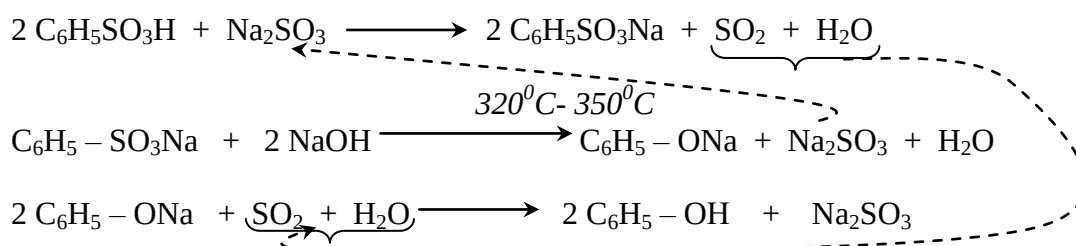


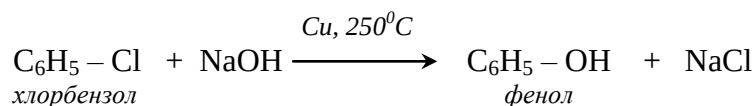
Схема непрерывного процесса



Основным недостатком способа являются жесткие условия процесса и большое количество отходов, загрязняющих окружающую среду.

3) Гидролиз фенилгалогенидов

Часто в качестве исходного фенилгалогенида используют хлорбензол. Поскольку атом хлора в хлорбензоле малоподвижен и трудно замещается гидроксогруппой, применяют довольно жесткие условия реакции гидролиза – это применение высокой температуры (250°C), катализатора (Cu) и щелочи (NaOH).

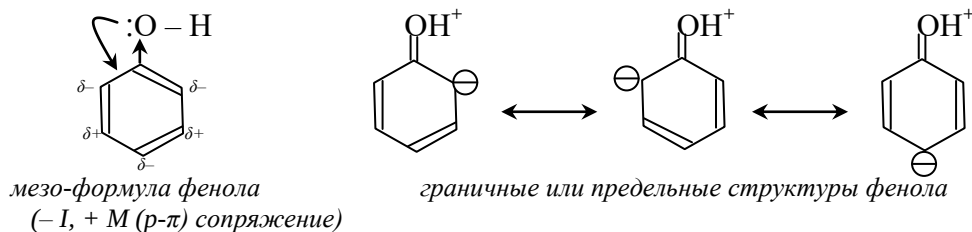


4) Выделение из каменноугольной смолы

Фенолы и крезолы выделяют из каменноугольной смолы при соответствующей обработке. Каменноугольную смолу, образующуюся при коксовании угля, перегонкой разделяют на фракции, одной из которых является так называемое карболовое масло (т.кип. $175\text{--}210^{\circ}\text{C}$). Это масло, содержащее до 40% фенолов и крезолов, подвергают непрерывной экстракции раствором гидроксида натрия. Извлеченные соли фенолов разлагают диоксидом углерода и перегоняют, собирая индивидуальные вещества (фенол и *o*-крезол) и смесь *m*- и *n*-крезолов, имеющих близкие температуры кипения.

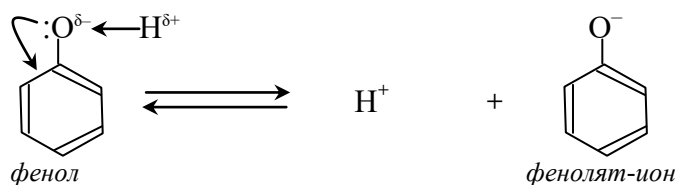
Смесь изомерных крезолов под названием «трикрезол» применяют в виде водных растворов как дезинфицирующее средство и для консервирования инъекционных растворов.

Электронное строение фенола и его производных



Фенол имеет гидроксогруппу, обладающую отрицательным индуктивным эффектом, который намного меньше, чем у галогенов, и большим положительным мезомерным эффектом в виде *p*-π-сопряжения. В результате сложения этих эффектов, где индуктивным можно пренебречь, ядро обогащается π-электронной плотностью, локализуя частично отрицательные заряды в *o*- и *n*-положениях бензольного ядра. Активность этих положений по отношению к электрофилам можно видеть в граничных формулах фенола. Таким образом, реакции замещения электрофильного характера у фенола идут легко, где электрофилы будут занимать *o*- и *n*-положения в ядре относительно гидроксогруппы.

С другой стороны, в результате *p*-π-сопряжения атом водорода в гидроксильной группе становится подвижным, поэтому фенол выступает как кислота («карболка»):

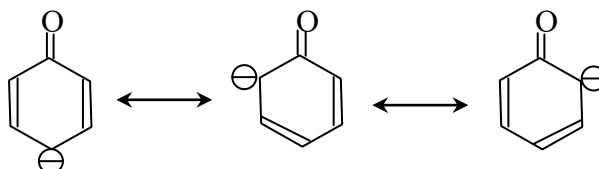


Кислотность фенола больше, чем у спирта. Константа ионизации у спирта небольшая ($K_a \approx 10^{-18}$), тогда как у фенола эта величина значительно больше ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$).

Большая кислотность фенолов по сравнению со спиртами объясняется образованием фенолят-иона, который более устойчив, чем фенол, за счет делокализации отрицательного заряда (полный заряд у гетероатома всегда более подвижен, чем неподеленная пара электронов и, следовательно, лучше вступает в сопряжение):



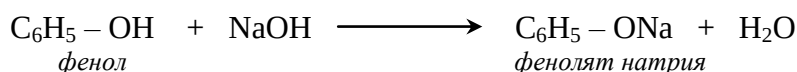
мезо-формула фенолят-иона



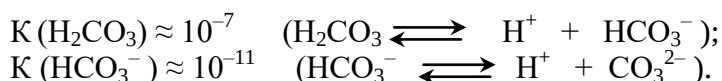
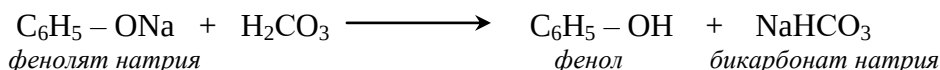
граничные формулы фенолят-иона

В то же время константа ионизации у фенола меньше, чем у угольной и других карбоновых кислот, например, константа ионизации угольной кислоты равна 10^{-7} ($K_a = 4,9 \cdot 10^{-7}$), а уксусной кислоты – 10^{-5} ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Для сравнения константа ионизации у воды равна 10^{-16} ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$).

Поэтому фенолы реагируют с растворами щелочей и образуют феноляты:



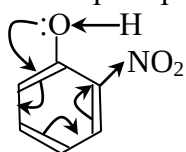
Однако угольная кислота вытесняет фенол из фенолятов как более сильная кислота, причем в качестве неорганического продукта реакции образуется кислая соль угольной кислоты, а не средняя соль, так как кислая соль (бикарбонат) имеет меньшую константу ионизации, чем фенол и сама угольная кислота (реакция идет в сторону образования менее диссоциирующих веществ, что энергетически выгодно):



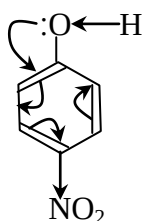
Эти реакции используют для разделения фенолов и спиртов или карбоновых кислот.

Это объяснение не относится к фенолам, содержащим электроноакцепторные группы в ядре (заместители 2-ого рода), которые увеличивают подвижность атома водорода в НО-группе фенола (электронные эффекты фенола и этих групп, находящихся в системе сопряжения, действуют в одном направлении, усиливая подвижность протона).

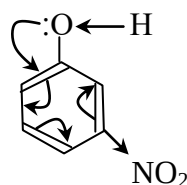
Например:



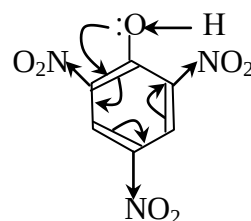
o-нитрофенол



p-нитрофенол



m-нитрофенол



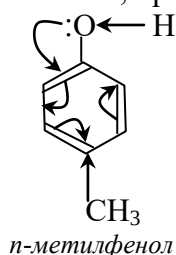
симметричный
тринитрофенол
(пикриновая кислота)

$K_a(\text{о-нитрофенола}) = 6,8 \cdot 10^{-8}$ (нитрогруппа находится в системе сопряжения);
 $K_a(\text{п-нитрофенола}) = 6,5 \cdot 10^{-8}$ (нитрогруппа находится в системе сопряжения);
 $K_a(\text{м-нитрофенола}) = 5,3 \cdot 10^{-9}$ (нитрогруппа не находится в системе сопряжения);
 $K_a(\text{пикриновая кислота}) = 4,2 \cdot 10^{-1}$ (все три нитрогруппы находятся в системе сопряжения).

В соединении 2,4,6-тринитрофеноле три нитрогруппы настолько сильно оттягивают к себе электронную плотность из кольца, что поляризация связи Н – О в фенольном гидроксиде увеличивается, делая подвижным атом водорода настолько, что соединение приобретает свойства кислоты, откуда и получила название **пикриновой кислоты**.

Заместители 1-ого рода уменьшают подвижность атома водорода в НО-группе фенола, поскольку электронные эффекты фенола и заместителей в кольце действуют в противоположных направлениях, препятствуя отрыву протона.

Например:



$$K_a(\text{п-метилфенола}) = 6,7 \cdot 10^{-11}$$

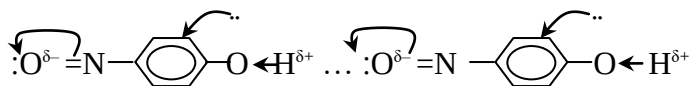
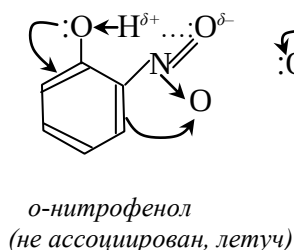
Химические свойства

Химические свойства фенолов проявляются в реакциях по бензольному ядру и по фенольному гидроксилу.

Реакции по бензольному ядру

1) Реакция нитрования

Реакция нитрования фенолов происходит по механизму S_{E2} и идет легко в присутствии разбавленной азотной кислоты. В результате реакции получают смесь о- и п- изомеров. Эти изомеры имеют разное электронное строение, а именно, о-нитрофенолы образуют внутримолекулярную водородную связь, в результате чего имеют низкую температуру кипения. п-Изомеры образуют межмолекулярную водородную связь, в результате которой получают ассоциаты п-нитрофенолов. Это жидкости, малолетучи, поэтому температура кипения п-изомеров высокая. Следовательно, по разным температурам кипения можно разделить друг от друга о-изомеры от п-изомеров нитрофенолов.



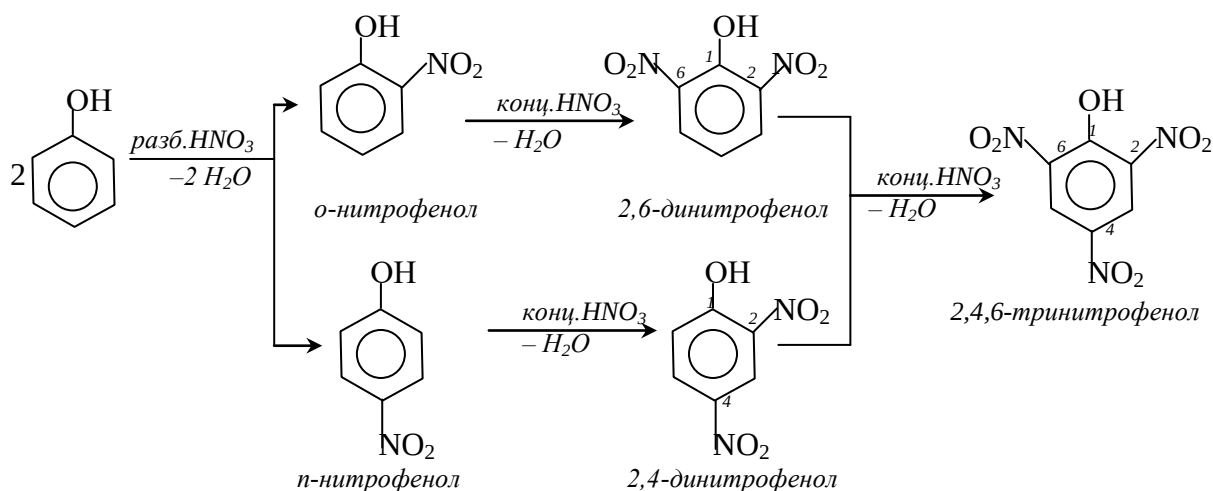
п-нитрофенол (ассоциирован, мало летуч)

Орто-нитрофенол представляет собой неассоциированную летучую жидкость. Внутримолекулярная водородная связь увеличивает подвижность атома водорода в НО-группе фенола, то есть образуется клешневидное соединение.

Пара-нитрофенол образует межмолекулярные водородные связи, ассоциируется в виде скопления молекул (образует ассоциаты). Этот изомер представляет собой мало летучие жидкости.

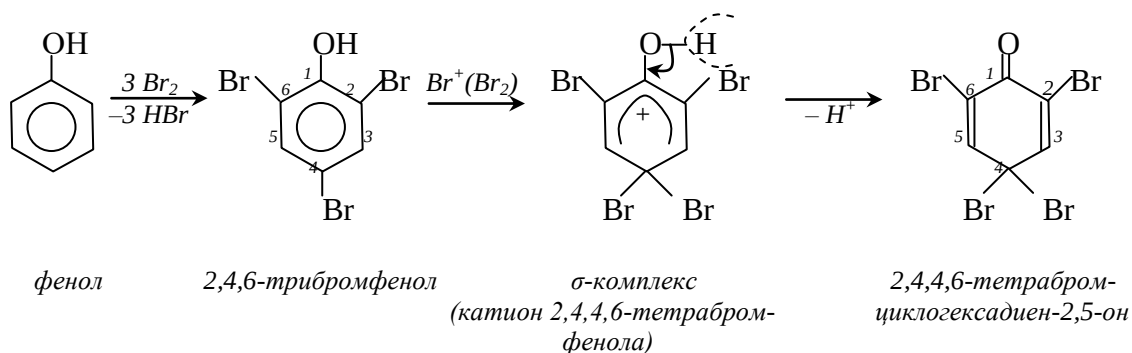
Чтобы отделить друг от друга полученные *о*- и *п*-изомеры, используют разные их температуры кипения.

Для дальнейшего нитрования фенола используют концентрированную азотную кислоту, в результате чего получают ди- и тринитрофенолы.



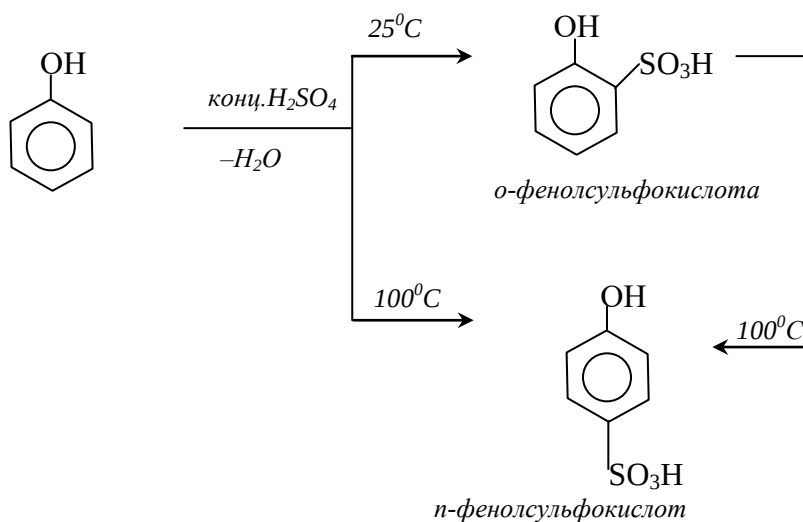
2) Реакция галогенирования

Реакция галогенирования идет также по механизму S_E2 с большой скоростью, в результате чего образуется белый осадок симметричного тригалогенозамещенного фенола. При избыточном галогенировании электрофильная частица, в основном, идет в *п*-положение относительно HO-группы бензольного кольца, и получают желтые кристаллы тетрагалогенозамещенного производного фенола неароматического характера.



3) Реакция сульфирования

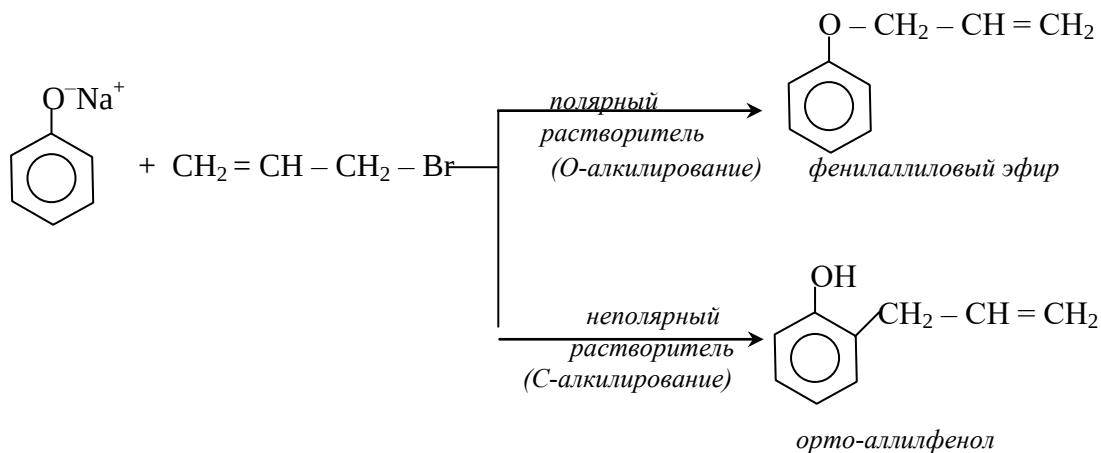
Сульфирование фенола происходит легко. При комнатной температуре при взаимодействии с концентрированной серной кислотой фенол образует *о*-сульфопроизводное, которое при повышении температуры до 100⁰С преобразуется в *п*-сульфопроизводное. Если фенол обрабатывать концентрированной серной кислотой при 100⁰С, то получают сразу *п*-сульфопроизводное фенола.



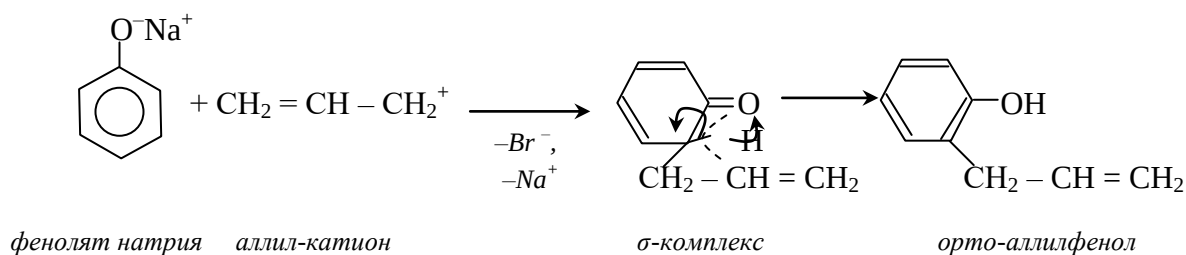
4) Взаимодействие с аллилгалогенидом – реакция алкилирования

Реакция алкилирования фенолов дает разные продукты в зависимости от условий реакции.

При взаимодействии фенолята натрия с бромистым аллилом более полярные растворители, такие как ацетон, направляют реакцию в сторону О-алкилирования, то есть образуется фенилаллиловый эфир. В неполярных растворителях, например, в бензоле, основным процессом является С-алкилирование и образуется *орто*-аллилфенол.



Это объясняется тем, что неполярные растворители не способствуют диссоциации связи С – Na, отрицательно заряженный атом кислорода закрыт для атаки электрофилом, и реакция более выгодно идет в ядро:

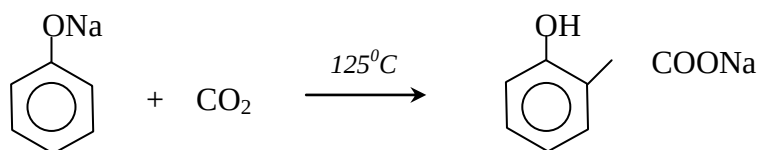


С – продукт термодинамически более устойчив, чем О- продукт, и он образуется при более низкой температуре. К тому же О-продукт может перегруппировываться в С – продукт при 200⁰С (перегруппировка Кляйзена):



б) Реакция Кольбе

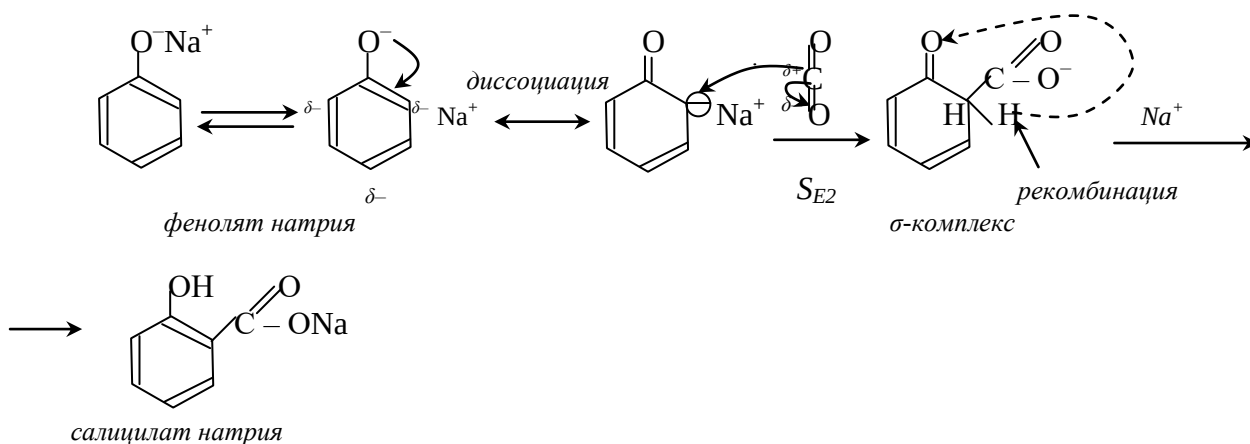
Реакция Кольбе представляет собой реакцию **диссоциации - рекомбинации**. Она заключается во взаимодействии фенолята натрия с углекислым газом при температуре 125°C по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$, в результате чего образуется салицилат натрия.



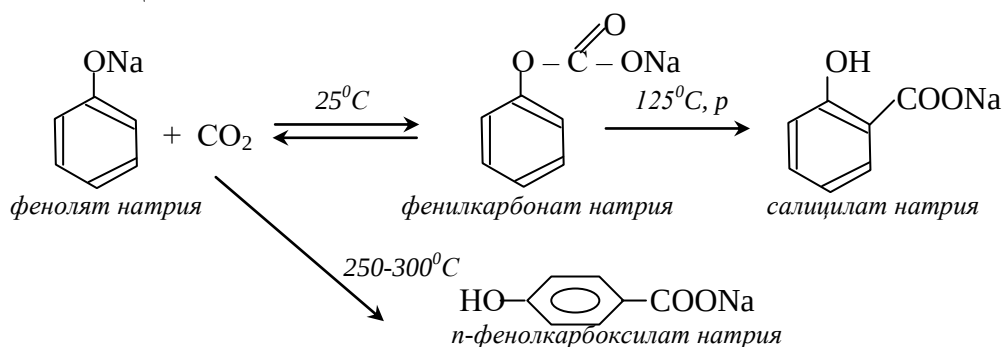
фенолят натрия

салицилат натрия

Сначала диссоциирует фенолят натрия, образуя фенолят-ион, который легко атакуется электрофилом – углекислым газом по ядру. Образующийся промежуточный σ -комплекс, являющийся не ароматическим, выбрасывает протон из ядра, восстанавливая свою ароматичность. Но этот протон не идет во внешнюю среду, а рекомбинирует к атому кислорода в той же молекуле. В результате рекомбинации протона получается фенольная группа, а образующийся карбоксилат-анион в ядре взаимодействует с катионом натрия, присутствующим в реакционной среде.



При взаимодействии фенолята натрия с углекислым газом при комнатной температуре образуется фенолкарбонат натрия. Последний при нагревании до 125°C и давлении перегруппировывается в салицилат натрия. При температуре до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ идет *n*-замещение:

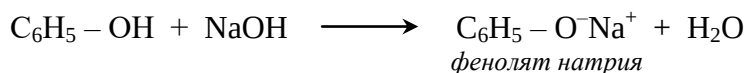


Реакции по гидроксильной группе

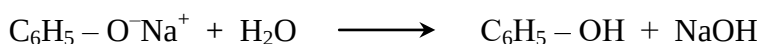
1) Кислотные свойства фенола

Кислотные свойства фенола обусловлены подвижностью атома водорода при гидроксогруппе, причем, как было отмечено выше, подвижность атома водорода у фенола больше по сравнению со спиртами. Поэтому фенол взаимодействует не только с металлическим натрием, как спирты, но и с щелочами.

а) взаимодействие с гидроксидом натрия:



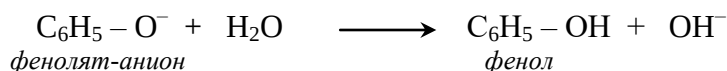
Полученные соли легко гидролизуются, образуя слабую кислоту-фенол и сильное основание-щелочь, которую легко определить фенолфталеином:



Полное ионное уравнение реакции:



Краткое ионное уравнение реакции:



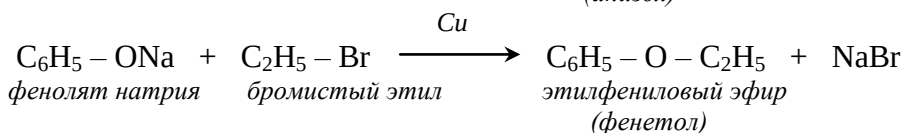
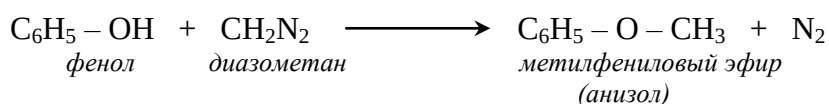
б) Взаимодействие с хлоридом железа (III) – качественная реакция на фенолы

Качественной реакцией на фенолы является взаимодействие их с хлоридом железа (III). Образующиеся феноляты железа имеют комплексный характер, окрашены в фиолетовый цвет. Комплексные соли железа с крезолами окрашены в голубой цвет.

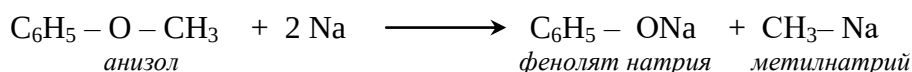


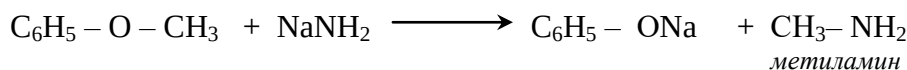
2) O – алкилирование

O-алкилирование представляет собой получение простых эфиров из фенолов и фенолятов. Например:



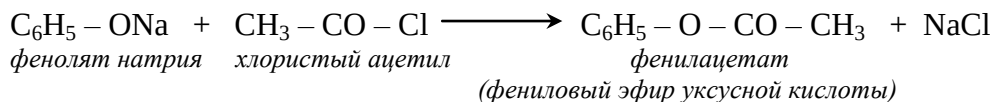
Эфиры устойчивы к химическим реагентам и расщепляются только при действии металлического натрия или амида натрия в инертном растворителе:





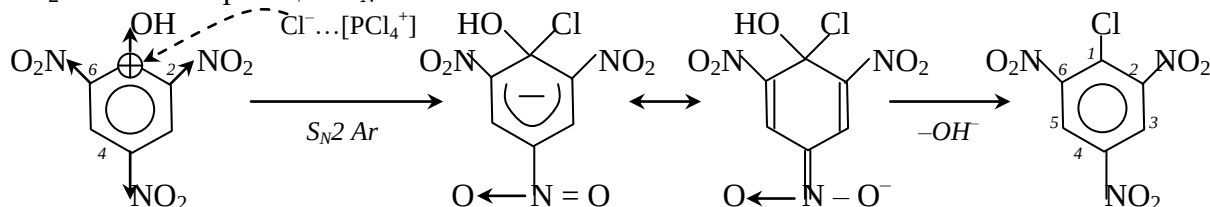
3) Ацилирование

Реакция ацилирования идет только при взаимодействии фенолятов с производными карбоновых кислот, такими как галогеноангидридами, ангидридами, а с самими карбоновыми кислотами феноляты не взаимодействуют.



4) Нуклеофильное замещение гидроксogруппы в фенолах

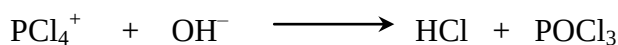
НО-группа в фенолах с трудом замещается галогеном по причине двоевязанности гидроксogруппы с бензольным ядром (см. выше вопрос «Электронное строение фенола»). Легко эта реакция идет, если в *o*- и *p*-положениях кольца по отношению к гидроксogруппе находятся электроотрицательные группы, например, -NO₂. Механизм реакции *S_N2 Ar*:



2,4,6-тринитрофенол

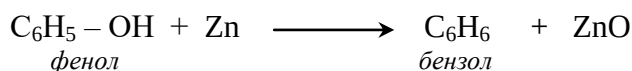
σ -комплекс или комплекс Мейзенгеймера

2,4,6-тринитрохлорбензол



5) Реакция восстановления

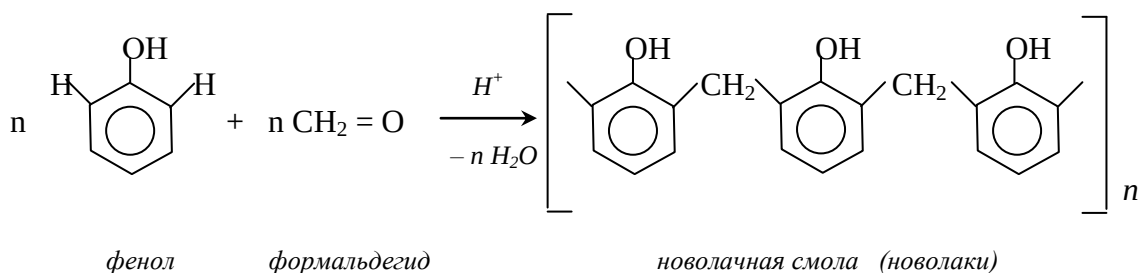
Фенол взаимодействует с цинковой пылью, восстанавливая гидроксogруппу до атома водорода:



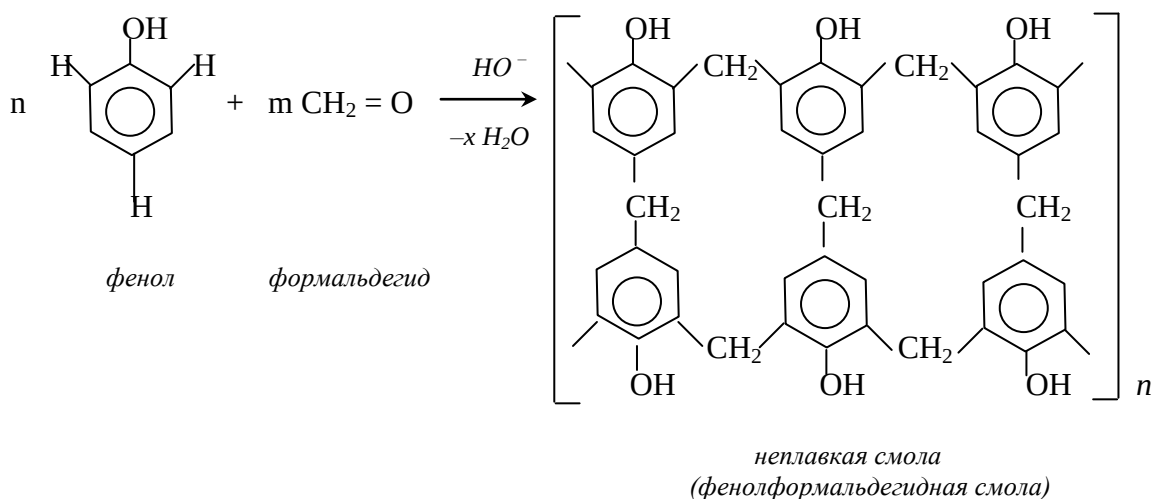
Реакция поликонденсации

Гидроксogруппа оказывает влияние на бензольное кольцо, увеличивая подвижность атомов водорода в *o*- и *p*-положениях у фенола, поэтому фенол вступает в реакции не только замещения, но и поликонденсации. Реакция поликонденсации используется для получения фенолформальдегидных смол.

При обычной температуре и кислом катализаторе реакция идет в линейном направлении:

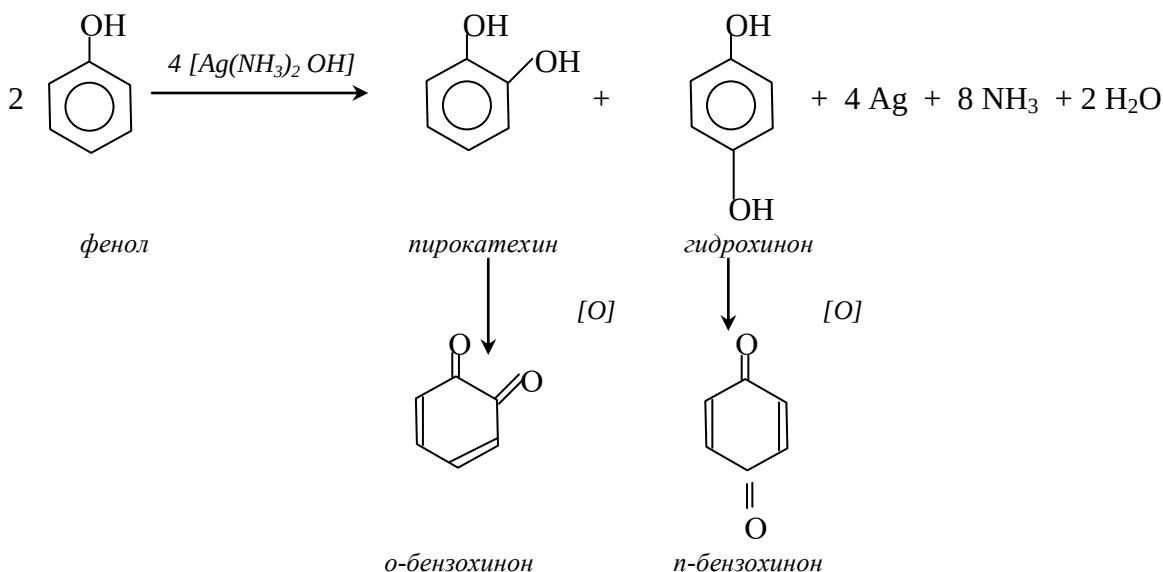


При нагревании в присутствии основного катализатора (NaOH) конденсация идет с образованием разветвленных молекул с образованием трехмерной сетчатой структуры:



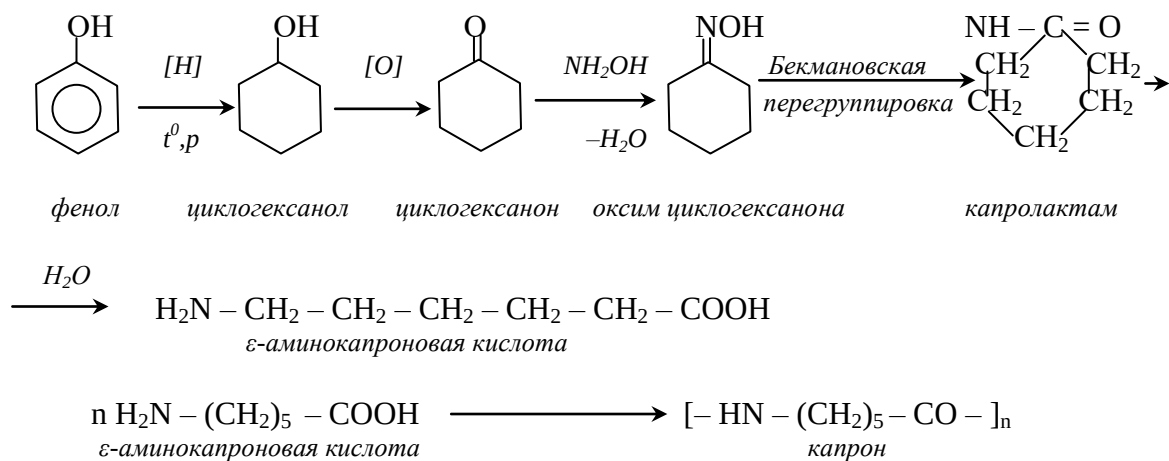
Реакция окисления фенола

Фенолы окисляются до двухатомных спиртов, которые сразу же окисляются до **бензохинонов**. Окислителями могут быть аммиачный раствор гидроксида серебра, раствор перманганата калия, хромовая смесь. Например:



Применение фенола

Применение фенола исходит из его химических свойств. Наиболее заслуживает внимание применение фенола как исходного материала в производстве капрона. Сначала фенол гидрируется при нагревании и давлении до циклогексанол, который окисляется до циклогексанона. Последний при взаимодействии с гидроксилами образует оксим циклогексанона, который подвергается Бекмановской перегруппировке с образованием капролактама. Капролактам гидролизуют водой, в результате чего получают ε-аминокапроновую кислоту, являющуюся исходным материалом для получения синтетического волокна – капрон.

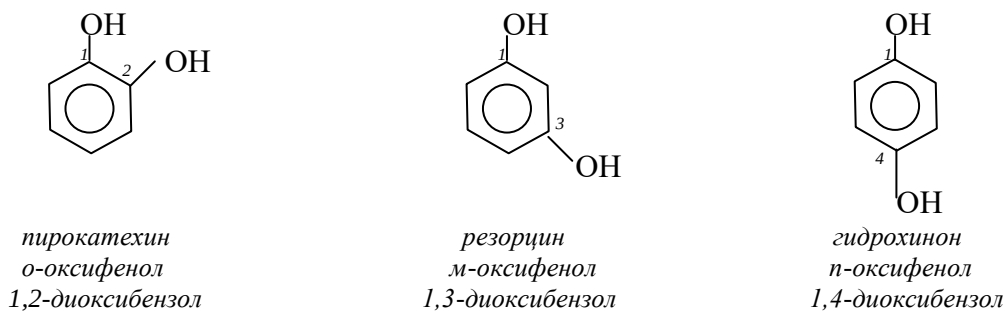


Двух- и трехатомные фенолы

Двухатомные фенолы

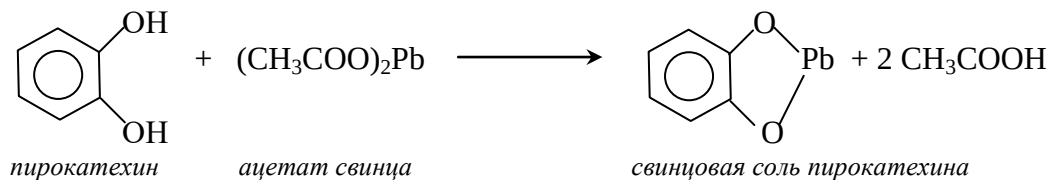
Двухатомными фенолами называются такие соединения, в которых две гидроксильные группы непосредственно связаны с бензольным кольцом.

По расположению гидроксильных групп относительно друг друга в кольце различают три изомера:



Реакции по гидроксильным группам

Двухатомные фенолы являются более сильными кислотами, чем одноатомные. Это связано с наличием второго гидроксила, который способствует большей диссоциации связи О – Н в первом фенольном гидроксиде. Поэтому двухатомные фенолы могут образовывать соли и с другими металлами помимо щелочных:



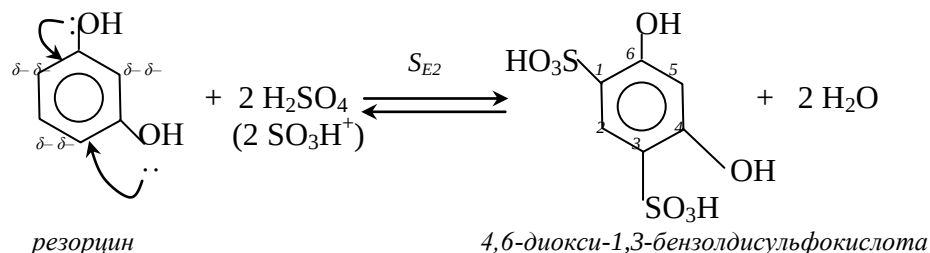
Реакции по ядру

Реакции замещения электрофильного характера идут легче, чем у фенола.

а) Реакция сульфирования

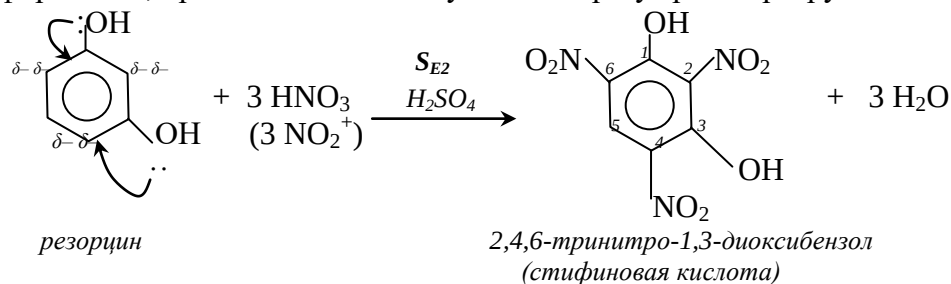
Реакция сульфирования идет легко в присутствии концентрированной серной кислоты, причем двухатомный фенол может сразу сульфироваться двумя сульфогруппами. Это объясняется большей активацией ядра двумя гидроксогруппами,

которые в силу согласованной ориентации у резорцина обогащают π -электронной плотностью ядро в *o*- и *p*-положениях как относительно одной гидроксильной группы, так относительно и другой:



б) Реакция нитрования

Реакция нитрования проходит также легко у двухатомных фенолов, как и реакция сульфирования, причем в кольцо могут встать сразу три нитрогруппы.

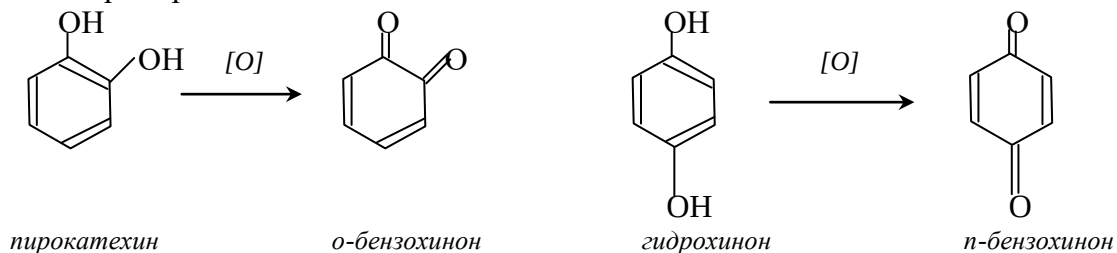


Стифиновая кислота является более сильной по сравнению с пикриновой кислотой, которая отличается присутствием второй фенольной группы в ядре, усиливающей подвижность атома водорода у первой фенольной группы. Пикриновая кислота имеет только один гидроксил в ядре.

Реакция окисления

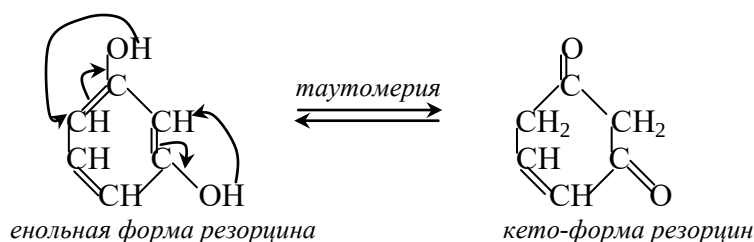
Двухатомные фенолы легко окисляются, поэтому являются сильными восстановителями. В результате реакции окисления образуются бензохиноны.

Например:

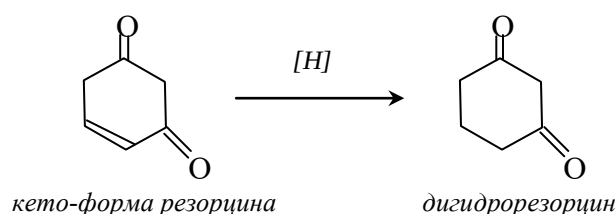


Таутомерия резорцина

Ароматический характер у двухатомных фенолов менее выражен, чем у фенола. Особенно ярко это выражено у резорцина, у которого вторая окси-группа находится в ядре вне сопряжения по отношению к первой гидроксогруппе. Поэтому у резорцина проявляется способность к **кет-енольной таутомерии**.



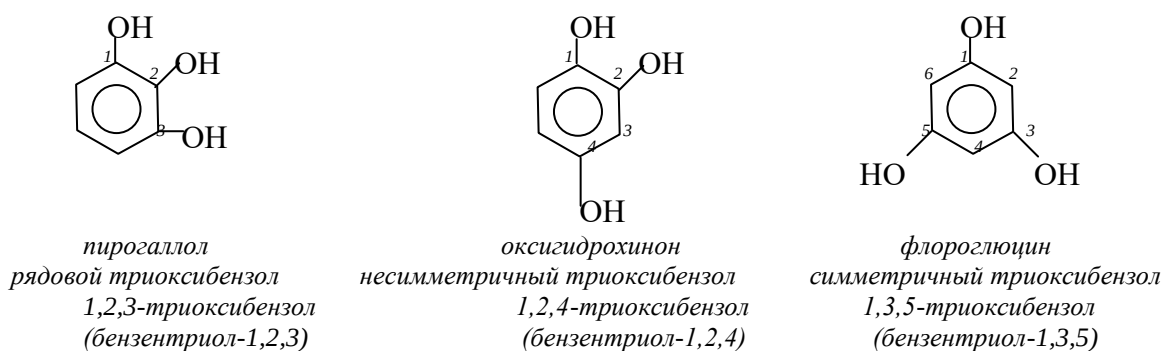
Кето-форма резорцина гидрируется водородом в момент выделения с образованием гидроароматического соединения – дигидрорезорцина:



Трехатомные фенолы

Трехатомными фенолами называются такие соединения, у которых три гидроксигруппы непосредственно связаны с бензольным ядром.

В зависимости от взаимного расположения гидроксильных групп в ядре различают три структурных изомера трехатомных фенолов, например:



Пирогаллол встречается в растительном мире, применяется в медицине, фотографии, для определения кислорода в газах.

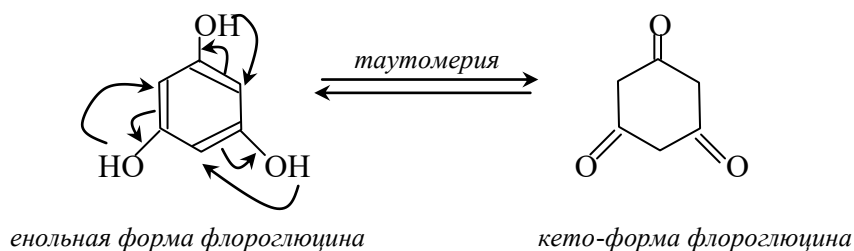
Флороглюцин применяется как реактив для открытия пентоз, фурфурола, лигнина.

Химические свойства

Трехатомные фенолы вступают в те же реакции, что и одноатомные фенолы.

Особый интерес представляет флороглюцин, который, как и резорцин, склонен к таутомерии и проявляет двойственную реакционную способность.

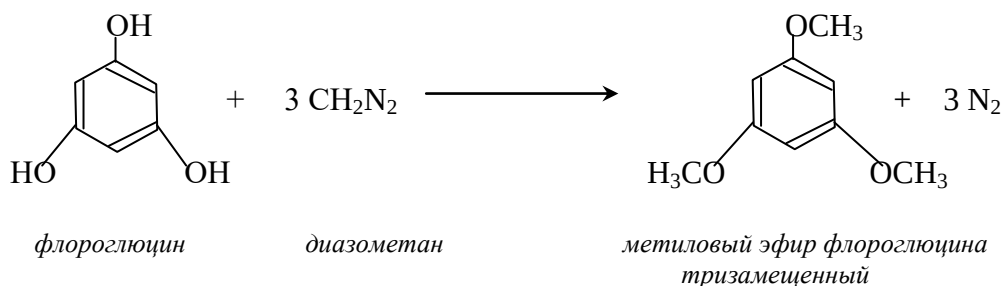
Таутомерия флороглюцина



Каждая форма вступает в свои химические реакции и ведет себя, как два разных вещества.

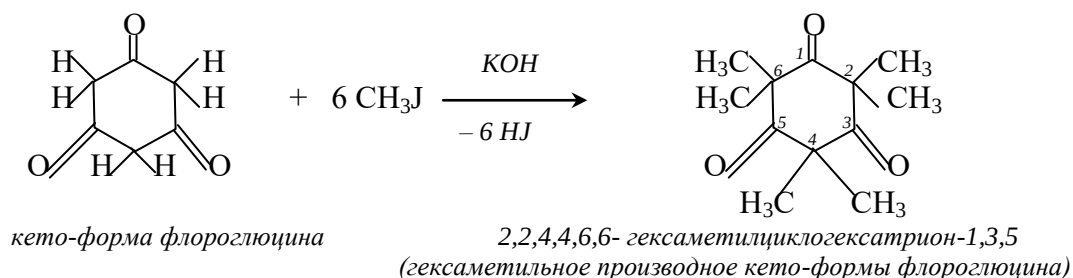
а) Химические реакции енольной формы флороглюцина

Взаимодействие с диазометаном – О-алкилирование

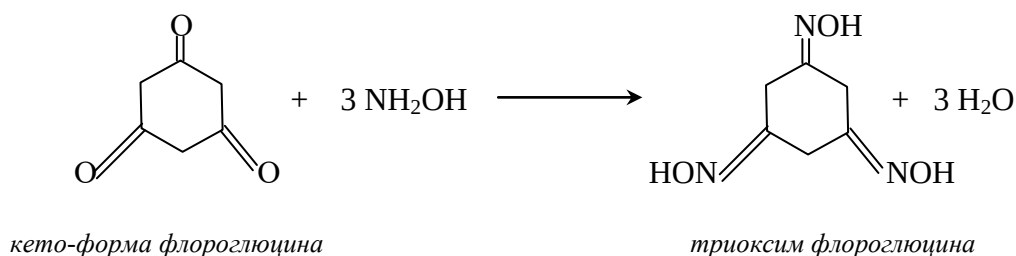


б) Химические свойства кето-формы флороглюцина

1. Взаимодействие с йодистым метилом – С-алкилирование



2. Взаимодействие с гидроксиламином (реакции по $\text{C}=\text{O}$ - группе)



Тесты по самоконтролю темы : «Фенолы»

1. Оксигруппа влияет на бензольное кольцо по электронным эффектам:

- A) -J, + M ($p-\pi$);
- B) -J, -M ($p-\pi$);
- C) +J, + M ($p-\pi$);
- D) +J, - M ($p-\pi$);

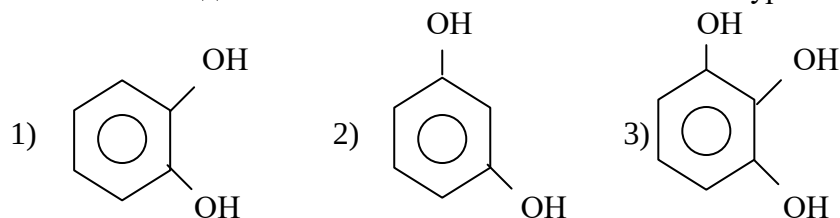
2. Оксигруппа направляет в бензольное кольцо электрофилы:

- A) в орто-, пара – положения по $\text{S}_{\text{E}2}$ - механизму
- B) в мета – положение по $\text{S}_{\text{E}2}$ - механизму
- C) в орто-, пара – положение по S_{N} - механизму
- D) в мета – положение по S_{N} - механизму

3. Качественной реакцией на фенол является взаимодействие с:

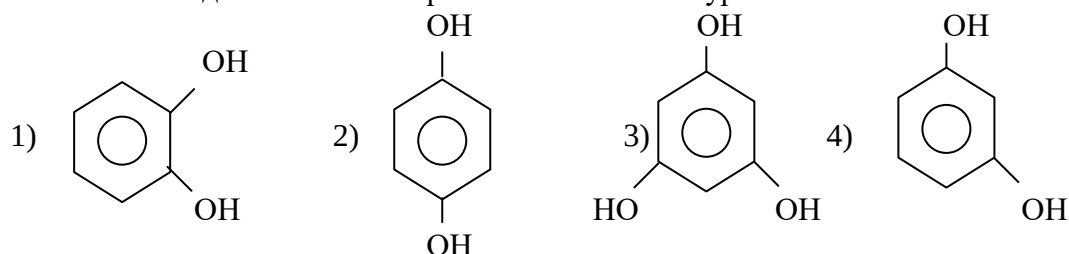
- A) FeCl_3
- B) NaOH
- C) Na_2CO_3
- D) H_2SO_4

4. Назвать соединения по систематической номенклатуре:



- A) 1) 1,2 – диоксибензол; 2) 1,3-диоксибензол; 3) 1,2,3 – триоксибензол
- B) 1) 2,3 – диоксибензол; 2) резорцин; 3) 2,3,4-триоксибензол
- C) 1) пирокатехин; 2) резорцин; 3) пирогаллол
- D) 1) флороглюцин; 2) пирокатехин; 3) пирогаллол

5. Назвать соединения по исторической номенклатуре:



- A) 1) пирокатехин; 2) гидрохинон; 3) флороглюцин; 4) резорцин;
- B) 1) гидрохинон; 2) пирокатехин; 3) резорцин; 3) флороглюцин;
- C) 1) 1,2 – диоксибензол; 2) 1,4 – диоксибензол; 3) 1,3,5 – триоксибензол; 4) 1,3– диоксибензол
- D) 1) 2,3-диоксибензол; 2) гидрохинон; 3) 1,3,5-триоксибензол; 4) резорцин;

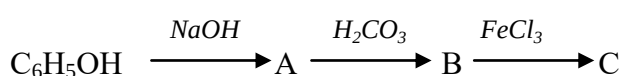
6. Фенолы окисляются до:

- A) бензохинонов
- B) бензальдегидов
- C) бензойной кислоты
- D) CO_2

7. Кислые свойства уменьшается в ряду:

- A) фенол > вода > спирт
- B) фенол > спирт > вода
- C) вода > спирт > фенол
- D) спирт > вода > фенол

8. Указать продукты реакции:



- A) А – фенолят натрия; В – фенол; С – фенолят железа
- B) А – фенолят натрия; В – бензойная кислота; С – бензоат железа
- C) А – бензол; В – бензойная кислота; С – бензоат железа

D) А – фенолят натрия; В – салициловая кислота; С – салицилат железа

9. Кислотные свойства уменьшаются в ряду:

- A) салициловая кислота > бензойная кислота > уксусная кислота
- B) бензойная кислота > уксусная кислота > салициловая кислота
- C) бензойная кислота > салициловая кислота > уксусная кислота
- D) уксусная кислота > салициловая кислота > бензойная кислота

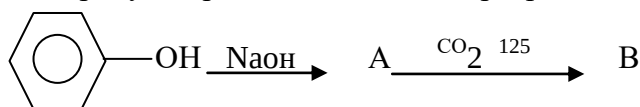
10. А – бензойная и В – салициловая кислоты при нагревании образуют

а) фенол, б) бензойную кислоту, а при реакции бромирования наблюдается в) осадок,

г) нет изменений. Найти соответствие.

- A) А – бг, В – ав
- B) А – аг, В – бв
- C) А – ав, В – бг
- D) А – бв, В – аг

11. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) А – фенолят натрия, В – салицилат натрия
- B) А – фенолят натрия, В – бензилкарбоновая кислота
- C) А – фенолят натрия, В – бензилуксусная кислота
- D) А – фенолят натрия, В – бензилкарбонат натрия

12. Качественной реакцией на фенолы является взаимодействие с :

- A) FeCl_3
- B) NaOH
- C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- D) Na

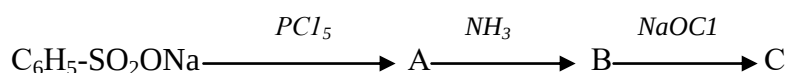
13. При окислении фенола образуется:

- A) орто (пара)-бензохиноны
- B) бензойная кислота
- C) угольная кислота
- D) бензойный альдегид

14. Двойственной природой обладает:

- A) резорцин
- B) фенол
- C) гидрохинон
- D) пирокатехин

15. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



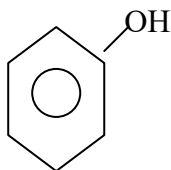
- A) А – бензолсульфохлорид, В – бензолсульфоамид, С – бензолсульфохлорамид (хлорамин);
- B) А – бензолсульфохлорнатрий, В – бензолсульфоамид,

- С – бензолхлорамид;
 С) А – бензолсульфохлорид, В – бензолсульфохлорамид С – бензолсульфоамид;
 D) А – хлорбензол, В – анилин, С – фенол.

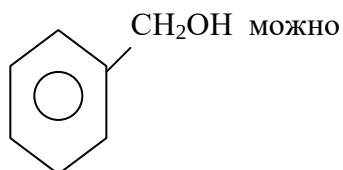
16. В группе веществ: бензойная кислота, бензальдегид, фенол, салициловая кислота, пирокатехин - не дает реакции «Серебряного зеркала»:

- A) бензойная кислота
 B) салициловая кислота
 C) пирокатехин
 D) фенол

17. Отличить

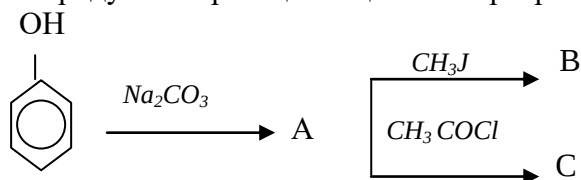


от



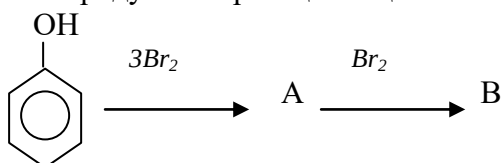
- A) FeCl_3
 B) NaOH
 C) H_2SO_4
 D) Na

18. Продуктами реакций в цепочке превращений являются:



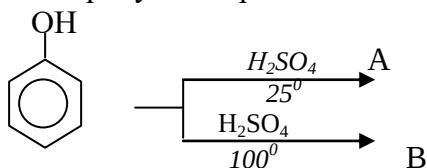
- A) А- фенолят натрия; В- метоксибензол; С- ацетилбензоат
 B) А- фенолят натрия; В- метилбензоат; С- ацетилбензоат
 C) А- фенолят натрия; В- фенилметилвый эфир; С- фенилацетат;
 D) А- фенолят натрия; В- метилбензоат; С- о- ацетилбензойная кислота

19. Продуктами реакций в цепочке превращений являются:



- A) А- 2, 4,6 – трибромфенол, $\text{S}_{\text{E}2}$ - механизм;
 В- 2,4,4,6 - тетрабромциклогексадиен -2,5 –он;
 B) А – м – бромфенол, S_{N} ; В-2, 4,6 – трибромфенол;
 C) А - 2, 3,4 – трибромфенол, $\text{S}_{\text{E}2}$; В- 2, 3, 4,4 – тетрабромфенол;
 D) А - 2, 3,4 – трибромфенол, S_{N} ; В- 2, 3, 4,4 – тетрабромфенол

20. Продуктами реакций в цепочке превращений являются:



- A) А-о –фенолсульфокислота, В- п- фенолсульфокислота
 B) А- -п- фенолсульфокислота, В -о –фенолсульфокислота
 C) А-м –фенолсульфокислота, В -о –фенолсульфокислота

D) А-о –фенолсульфокислота, В - м –фенолсульфокислота.

21. Двойственной природой обладает:

- A) резорцин
- B) пирокатехин
- C) гидрохинон
- D) фенол

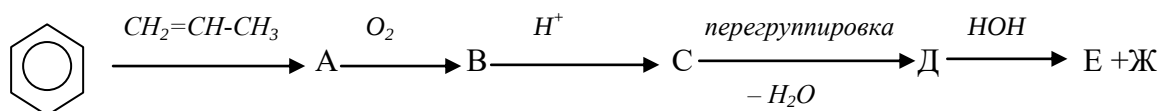
22. Флороглюцин с диазометаном образует:

- A) сложный эфир – О- производные
- B) простой эфир – С- производное
- C) простой эфир – О- производное
- D) сложный эфир – С- производные

23. Флороглюцин с гидроксиламином образует:

- A) оксимы
- B) диазогидраты
- C) амины
- D) оксиамины

24. Назвать продукты реакций:



- A) А – кумол; В- пероксид кумола; С- гидроксонийпероксид кумола; Д- карбокатион кумола; Е- фенол; Ж - ацетон
- B) А- пропиленбензол; В- пероксид бензола; С- гидроксоний бензола; Д- карбониевый ион бензола; Е- фенол; Ж- ацетон
- C) А- кумол; В- оксид кумола; С- оксоанион кумола; Д- карбокатион кумола; Е- фенол; Ж- ацетон
- D) А-пропиленбензол; В- этоксидбензола; С- фенилэтиленгликоль; Д- гликоль; Е- формальдегид; Ж- ацетон

25. Фенол проявляет свойства:

- A) слабых кислот,
- B) спиртов,
- C) слабых оснований,
- D) амфотерных соединений

26. Фенол получают из хлорбензола по механизму

- A) $S_{N(E-A)}$,
- B) S_{N1} ,
- C) S_{N2} ,
- D) S_R .

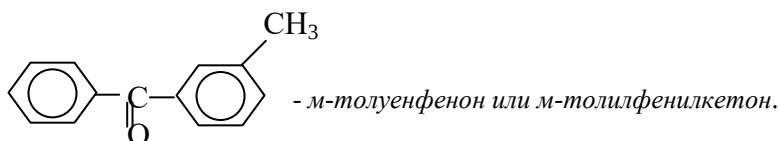
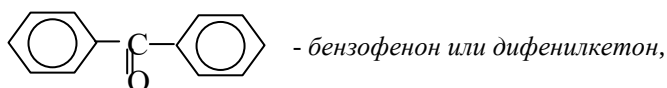
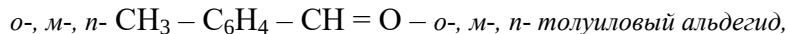
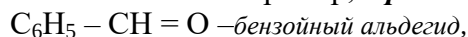
27. При сплавлении бензолсульфоната натрия с щелочью получают

- A) фенол,
- B) бензол,
- C) бензальдегид,
- D) бензойную кислоту.

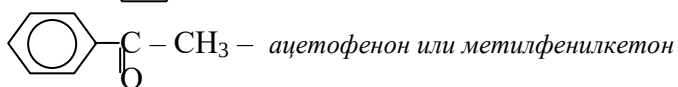
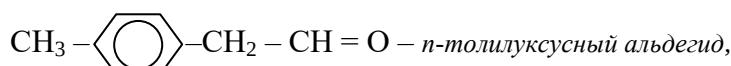
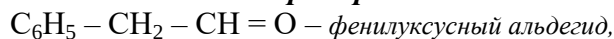
Альдегиды и кетоны ароматического ряда

Ароматические альдегиды и кетоны – это такие соединения, у которых карбонильная группа связана непосредственно с ароматическим ядром. В случае, если карбонил находится в боковой цепи бензольного ядра, то такие соединения называются жирноароматическими.

Например, **ароматические альдегиды и кетоны:**



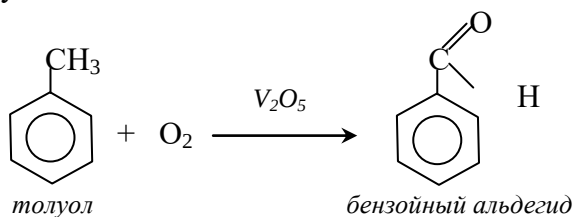
Жирноароматические альдегиды и кетоны:



Получение ароматических карбонильных соединений

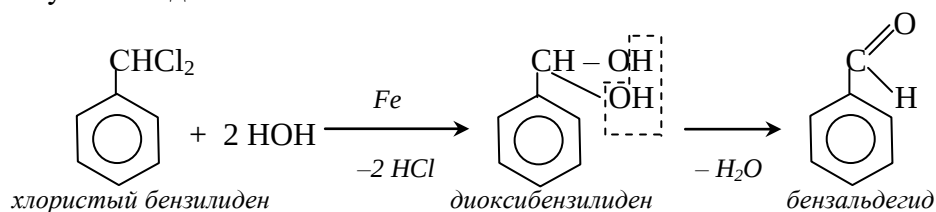
1) Окисление углеводородов

При окислении метилбензола кислородом воздуха на катализаторе V_2O_5 образуется бензойный альдегид:



2) Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных углеводородов

Примером служит взаимодействие хлорида бензилидена и его замещенных с молекулами воды:



При гидролизе хлористого бензилидена два атома хлора замещаются на две гидроксильные группы в боковой цепи. Полученное соединение не устойчивое, так как две гидроксо-группы не могут находиться у одного атома углерода по запрету Эрленмейера. В этом соединении сразу отщепляется молекула воды и образуется альдегидная группа.

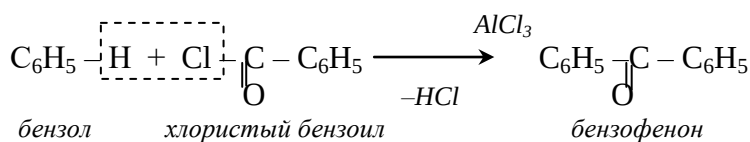
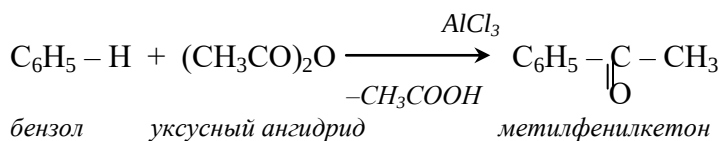
c1ccccc1 + ClC(Cl)(Cl)Cl $\xrightarrow[-2\text{HCl}]{\text{AlCl}_3}$ ClC(Cl)(c1ccccc1)c2ccccc2 $\xrightarrow[-2\text{HCl}]{2\text{HOH}}$ O=C(c1ccccc1)c2ccccc2

бензол дифенилдихлорметан бензофенон

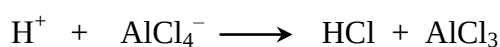
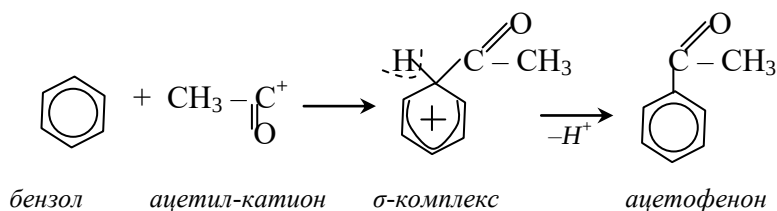
3) Реакция Фриделя-Крафтса

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \boxed{\text{H} + \text{Cl}} + \text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$$

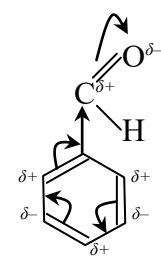
бензол хлористый ацетил ацетофенон


$$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\underset{\delta-}{\text{C}}}=\overset{\delta-}{\text{O}} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-} \cdots \cdots \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{+}{\underset{\text{O}}{\parallel}} + \text{AlCl}_4^-$$

хлористый ацетил *ацетил-катион*



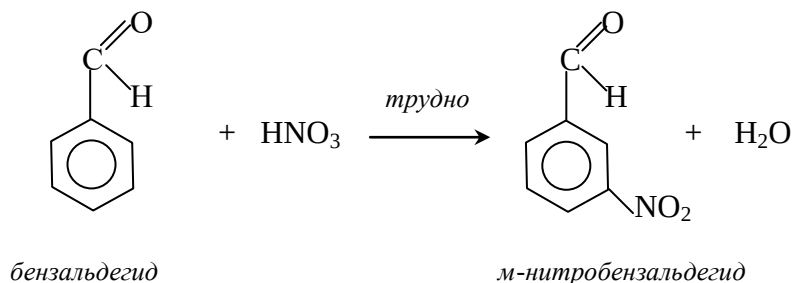
Электронное строение бензойного альдегида



– I, – M ($\pi - \pi$)

Альдегидная группа является электроноакцепторным заместителем, который обедняет электронной плотностью бензольное кольцо по отрицательному индуктивному эффекту и по отрицательному мезомерному эффекту в виде $\pi - \pi$ -сопряжения. В результате этих эффектов в *орто*- и *пара*-положениях кольца по отношению к альдегидной группе возникают частично положительные заряды, а в *мета*-положении локализуются частично отрицательные заряды. Отсюда следует, что реакции замещения электрофильного характера будут идти в *м*-положение бензольного кольца относительно альдегидной группы, а нуклеофильные реагенты будут атаковать *о*- и *п*-положения кольца, то есть альдегидная группа является ориентантом 2-го рода в реакциях замещения электрофильного характера и будет затруднять их течение.

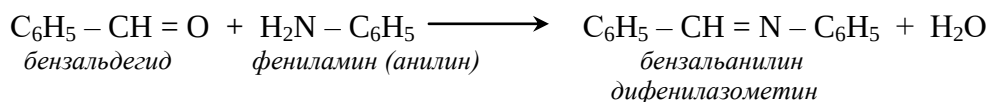
Например, **реакция нитрования** бензойного альдегида – S_{E2} :



Химические свойства

1) Реакции, общие с альдегидами жирного ряда

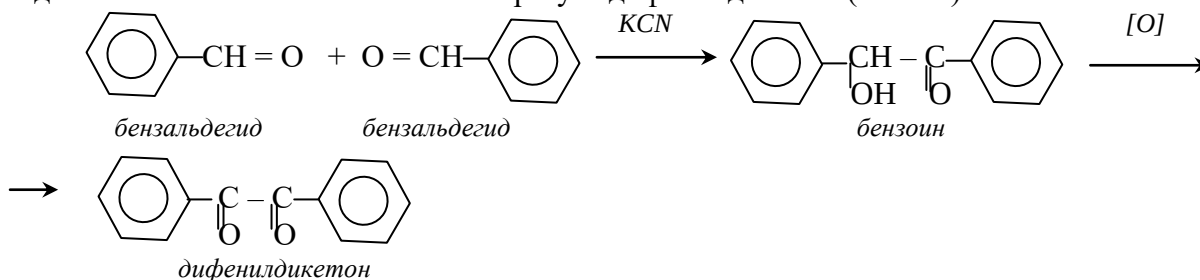
Ароматические альдегиды, как и альдегиды жирного ряда, реагируют с теми же реагентами, например, гидросульфитом натрия, циангидридом, фенилгидразином и так далее. Например, **взаимодействие с фениламином**. Реакция протекает по механизму A_N :



Соединения, содержащие группу атомов ($-\text{CH} = \text{N}-$), называются основаниями Шиффа или азометиновыми соединениями.

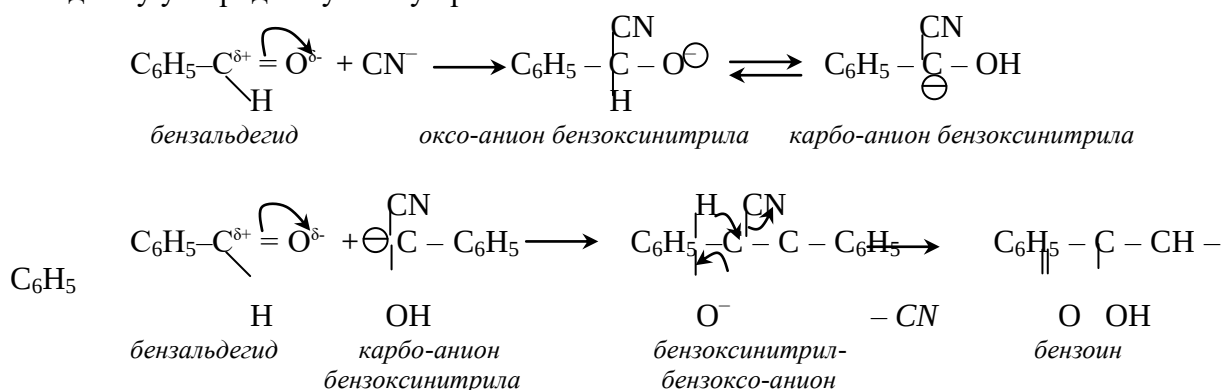
2) Бензоиновая конденсация

Под влиянием водного раствора цианида калия бензойный альдегид превращается в оксикетон – бензоин. Эта реакция была изучена Н.Н.Зининым. При дальнейшем окислении бензоин образует дифенилдикетон (бензил):



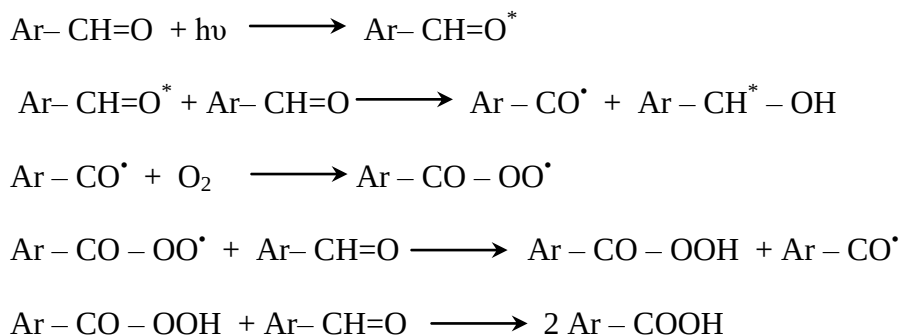
Механизм реакции – A_N :

Под действием основного (щелочного) катализатора (CN^-), который атакует атом углерода карбонильной группы бензойного альдегида, последний превращается в активированный оксинитрил бензкарбо-анион. При взаимодействии молекулы бензойного альдегида с его активированной катализатором молекулой оксинитрил бензкарбо-анионом происходит образование промежуточного продукта реакции присоединения в виде оксо-аниона (бензоксинитрилбензоксо-анион). В дальнейшем катализатор в виде аниона (CN^-) выходит из реакции, а в оксо-анионе продукта реакции происходит перераспределение электронной плотности с миграцией протона к соседнему углеродному атому при оксо-анионе:



3) Окисление

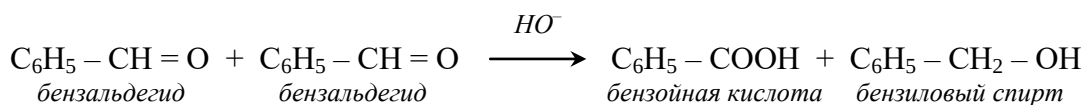
Ароматические альдегиды самопроизвольно окисляются до карбоновых кислот при хранении. Окисление ускоряется катализаторами, такими например, как соли металлов, в частности, соли железа. Реакция имеет цепной характер:

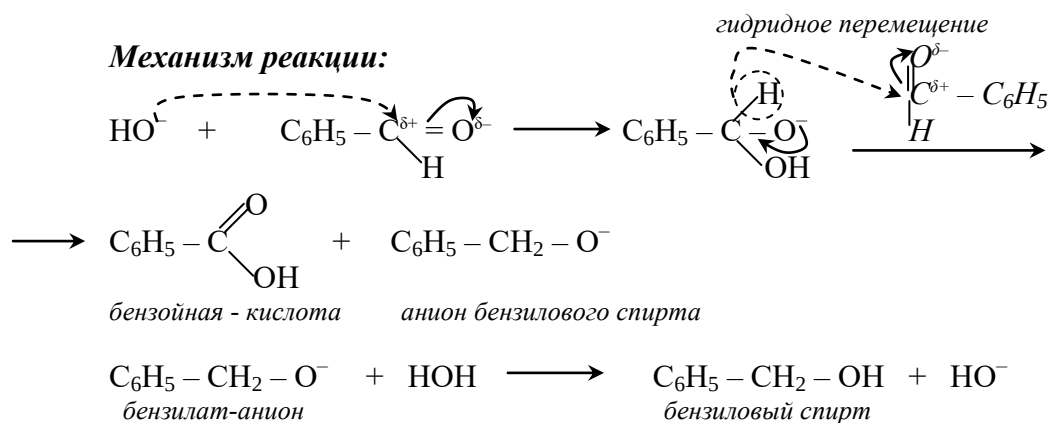


Присутствие ингибиторов (фенолов, аминов) замедляет реакцию окисления.

4) Реакция Канниццаро

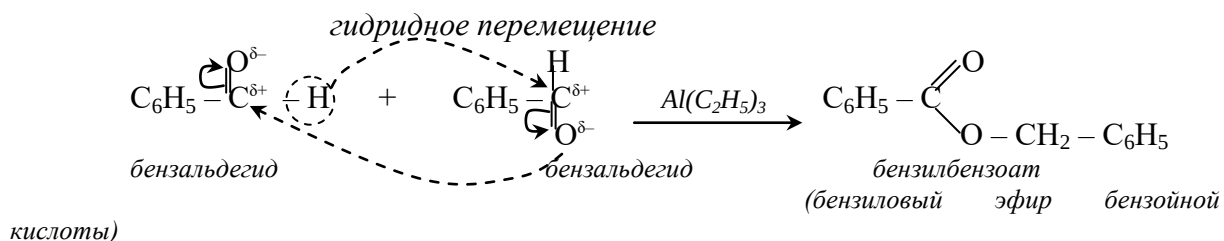
Концентрированная щелочь вызывает окислительно-восстановительный процесс бензойного альдегида до бензойной кислоты и бензилового спирта. Реакция идет по механизму внутримолекулярного гидридного перемещения:





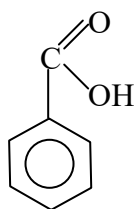
5) Реакция Тищенко

При взаимодействии двух молекул бензальдегида в присутствии катализатора безводного алкоголята алюминия происходит образование сложного эфира, а именно, бенилового эфира бензойной кислоты. Суть реакции сводится, как и в случае реакции Канниццаро, к перемещению гидридного иона от одной молекулы альдегида к другой. Первая молекула, от которой отсоединился гидрид – ион, окисляется, а другая, к которой присоединился гидрид-ион, восстанавливается, при этом сразу получается продукт их взаимодействия – сложный эфир:

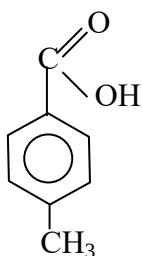


Карбоновые кислоты ароматического ряда

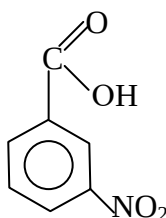
Карбоновыми кислотами ароматического ряда называются такие соединения, в которых карбоксильная группа непосредственно связана с ароматическим ядром. Например,



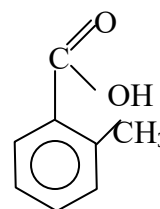
бензойная
кислота



p-толуиловая
кислота
(*p*-толуенкарбоновая кислота)



m-нитробензойная
кислота

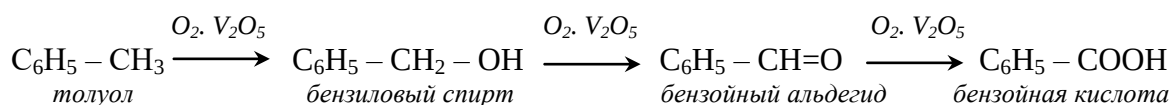


o-метилбензойная кислота
(*o*-толуиловая кислота,
o-толуенкарбоновая кислота)

Получение ароматических кислот

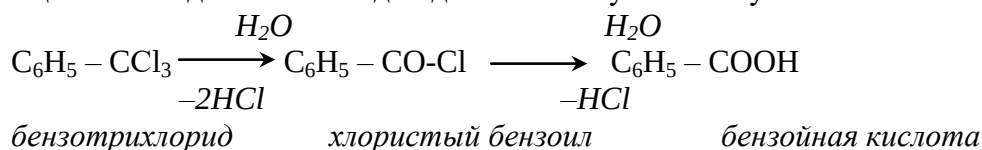
1) Окисление гомологов бензола

Окисление толуола происходит кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 . Окисление проходит поэтапно с образованием сначала спиртов, затем альдегидов и, наконец, кислот:

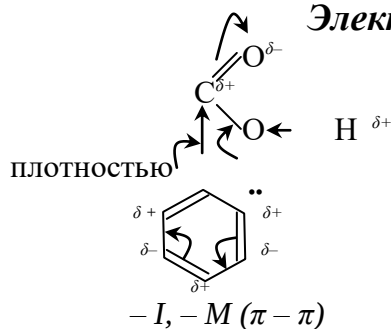


2) Гидролиз галогенопроизводных аренов

При гидролизе бензотрихлорида образуется хлористый бензоил, который при последующем взаимодействии с водой дает бензойную кислоту:



Электронное строение бензойной кислоты



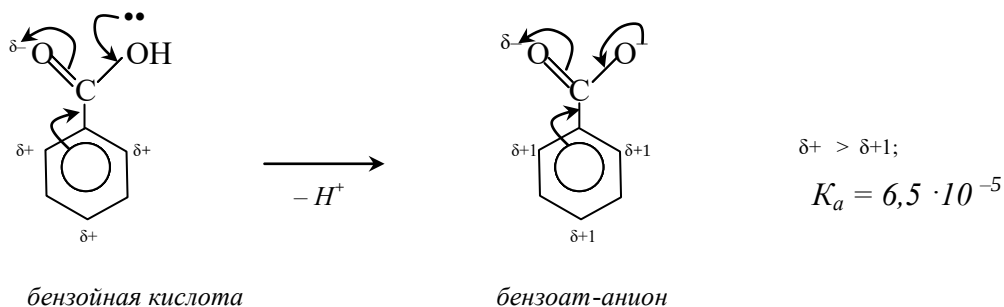
Карбоксильная группа является электроноакцепторным заместителем, который обедняет электронной

бензольное кольцо по отрицательному индуктивному эффекту и по отрицательному мезомерному эффекту в виде $(\pi - \pi)$ -сопряжения.

В результате этих эффектов в *орто*- и *пара*- положениях кольца по отношению к карбоксильной группе возникают частично положительные заряды, а в *мета*-положении локализуются частично отрицательные заряды.

Отсюда следует, что реакции замещения электрофильного характера будут идти в *m*-положение бензольного кольца относительно карбоксильной группы, а нуклеофильные реагенты будут атаковать *o*- и *n*-положения кольца, то есть карбоксильная группа является ориентантом 2-го рода в реакциях замещения электрофильного характера и будет затруднять их течение.

Однако, электроноакцепторные свойства карбоксильной группы выражены слабее, чем у нитро-, нитрильной, альдегидной, кетонной и сульфо-групп. Это объясняется тем, что в карбоксиле существует внутреннее сопряжение электрофильного карбонильного остатка с электронодонорной гидроксильной группой в виде (р-π)-сопряжения. В анионе кислоты бензольное ядро стабилизировано слабее, чем в недиссоциированной кислоте. Отрицательный заряд кислорода подвижнее, чем неподделенная пара электронов, поэтому карбоксилат-анион имеет большее (р-π)-сопряжение, чем карбоксильная группа, отсюда, и влияние карбоксилат-аниона на бензольное ядро будет в меньшей степени, чем карбоксильной группы:



Константы кислотности ароматических кислот возрастают при введении в ароматическое ядро электроноакцепторных групп, ослабляющих связь атома водорода с атомом кислорода в НО-группе. Например, *n*-нитробензойная кислота имеет константу диссоциации $K_a = 42 \cdot 10^{-5}$. Электронодонорные группы понижают подвижность атома водорода в НО-группе, например, *n*-аминобензойная кислота имеет $K_a = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Химические свойства ароматических кислот

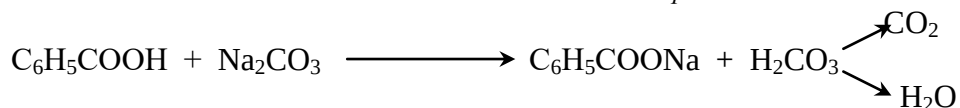
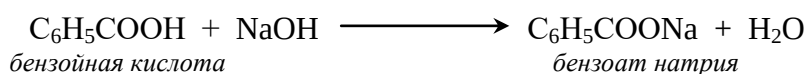
Ароматические кислоты имеют функциональную группу – **карбоксил**, по которой идут те же реакции, что и в ряду кислот жирного ряда. С другой стороны, в молекуле ароматических кислот присутствует **бензольное ядро**, по которому идут реакции замещения электрофильного характера, согласно правилам ориентации ароматических соединений.

Реакции по карбоксильной группе

1) Образование солей

Соли получают при действии на кислоту щелочей или карбонатов. Последняя реакция является качественной на карбоновую кислоту.

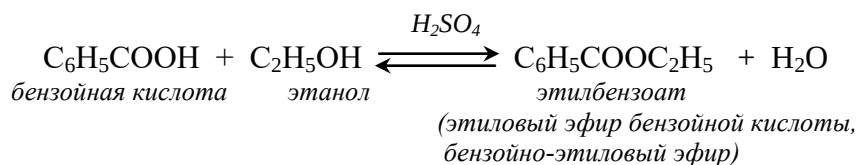
Группу атомов бензойной кислоты – $C_6H_5COO^-$ называют **бензоатом**.



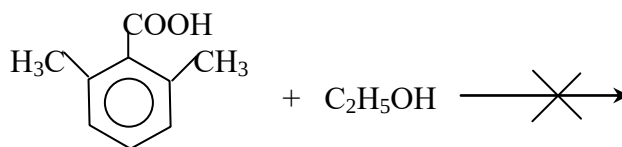
Отсюда, бензойная кислота является более сильной, чем угольная кислота.

2) Образование сложных эфиров – реакция этерификации

При взаимодействии бензойной кислоты и спирта в присутствии минеральной кислоты, как катализатора, образуется сложный эфир:



Если заместителей в *орто*-положении кольца по отношению к карбоксилу нет, то реакция этерификации идет легко. Если эти заместители имеются, то скорость реакции резко снижается в случае присутствия одного заместителя в *орто*-положении, и полностью прекращается, если оба *орто*-положения кольца заняты заместителями (стерическое ингибирование). Например, реакция этерификации не происходит у 2,6-диметилбензойной кислоты:

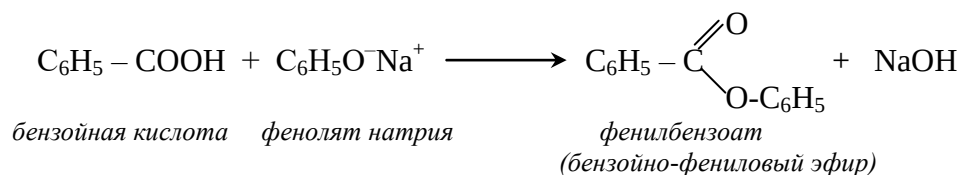
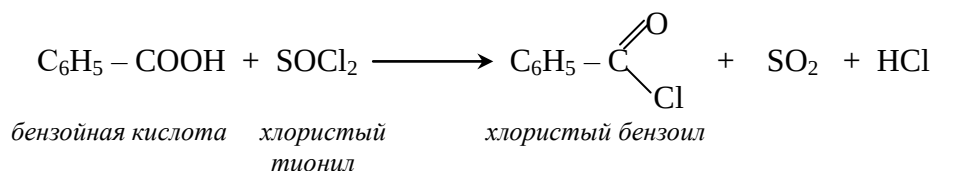


2,6-диметилбензойная кислота

3) Реакция бензоилирования

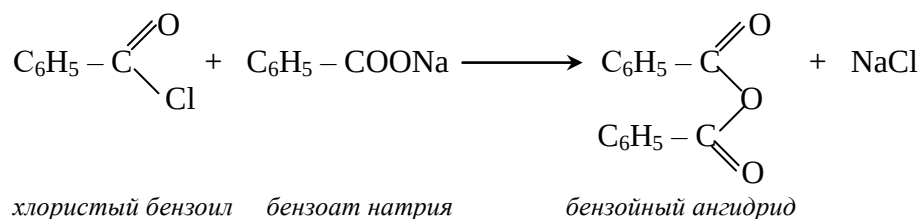
Введение ацила - **бензоила** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) в молекулу называется бензоилированием.

Наиболее часто в органическом синтезе применяют хлористый бензоил, который получают взаимодействием бензойной кислоты с хлористым тионилем:



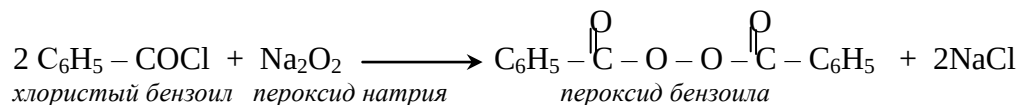
4) Получение ангидридов

Ангидриды получают действием хлористого бензоила на соли бензойной кислоты:



5) Взаимодействие с пероксидом натрия

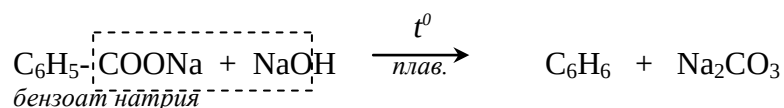
При взаимодействии хлористого бензоила с пероксидом натрия получают пероксид бензоила:



Перекись бензоила применяют в качестве инициатора реакции полимеризации. Пероксид бензоила является белящим агентом для пищевых масел, жиров, муки.

6) Реакция декарбоксилирования

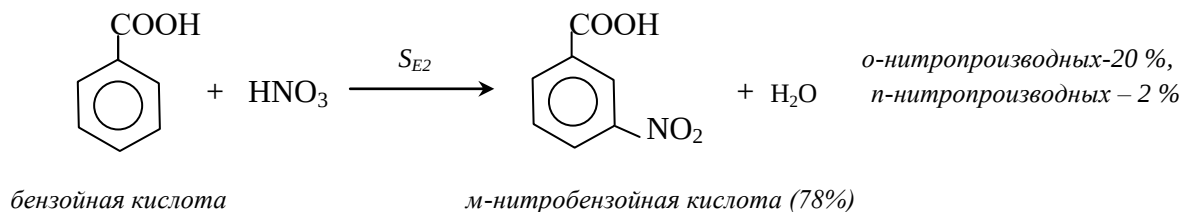
При сплавлении соли ароматической карбоновой кислоты с щелочью карбоксильная группа замещается на атом водорода. Реагентом часто выступает натронная известь.



Реакции по бензольному ядру

1) реакция нитрования

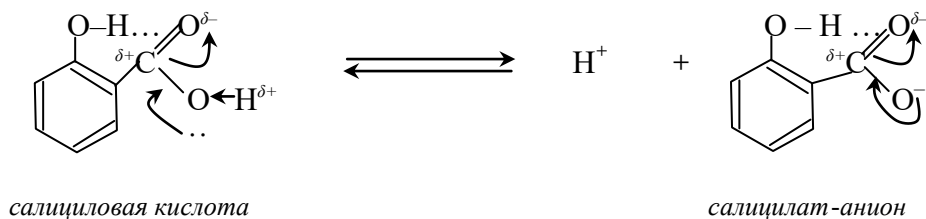
Реакция нитрования идет в присутствии концентрированной азотной кислоты согласно правилу ориентации реакций замещения в ароматическом кольце:



Салициловая кислота

Салициловая кислота является *о-оксибензойной кислотой*. Она получается реакцией Коуше при карбоксилировании фенола в результате реакции диссоциации-рекомбинации.

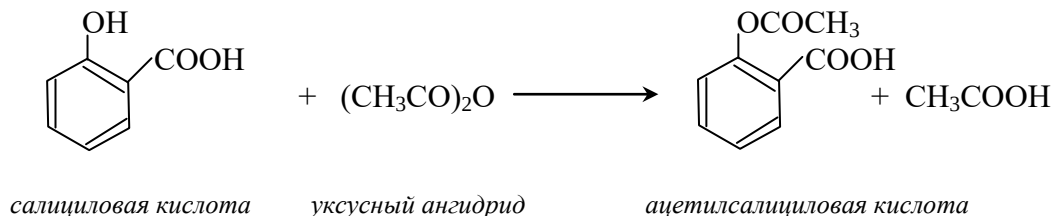
Салициловая кислота является более сильной, чем бензойная кислота, в 17 раз. Причиной является *орто-эффект* или наличие внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода фенольной группы и карбонильным кислородом в карбоксиле. *Орто-эффект* увеличивает положительный заряд на атоме углерода в карбоксильной группе, тем самым увеличивая в ней *р-π*-сопряжение. Это сопряжение способствует большей подвижности атома водорода в карбоксиле:



Поскольку салициловая кислота имеет две функциональные группы, то для нее характерны реакции, идущие по обеим функциональным группам. В результате образуются два ряда производных салициловой кислоты.

Реакции, идущие по фенольному гидроксилу:

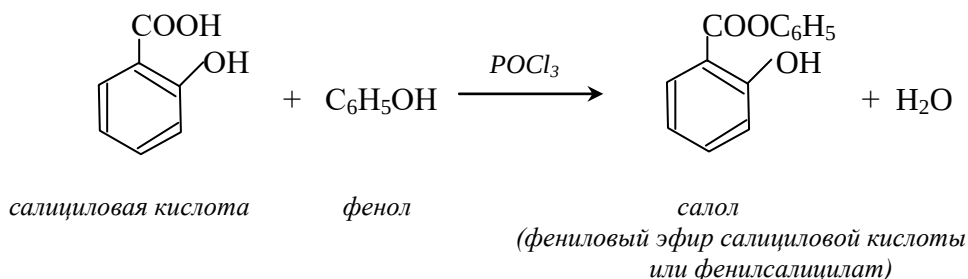
По фенольному гидроксилу легко идут реакции ацилирования, например, с ангидридами карбоновых кислот, в результате чего образуются сложные эфиры по HO-группе:



Ацетилсалициловая кислота или аспирин является жаропонижающим средством, анальгетиком, и широко применяется в медицине.

Реакции, идущие по карбоксилу:

По карбоксилу идут реакции с фенолами, спиртами, в результате чего образуются сложные эфиры другого типа. Например, в присутствии трихлороксида фосфора салициловая кислота легко взаимодействует с фенолами, образуя сложный эфир:



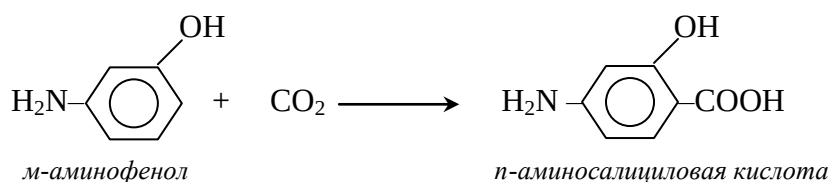
Салол является антисептиком, применяется при желудочно-кишечных заболеваниях.

Сама салициловая кислота является биологически активным веществом, применяется как сильное дезинфицирующее средство. Её натриевая соль применяется как лекарство при суставном ревматизме.

В больших масштабах салициловая кислота применяется в производстве красителей.

Производное салициловой кислоты — **пара-аминосалициловая кислота (ПАСК)** является эффективным противотуберкулезным средством. Для роста многих микобактерий нужна *n*-аминобензойная кислота. Действие сульфамидных препаратов основано на принципе подмены метаболита бактерий, то есть эти препараты подменяют необходимую для жизни бактерий *n*-аминобензойную кислоту (витамин Н) на схожие по структуре препараты, например, *n*-аминосалициловую кислоту, которая для микроорганизмов является ядом.

n-Аминосалициловую кислоту (ПАСК) получают карбилизацией *m*-аминофенола:

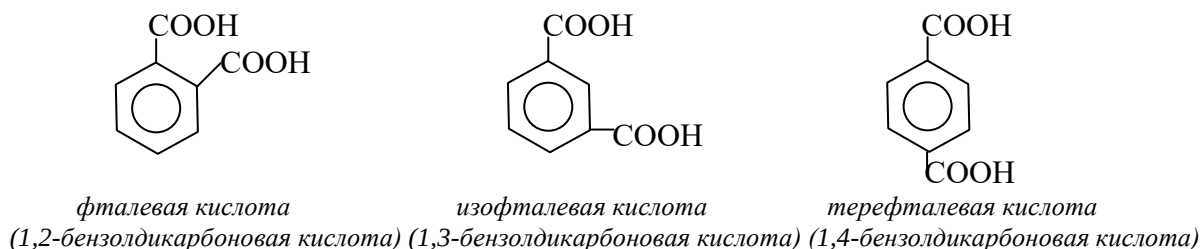


ПАСК применяют при лечении туберкулеза. Недостаток лекарства заключается в быстром вымывании его из организма человека, поэтому ПАСК применяют совместно с антибиотиком стрептомицином.

Дикарбоновые ароматические кислоты

Дикарбоновыми ароматическими кислотами называются такие органические соединения, в которых имеются две карбоксильные группы, связанные с ароматическим ядром.

Известны три изомерные бензолдикарбоновые кислоты:

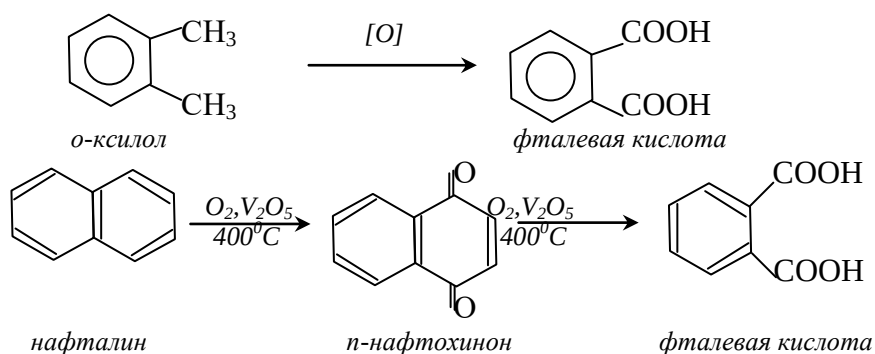


Наибольшее значение имеет фталевая кислота, применяемая для получения глифталевых смол, красителей, пластификаторов, репеллентов и т. д.

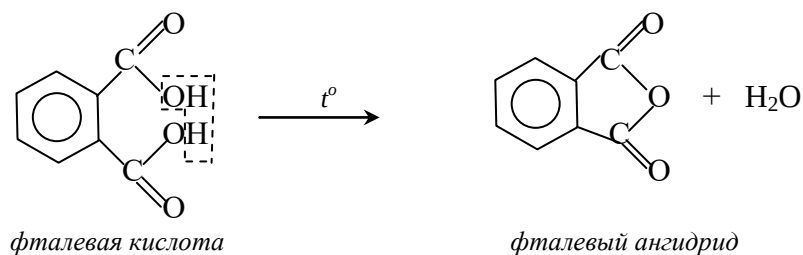
Терефталевая кислота является исходным веществом для получения синтетического волокна лавсана.

Фталевая кислота

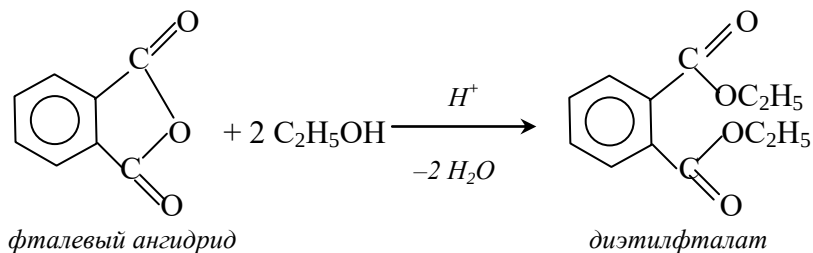
Получают фталевую кислоту окислением *о*-ксилола или окислением нафталина.



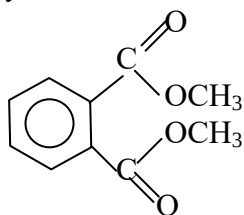
Фталевая кислота **применяется**, главным образом, для получения фталевого ангидрида:



Фталевый ангидрид расходуется для производства метилового, этилового, бутилового и других эфиров фталевой кислоты, которые применяются как пластификаторы для производства синтетических полимеров, например, поливинилхлоридов:

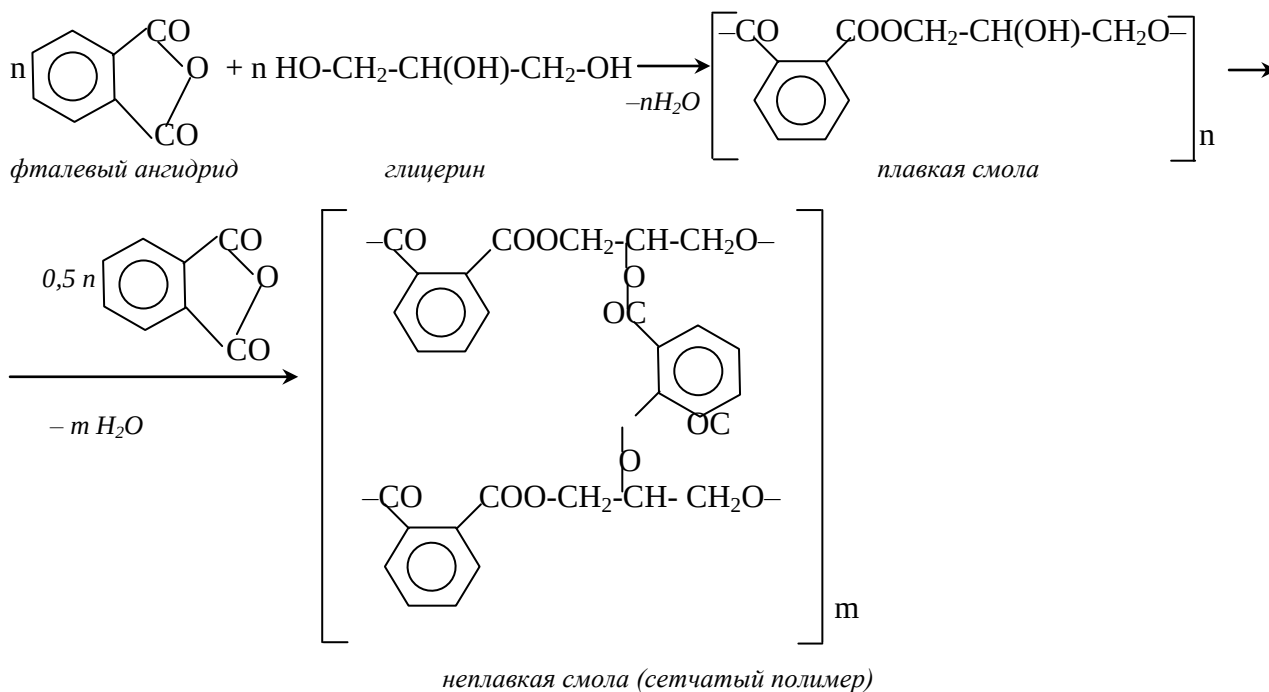


Диметилфталат является эффективным репеллентом, активно отпугивает комаров и гнуса:



Большинство фталевого ангидрида используется для производства полиэфирных смол, например, глифталей, которые применяются в качестве пленок и лаков.

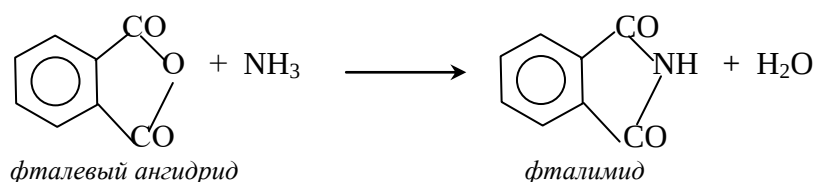
Глифталевые смолы получают конденсацией глицерина и фталевого ангидрида:



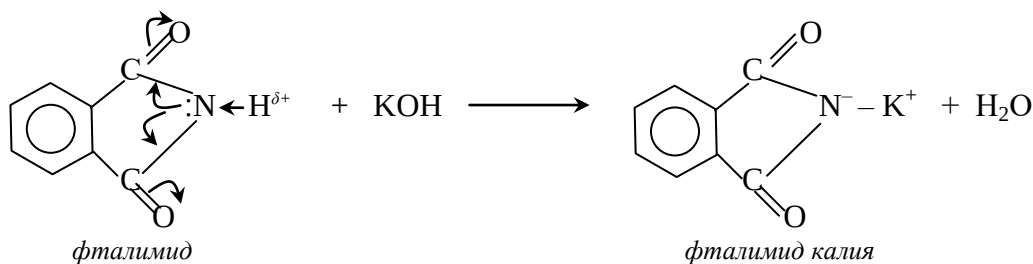
Фталимид

Большое значение получило производное фталевого ангидрида – фталимид, соли которого используются для синтеза α-аминокислот, являющимися важнейшими биологически активными соединениями.

Получают фталимид взаимодействием фталевого ангидрида с аммиаком:



Атом водорода имидагруппы вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с карбонильными группами приобретает большую подвижность, поэтому легко замещается на металлы, образуя солеподобные соединения:



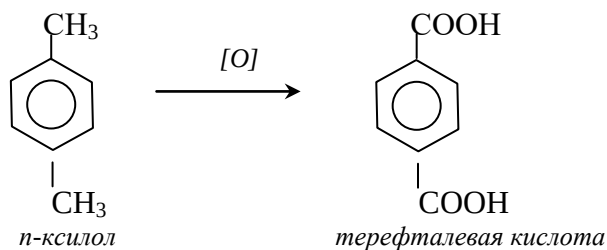
Терефталевая кислота

Терефталевая кислота заслуживает большого внимания как исходное вещество для получения полимеров – синтетических волокон, по качеству не уступающих шерсти.

Получение терефталевой кислоты

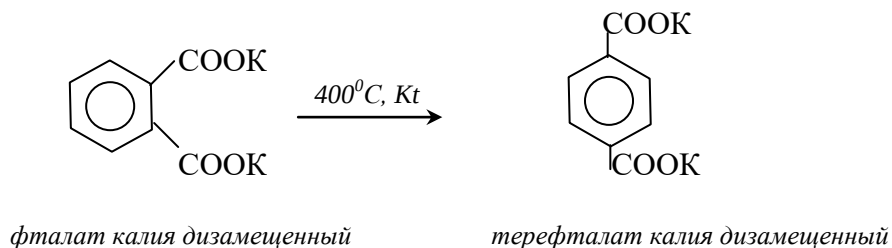
1) Окисление *n*-ксилолов кислородом воздуха в присутствии катализаторов

При окислении *n*-ксилола кислородом воздуха в присутствии катализатора – солей кобальта получают терефталевую кислоту с хорошим выходом:



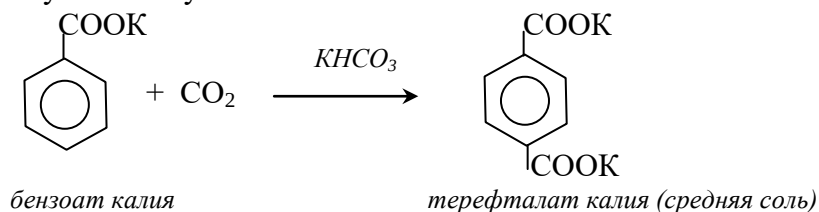
2) Изомеризация соли фталевой кислоты

При 400⁰С в присутствии фталата цинка и фталата кадмия в качестве катализаторов в атмосфере углекислого газа происходит изомеризация калиевой соли фталевой кислоты:



3) Карбоксилирование соли бензойной кислоты

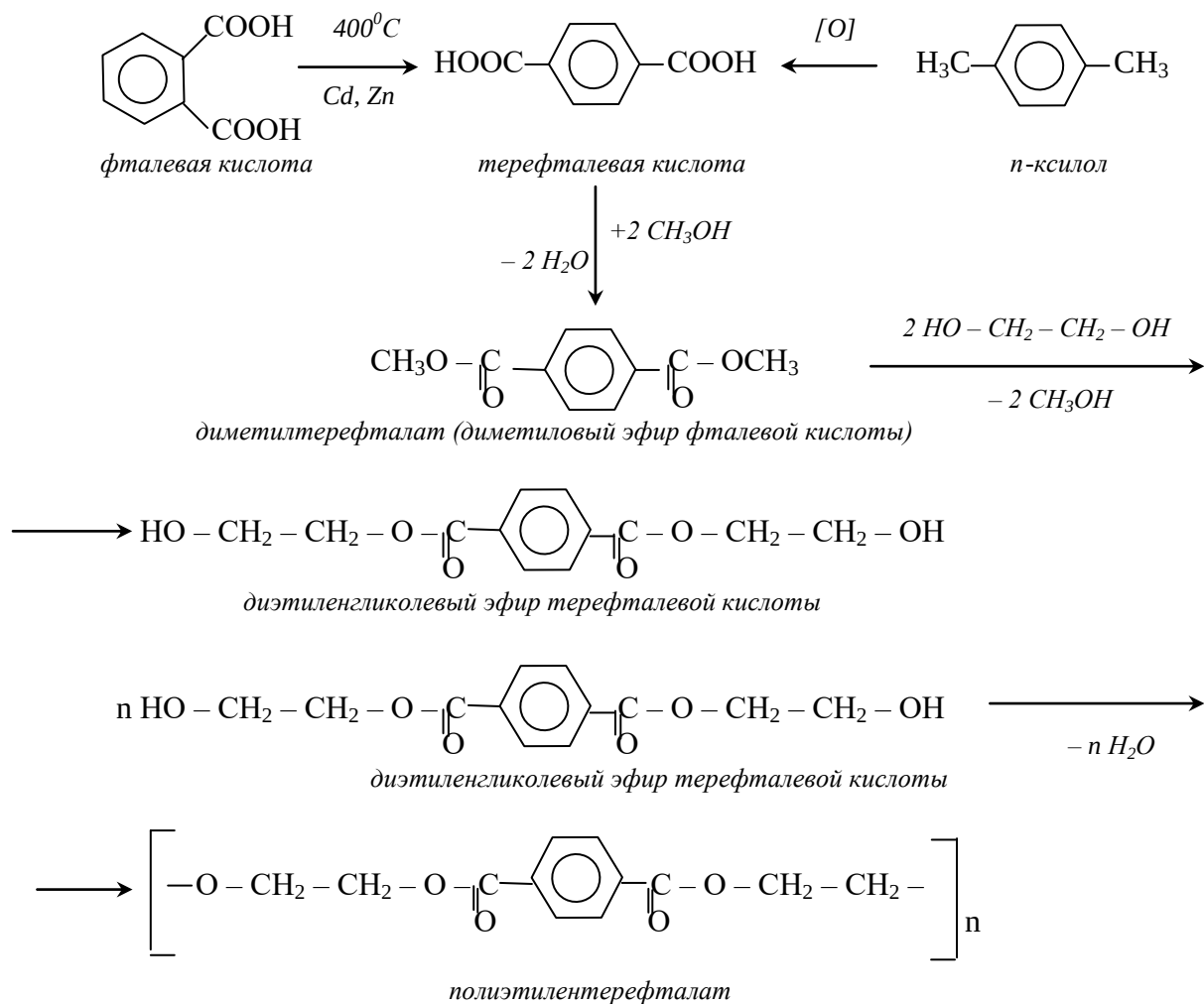
При карбоксилировании калиевой соли бензойной кислоты при 340°C и давлении 300 атм в присутствии катализатора гидрокарбоната калия получают терефталевую кислоту:



Большое значение имеет терефталевая кислота для **получения лавсана** (терилена). Этот волокнистый полимер получают при взаимодействии диметилтерефталата с этиленгликолем. Диметилтерефталат, в свою очередь, образуется при реакции этерификации терефталевой кислоты с метанолом. Образующийся в конце химических превращений полимер – **полиэтилентерефталат** – с молекулярной массой 15 000 – 20 000 по своему качеству не уступает шерсти, что нашло его широкое применение в текстильной промышленности.

Важное условие реакции – это чистота терефталевой кислоты. Волокно формируется из расплавленного полимера при $170\text{--}175^{\circ}\text{C}$.

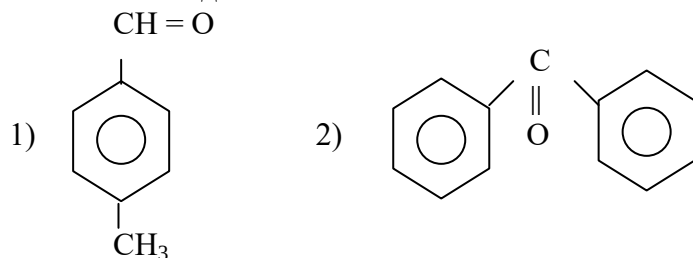
Схема химических превращений получения лавсана приводится ниже:



Лавсан в Англии называют териленом, США – дакроном. Прозрачные пленки из полиэтилентерефталата применяют в фотографии.

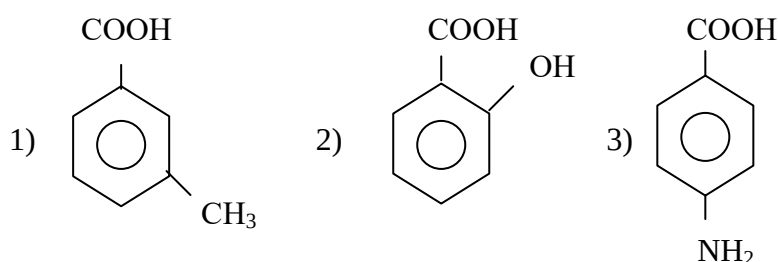
**Тесты для самоконтроля знаний тем
«Ароматические альдегиды, кетоны, кислоты»**

1. Назвать соединения по систематической номенклатуре:



- A) 1) 4 – метилбензальдегид; 2) бензофенон
B) 1) п – толиловый альдегид; 2) дифенилкетон
C) 1) 1 – метил – 4 – бензальдегид; 2) дифенилкетон
D) 1) п – толиловый альдегид; 2) бензофенон

2. Назвать соединения по систематической номенклатуре:



- A) 1) 3-метилбензойная кислота; 2) 2-оксибензойная кислота;
3) 4-аминобензойная кислота
B) 1) М-метилбензойная кислота; 2) салициловая кислота; 3) п – аминобензойная кислота
C) 1) 1-метил-3-бензойная кислота; 2) 1-окси-2- бензойная кислота;
3) 1-амино-4-бензойная кислота
D) 1) о-метилбензойная кислота; 2) м-оксибензойная кислота;
3) п – аминобензойная кислота

3. Бензоиновая конденсация происходит в присутствии:

- A) KCN
B) FeCl₃
C) NaOH
D) H₂SO₄

4. Бензойный альдегид в реакции Канниццаро образует:

- A) Бензойную кислоту и бензиловый спирт
B) Бензойную кислоту и фенол
C) Бензойную кислоту и метанол
D) Бензилбензоат

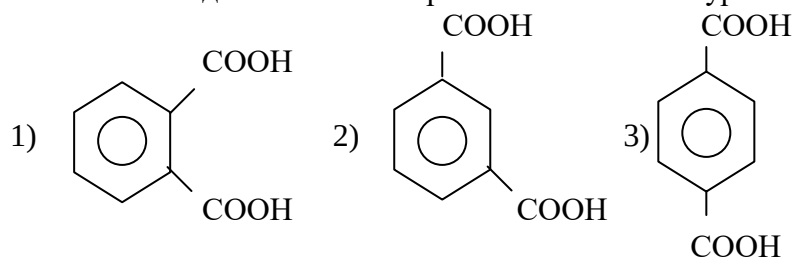
5. Бензойный альдегид в реакции Тищенко образует:

- A) Бензилбензоат
- B) Бензойную кислоту и фенол
- C) Бензойную кислоту и бензиловый спирт
- D) Бензойную кислоту

6. Для различия бензойной и салициловой кислот пользуются реактивом:

- A) FeCl_3
- B) H_2SO_4
- C) NaOH
- D) Na_2CO_3

7. Назвать соединения по исторической номенклатуре:



- A) 1) фталевая кислота; 2) изофталевая кислота; 3) терефталевая кислота
- B) 1) изофталевая кислота; 2) фталевая кислота; 3) терефталевая кислота
- C) 1) 1,2 – бензолдикарбоновая кислота; 2) 1,3-бензолдикарбоновая кислота;
3) 1,4-бензолтрикарбоновая кислота
- D) 1) терефталевая кислота; 2) изофталевая кислота; 3) фталевая кислота

8. При нагревании 1) бензойной 2) салициловой кислот образуются:

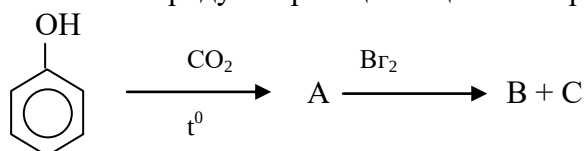
- A) 1) бензойная кислота; 2) фенол
- B) 1) бензойный альдегид; 2) фенол
- C) 1) бензиловый спирт; 2) бензойная кислота
- D) 1) бензойная кислота; 2) бензиловый спирт

9. Раствор KMnO_4 в кислой среде определяет в группе веществ:

бензойной кислоты, салициловой кислоты, лимонной кислоты, уксусной кислоты, –
такое вещество как:

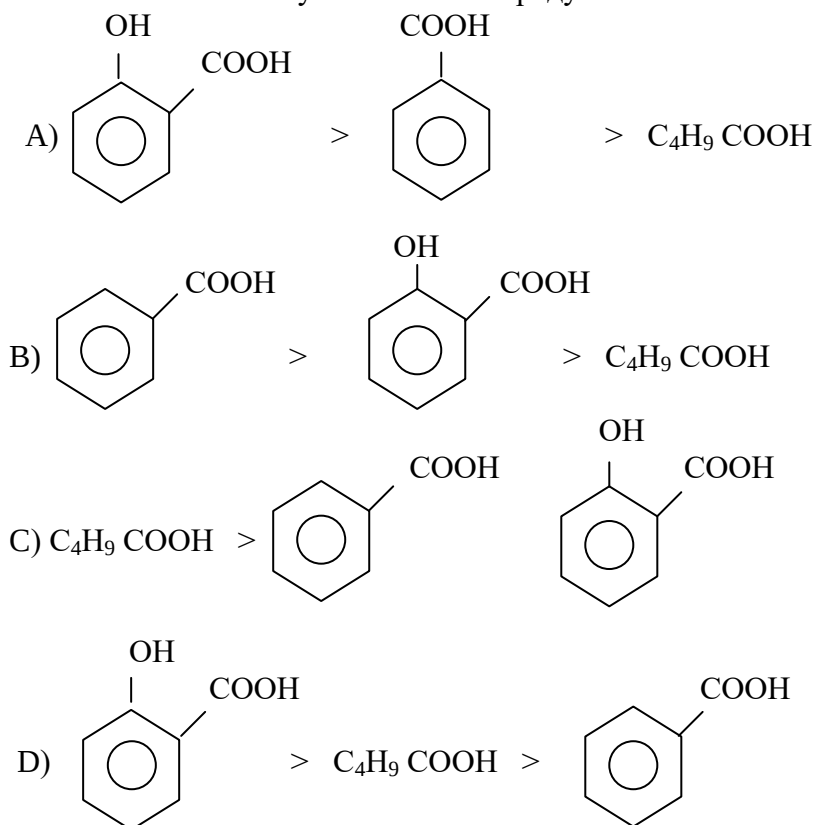
- A) салициловую кислоту
- B) уксусную кислоту
- C) бензойную кислоту
- D) масляную кислоту

10. Указать продукты реакций в цепочке превращений:

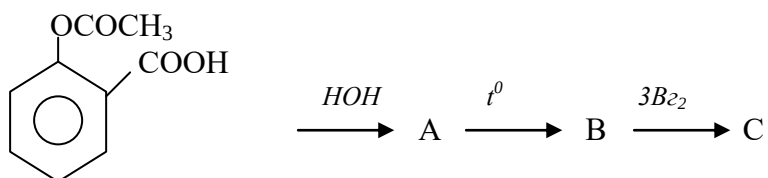


- A) A – салициловая кислота; B – o – бромфенол; C – p – бромфенол
- B) A – салициловая кислота; B – o – бромбензол; C – бромфенол
- C) A – салициловая кислота; B – 2 – окси – 3 – бромбензойная кислота;
C – 2- окси-5-бромбензойная кислота
- D) A – салициловая кислота; B – o- бромбензойная кислота;
C – p – бромбензойная кислота

11. Кислые свойства уменьшаются в ряду:



12. Назвать соединения в цепочке превращений:



- A) A – салициловая кислота; B- фенол; C – 2,3,4 – трибромфенол
 B) A – салициловая кислота; B – бензойная кислота; C – 2,4,6 – трибромбензойная кислота
 C) A – салициловая кислота; B – фенол; C – 2,4,6-трибромфенол
 D) A – салициловая кислота; B – бензойная кислота; C – 3,4,5-трибромбензойная кислота

Ароматические амины

Ароматические амины являются производными аммиака, у которых аминогруппа связана с бензольным ядром. Называют амин в этом случае либо как производное арена, либо как производное амина, например:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ - анилин (историческая номенклатура),
- аминобензол (систематическая номенклатура от арена),
- фениламин, бензенамин (название от амина).

$(o-,m-,p-)\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ - $(o-,m-,p-)$ -толуенамины или $(o-,m-,p-)$ -толуидины (название от амина),
- $(o-,m-,p-)$ -метиламинобензол (название от арена),
- $(o-,m-,p-)$ -аминотолуол, $(o-,m-,p-)$ -аминометилбензол (название от арена).

Амино-группа может находиться и в боковой цепи бензольного ядра (*смешанные амины*), например,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ –бензиламин.

Ароматические амины, как и амины жирного ряда, могут быть первичными, вторичными и третичными. Могут существовать и жирно-ароматические амины. Например,

ароматические амины:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ – анилин, фениламин, бензенамин, первичный амин,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ – дифениламин, вторичный амин,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ – трифениламин, третичный амин.

жирно-ароматические амины:

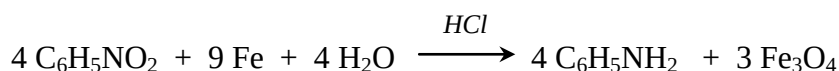
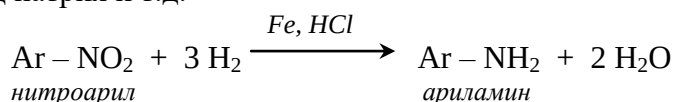
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ – метилфениламин, N-метиланилин, вторичный амин,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ – диметифениламин, N,N-диметиланилин, третичный амин.

Практическое значение аминов велико. Они являются исходными веществами для получения красок, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, фотореагентов.

Получение первичных аминов

1) Восстановление нитросоединений (метод Зинина)

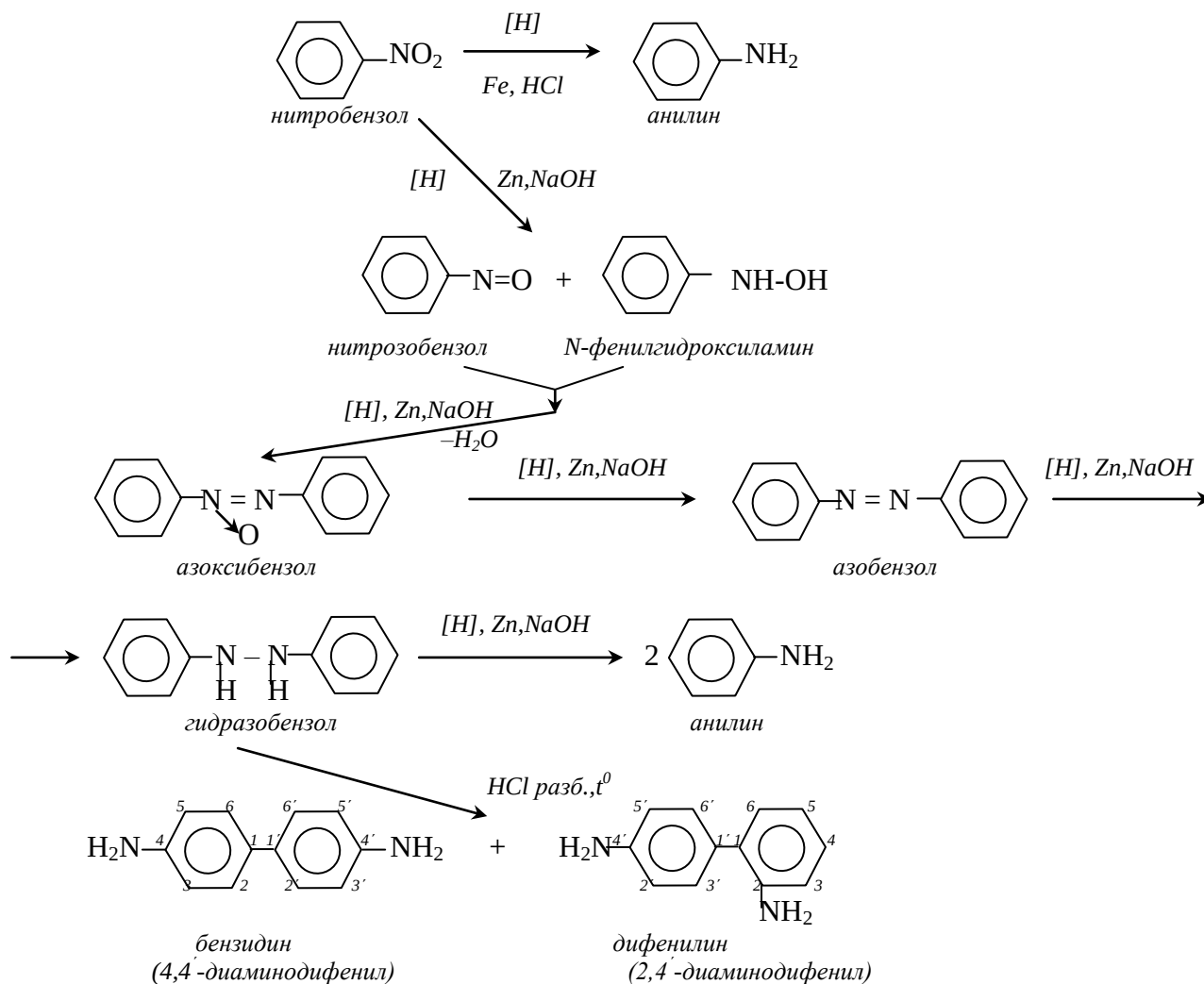
При восстановлении нитросоединений в кислой среде получают сразу аминосоединения с хорошим выходом. Восстановителями служат железо в соляной или серной кислотах (чаще всего), но могут быть и олово в соляной кислоте, сероводород, сульфид натрия и т.д.



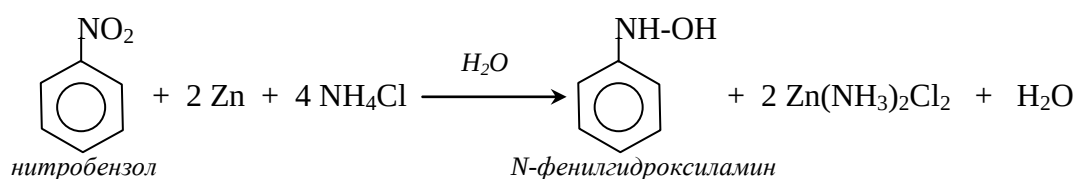
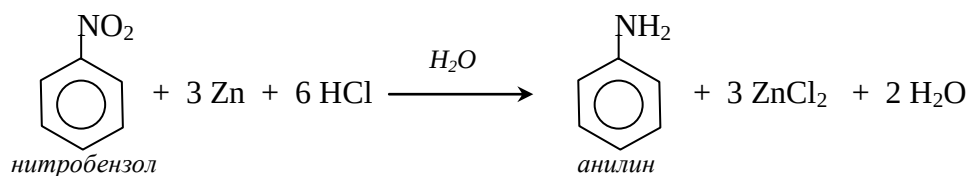
Соляная кислота нужна в качестве инициатора для образования FeCl_2 , который катализирует реакцию.

Существенное влияние на течение реакций оказывает pH среды. При восстановлении в кислой среде нитросоединения обычно сразу превращаются в амины; в щелочной среде получают амины через промежуточные продукты, которые имеют большое практическое значение в органическом синтезе.

Схема превращений нитросоединений в амины в кислой и щелочной средах



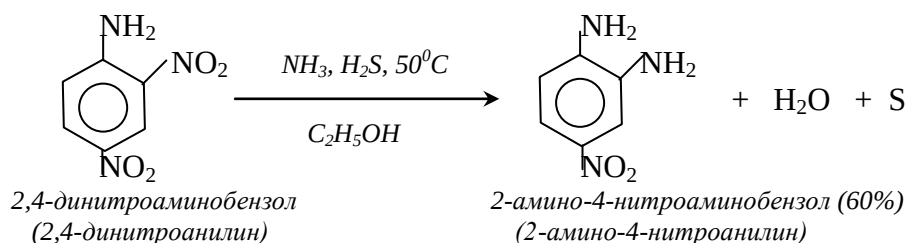
При восстановлении нитросоединений в присутствии цинка в соляной кислоте образуется анилин, а при буферном действии NH_4Cl образуется N-фенилгидроксиламин:



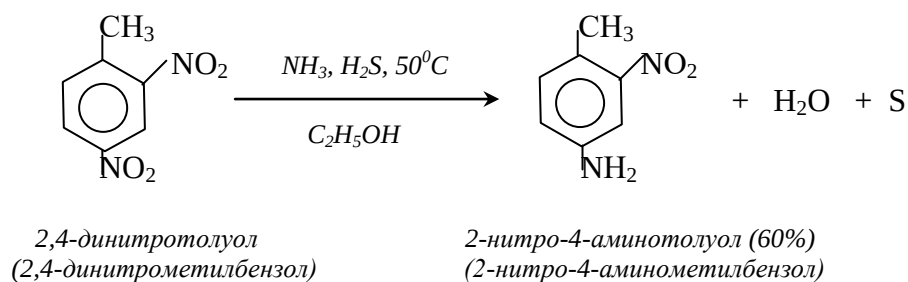
При восстановлении нитросоединений натрием в спирте образуется гидразобензол (см. выше).

В щелочной среде в качестве восстановителей применяют сульфид аммония, цинк в присутствии NaOH, а также сульфид натрия.

Интересная особенность сульфида аммония или сульфида натрия состоит в том, что при восстановлении с их помощью динитросоединений одна нитрогруппа восстанавливается быстрее другой. Например, при восстановлении 2,4-динитроанилина быстрее восстанавливается нитрогруппа в положении 2:



Иногда нелегко предсказать, какая из нитрогрупп восстановится быстрее. В отличие от 2,4-динитроанилина в случае 2,4-динитротолуола преимущественно восстанавливается нитрогруппа в положении 4:

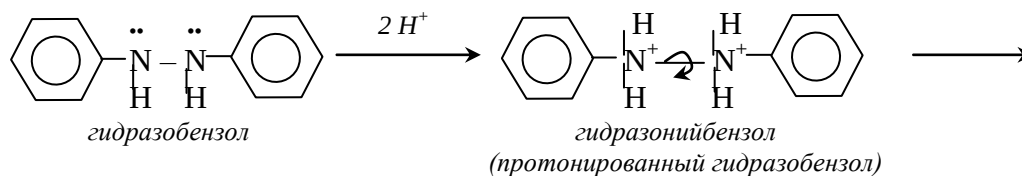


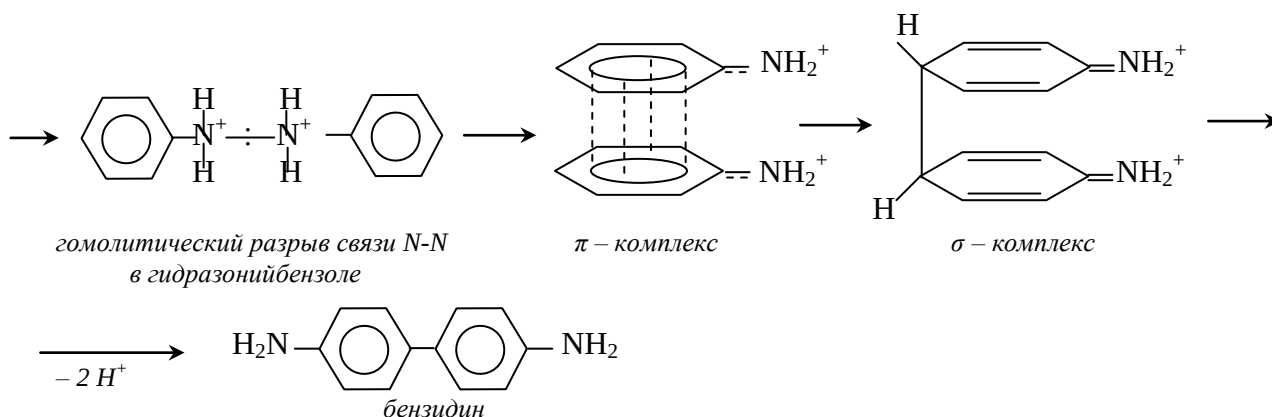
Бензидиновая перегруппировка

Бензидиновая перегруппировка изучена Зининым Н.Н. Было обнаружено, что при стоянии в сильно кислом растворе гидразобензол перегруппировывается в 4,4'-диаминодифенил, применяющийся как краситель, - это *n*-изомер, а также наблюдалось образование в небольшом количестве *o*-изомера-2,4'-диаминодифенила.

Перегруппировка – внутримолекулярная, выход продукта реакции – 99,9%. Кислота выступает как катализатор, роль которого заключается в ослаблении связи N-N в гидразобензоле. Протоны присоединяются к неподеленным парам атомов азота, в результате чего атомы азота приобретают тетраэдрическую конфигурацию и заряжаются положительно. Между одноименными зарядами атомов азота начинается отталкивание, противоположные концы соединения (*пара*-положения) начинают сближаться, и связь N-N разрывается гомолитически с образованием «катион-радикалов». Между «катион-радикалами» осуществляется связь за счет перекрывания *p*-орбиталей ароматических колец. Образование связи между *n*-положениями исходного соединения (сигма-комплекс) с последующим отрывом двух протонов от атомов углерода в сигма-комплексе приводит к бензидину.

Схема бензидиновой перегруппировки



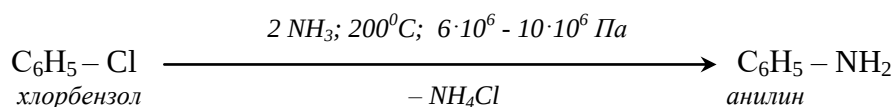


Таким образом, Н.Н.Зинин установил, что гидразобензол при стоянии в сильно кислой среде или при нагревании с разбавленными соляной или серной кислотами перегруппировывается в бензидин – промежуточный продукт для получения красителей. Побочным продуктом перегруппировки является дифенилин.

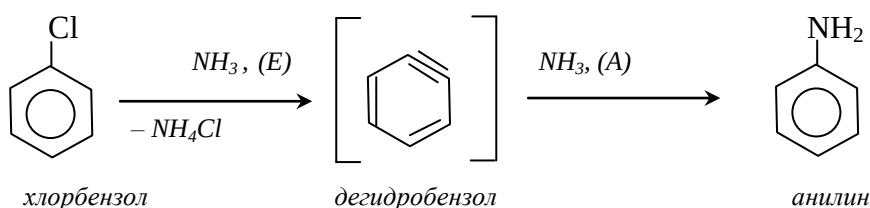
2) Аминирование галогенопроизводных бензола

Реакция аминирования галогенопроизводных бензола открыта в 1870 г. А.Н. Энгельгартом и П.А. Лачиновым и интересна в практическом отношении вследствие доступности и дешевизны исходных продуктов реакции, а именно, галогенопроизводных аренов.

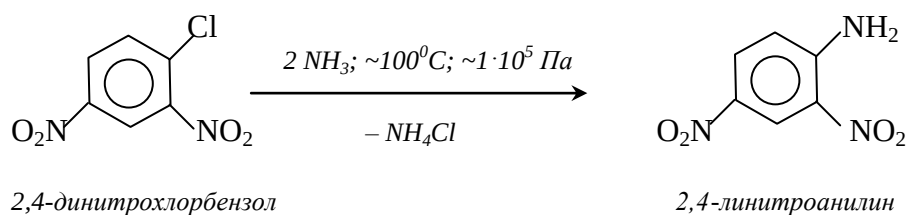
При обработке хлорбензола аммиаком под давлением и нагревании в присутствии медных катализаторов с высокими выходами (~90%) образуется анилин:

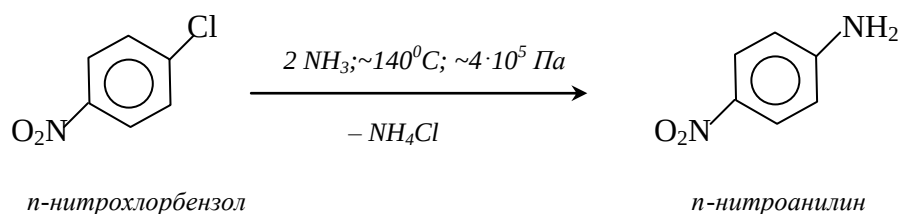


Реакция протекает через стадию образования дегидробензола в результате дегидрогалогенирования и последующего присоединения к нему аммиака (**механизм реакции – $S_N(E-A)$ или реакция кинезамещения**):

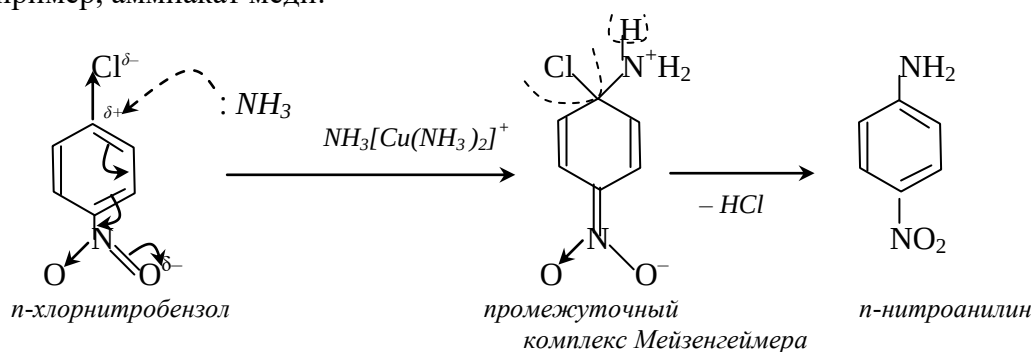


n-Нитропроизводные анилина получают с хорошим выходом из нитрохлорпроизводных, так как нитрогруппа в *орто*- и *пара*-положениях к галогену увеличивают его реакционную способность. Здесь наблюдается уже другой **механизм реакции – $S_{N2} \text{ Ar}$** :





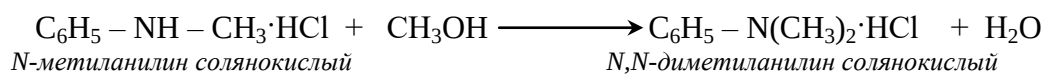
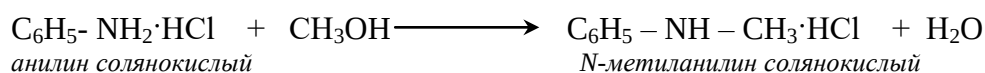
При введении в *орто*- и *пара*-положения к атому галогена нитрогрупп (электроноакцепторов) изменяется механизм реакции, который заключается в нуклеофильной атаке аммиаком (за счет неподеленной пары электронов на атоме азота) положительно заряженного атома углерода бензольного кольца, связанного с галогеном. То есть присутствие нитрогрупп в указанных положениях кольца приводит к большому обеднению электронами атома углерода, связанному с атомом хлора, и к большой подвижности атома хлора, в результате чего атом хлора легко отщепляется. Подвижности галогена способствует и комплексный катионоидный катализатор, например, аммиакат меди:



Получение вторичных и третичных аминов

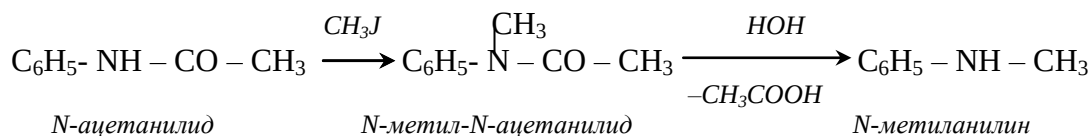
1) Алкилирование первичных аминов спиртами

При взаимодействии первичных аминов с спиртами получается смесь вторичных и третичных аминов:



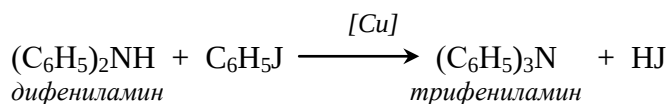
2) Алкилирование ацильных производных аминов

Вторичные амины можно получить при алкилировании ацильных производных аминов с последующим гидролизом:



3) Взаимодействие аминов с арилиодидом

При взаимодействии вторичных аминов с йодбензолом в присутствии комплексных медных катализаторов образуются третичные амины:



Физические свойства ароматических аминов

Ароматические амины представляют собой жидкости или твердые вещества с характерным неприятным запахом. Сильно токсичны. В воде растворяются незначительно. Накопление в молекуле аминогрупп ведет к увеличению растворимости веществ в воде. Ди- и триамины растворяются в воде очень хорошо.

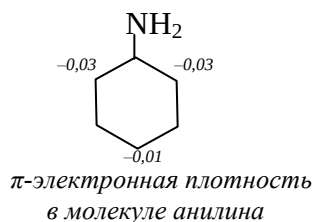
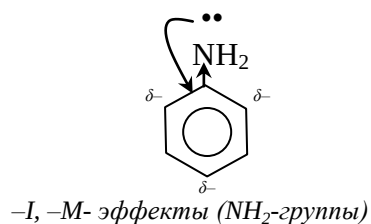
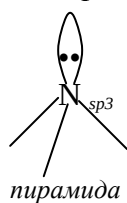
Таблица. **Физические свойства аминов ароматического ряда**

Название	Формула	Температура, °С		Плотность, D_4^{20}
		плавления	кипения	
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	– 6,2	184,4	1,002
о-Фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{-o}$	102,0	252	1,135
м-Фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{-m}$	62,0	287	1,395 ⁵⁰
п-Фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{-n}$	139,7	267	–

Электронное строение анилина

Атом азота аминогруппы в молекуле анилина находится в sp^3 -гибридизации и имеет пирамидальное строение. На четвертой гибридной sp^3 -орбитали атома азота находится неподеленная электронная пара p -электронов, которая обуславливает свойства амина, как основания.

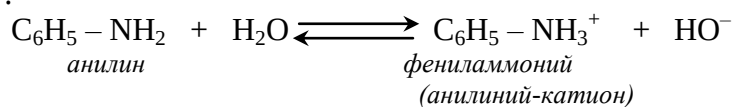
Неподеленная пара электронов атома азота вступает в p - π -сопряжение с ароматическим кольцом и локализует частичные отрицательные заряды в *орто*- и *пара*-положениях кольца относительно аминогруппы. В результате такого взаимодействия основные свойства ароматического амина уменьшаются по сравнению с аминами жирного ряда, а скорость реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце увеличивается по сравнению с бензолом, где замещение активно будет происходить в *орто*- и *пара*-положениях кольца относительно аминогруппы.



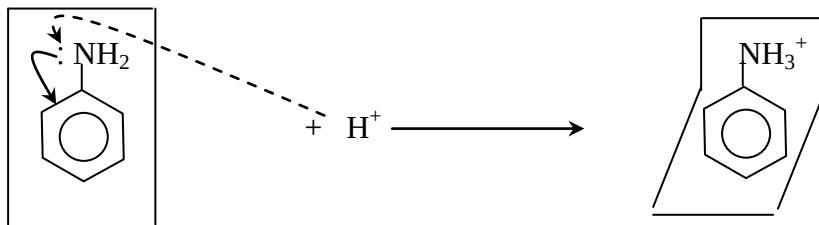
Химические свойства ароматических аминов

1) Кисотно-основные свойства ароматических аминов

Ароматические амины имеют менее выраженный основной характер, чем жирные амины. $K_{\text{диссоциации}}$ метиламина (CH_3NH_2) = $4,4 \cdot 10^{-5}$, а $K_{\text{диссоциации}}$ анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) = $3,8 \cdot 10^{-10}$.



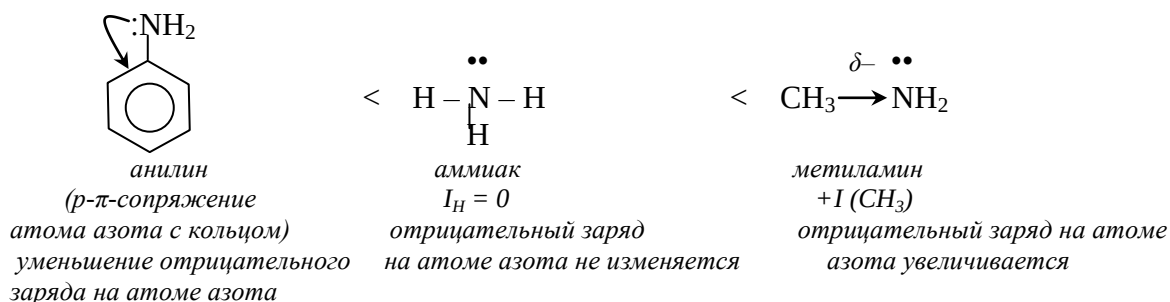
Уменьшение основности анилина по сравнению с алифатическими аминами объясняется взаимодействием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы с π -электронами ароматического кольца. Такое сопряжение снижает способность неподеленной пары электронов азота присоединять протон. К тому же, при солеобразовании теряется сопряжение заместителя с кольцом по причине выхода аминогруппы из плоскости кольца, что энергетически не выгодно.



сопряжение p -электронов атома азота с π -электронами кольца присутствует (пирамидальная гибридизация атома азота-направленность валентностей тетраэдрическая)

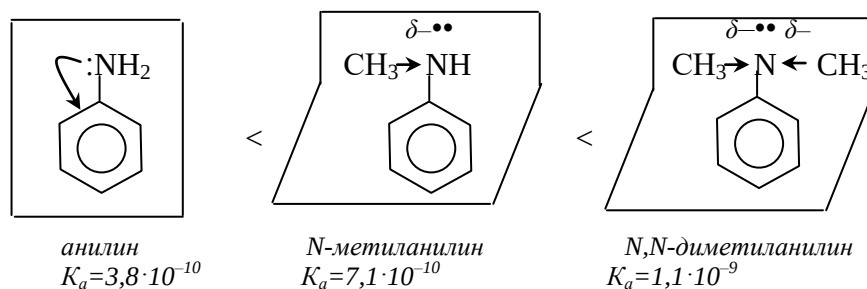
тетраэдрическая гибридизация атома азота аммонийной группы выводит ее из одной плоскости с кольцом, сопряжение заместителя с π -электронами кольца отсутствует

В ряду аминов: анилин, аммиак, метиламин основные свойства увеличиваются по причине увеличения отрицательного заряда на атоме азота:



Присутствие электронодонорных групп в ядре увеличивает основность аминов, а присутствие электроноакцепторных групп уменьшает основность аминов. Например, константа основности *орто*-оксианилина равна $3 \cdot 10^{-6}$, а константы основности для *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроанилинов соответственно равны $1 \cdot 10^{-14}$, $4 \cdot 10^{-12}$ и $1 \cdot 10^{-13}$.

С другой стороны, алкилирование аминогруппы увеличивает основность ароматических аминов по причине выхода из копланарности алкилированных аминогрупп (стерический фактор):



Введение второго ароматического кольца в молекулу сильно уменьшает основные свойства амина, а введение третьего ароматического кольца практически лишает основных свойств амина. Это объясняется увеличением сопряжения p -электронов азота аминогруппы с π -электронами бензольных колец («рассеивание

трифениламин

анилин

HCl

NH_3^+

Cl^-

хлористый анилин
(хлорид фениламмония)

H_2SO_4

NH_3^+

HSO_4^-

гидросульфат анилин
(гидросульфат фениламмония)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

$\left[\text{NH}_3^+ \right]$

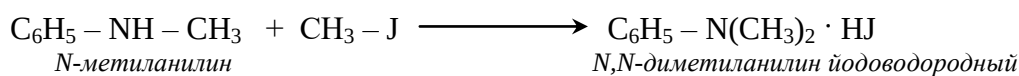
SO_4^{2-}

сернокислый анилин

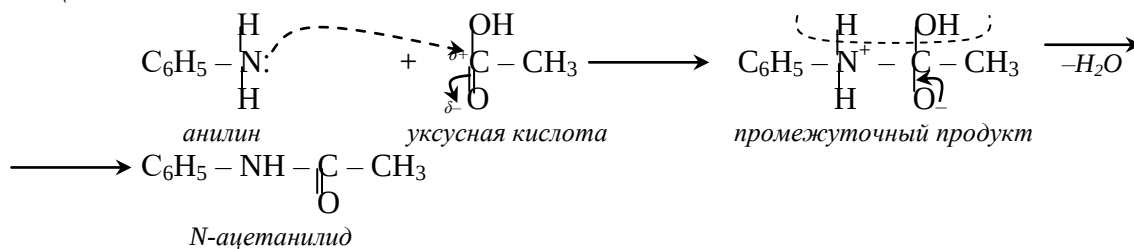
2) Нуклеофильные свойства ароматических аминов (реакции по аминогруппе)

$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{CH}_3-\text{J} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}_3 \cdot \text{HJ}$$

анилин *N*-метиланилин йодоводородный



Ацилирование аминов происходит при их взаимодействии с карбоновыми кислотами или с производными карбоновых кислот. Скорость реакции зависит от основности аминсоединения: чем больше основность амина, тем больше скорость реакции.



Ацилированные ароматические амины применяются в качестве лекарств, а также как исходные соединения для получения красителей.

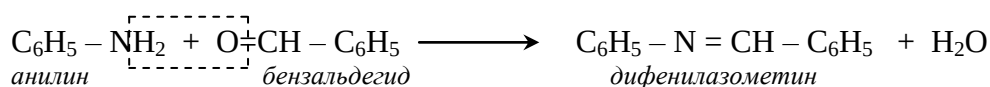
в) Реакция арилирования аминов

Ароматические амины взаимодействуют с их солями при нагревании:



г) Образование шиффовых оснований (азометинов)

При взаимодействии ароматических аминов с альдегидами, например, с ароматическими альдегидами, получают дизамещенные азометины или основания Шиффа:



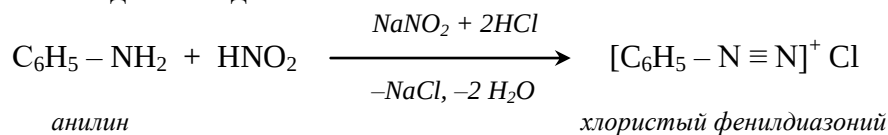
д) Реакции с азотистой кислотой

Взаимодействие ароматических аминов с азотистой кислотой является качественной реакцией на первичные, вторичные и третичные амины, как и в случае с аминами жирного ряда.

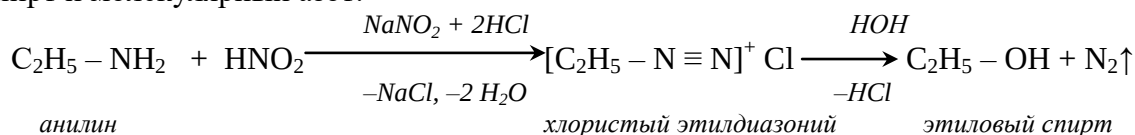
Азотистая кислота не существует в свободном виде. Она образуется при взаимодействии нитрита калия или нитрита натрия с разбавленными минеральными кислотами. Кроме нее в растворе возникают ионы нитрозония ($\text{N}^+ = \text{O}$), нитрозоацидия ($\text{H}_2\text{O}^+ - \text{NO}$), оксид ($\text{NO}_2 - \text{NO}$), а также галогенонитрозил ($\text{NO} - \text{Г}$), если минеральная кислота $\text{H} - \text{Г}$. Все частицы находятся в равновесии и способны реагировать с ароматическими аминами.

д.1) Первичные амины образуют диазосоединения:

Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют устойчивые диазосоединения:



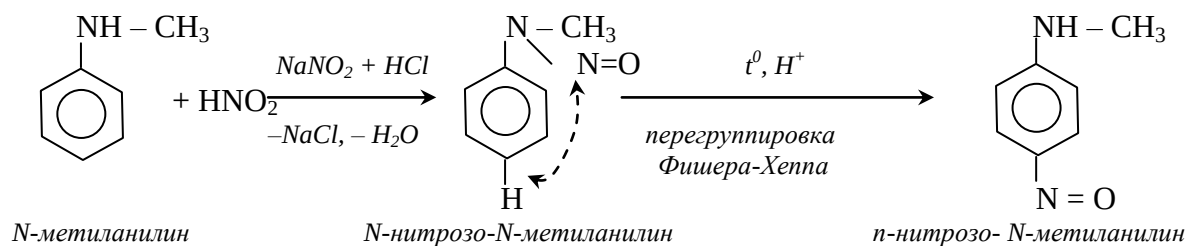
В жирном ряду первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют спирты и выделяется молекулярный азот. Промежуточное диазосоединение, которое также образуется в этих условиях, является неустойчивым и сразу распадается на спирт и молекулярный азот:



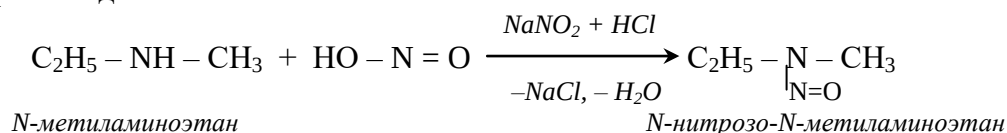
д.2) Вторичные амины образуют нитрозоаминсоединения:

При взаимодействии с азотистой кислотой вторичные ароматические амины образуют N-нитрозоаминсоединения. Сначала получается в реакции N-нитрозо-N-

метиланилин, который при нагревании в кислой среде перегруппировывается в *пара*-нитрозо-N-метиланилин (перегруппировка Фишера-Хеппа):

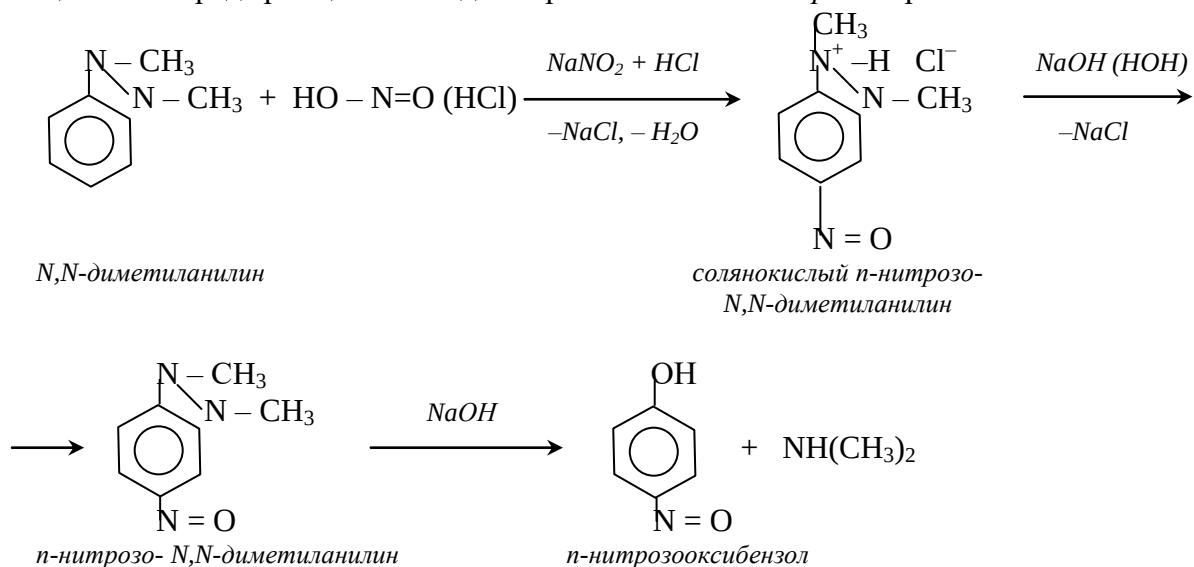


У аминов жирного ряда при взаимодействии с азотистой кислотой получают N-нитрозосоединения:



д.3) Третичные амины образуют оксинитрозосоединения:

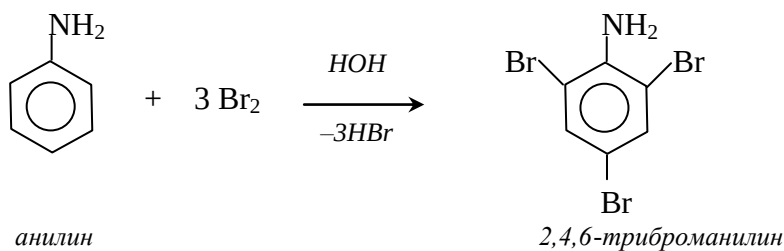
Третичные ароматические амины с азотистой кислотой образуют оксинитрозосоединения. Нитрозогруппа вступает в *пара*-положение к третичной аминогруппе бензольного кольца или, если *пара*-положение занято, то вступает в *орто*-положение согласно правилу ориентации при электрофильном замещении ренов. Сначала образуется ароматическая соль аммония оранжевого цвета (солянокислый *п*-нитрозо- N,N-диметиланилин), которая при гидролизе переходит в соединение *пара*-нитрозо-N,N-диметиланилин зеленого цвета. Это соединение неустойчивое и в щелочной среде расщепляется до вторичного амина и *пара*-нитрозооксибензола:



3) Реакции ароматических аминов по ядру

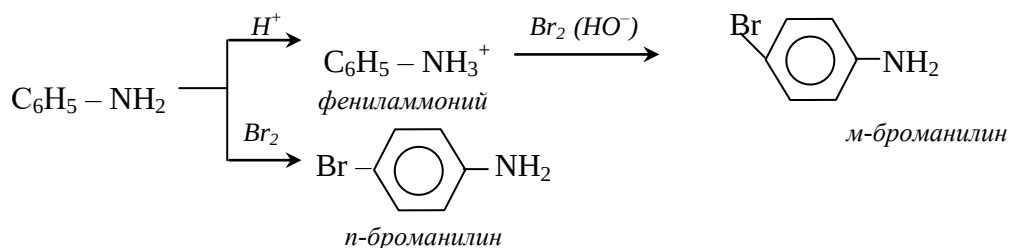
а) Реакция галогенирования

Ароматические амины легко вступают в реакции галогенирования по механизму S_{E2} из-за активации ядра аминогруппой по причине p - π -сопряжения аминогруппы и бензольного кольца. Являясь ориентантом 1-ого рода, аминогруппа направляет электрофильные частицы галогенов в *орто*- и *пара*-положения кольца относительно аминогруппы:



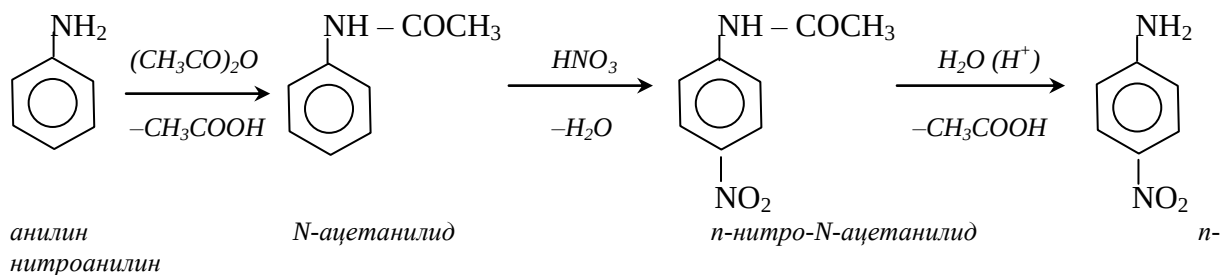
Полученный продукт выпадает в осадок в виде белых хлопьев.

В растворе сильных кислот наряду с *para*-изомером получается много *мета*-изомера (особенно интенсивно в реакции галогенирования). Это объясняется тем, что галогенируется не только амин, но и его соль, а аммонийная группа является уже *мета*-ориентантом:

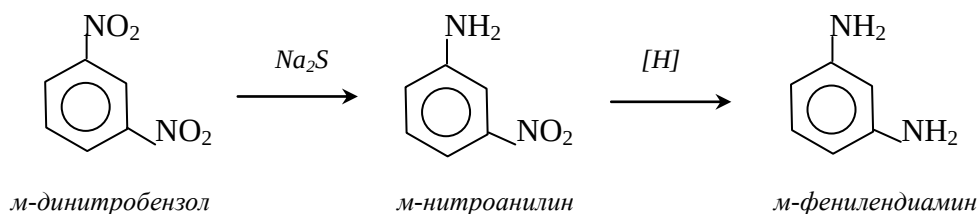


б) Реакция нитрования

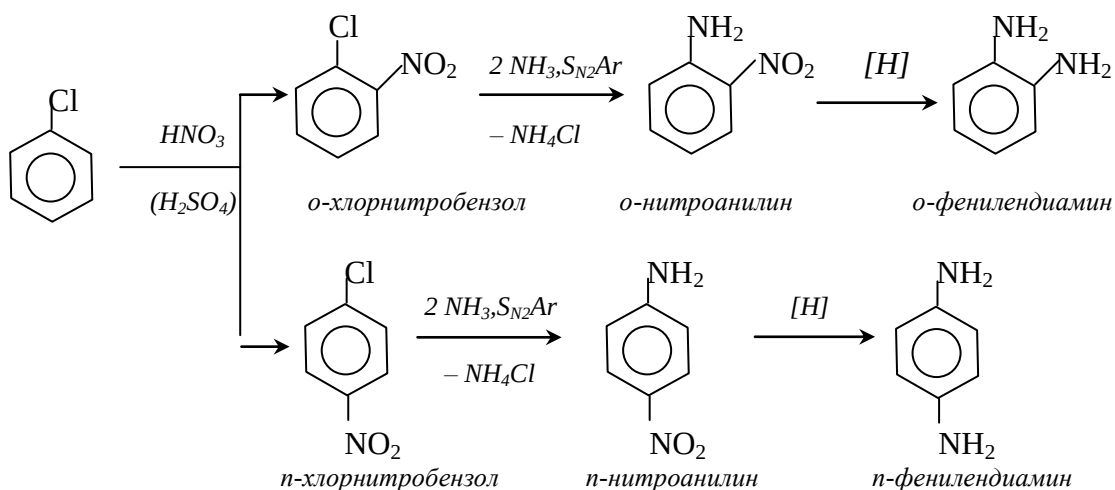
При нитровании анилина требуется защита атомов водорода аминогруппы от окислителя, каким является концентрированная азотная кислота. Чаще всего защита производится ацилом, например, уксусным ангидридом, который затем легко омыляется:



мета-Нитроанилин получают частичным восстановлением *мета*-динитробензола сульфидом натрия, который при дальнейшем восстановлении образует *мета*-фенилендиамин:



В промышленности *орто*- и *пара*-нитроанилины, являющиеся продуктами для получения красителей, получают из хлорбензола:

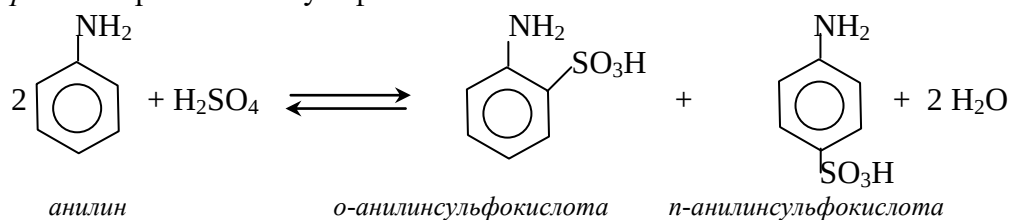


в) Реакция сульфирования

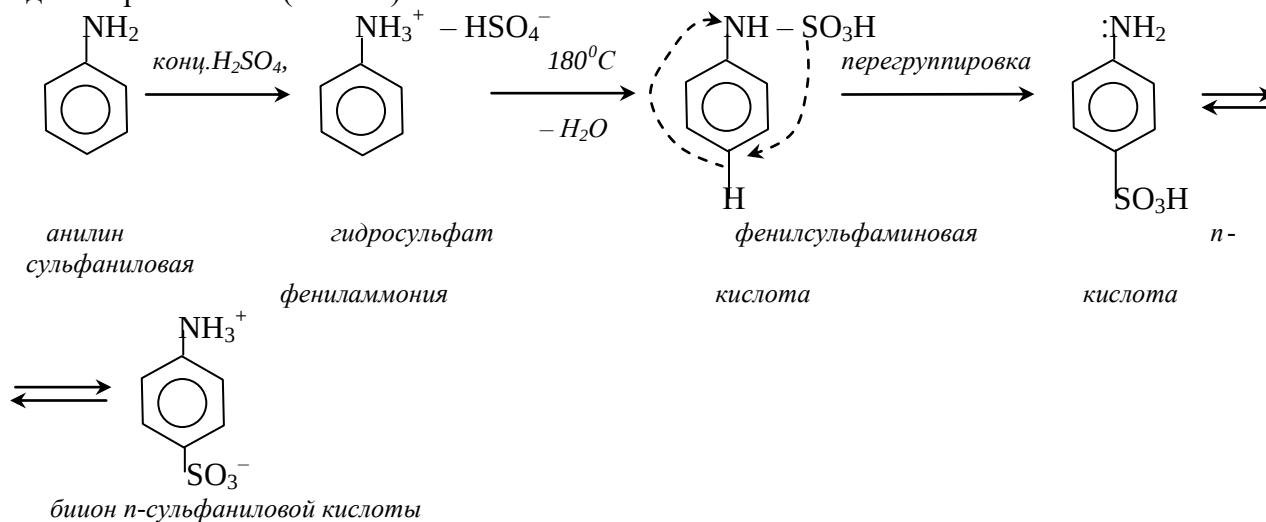
Реакция сульфирования имеет большое значение, так как при помощи этой реакции получают аминосульфокислоты, которые являются промежуточными продуктами для получения красителей и лекарственных веществ.

Течение реакции зависит от молекулярного соотношения амина и серной кислоты, а также от ее концентрации.

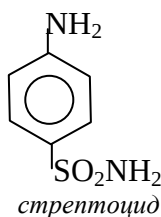
Избыток **разбавленной серной кислоты** приводит к образованию смеси *орто*- и *пара*-изомеров анилинсульфокислот:



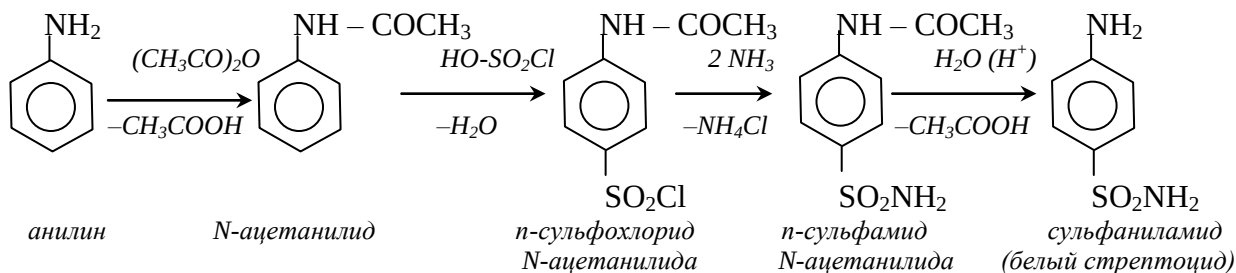
Концентрированная серная кислота действует на анилин следующим образом: сначала серная кислота атакует аминогруппу анилина, которая, как основание, образует с кислотой соль – гидросульфат фениламмония. При нагревании соли отщепляется молекула воды и образуется фенилсульфаминовая кислота. Последняя перегруппировывается в устойчивую *пара*-анилинсульфокислоту, которую иначе можно назвать *пара*-сульфаниловой кислотой. Между неподеленной парой электронов аминогруппы и подвижным атомом водорода сульфогруппы *п*-сульфаниловой кислоты происходит кислотно-основное взаимодействие с образованием внутренней соли в виде дипольного иона (биона).



Амид этой кислоты называется стрептоцидом, представляющий собой лекарственное средство с бактерицидными свойствами и применяется при лечении перитонита, пневмонии, рожистых заболеваний:



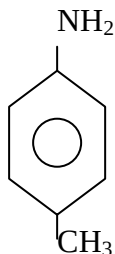
Стрептоцид (или белый стрептоцид) можно получить следующим путем:



Синтезировано свыше сотни различных производных амида сульфаниловой кислоты. Некоторые из них, например, сульфидин, дисульфан, норсульфазол, сульфодимезин нашли широкое применение, как и стрептоцид, для лечения таких заболеваний, как перитонит, пневмония, рожистые воспаления и так далее.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Ароматические амины»

1. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 1 – метил – 4 - аминобензол
- B) п - аминотолуол
- C) 4 - метиланилин
- D) п - толиламин

2. Сумма коэффициентов в реакции в реакции:



- A) 7
- B) 6
- C) 5
- D) 4

3. Азобензол образуется из нитробензола реакцией восстановления в среде:

- A) щелочной
- B) кислой
- C) нейтральной
- D) слабокислой

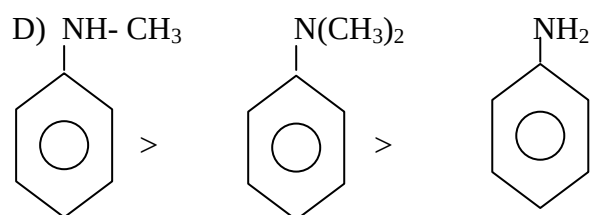
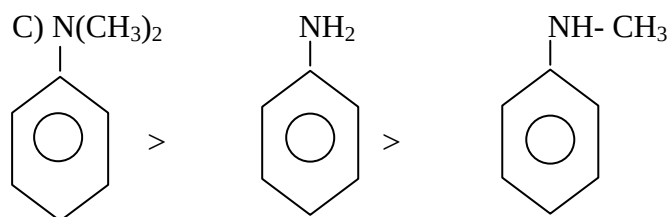
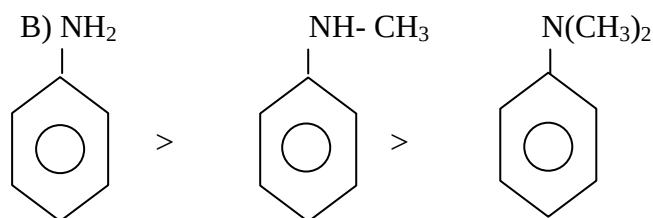
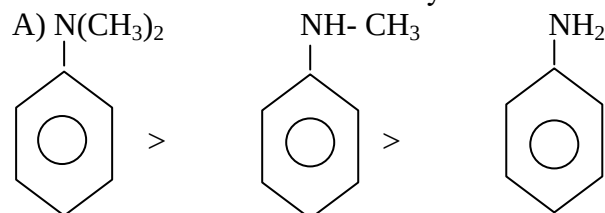
4. Из нитробензола при восстановлении его в анилин в щелочной среде образуются промежуточные продукты в количестве:

- A) 5
- B) 6
- C) 4
- D) 3

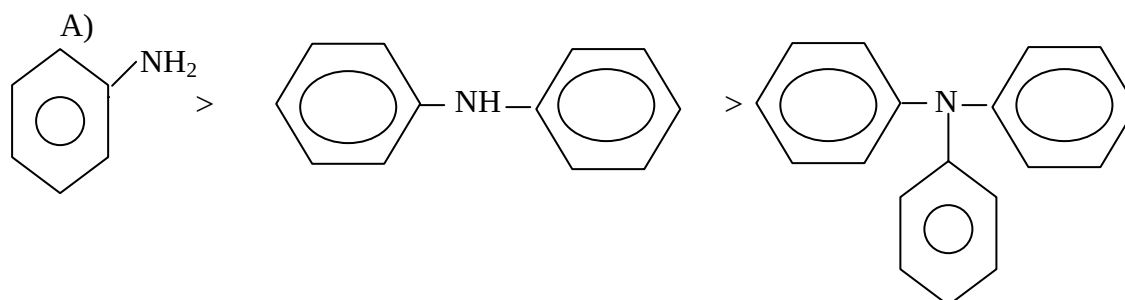
5. Аминогруппа влияет на бензольное ядро по электронным эффектам:

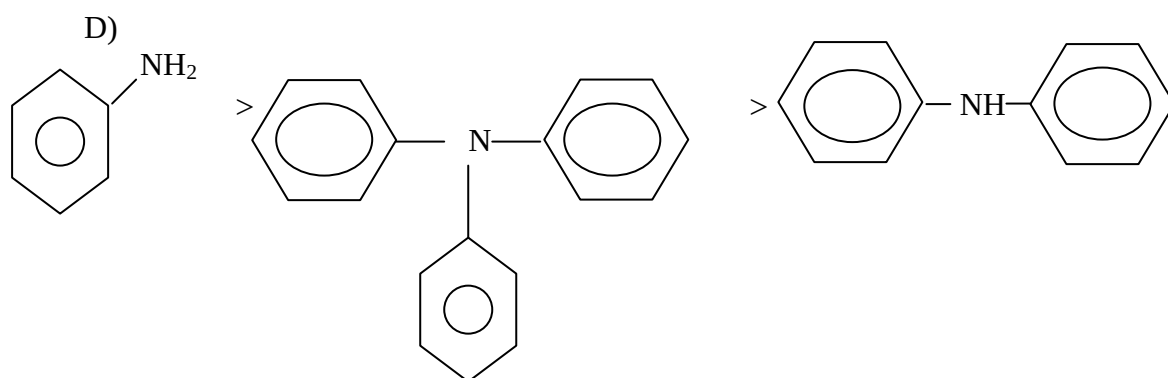
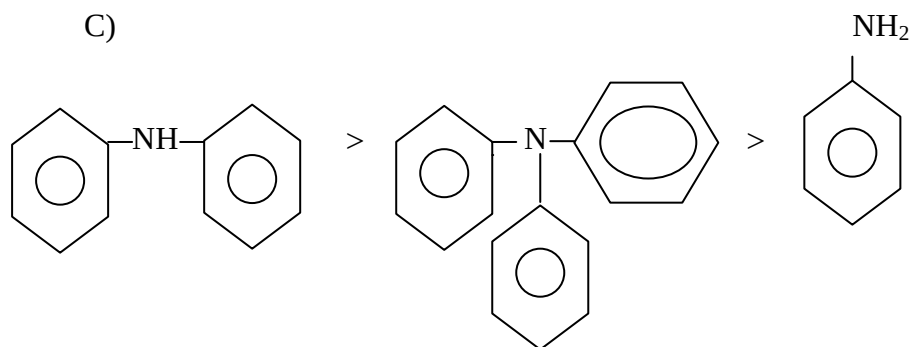
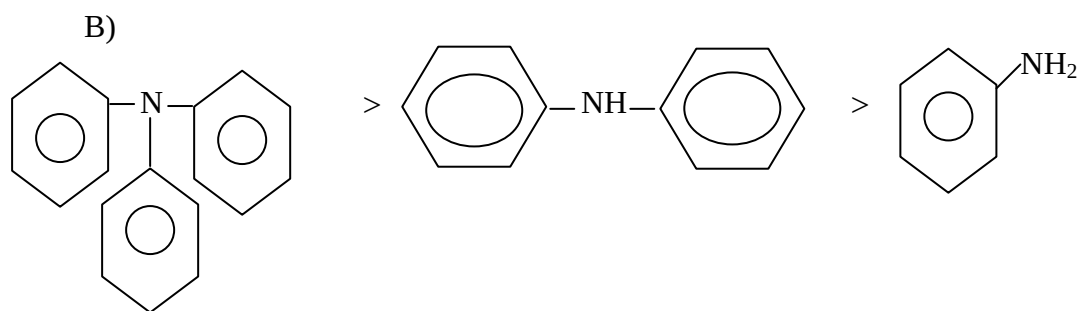
- A) $-I, +M$ (p- π)
- B) $-I, -M$ (p- π)
- C) $+I, +M$ (p- π)
- D) $+I, -M$ (p- π)

6. Основные свойства аминов уменьшается в ряду:

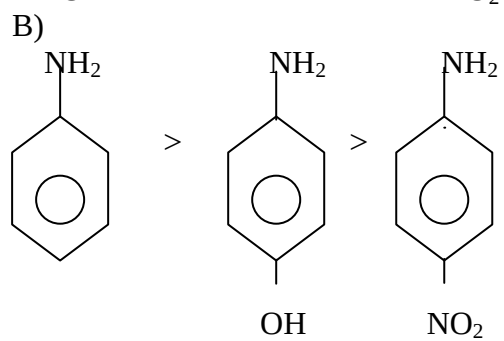
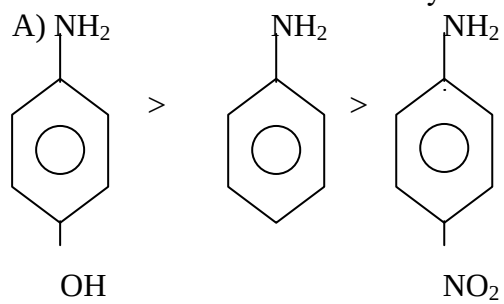


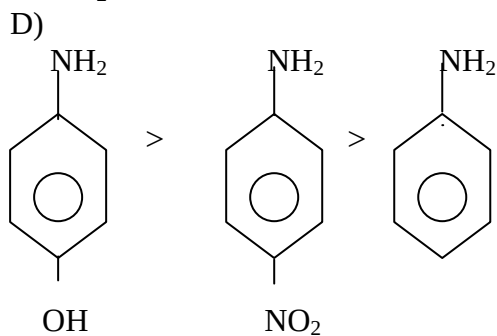
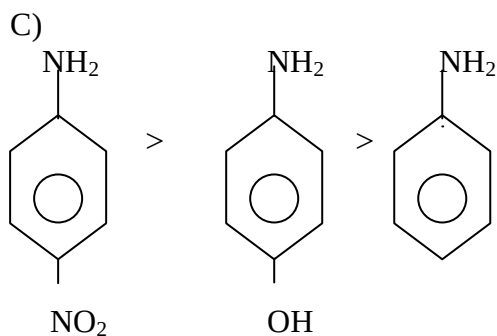
7. Основные свойства аминов уменьшается в ряду:



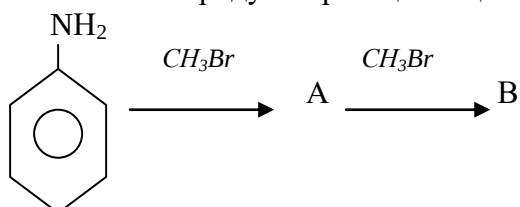


8. Основные свойства аминов уменьшается в ряду:



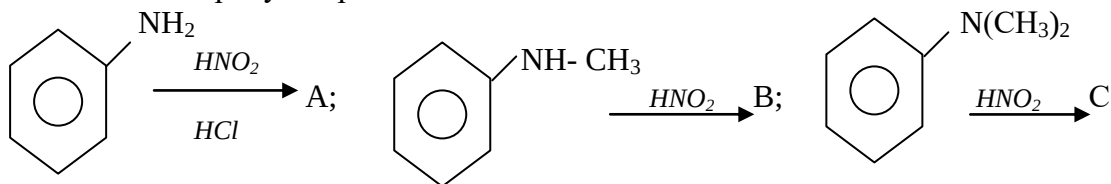


9. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



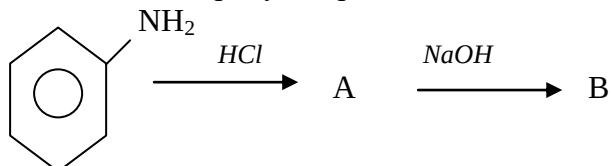
- A) A – N- метиланилин; B- N,N- диметиланилин
 B) A- N₁ N- диметиланилин; B – N- метиланилин
 C) A – O- метиланилин; B – p- метиланилин
 D) A- m- метиланилин; B-3,4 – диметиланилин

10. Назвать продукты реакций:



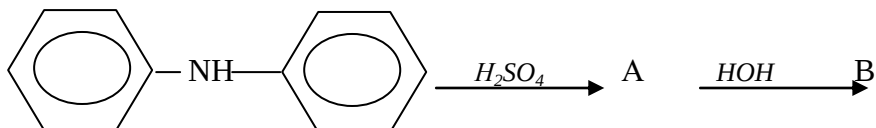
- A) A – хлористый фенилдиазоний; B- p – нитрозо – N – метиланилин; C- p- нитрозофенол
 B) A – хлористый фенилдиазоний; B- N – нитрозо – N – метиланилин;
 C- p- нитрозо – N,N-диметиланилин
 C) A- хлорид диазонил; B-o- нитрозо – N – метиланилин; C-o- окси- N,N- диметиланилин
 D) A – хлорид фенилдиазоний; B- p – нитрозофенол ;
 C– p- нитрозо – N,N-диметиланилин

11. Назвать продукты реакций:



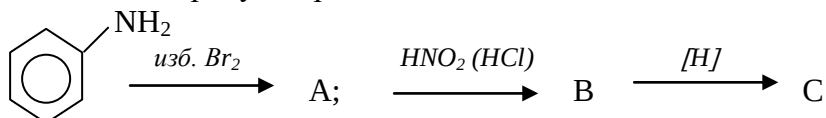
- A) A – хлористый фениламмоний; В- анилин
 B) A- хлорид аммония; В- фенил натрий
 C) A – хлорид фениламмоний; В- фенол
 D) A- хлорид аммония; В- фениламин

12. Назвать продукты реакций:



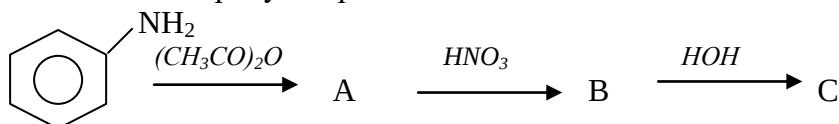
- A) A- гидросульфатдифениламмоний; В- дифениламин
 B) A- сульфат фениламмония; В- анилин
 C) A – гидросульфат дифениламмония; В- анилин
 D) A- сульфат фениламмония; В- фениламин

13. Назвать продукты реакций:



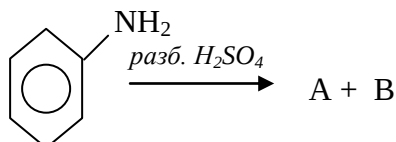
- A) A - 2, 4,6 – триброманилин, В- хлористый 2, 4, 6 – трибромфенилдиазоний;
 C- 2,4,6 – трибромбензол
 B) A - 2, 3,4 – триброманилин, В- - хлорид 2, 3, 4, – трибромфенилдиазоний;
 C- 2,3,4 – трибромбензол
 C) A - 2, 4,5 – триброманилин, В- - хлорид 2, 3, 5 – трибромфенилдиазоний;
 C- 2,4,5 – трибромбензол
 D) A – 3,5 – триброманилин, В- - хлорид 3, 5 – дибромфенилдиазоний;
 C- 3,5 – дибромбензол

14. Назвать продукты реакций:



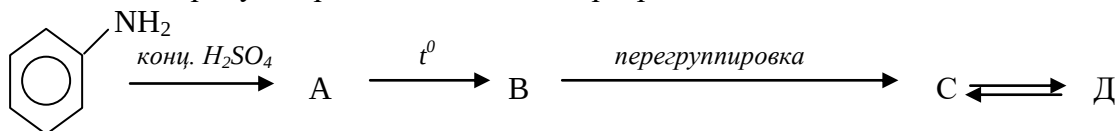
- A) A- N- ацетанилид; В- п- нитро – N- ацетанилид; C- п- нитроанилин
 B) A- п - ацетиланилин; В- о- нитро – п - ацетиланилин; C- о- нитроанилин
 C) A- м - ацетиланилин; В- п - нитро – м - ацетиланилин; C- п - нитроанилин
 D) A- о - ацетиланилин; В- п - нитро – о - ацетиланилин; C- п - нитроанилин

15. Назвать продукты и механизмы реакций:



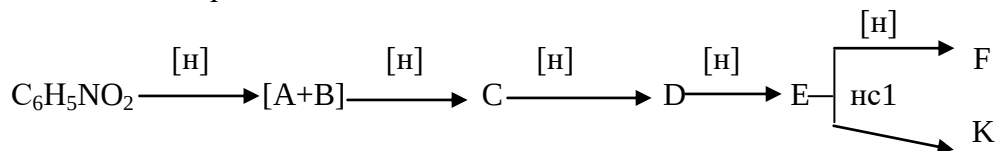
- A) A – о – анилинсульфокислота, S_{E2} ; В- п – анилинсульфокислота, S_{E2} ;
 B) A - п – анилинсульфокислота, S_N ; A - м – анилинсульфокислота, S_N ;
 C) A – о, п – анилиндисульфокислота, S_N ; В- H_2O
 D) A - м – анилинсульфокислота, S_R ; A - п – анилинсульфокислота, S_R ;

16. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А- гидросульфат анилиний; В –фенилсульфаминовая кислота;
 С- п –сульфоаниловая кислота; Д- бион сульфаниловой кислоты
 В) А- сульфат анилина; В- аминсульфокислоты; С- о- аминбензолсульфокислота;
 Д- бион –о- аминбензолсульфокислоты
 С) А- сульфат анилиния; В- сульфат фениламина; С- п –аминбензолсульфокислота;
 Д- п – аминбензоат
 Д) А- гидросульфат анилиния; В – сульфоиловая кислота; С – сульфоаминовая
 кислота;
 Д- бион сульфоаминовой кислоты

17. Назвать продукты в реакции Зинина восстановления нитробензола в щелочной среде:



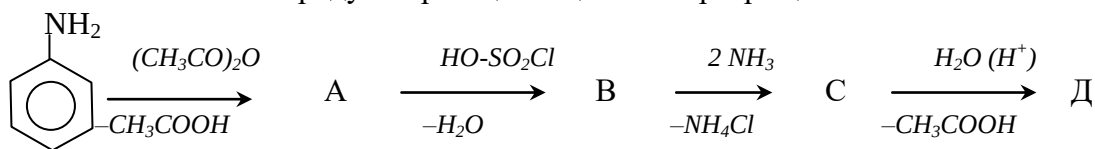
- А) А- нитрозобензол, В- фенилгидроксиламин, С- азоксибензол,
 Д- азобензол, Е- гидразобензол, F- анилин, К- бензидин;
 В) А- аминбензол, В- фенол, С- гидразобензол, Д- азоксибензол,
 Е- азобензол, F- бензидин, К- анилин;
 С) А- анилин, В- фенол, С- азобензол, Д- азоксибензол, Е- бензидин,
 F- гидразобензол, К- нитрозобензол;
 Д) А- нитрозобензол, В- фенол, С- азобензол, Д- азоксибензол
 Е- гидразобензол, F- анилин, К- бензидин.

18. Расположите амины по уменьшению основных свойств:

а) NH_3 ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; в) CH_3NH_2 ; г) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; д) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$;

- А) $\text{г} > \text{д} > \text{в} > \text{а} > \text{б}$
 В) $\text{г} > \text{д} > \text{а} > \text{в} > \text{б}$
 С) $\text{д} > \text{в} > \text{а} > \text{г} > \text{б}$
 Д) $\text{в} > \text{г} > \text{а} > \text{б} > \text{д}$

19. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А- N-ацетанилид, В- п-сульфохлорид N-ацетанилида, С- п-сульфамид N-ацетанилида, Д- сульфаниламид;
 В) А- сульфат фениламмония, В- о-сульфаниловая кислота,
 С- п- сульфаниловая кислота, Д- бион п-сульфаниловой кислоты
 С) А- п-сульфоанилин, В- о-сульфоанилин, С- о-сульфаниловая кислота,
 Д- бион о-сульфаниловой кислоты.
 Д) А- N-ацетанилид, В- сульфаниламид,
 С- п-сульфаниловая кислота, Д- бион п-сульфаниловой кислоты.

Ароматические диазо- и азосоединения

Получение диазосоединений из первичных аминов при действии на них смеси нитритов с минеральными кислотами называется **реакцией диазотирования**. Эта реакция открыта Гриссом П. в 1858 году и важна в химии азокрасителей, которые являются самым обширным классом синтетических красителей. Реакция диазотирования обусловила создание новых методов в органической химии – реакции замещения диазогруппы и реакции азосочетания.

Условия реакции диазотирования просты: в большинстве случаев к водному раствору первичного ароматического амина, содержащему избыток минеральной кислоты (2,5 – 3 моль), при температуре 0 – 5°C и перемешивании прибавляется молекулярное количество водного раствора нитрита натрия. При этом получается диазосоединение, которое остается в водном растворе.

Избыток минеральной кислоты нужен для образования:

- а) растворимой соли амина,
- б) диазотирующего агента.

Нитрит натрия применяется в рассчитанном количестве, так как:

- а) реакция диазотирования протекает количественно,
- б) избыток диазотирующего агента оказывает вредное влияние на продукты реакции.

Низкая температура реакции увеличивает растворимость диазотирующих веществ и уменьшает возможность выделения нитрозных газов; кроме того, на холоде повышается устойчивость термолабильных диазосоединений.

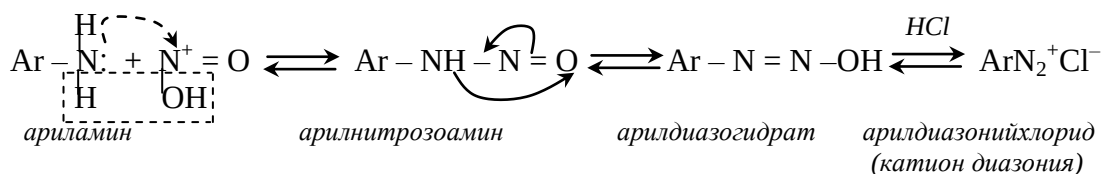
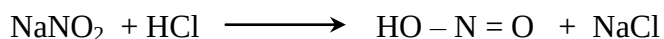
Механизм реакции диазотирования

В реакцию диазотирования вступает свободный ароматический первичный амин, образующийся в результате гидролиза его солей. При взаимодействии нитритов металлов с минеральными кислотами устанавливается сложное равновесие, зависящее от кислотности среды и природы применяемых кислот.

Это равновесие ионов, расположенные в указанном ряду по убывающей активности, представляющие собой **диазотирующие агенты**:

- 1) ион нитрозония или нитрозоний-ион ($N^+ = O$),
- 2) нитрозацидий-ион ($H_2O^+ - N = O$),
- 3) оксид азота ($O_2N - N = O$),
- 4) азотистая кислота ($HO - N = O$).

Во всех случаях взаимодействие первичного ароматического амина с диазотирующей частицей приводит по синхронному механизму к первичному ароматическому нитрозоамину (Б.А.Порай-Кошиц, 1964 г.). Последний в кислой среде перегруппировывается в диазогидрат, находящийся в равновесии с диазокатионом:



Успех реакции диазотирования зависит как от концентрации наиболее энергичного диазотирующего агента, так и от основности амина. Иногда условия, оптимальные для диазотирующих частиц, не слишком благоприятны для достижения максимальных концентраций свободного амина.

Строение диазосоединений

Проблема строения диазосоединений актуальна до сих пор. В дискуссии по строению диазосоединений принимали участие такие крупные ученые, как К.Бломстранд, Э.Бамбергер, А.Ганч, Б.А.Порай-Кошиц и другие.

Установлено, что в водном растворе существует несколько форм диазосоединений, находящихся между собой в сложном кислотно-основном и таутомерном равновесии:

1) **диазокатион** (или катион диазония), положительный заряд в котором распределен на обоих атомах азота, однако ближайший к ароматическому ядру азот имеет больший заряд, нежели крайний. Он является сильной апротонной кислотой. Диазокатионная группа является одним из самых сильных электроноакцепторных заместителей, однако химическая и термодинамическая неустойчивость затрудняет использование этого свойства в синтезах;

2) **диазогидрат**, представляет собой недиссоциированную форму диазосоединения, обладает амфотерными свойствами. Он участвует в небольших концентрациях, в свободном состоянии не выделен. Согласно Ганчу, диазогидрат существует в виде двух пространственных изомеров: *цис-* (или *син-*) и *транс-* (или *анти-*)-формы:

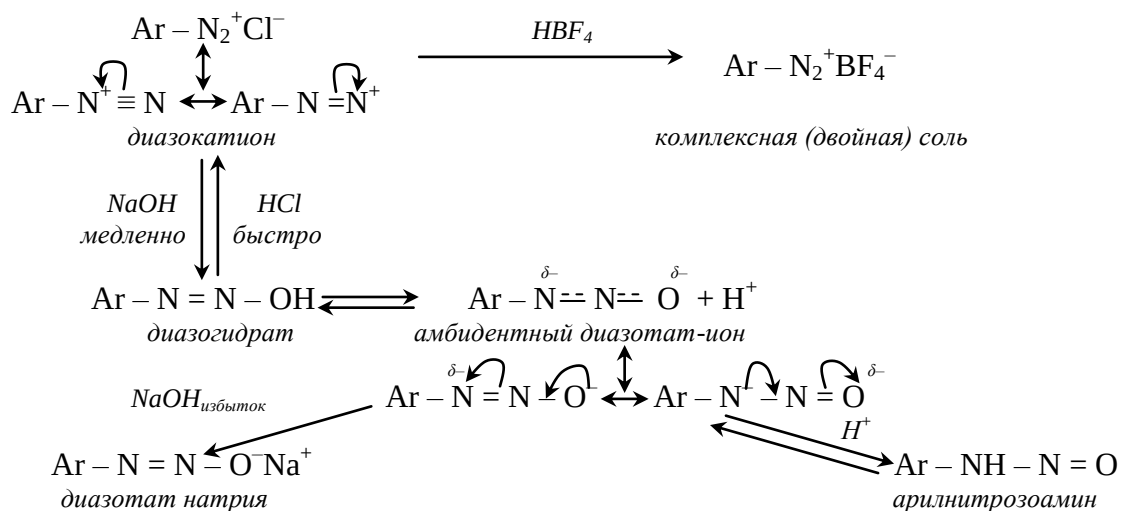


3) **диазоанион** (диазотат-анион), отрицательный заряд в котором распределен между кислородом и азотом, связанным с ароматическим остатком. Он является общим ионом для диазогидрата и нитрозоамина. Первичный ароматический нитрозоамин – это недиссоциированная форма диазосоединения, которое находится в таутомерном равновесии с диазогидратом;

4) **диазотат натрия** – устойчивая форма диазосоединения, которая может быть выделена в твердом виде. Получают действием избытка гидроксида натрия на диазосоединение;

5) **комплексные соли диазосоединений**. При взаимодействии с сильными кислотами (HBF_4 , SbCl_5 , FeCl_3) диазосоединения образуют твердые комплексные (двойные) соли, активные к реакции азосочетания.

Поведение диазосоединений в кислой и щелочной средах



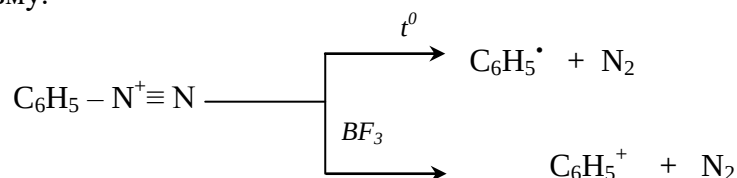
- 1) катион диазония ArN_2^+ в кислой среде,
- 2) диазотат-анион ArN_2O^- в щелочной среде.

- 1) равновесным состоянием в водных растворах,
- 2) высокой химической активностью некоторых форм diaзосоединений, например, diaзокатиона,
- 3) неустойчивостью, в частности, термической.

Химические свойства диазосоединений

Реакции замещения диазогруппы, идущие с выделением азота

Диазосоединения подвергаются распаду с выделением молекулярного азота и в зависимости от условий реакций образуют арильные радикалы или арильные катионы. Например, при нагревании в присутствии металлов они распадаются по радикальному механизму, а в присутствии апротонных кислот – по ионному механизму:

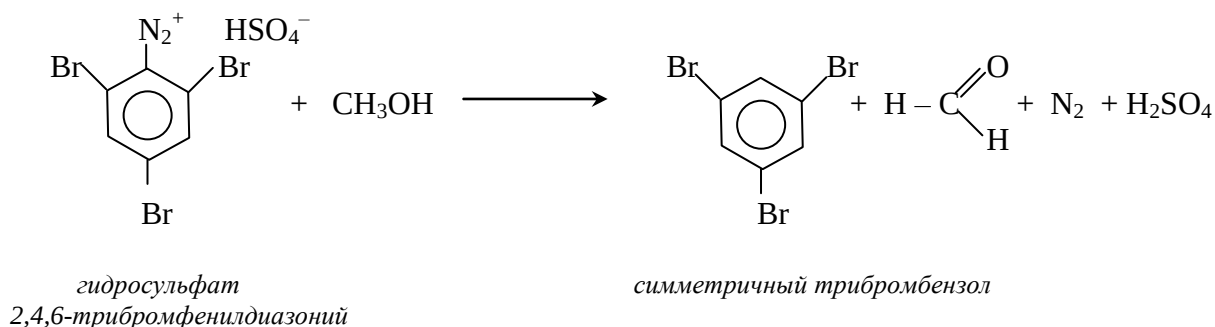


1) Замещение диазогруппы водородом

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Br} & & \text{NH}_2 & & \text{Br} \\
 & \diagdown & & / & \\
 & \text{C}_6\text{H}_2 & & & \\
 & / & & \diagdown & \\
 \text{Br} & & & & \text{Br} \\
 & \text{Br} & & & \\
 & \text{2,4,6-tribromaniline} & + \text{HNO}_2 & \xrightarrow[\text{-NaHSO}_4, \text{-H}_2\text{O}]{\text{(NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4)} & \left[\text{Br} \text{C}_6\text{H}_2 \text{N}_2^+ \text{Br} \right]^+ \text{OSO}_3\text{H}^- \\
 & & & & \text{hydrogen sulfate of 2,4,6-tribromophenyl diazonium} \\
 & & & & \xrightarrow[\text{-N}_2]{\text{[H]}} \text{Br} \text{C}_6\text{H}_2 \text{H} \text{Br} \\
 & & & & \text{1,3,5-tribromobenzene}
 \end{array}$$

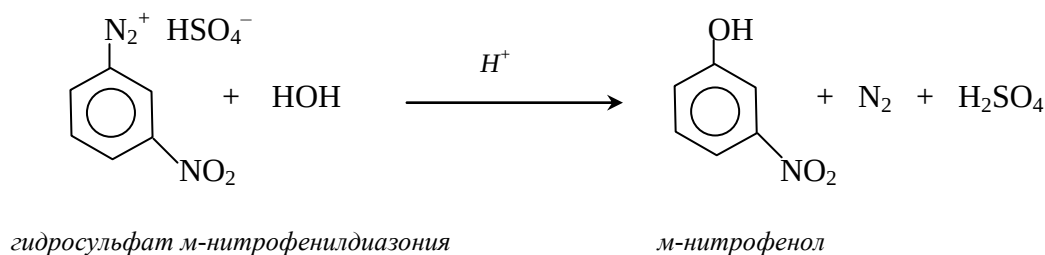
1,3,5-Триметилбензол нельзя получить непосредственным бромированием.

При окислительно-восстановительном процессе взаимодействия сернокислой соли диазония симметричного трибромбензола с абсолютным спиртом получают симметричный трибромбензол альдегид:



2) Замещение диазогруппы гидроксилом

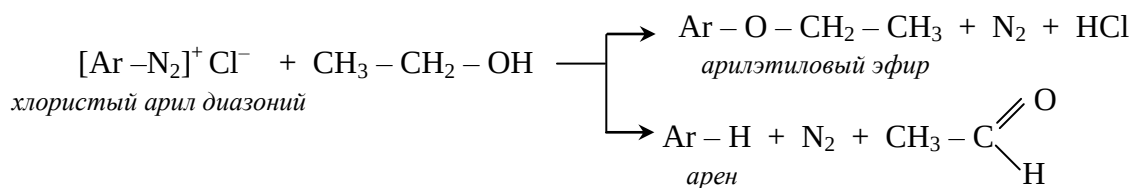
Замещение диазогруппы гидроксилом происходит легко при нагревании водного раствора диазосоединения с разбавленной минеральной кислотой (ионная реакция). Лучше использовать соли серной кислоты, так как исключаются побочные реакции:



При нитровании фенола *мета*- нитрофенол не образуется.

3) Взаимодействие диазосоединений со спиртами

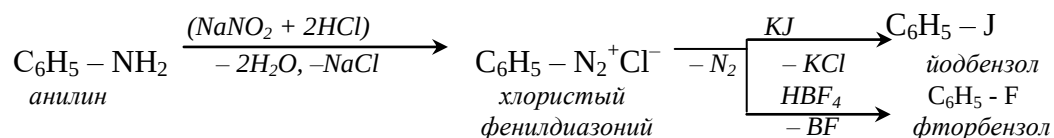
При взаимодействии солей диазония со спиртами образуются два вида соединений: 1) простой эфир и 2) восстановленный арен:



4) Замещение диазогруппы галогеном

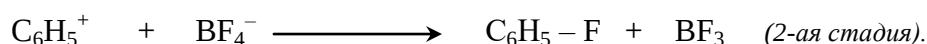
При замещении диазогруппы на галоген можно практически получить все галогенобензолы.

Из анилина получают соль диазония, которая при взаимодействии с иодидом калия образует **йодбензол**, а при взаимодействии с кислотой Льюиса трифторидом бора в смеси с плавиковой кислотой образует **фторбензол**:

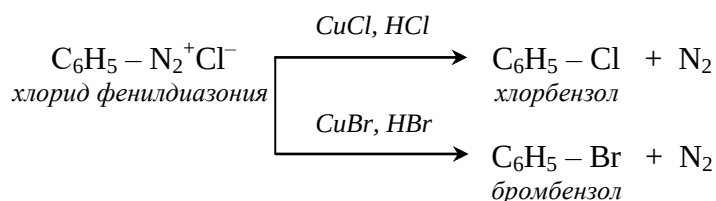


Реакция проходит по механизму $S_{\text{N}}1$.

Например, **получение арилфторидов**. Первая стадия самая медленная – это диссоциация на ионы соли диазония, которая завершается образованием арил-катиона, аниона бортetraфторида и выделяется азот. Вторая стадия быстрая – это взаимодействие бензодного катиона с нуклеофилом (анионом тетрафторидбором):

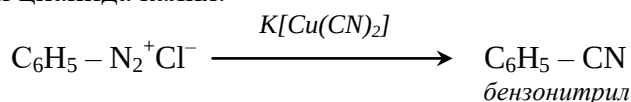


Атомы **хлора** и **брома** вводятся в ароматическое ядро взаимодействием соответствующих солей одновалентной меди в избытке галогеноводородной кислоты (Т. Зандмейер):



5) Замещение диазогруппы цианогруппой

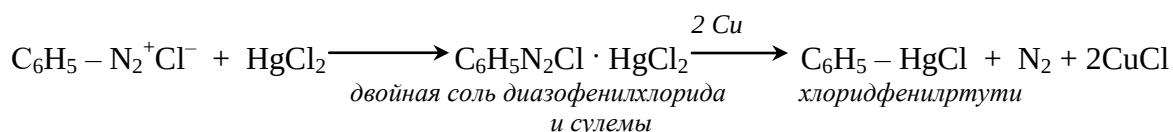
Замещение диазогруппы цианогруппой было изучено Т. Зандмейером. Механизм реакции, вероятно, радикальный. Реакция идет при нагревании хлорида арилдиазония с цианидом меди (I) в щелочной среде. Эта реакция важна потому, что ароматические нитрилы не могут быть синтезированы обменной реакцией галогеноариллов и цианида калия:



6) Диазометод синтеза ароматических соединений ртути

Диазометод синтеза ароматических соединений ртути разработал А.Н.Несмеянов в 1899 году. Метод заключается в разложении двойных солей, состоящих из галоидных солей диазосоединения и галоидной соли ртути, в присутствии порошка меди.

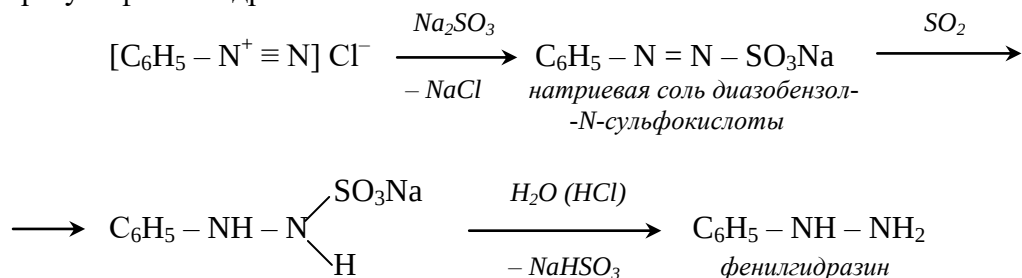
Метод включает два этапа: 1) получение двойной соли и 2) разложение этой соли порошком меди при нагревании. Двойная соль образуется при взаимодействии ароматического диазосоединения и хлорида ртути. Эта соль по радикальному механизму разлагается далее при нагревании с порошком меди в растворе ацетона или этилацетата:



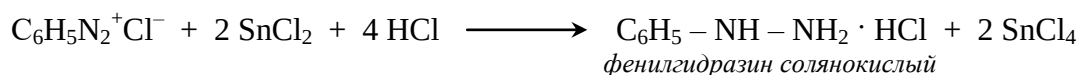
Реакции диазосоединений, идущие без выделения азота

1) Восстановление диазосоединений

Восстановление диазосоединений является удобным препаративным методом получения фенилгидразина. Диазосоединение, взаимодействуя с сульфитом натрия, превращается в натриевую соль диазобензол – N – сульфокислоты, которая при восстановлении оксидом серы (IV) и последующем гидролизе соляной кислотой легко образует фенилгидразин:



Диазосоединение может взаимодействовать с солянокислым раствором хлорида олова или цинковой пылью в уксусной кислоте и восстанавливаться до арилгидразинов:



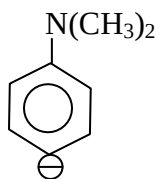
Эта реакция имеет большое значение для получения красящих веществ, а также как реактив на альдегиды и кетоны.

2) Реакция азосочетания

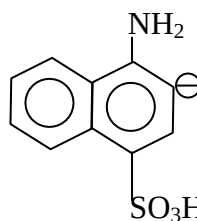
Реакция азосочетания – это реакция взаимодействия диазосоединения (диазосоставляющей) с аминами, фенолами и соединениями с подвижным атомом водорода в метиленовой группе, например, ацетоуксусный эфир (азосоставляющие).

Диазосоставляющими служат первичные амины, преимущественно бензольного и нафталинового рядов.

В качестве **азосоставляющих** применяют **амины**:

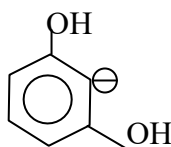


N,N-диметиланилин

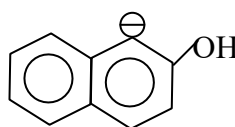


1,4-нафтиламиносульфокислота

окисоединения:

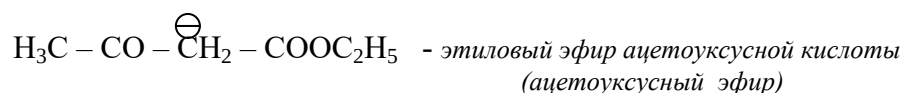


резорцин



β -нафтол

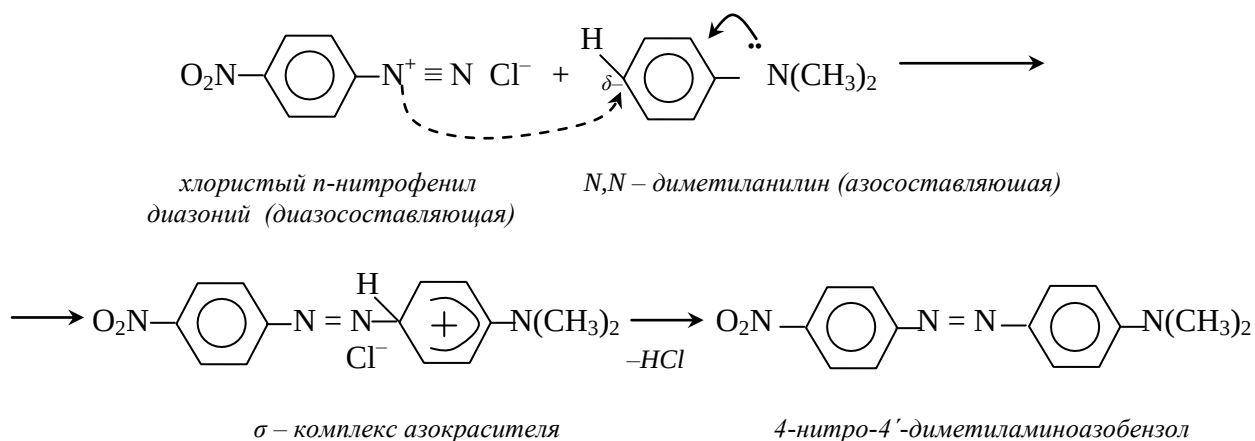
Соединения с подвижными атомами водорода в метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных (CH_3-) группах, например:



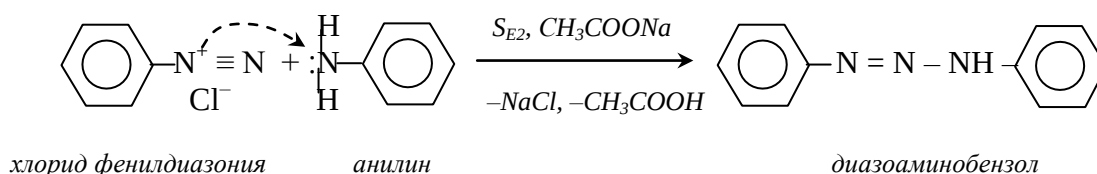
Азосоединения используются как красители. Они имеют **азо-группу** $-\text{N}=\text{N}-$.

Реакция азосочетания с аминами проходит в кислой среде, а с фенолами – в щелочной, которая способствует образованию фенолят-иона, более сильного *орто*-, *пара*-ориентанта, чем окси-группа.

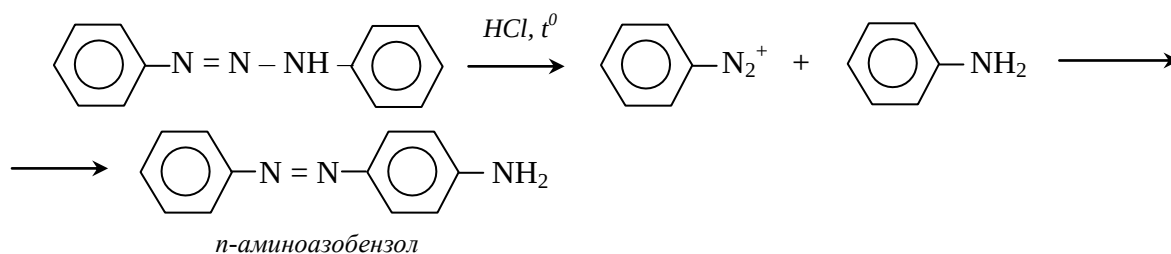
Реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{E}2}$.



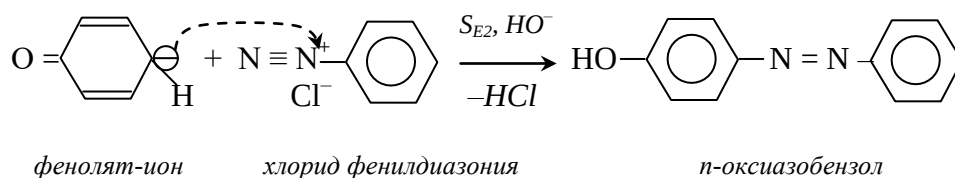
В случае первичных и вторичных ароматических аминов в нейтральной и слабокислой среде азогруппа вступает не в ароматическое ядро, а в аминогруппу за счет ее неподеленной электронной пары, образуя диазоаминосоединения:



В избытке кислот при нагревании диазоаминосоединения распадаются и образуют аминазосоединения.

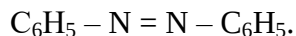


При взаимодействии с фенолами в щелочной среде образуется фенолят-ион, являющийся более мощным, чем гидроксигруппа, *орто*-, *пара*-ориентантом:



Азосоединения, используемые для окрашивания каких-либо материалов, называют азокрасителями.

Азокрасители применяют в практике для окрашивания самых различных материалов, в первую очередь волокон (растительных, животных, синтетических) и тканей, а также пластмасс, резины, древесины, кожи и пищевых продуктов. Они используются при изготовлении лаков, покровных и полиграфических красок, а также в качестве индикаторов. Азокрасители являются наиболее широко распространенными и дешевыми синтетическими красителями и рассматриваются как производные азобензола:

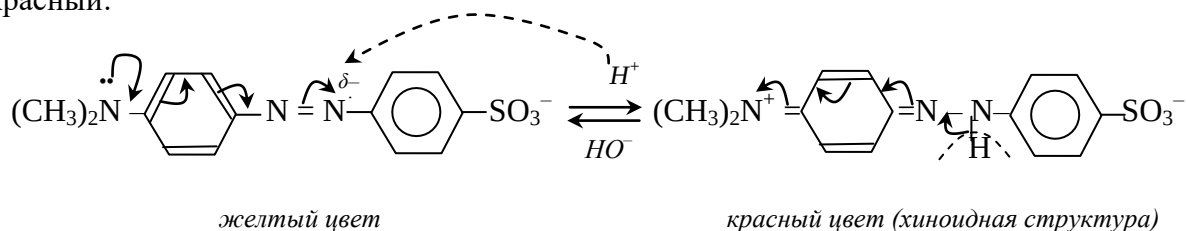


Значение реакции азосочетания заключается в том, что из бесцветных или слабоокрашенных исходных продуктов при простом смешивании их водных растворов (реже суспензий) могут быть получены азокрасители всех цветов и оттенков радуги – от желтых и оранжевых до зеленых и черных. Аппаратура для проведения реакций несложная. Реакцию проводят в деревянных или эмалированных чанах при перемешивании и обычной температуре.

Кислотно-основные свойства азокрасителей

Некоторые *пара*-аминокрасители при изменении pH среды резко меняют окраску. Это свойство позволяет применять их в качестве кислотно-основных индикаторов. Причина изменения окраски заключается в образовании солей за счет азогруппы.

Например, индикатор **метиловый оранжевый** (4-диметиламино-4'-азобензолсульфоокислота) в щелочной среде окрашен в желтый цвет, а в кислой – в красный:



Хиноидная структура соединения дает более глубокую окраску.

Азосоединения – вещества окрашенные, так как имеют **хромофорную группу** $-\text{N} = \text{N}-$, способствующую поглощению света в видимой области спектра. Окси- и аминокрасители являются красителями.

Ауксохромные окси- и аминокрасители углубляют цвет и способствуют связыванию красителей с волокном.

Ауксохромные группы начинают *p*- π -сопряжение в красителе за счет неподеленной пары электронов на гетероатоме, а хромофорная группа как бы заканчивает это сопряжение, поглощая свет. Чем длиннее цепочка сопряжения, тем глубже цвет.

Ауксохромы работают в передаче основных свойств удаленному атому азота хромофорной группы только при условии плоского строения молекулы красителя, только в этом случае происходит сопряжение системы.

В метиловом оранжевом ауксохромной группой является N,N-диметиламино-группа, а хромофорной группой является азо-группа $-\text{N} = \text{N}-$. При сопряжении в красителе активный центр с аминокрасителя перемещается на азо-группу, поэтому в кислой среде протон взаимодействует с частично отрицательным зарядом атома азота в азо-группе, а положительный заряд перемещается на аммонийный атом азота

аминогруппы. Наибольшее сопряжение достигается тогда, когда заместитель встает в *пара*-положение кольца.

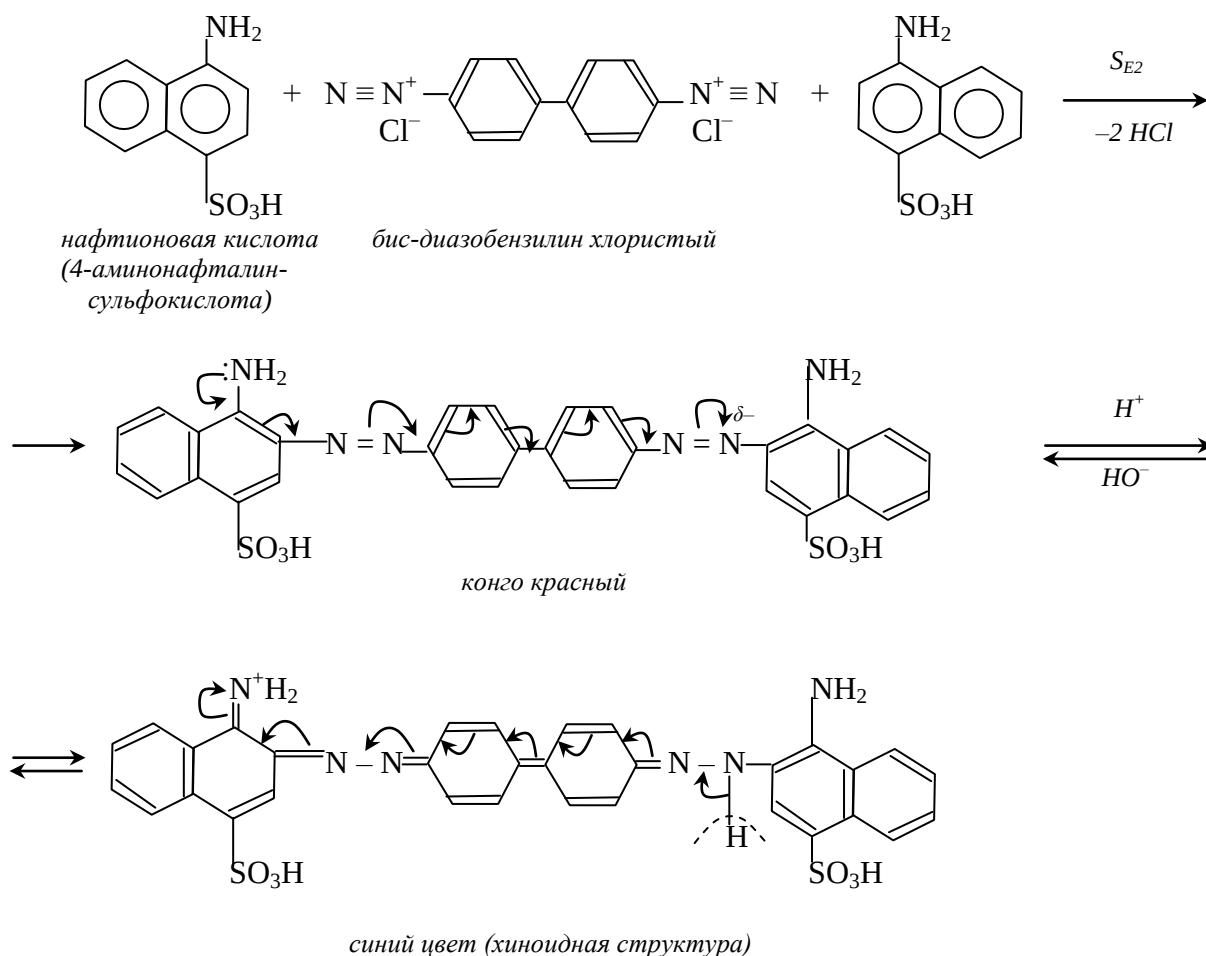
Появление окраски обусловлено поглощением света в интервале длин волн $\lambda=4000-8000 \text{ \AA}^0$ или 400-800 нм. Этим длинам волн соответствует энергия 71-36 ккал/моль. Поглощаемая энергия расходуется на возбуждение внешних электронов: эти электроны переходят на более высокую (разрыхляющую) орбиталь. Возбужденная молекула может далее путем перераспределения энергии диссоциировать или вернуться в основное состояние с излучением (флуоресценция или фосфоресценция) или без излучения.

Для появления окраски необходимо присутствие в соединении достаточно длинной цепочки сопряжения кратных связей или других способных поглощать в указанном интервале групп ($-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$ и др.).

Для того, чтобы краситель связывался с волокном, необходимо, чтобы он содержал полярные группы, способные взаимодействовать с полярными группами волокна (прямое крашение), либо растворялся в волокне (дисперсионные красители), либо связывался с другими веществами, нанесенными на ткань (протравное крашение).

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

Конго красный – индикатор, полученный при взаимодействии азосоставляющей – нафтионовой кислоты- и диазосоставляющей – бис-диазобензилина.

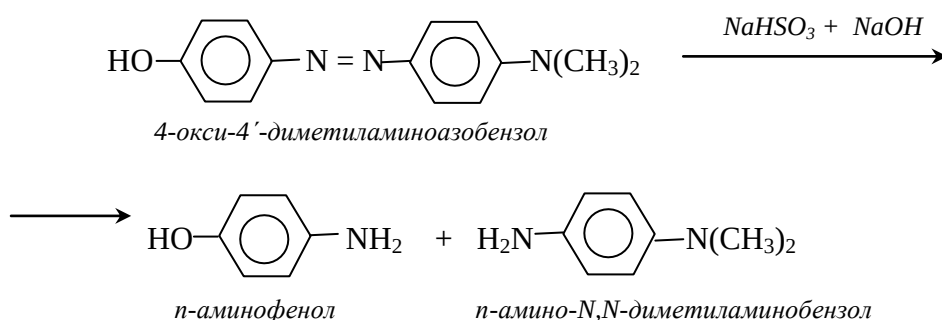


Цепочка сопряжения у красителя конго красного очень длинная, что в нехиноидной структуре уже дает глубокую окраску – красную, а в хиноидной структуре цвет становится еще более глубоким – синим.

В конго красном ауксохромная группа – аминогруппа – активирует нафталиновое кольцо в *орто*-положении, так как *пара*-положение кольца занято сульфогруппой. Причем имеет место согласованная ориентация амино- и сульфо-групп в нафталиновом кольце. Поэтому электрофильная диазогруппа направляется именно в *орто*-положение нафтионовой кислоты.

Восстановление азокрасителей

При воздействии восстановителей, например щелочного раствора гидросульфита, азокрасители очень легко расщепляются с образованием двух аминов. Это свойство азокрасителей используется при их количественном анализе (титрование раствором трихлорида титана TiCl_3):



Крашение азосоединениями

Вещество, обладающее окраской, является красителем лишь в том случае, если оно закрепляется на материале (волокне, коже, резине). Способы, при помощи которых краситель закрепляется на волокне, зависят не только от его химического строения, но и от природы волокна. Так, шерсть и натуральный шелк являются протеинами, обладают амфотерными свойствами и сродством к соединениям, содержащим кислотные или основные группы, поэтому их можно окрашивать простым внесением в раствор кислотного или основного красителя. Хлопок, искусственный шелк (за исключением ацетатного шелка) являются углеводами, характеризуются нейтральными свойствами и не обладают сродством ни к кислотным, ни к основным красителям. Поэтому процесс крашения, то есть фиксация красителя волокном, сводится в одних случаях к адсорбции красителя волокном, в других – к образованию с волокном химического соединения.

Известно несколько **видов крашения**.

При **субстативном** крашении краситель извлекается волокном из раствора непосредственно без предварительной обработки.

При **протравном** крашении для закрепления красителя на ткани необходимо предварительно пропитать ткань протравами: кислотными, например танином, или основными – амфотерными оксидами металлов. Протрава с красителем образует на ткани окрашенные нерастворимые вещества, называемые лаками.

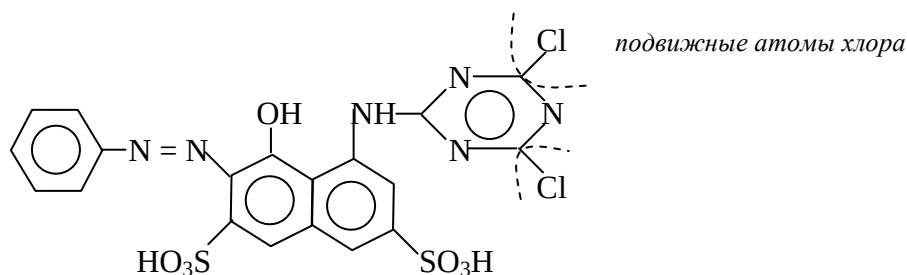
При **ледяном** крашении растительных волокон пользуются нерастворимыми в воде азокрасителями. В таких случаях ткань сначала пропитывают раствором фенолов или нафтолов (или их производными), а затем погружают в охлажденный раствор диазосоединения. При этом в результате реакции азосочетания краситель образуется непосредственно на волокне (проявляющиеся красители).

Кубовое крашение заключается в нанесении на волокно растворимой в воде восстановленной формы красителя (лейкосоединения), легко окисляющегося на воздухе с образованием нерастворимого красителя.

Одним из **основных требований**, предъявляемым к красителям, является **способность образовывать прочные связи** с окрашиваемым материалом. Такие красители называются активными (проявляющимися). Известны яркие светопрочные красители, закрепляющиеся на материале (хлопковом, шерстяном волокне) в результате образования с ними ковалентных связей (**натуральные ткани**). Например, красители, содержащие подвижный атом хлора, реагируют с шерстью и шелком за счет их гидроксильной или аминогруппы:



Красителем может явиться азокраситель, образующий за счет атомов хлора ковалентные связи с волокном:



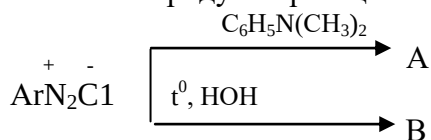
Для крашения **искусственных и синтетических волокон** используются иные **методы**:

1) **крашение в массе**, которое совмещает в одном процессе синтез полимера, формирование волокна и крашение (окрашивание вискозного, ацетатного, полиакрилонитрильного, хлорвинильного и полипропиленового волокон);

2) **дисперсное крашение**, заключающееся в растворении в волокне красителя, мелко диспергированного в воде (окрашивание полиэфирного и отчасти полиамидного волокон).

Тесты по самоконтролю знаний темы «Азо-, диазосоединения»

1. Написать продукты реакций в цепочке превращений:

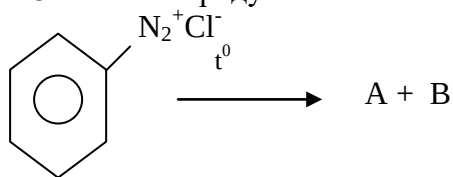


- A) A – $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$; B – ArOH
 B) A – $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHA}\text{r}$; B – ArC1
 C) A – $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$; B – ArOH
 D) A – $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; B – ArC1

2. Фенилдиазоний в щелочной среде находится в равновесии со следующими формами:

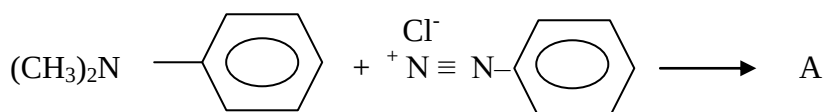
- A) диазотат натрия; диазогидрат; диазотат-анион; фенилнитрозоамин
 B) фенол; диазотат натрия; диазотат-анион; диазогидрат
 C) бензойная кислота; диазотат-анион, фенилнитрозоамин, диазогидрат
 D) бензофенон; диазоатат-анион, диазотат натрия; диазогидрат

3. Указать продукты и механизм реакций:



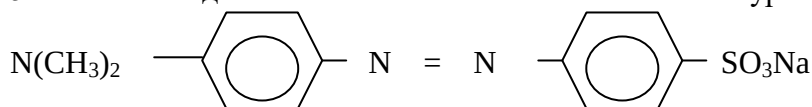
- A) A- азот; В- хлорбензол, $\text{S}_{\text{N}}1$
- B) A- азот; В- хлористый бензил, $\text{S}_{\text{E}}2$
- C) A- HCl ; В -п – хлоранилин, $\text{S}_{\text{N}}1$
- D) A- HCl ; В-о- хлоранилин, $\text{S}_{\text{E}}2$

4. Назвать продукт и механизм реакции:



- A) A – 4- N,N – диметиламиноазобензол, $\text{S}_{\text{E}}2$
- B) A – 2 – N,N – диметиламиноазобензол, $\text{S}_{\text{E}}2$
- C) A – 4- N,N – диметилдифенилдиазоний, S_{N}
- D) A – 2- N,N – диметилдифенилдиазоний, S_{N}

5. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 4- N,N – диметиламино – 4' – азобензолсульфонат натрия
- B) 1 – N,N – диметиламино- 1' - азобензолсульфонат натрия
- C) метиловый оранжевый
- D) метиловый красный

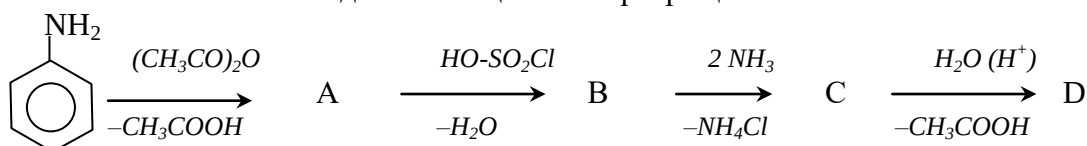
6. Диазосоединения обладают:

- A) амфотерными свойствами
- B) кислыми свойствами
- C) основными свойствами
- D) нейтральными свойствами

7. Для выделения бензола из смеси с анилином через раствор следует пропустить:

- A) HCl ;
- B) H_2 ;
- C) CO_2 ;
- D) NH_3

8. Назвать соединения в цепочке превращений:



А) А- N-ацетанилид; В- *n*-сульfoxлорид N-ацетанилида ; С- *n*-сульфамид N-ацетанилида; D- сульфаниламид.

В) А- N-ацетанилид; В- *n*-сульфамид N-ацетанилида ; С- *n*-сульfoxлорид N-ацетанилида; D- сульфаниламид;

С) А- сульфаниламид; В- *n*-сульfoxлорид N-ацетанилида ; С- *n*-сульфамид N-ацетанилида; D- N-ацетанилид;

Д) А- N-ацетанилид; В- *n*-сульfoxлорид N-ацетанилида ; С- сульфаниламид; D- *n*-сульфамид N-ацетанилида.

9. Какое свойство азокрасителей используют для их количественного титрования

А) легкость их расщепления;

В) трудность их расщепления;

С) образование ионных связей;

Д) образование водородных связей.

10. Основные требования к красителям – это

А) образование прочных связей с окрашиваемым материалом;

В) образование переменных связей с окрашиваемым материалом;

С) образование непрочных связей с окрашиваемым материалом;

Д) образование водородных связей.

Полициклические ароматические углеводороды

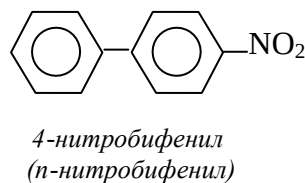
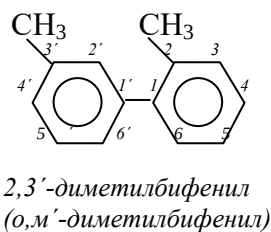
Различают две группы полициклических ароматических углеводородов (аренов) – полициклические арены с изолированными кольцами и конденсированные бензоидные углеводороды.

Полициклические арены с изолированными циклами

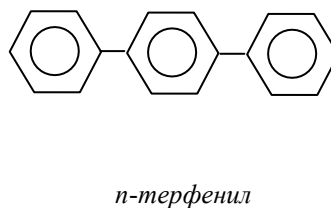
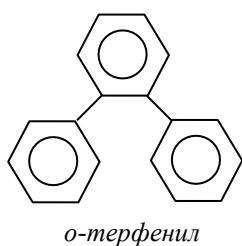
Соединения бензольного ряда, в которых два кольца (или несколько) соединены друг с другом простой связью, образуют группу *полициклических аренов с изолированными кольцами*.

Дифенил

Дифенил или бифенил является представителем полициклических аренов с изолированными кольцами. Бифенил содержит сопряженную систему, включающую два бензольных кольца. Положение заместителей в формуле дифенила обозначают цифрами или приставками: *орто* (2, 6, 2', 6'), *мета* (3, 5, 3', 5'), *пара* (4, 4').



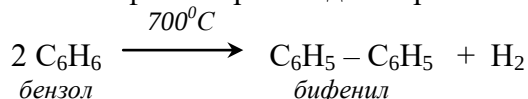
Три бензольных кольца могут быть связаны в терфенилах тремя способами. Ниже показаны *о*-, *м*- и *п*-терфенилы:



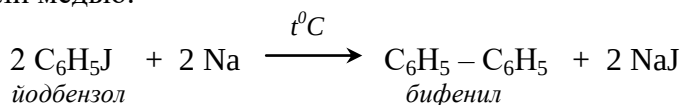
Получение бифенила

1) Пиролиз бензола

В промышленности бифенил производят пиролизом бензола:



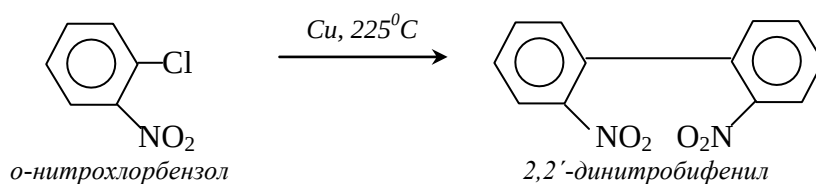
Лабораторный метод получения бифенила – это взаимодействие йодбензола с натрием или медью:



2) Реакция Ульмана

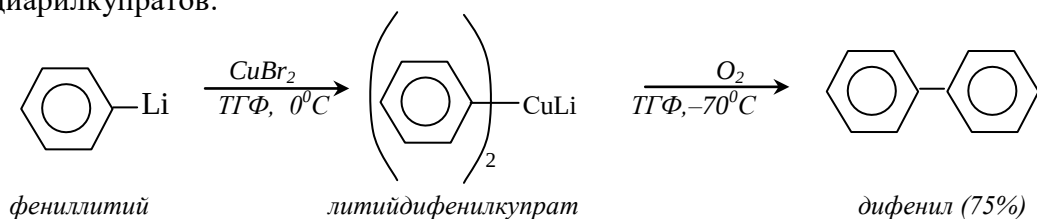
Симметрично замещенные бифенилы получают нагреванием арилгалогенидов с порошком меди. Реакция протекает особенно гладко с иодидами и при наличии в

арилгалогенидах электроноакцепторных заместителей, повышающих подвижность галогена в ядре (реакция Ульмана, 1901 г.).



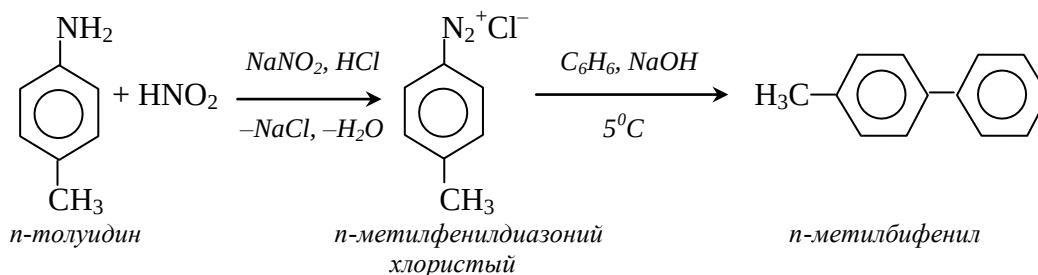
3) Окисление диарилкупратов

В значительно более мягких условиях и с высокими выходами идет окисление диарилкупратов:



4) Реакция Гомберга-Бахмана

По этой реакции получают несимметрично замещенные биарилы. Диазосоединение, полученное в стандартных условиях (но в присутствии минимального количества воды), подщелачивают и смешивают при низкой температуре с жидким бензолом (реакция Гомберга-Бахмана, 1924 г.).



Бифенил – это кристаллическое вещество. Применяется как термостойкий теплоноситель.

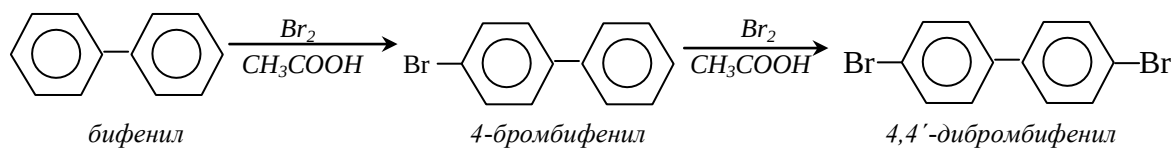
Химические свойства бифенила

Бифенил значительно активнее по сравнению с бензолом участвует в реакциях электрофильного ароматического замещения.

Электрофил атакует бензольные кольца предпочтительно в *пара*-положения, где меньше сказываются пространственные препятствия.

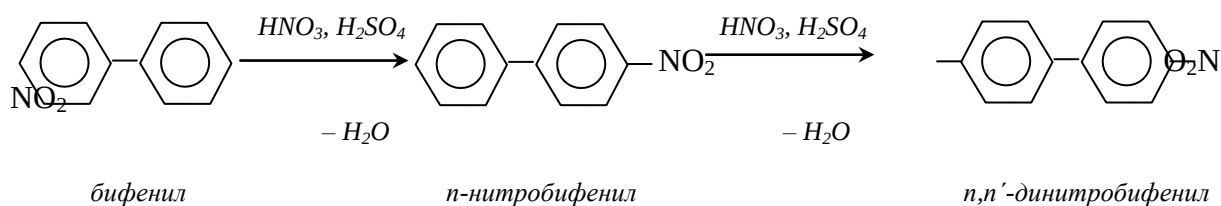
1) Бромирование бифенила

Бромирование бифенила эквимольным количеством брома дает 4-бромбифенил, а избытком брома – 4,4'-дибромбифенил:



2) Нитрование бифенила

При нитровании бифенила одна нитрогруппа вступает в *пара*-положение одного кольца, а вторая – в *пара*-положение другого кольца:



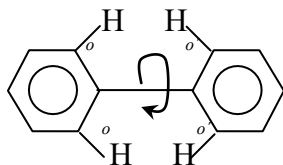
Аналогично протекают у бифенила реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу и другие реакции электрофильного замещения.

Важное производное бифенила – это бензидин, который является исходным соединением для получения красителей. Наличие двух аминогрупп позволяет получить бис-азокрасители, обладающие более глубокой окраской, чем моно-азокрасители (черные, темно-красные, синие). Например, рено красный.

Строение бифенила и его производных

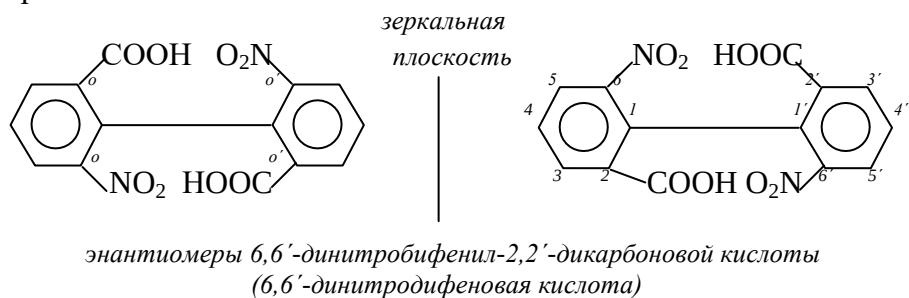
Изучая пространственное расположение колец в молекуле бензидина, было открыто явление поворотной оптической изомерии или **атропиоизмерии**.

В кристаллическом состоянии оба бензольных кольца бифенила лежат в одной плоскости. В растворе и в газообразном состоянии угол между плоскостями бензольных колец составляет 45° . Выход бензольных колец из плоскости объясняется пространственным взаимодействием *орто*- и *орто'*- атомов водорода в молекуле бифенила:



Вращение по С – С –связи в молекуле бифенила довольно свободное, если нет в *орто*-положениях обоих колец заместителей.

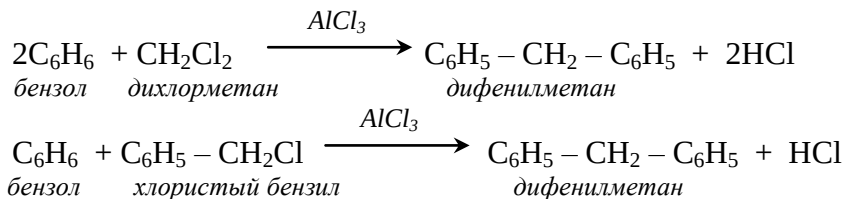
Если в *орто*, *орто'*-положениях бифенила находятся крупные заместители, вращение вокруг связи С–С становится затруднительным. Если заместители неодинаковые, соответствующие производные могут быть расщеплены на энантимеры, то есть наблюдается оптическая изомерия. Эта изомерия связана с затруднением в повороте двух колец относительно друг друга. Например, в случае 6,6'-динитродифеновой кислоты ароматические ядра не могут располагаться копланарно, так как нитрогруппа в одном кольце не может пройти мимо нитрогруппы и карбоксильной группы в другом кольце. Отсюда возникают два антипода или энантиомера:



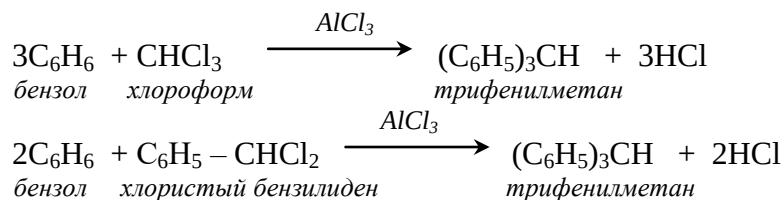
Полифенилметаны

К полифенилметанам относятся дифенил-, трифенил- и тетрафенилметаны. Монофенилметан – это толуол, который изучен в классе бензолов и является гомологом бензола.

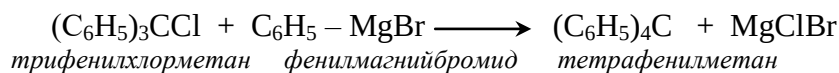
Дифенилметан синтезируется реакцией Фриделя-Крафтса в виде двух вариантов:



Трифенилметан синтезируется также реакцией Фриделя-Крафтса либо из хлороформа и бензола, либо взаимодействием галогеноарилметанов и бензола:



Тетрафенилметан синтезируется с незначительным выходом при взаимодействии трифенилхлорметана с реактивом Гриньяра:



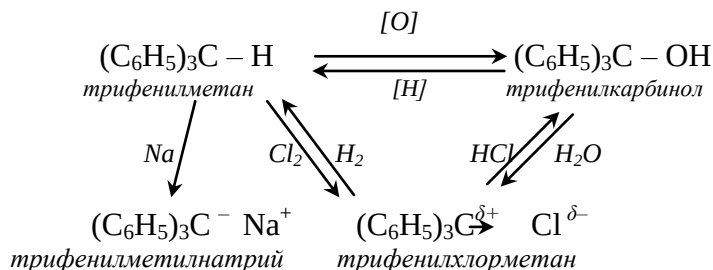
Наибольший интерес из всех полифенилметанов представляет трифенилметан.

Трифенилметан

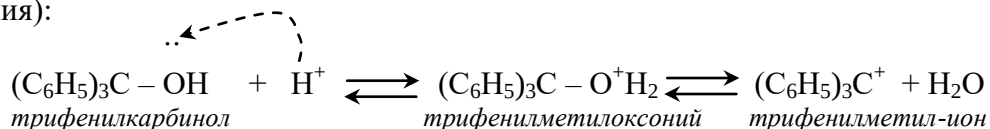
Трифенилметан представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 92,5⁰С. С бензолом трифенилметан образует твердое молекулярное соединение с температурой плавления 78⁰С.

Свойства трифенилметана

Трифенилметан легко окисляется до трифенилкарбинола. Водородный атом в молекуле трифенилметана легко замещается на атомы металлов и галогенов. В свою очередь трифенилкарбинол при действии HCl образует трифенилхлорметан, который при восстановлении дает трифенилметан, а при гидролизе – трифенилкарбинол:



При растворении трифенилкарбинола в концентрированной серной кислоте образуется окрашенный раствор, в котором присутствует ион $(C_6H_5)_3C^+$ - это явление *галохромии*. При разбавлении этого раствора выделяется неизменившийся трифенилкарбинол, то есть проявляются основные свойства карбинола (свойства основания):


$$2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{Cl} + 2 \text{Ag} \text{ (или Zn)} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 2\text{AgCl}$$

трифенилхлорметан 1-дифенилметилен-4-трифенилметил-
2,5-циклогексадиен

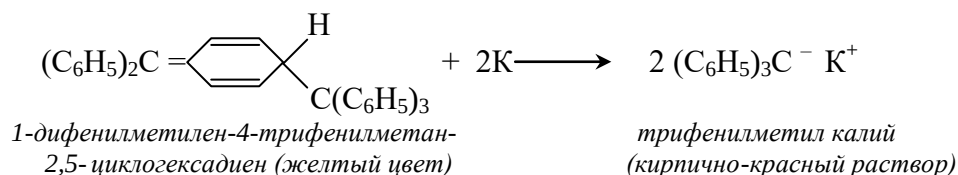
$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$$

1-дифенилметилен-4-трифенилметан-2,5-циклогексадиен (желтый цвет) перекись трифенилметила (бесцветный раствор)

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{J}_2 \longrightarrow 2 \text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_3\text{C}-\text{J}$$

1-дифенилметилен-4-трифенилметан-
2,5-циклогексадиен (желтый цвет)

йодистый трифенилметил
(бесцветный раствор)


$$(C_6H_5)_2C = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix} \rightleftharpoons 2 (C_6H_5)_3\cdot$$

Наличие неспаренного электрона позволяет радикалам присоединять либо молекулу кислорода, либо атом йода с образованием ковалентной связи. Они могут также присоединять электроны от атомов металла с образованием ионной связи.

Радикалы имеют постоянный магнитный момент.

Устойчивость свободных радикалов связана с возможностью распределения электронного облака между большим числом углеродных атомов трех бензольных колец, то есть происходит делокализация электронной плотности между тремя бензольными кольцами. Неспаренный электрон метанового углерода вступает в p - π – сопряжение с электронами бензольных ядер, что снижает ненасыщенность каждого углеродного атома всего радикала. Такие устойчивые сопряженные радикалы могут быть конечными продуктами реакции. Подобное сопряжение отсутствует у радикалов жирного ряда, в которых неспаренный электрон локализован на углеродном атоме, вследствие чего эти радикалы неустойчивы и являются химически очень активными, то есть вступают в дальнейшие химические реакции.

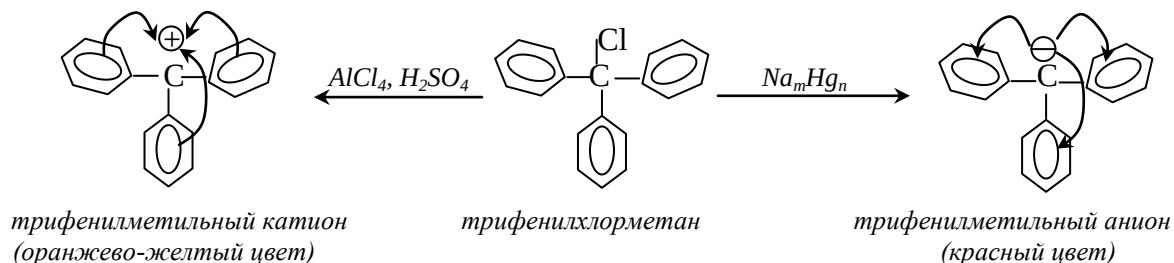
Трифенилметан построен неплоско. Бензольные ядра вследствие перекрывания водородных атомов несколько взаимно повернуты (на $20^\circ - 30^\circ$), как лопасти пропеллера:



Диссоциация димеров триарилметильных радикалов увеличивается при введении в пара-положение как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей, так как они способствуют лучшему рассредоточению неспаренного электрона.

Трифенилметильные радикалы окрашены в фиолетовый цвет.

Изменение условий реагирования трифенилхлорметана воздействием на него апротонных кислот, растворенных в сильных протонных кислотах ($\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{SbF}_5 - \text{HOSO}_2\text{F}$) приводит к гетеролитическому разрыву связи $\text{C} - \text{Cl}$ и образованию в растворе долгоживущего трифенилметильного катиона (триметильного катиона). В нем положительный заряд делокализован p - π –сопряжением с тремя бензольными кольцами, причем смещение электронных плотностей идет от колец к карбокатиону. В условиях металлоорганического синтеза при действии на трифенилхлорметан амальгамой натрия в эфире образуется трифенилметилнатрий – ионное соединение, в котором отрицательный заряд на карбоанионе делокализован сопряжением с тремя бензольными кольцами (смещение электронных плотностей идет от аниона в кольца):

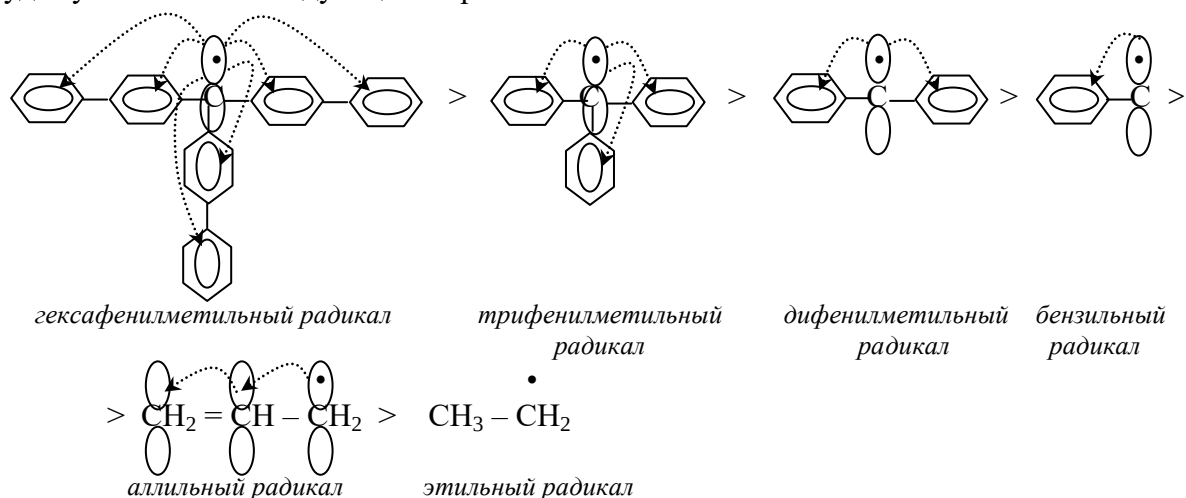


Сопоставление устойчивости радикалов

При сравнении устойчивости радикалов алкильных, аллильных, бензильных, дифенилметильных, трифенилметильных и гексафенилметильных во главу угла

ставится рассмотрение делокализации электронной плотности неспаренного электрона на метановом углероде с другими углеродными фрагментами радикала.

В случае **этильного** радикала имеет место локализация электрона на метановом углероде, вследствие чего этот радикал крайне неустойчив и тут же может вступать в дальнейшие химические превращения. В **аллильном** радикале уже имеет место p - π –сопряжение, в котором участвует три p -орбитали, то есть устойчивость радикала возрастает. В случае **бензильного** радикала в p - π –сопряжении неспаренного электрона с p -орбиталями бензольного кольца участвует 7 p -орбиталей, в **дифенилметильном** радикале – 13 p -орбиталей, в **трифенилметильном** радикале – 19 p -орбиталей и, наконец, в **гексафенилметильном** радикале – 37 p -орбиталей. Чем больше p -орбиталей участвует в делокализации неспаренного электрона метанового углерода, тем устойчивее частица. Отсюда, устойчивость радикалов в указанном ряду будет уменьшаться следующим образом:



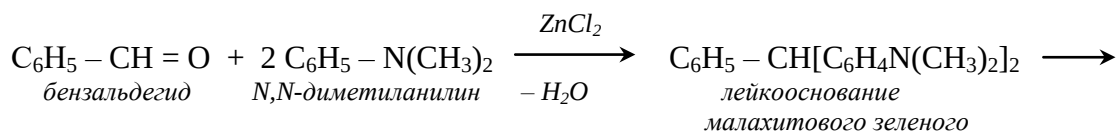
Красители трифенилметанового ряда

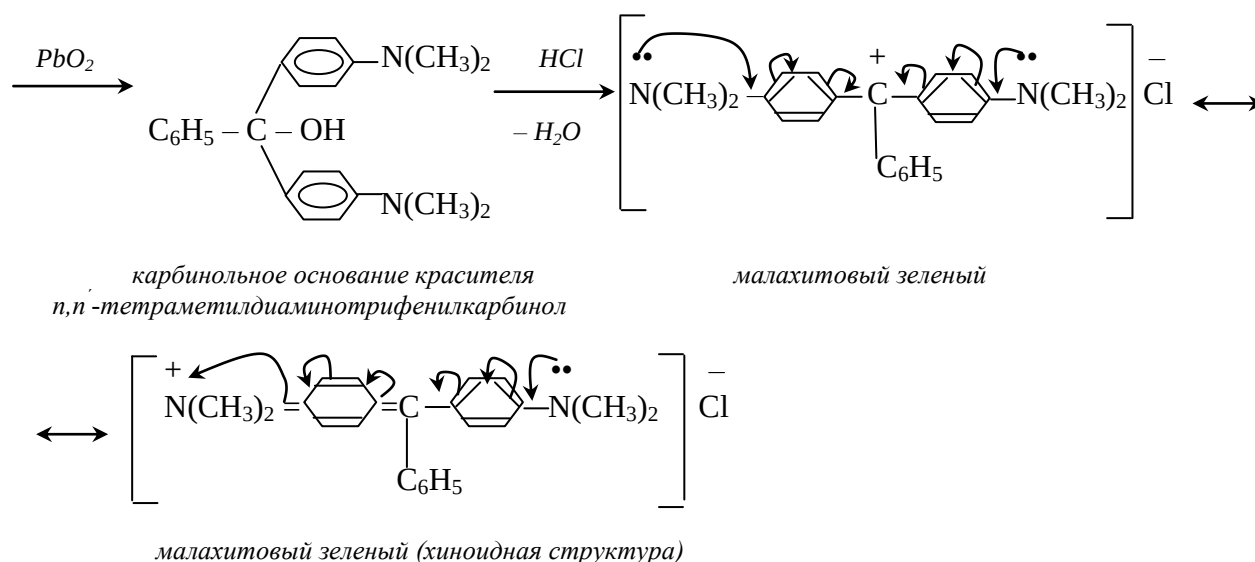
Красители трифенилметанового ряда – это производные трифенилметана, содержащие в бензольных кольцах amino- или гидрокси-группы.

Аминотрифенилметаны – бесцветные вещества, их называют лейкосоединениями (*лейкос*-белый, бесцветный). При окислении в кислой среде они дают окрашенные соли. Носителем окраски является *хромофор*, представляющий собой сопряженный ион с положительным зарядом, распределенным между атомами углерода и азота. Если вывести аминогруппу из сопряжения образованием соли, то есть, добавив больше кислоты, то окраска исчезнет. При подщелачивании раствора красителя происходит его медленная нейтрализация, и выделяется бесцветный карбинол – карбинольное основание красителя.

Малахитовый зеленый- аминотрифенилметановый краситель

Получают малахитовый зеленый реакцией конденсации одного моля бензойного альдегида и двух молей N,N -диметиланилина в присутствии кислоты Льюиса: хлорида цинка; при этом образуется бесцветное вещество, называемое лейкооснованием, легко окисляющееся уже воздухом или двуокисью свинца в карбинол – основание красителя. При действии даже разбавленной соляной (или другой) кислоты оно отдает свой гидроксил и образует катион красителя:





В малахитовом зеленом недостаток электронов распределен повсей молекуле и преимущественно по системе тетраметилдиаминодифенилметана.

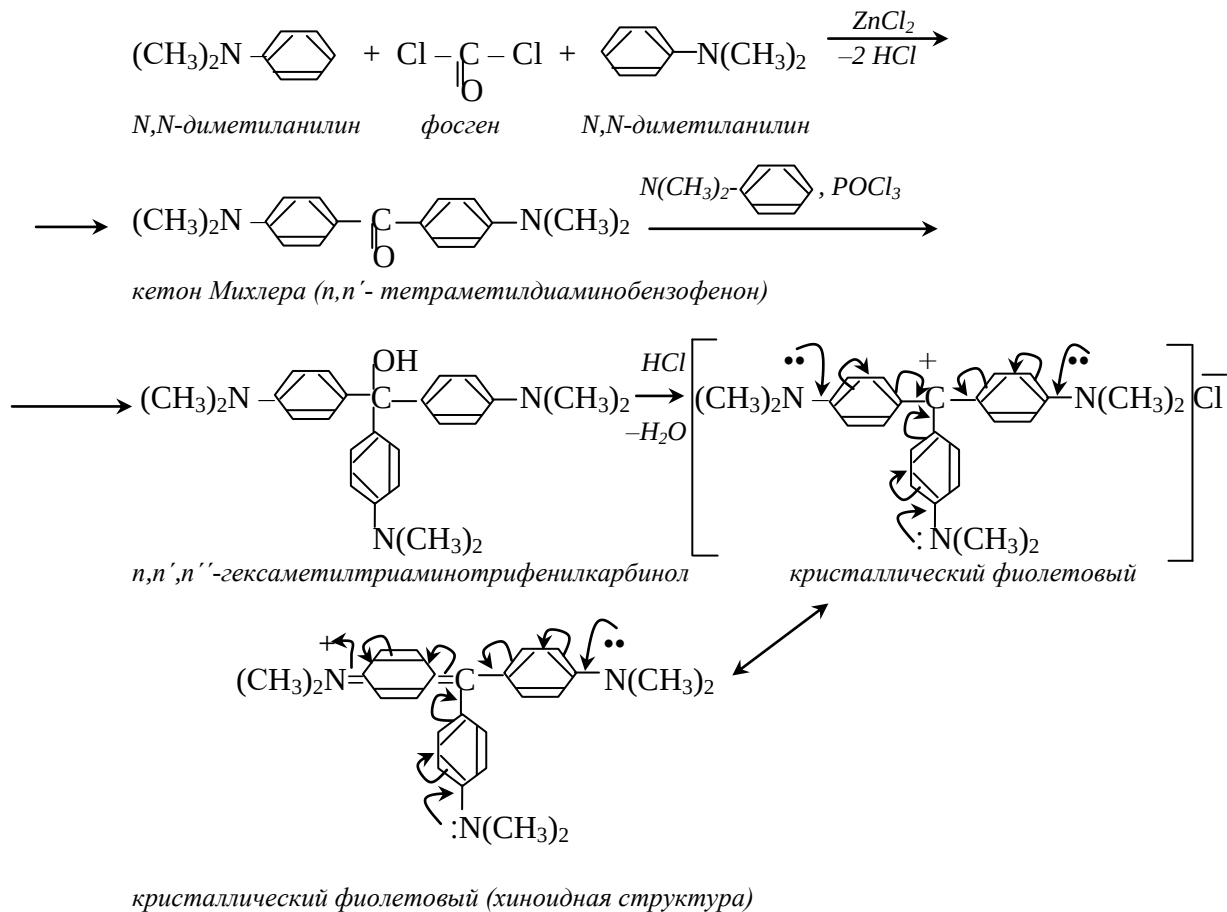
Разработке методов синтеза трифенилметановых красителей и установлению их строения были посвящены работы крупных исследователей (А.Гофман, Э.Фишер, А. Ганч). Трифенилметановые красители из всех известных красящих веществ окрашены наиболее интенсивно, однако невысокая прочность к свету ограничивает их применение для крашения текстильных материалов. Малахитовый зеленый краситель окрашивает в зеленый цвет шелк, шерсть, а хлопок окрашивает по таниновой протраве.

Аминогруппы (ауксохромы) трифенилметанового красителя-катиона играют решающую роль и в устойчивости катиона и в его поглощении. Оба эффекта являются следствием рассредоточения заряда с метанового углеродного атома на атомы азота, но эти эффекты действуют непараллельно. При увеличении в трифенилметильном катионе числа ауксохромов в ядре от одного до двух и далее до трех устойчивость катиона растет, а скорость обесцвечивания гидроксильным ионом падает. Это происходит вследствие снятия все большей части заряда с метанового углерода и в связи с этим все больше возрастает энергия активации взаимодействия соединения с гидроксильным ионом. Что касается поглощения, то при увеличении числа ауксохромов от одного до двух желтый или оранжево-желтый цвет (дополнительно поглощаемый – фиолетовый) переходит в зеленый (поглощается пурпурно-красный), а при введении трех ауксохромов – в фиолетовый (поглощается желтый или желто-оранжевый), то есть батохромный эффект максимален в случае двух, а не трех ауксохромов. Это происходит потому, что уровень энергии первого возбужденного состояния наиболее близок к невозбужденному, если заряд рассредоточен линейно, а не разветвлено, как в случае трех ауксохромных групп.

Ауксохромные группы действуют благодаря наличию у атомов азота свободных пар электронов. Если эти электронные пары связать, присоединяя к ним ионы водорода действием кислоты (или превращением в четвертичную аммониевую соль под действием CH_3J), то и химическое и оптическое действие ауксохромов прекратится. Поэтому, приливая к раствору кристаллического фиолетового концентрированную соляную кислоту, можно наблюдать постепенный переход к зеленому цвету, в точности похожему на цвет малахитового зеленого (выключается один ауксохром), затем к оранжево-желтому (выключается два ауксохрома) и, наконец, получается слабо окрашенный желтый раствор.

Кристаллический фиолетовый

Конденсация N,N-диметиланилина с фосгеном приводит к замещенному кетону – *n,n'*-тетраметилдиаминобензофенону (кетон Михлера), который в присутствии хлороксида фосфора реагирует с одним моль N,N-диметиланилином и превращается в трифенилметановый краситель – кристаллический фиолетовый, являющийся аналогом малахитового зеленого:



Оксипроизводные трифенилметана

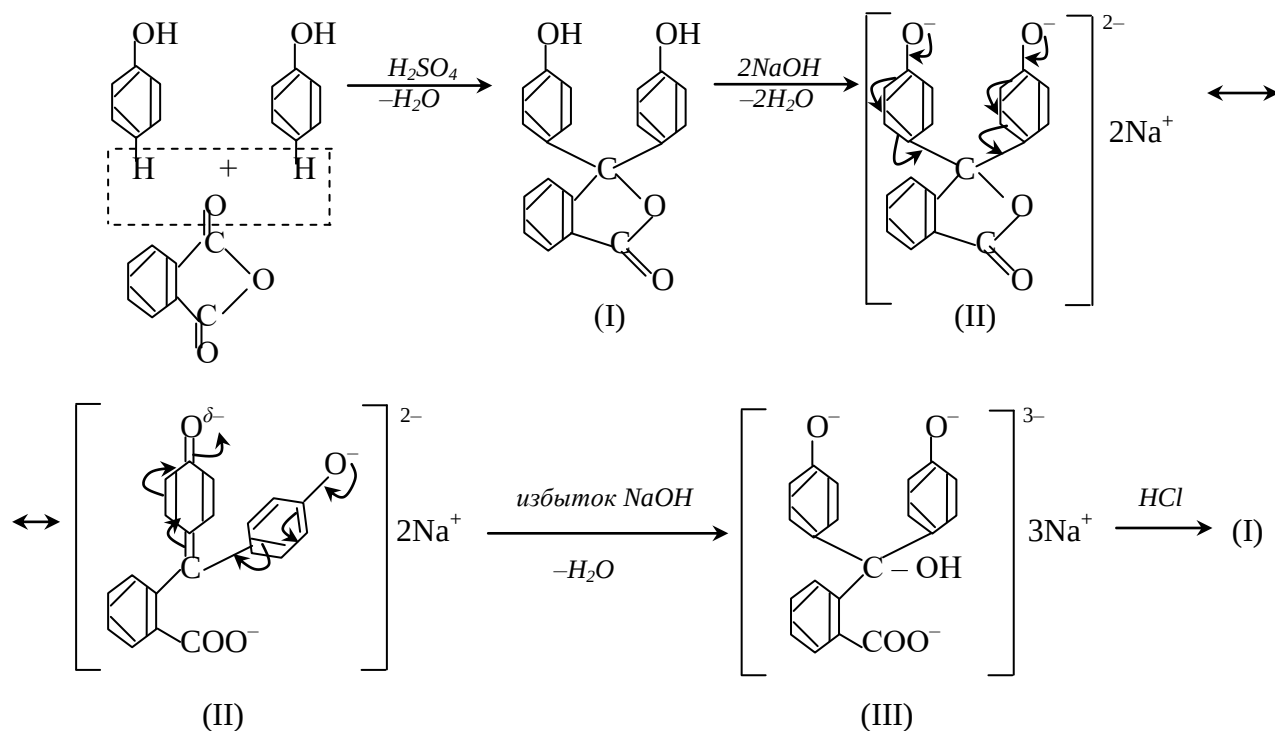
К оксипроизводным трифенилметана относят такие, как фенолфталеин, флуоресцеин, эозин.

Ауксохромной группой в этих красителях является гидроксогруппа, которая в щелочной среде превращается в оксо-анион, с которого и начинается длинная цепочка сопряжения в виде мезомерного эффекта – (*p*- π)-сопряжения. Фенолят-ионы в щелочной среде образуют хиноидную структуру, обуславливающую более глубокий цвет красителя.

Фенолфталеин

Фенолфталеин получают конденсацией фталевого ангидрида с фенолом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании. В химии это соединение известно как индикатор, в медицине, под названием пурген, как слабительное средство.

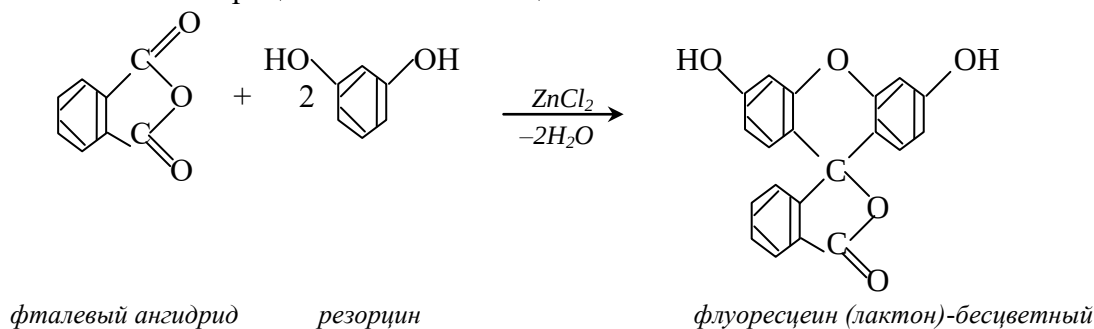
При действии щелочи бесцветный фенолфталеин-лактон (I) образует красно-фиолетовый анион (II), в котором анионный заряд в результате мезомерного эффекта- (*p*- π -сопряжения) распределен между двумя бензольными ядрами. Избыток щелочи, как всегда, обесцвечивает трифенилметановый краситель, превращая его в карбинол (III). Подкисление ведет к бесцветному лактону (I):



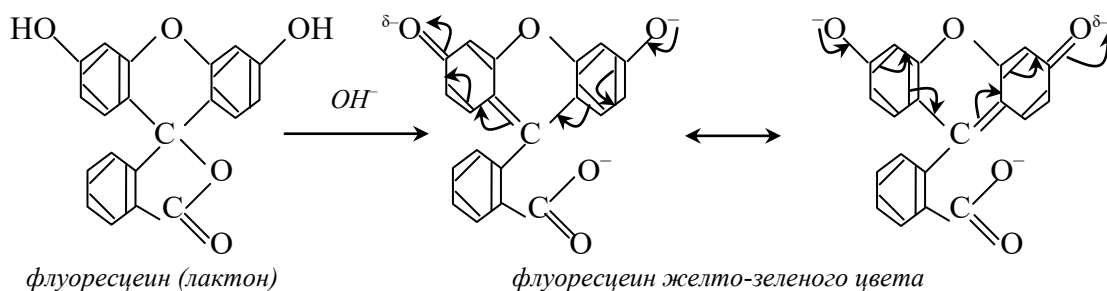
Известен ряд фталеинов – индикаторов. К ним, кроме фенолфталеина, относится флуоресцеин.

Флуоресцеин

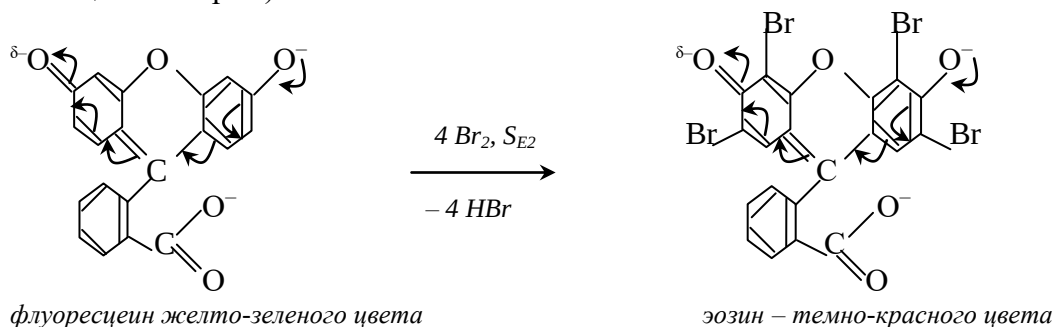
При сплавлении фталевого ангидрида с резорцином и хлористым цинком происходит конденсация, подобная получению фенолфталеина, осложненная дополнительным выделением молекул воды за счет двух фенольных гидроксильных групп и замыканием гетероциклического кольца:



В щелочной среде с размыканием лактонного цикла этого соединения образуется интенсивно флуоресцирующий желто-зеленым цветом анион, который и носит, собственно, название флуоресцеин.



Бромирование флуоресцеина приводит к образованию красителя – **эозина** – тетрабромфлуоресцеина (все четыре *орто*-положения по отношению к гидроксилам замещены на бром):



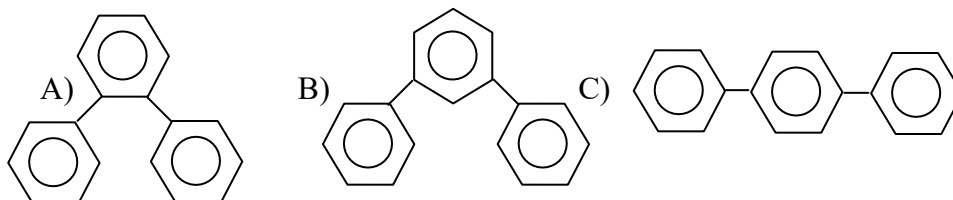
Тесты по самоконтролю знаний темы: «Бифенилы. Трифенилметаны»

1. Назвать соединения:



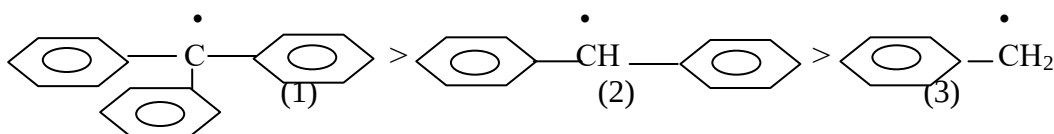
- A) А-2,3'-диметилбифенил; В-4-нитробифенил;
 В) А- *n*-нитробифенил; В- *о,м'*-диметилбифенил;
 С) А- 1,4-диметилбифенил; В-1-нитробифенил;
 Д) А-2,2'-диметилбифенил; В-3-нитробифенил.

2. Назвать соединения:



- A) А- *о*-терфенил, В- *м*-терфенил, С- *п*-терфенил;
 В) А- *м*-терфенил, В- *о*-терфенил, С- *п*-терфенил;
 С) А- *о*-терфенил, В- *п*-терфенил, С- *м*-терфенил;
 Д) А- *п*-терфенил, В- *м*-терфенил, С- *о*-терфенил.

3. Устойчивость радикалов уменьшается в ряду:



- A) 1>2>3
 В) 2>3>1
 С) 1>3>2
 Д) 3>2>1

4. Получение симметрично замещенных бифенилов – это реакция

- A) Ульмана,
 В) Гомберга-Бахмана,

- С) Слейтера,
Д) Лондона.

5. Получение несимметрично замещенных бифенилов – это реакция

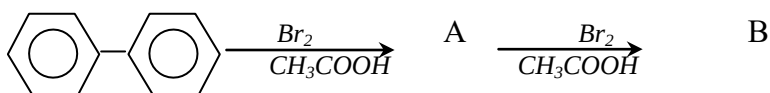
- А) Гомберга-Бахмана,
В) Ульмана,
С) Лондона,
Д) Слейтера.

6. Бифенил получают с высоким выходом

- А) окислением диарилкупратов,
В) пиролизом бензола,
С) взаимодействием галогеноалкана с натрием,
Д) взаимодействием дигалогеноалканов.

Исключить неправильный ответ.

7. Назвать соединения:

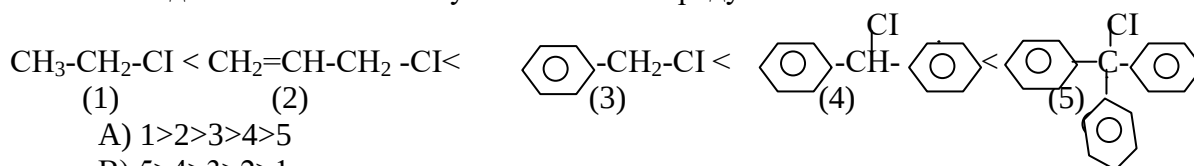


- А) А-4-бромбифенил, В-4,4'-дибромбифенил;
В) А-4,4'-дибромбифенил, В-4-бромбифенил;
С) А- 4-ацетилбифенил, В-4,4'-диацетилбифенил;
Д) А- 4,4'-дибромбифенил, В- 4- ацетилбифенил.

8. Изомерия, связанная с затруднением в повороте двух колец относительно друг друга, называется

- А) атропоизомерией,
В) конформационной,
С) конфигурационной,
Д) таутомерией.

9. Подвижность галогена увеличивается в ряду



- А) 1>2>3>4>5
В) 5>4>3>2>1
С) 1>3>5>2>4
Д) 3>5>4>2>1

9. Краситель имеет более глубокую окраску при наличии:

- А) хиноидной формы и длинной цепочки сопряжения
В) нехиноидной формы и короткой цепочки сопряжения
С) нехиноидной формы и короткой цепочки сопряжения
Д) хиноидной формы и короткой цепочки сопряжения

10. В красителе группа атомов, начинающая сопряжение (А), и группа атомов, на которой заканчивается сопряжение (В), называются:

- А) А- ауксохромная; В- хромофорная, + М (р-π)
В) А- хромофорная; В- ауксохромная, + М (р-π)

- С) А- уксохромная; В- хромофорная, + М (π-π)
 D) А- хромофорная; В- ауксохромная, + М (π-π)

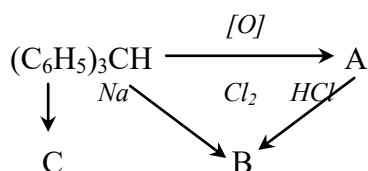
11. В реакции азосочетания азосоставляющей (А) и диазосоставляющей (В) являются:

- А) А - амин, фенол; В- диазокатион
 В) А - амин, ; В- диазокатион, фенол
 С) А - фенол ; В- диазокатион, амин
 D) А - диазокатион ; В- фенол, амин

12. В замещенном дифениле в 2, 2', 6, 6' - положениях возможна изомерия:

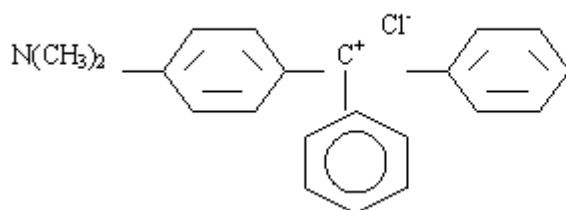
- А) атропоизомерия
 В) геометрическая
 С) структурная
 D) конформационная

13. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А - трифенилкарбинол; В - трифенилхлорметан; С- трифенилметил
 В) А- трифенилальдегид; В- трифенилхлоральдегид; С- трифенилнатрий
 С) А - трифенилкетон; В- трифенилхлоркетон; С - трифенилнатрий
 D) А - трифенилкарбоновая кислота; В трифенилхлоркарбоновая кислота;
 С- трифенилнатрий

14. В трифенилметановом красителе *малахитовом зелёном* сопряжение начинается с ауксохромных групп (А) и заканчивается на электроно- акцепторе (В):



- А) А - N (CH₃)₂; В- C⁺ ; М (p-π)
 В) А - C⁺ ; В- N (CH₃)₂C⁺ ; М (p-π)
 С) А - N (CH₃)₂; В- C⁺; М (τ-π)
 D) А- C⁺; В - N (CH₃)₂ ; М (τ-π)

15. Более глубокая окраска наблюдается у красителей аминного ряда (а) и фенолового ряда (б) в среде:

- А) а-кислой, б-щелочной;
 В) а-щелочной, б-кислой;
 С) а-кислой, б-кислой;
 D) а-щелочной, б-щелочной.

16. Фенолфталеин обладает ярко розовой окраской в среде

- А) щелочной,
- В) кислой,
- С) нейтральной,
- Д) очень кислой.

17. В сильно щелочной среде фенолфталеин становится

- А) бесцветным,
- В) ярко розовым,
- С) синим,
- Д) фиолетовым.

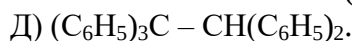
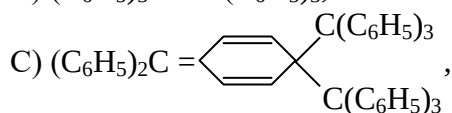
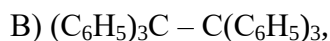
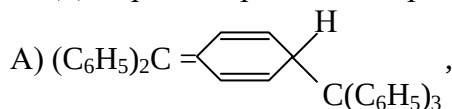
18. Карбинольное соединение фенолфталеина образуется в среде

- А) сильно щелочной,
- В) щелочной,
- С) кислой,
- Д) нейтральной.

19. Галохромия – это

- А) изменение окраски красителей в присутствии кислот и оснований,
- В) изменение окраски красителей в присутствии солей и оксидов,
- С) сохранение окраски красителя независимо от внешних воздействий,
- Д) сохранение окраски красителя под действием сильных оснований.

20. Димер Гомберга имеет строение



21. Фосген применяется для получения красителя

- А) кристаллического фиолетового,
- В) малахитового зеленого,
- С) фенолфталеина,
- Д) метилового оранжевого.

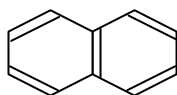
22. Бензальдегид, как составляющая, применяется при получении красителя

- А) малахитового зеленого,
- В) кристаллического фиолетового,
- С) метилового оранжевого,
- Д) фенолфталеина.

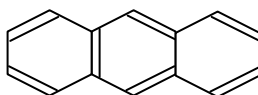
Полициклические арены с конденсированными бензольными кольцами

Соединения, в которых два или более бензольных цикла сконденсированы, (то есть имеют два общих атома углерода) в единой молекуле, образуют класс **конденсированных бензоидных углеводородов**. Они в значительных количествах присутствуют в каменноугольной смоле. Эти соединения, как и другие ароматические углеводороды, характеризуются значительной энергией сопряжения. Их также называют **аренами**.

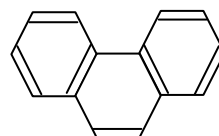
Нафталин, антрацен и фенантрен являются простейшими представителями этого класса.



Нафталин



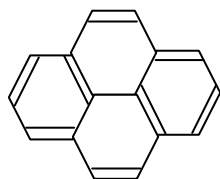
антрацен



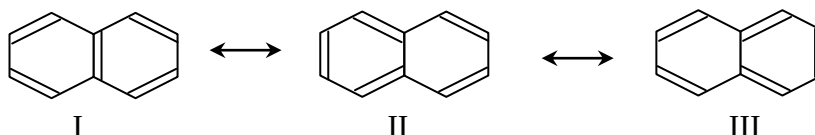
фенантрен

Энергия	225 кДж/моль	347 кДж/моль	380 кДж/моль
сопряжения:	(61 ккал/моль)	(83 ккал/моль)	(91 ккал/моль)

К конденсированным бензоидным системам относятся и **пирен**:

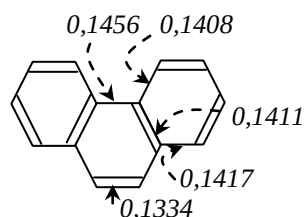
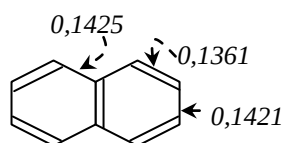


Для каждого конденсированного бензоидного углеводорода может быть написано значительное число резонансных структур, например, у **нафталина** некоторые резонансные структуры имеют вид:

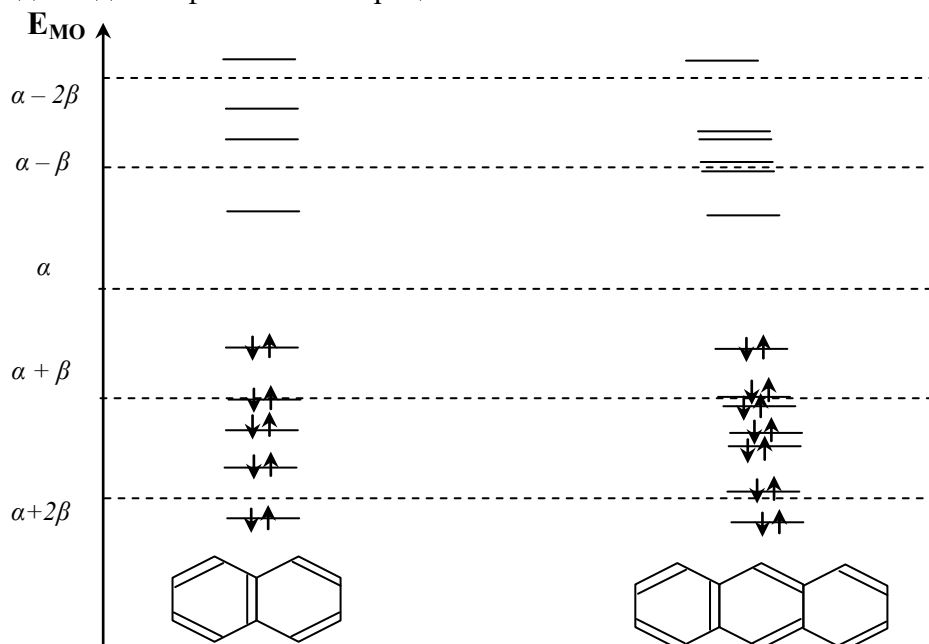


Как видно, резонансные структуры нафталина неравноценны. Наиболее стабильной является та резонансная структура, в которой наибольшее число колец соответствует формуле бензола Кекуле. Из трех способов расположения двойных связей (I, II, III) всех ближе к истине формула I. В ней оба кольца – бензольные и проявляются как бы остатки двух диеновых систем в отличие от формул II и III, где лишь одно кольцо бензольное.

Нафталин обладает меньшей ароматичностью по сравнению с бензолом. В частности, в молекуле нафталина наблюдаются значительные отклонения длин С-С-связей от ароматических значений (значения длин связей в показанных ниже формулах даны в нанометрах). Такие же отклонения имеются в молекулах антрацена и фенантрена.



Хотя показанные выше углеводороды и не являются моноциклическими, как того требует правило Хюккеля, в каждом из них имеется плоская система сопряженных двойных связей, а общее число π -электронов удовлетворяет правилу ароматичности ($4n+2$). Электроны в молекулах этих углеводородов находятся только на связывающих дважды занятых МО. В качестве примера результаты расчетов по методу МОХ приведены для нафталина и антрацена:

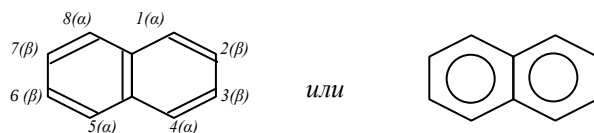


Конденсированные бензоидные углеводороды также легко вступают в реакции электрофильного замещения и проявляют тем самым свойства ароматических соединений.

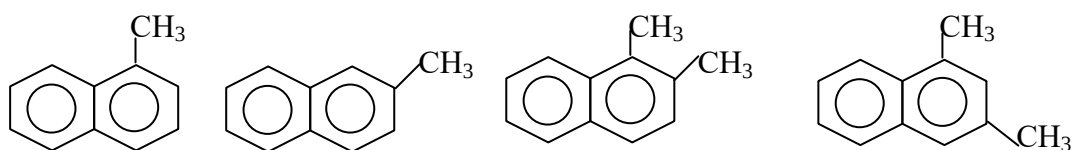
Нафталин

Нафталин (нафтален) – основная составная часть каменноугольной смолы, которая является сырьем для получения нафталина и его производных. Открыт нафталин Гарденом в 1819 г., его состав установлен Воскресенским А.А. в 1838 г., а строение нафталина изучил Эрленмейер в 1866 году.

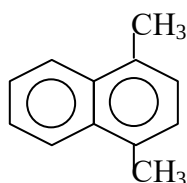
Эмпирическая формула нафталина – $C_{10}H_8$, структурная формула представлена в виде двух бензольных конденсированных колец:



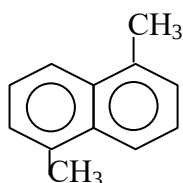
Для нафталина характерно существование изомеров: **двух** однозамещенных (α - и β –производных), **десяти** двухзамещенных для одинаковых заместителей и **14** изомеров для двух разных заместителей:



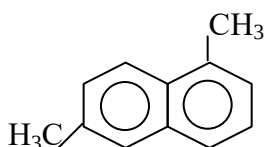
1-метилнафталин (α-метилнафталин) 2-метилнафталин (β-метилнафталин) 1,2-диметилнафталин (орто-диметилнафталин) 1,3-диметилнафталин (мета-диметилнафталин)



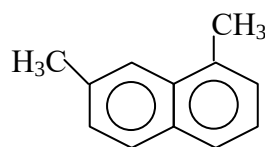
1,4-диметилнафталин
(пара-диметилнафталин)



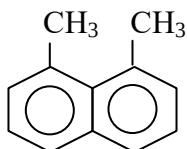
1,5-диметилнафталин



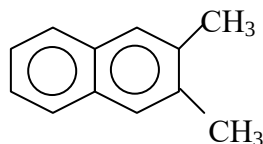
1,6-диметилнафталин



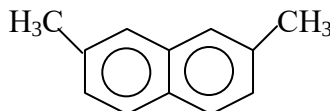
1,7-диметилнафталин



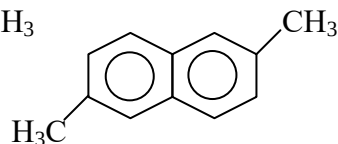
1,8-диметилнафталин
(пери-диметилнафталин)



2,3-диметилнафталин



2,7-диметилнафталин



2,6-диметилнафталин
(амфи-диметилнафталин)

Приставки, придуманные для обозначения остальных положений, не привились.

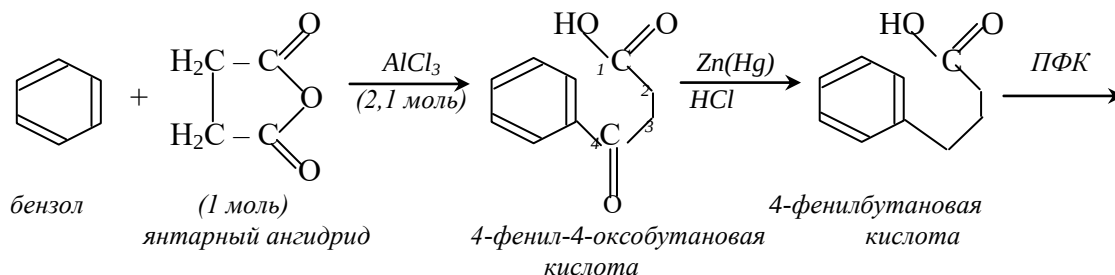
Получение нафталина

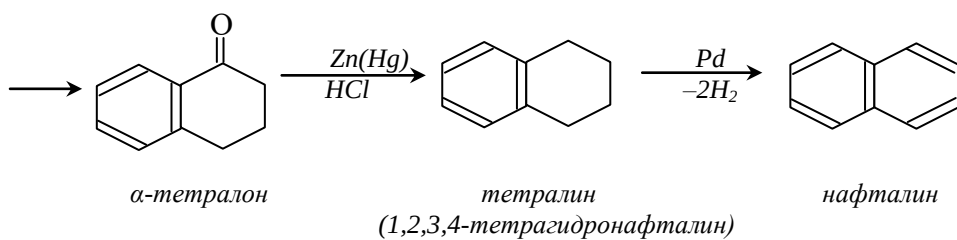
1) Переработка каменноугольной смолы

Этот метод является основным промышленным источником конденсированных бензоидных углеводородов. В каменноугольной смоле обнаружены сотни различных соединений этого типа, причем некоторые из них (нафталин, антрацен, фенантрен) присутствуют в смоле в значительных количествах.

2) Синтез нафталина реакцией ацилирования по Фриделю-Крафтсу – реакция аннелирования

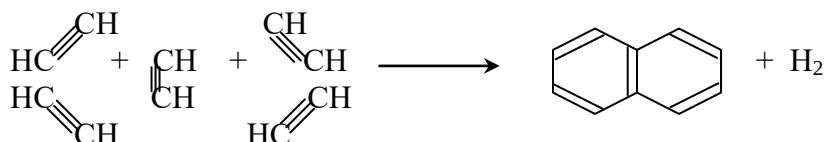
При взаимодействии бензола с янтарным ангидридом в присутствии хлорида алюминия образуется 4-фенил-4-оксобутановая кислота. Последняя восстанавливается амальгамой цинка в соляной кислоте в 4-фенилбутановую кислоту, которая образует α-тетралон в полифосфорной кислоте (ПФК). При дальнейшем восстановлении α-тетралона цинком в кислоте получают тетралин, который в присутствии палладиевого катализатора отщепляет водород и образует нафталин. Отщепление водорода (ароматизацию) можно провести и нагреванием тетралина с серой или селеном, или нагреванием с тетрахлор-*n*-бензохиноном (хлоранилом). Получение 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина) с применением реакций Фриделя-Крафтса представляет собой один из способов **аннелирования** – образования в молекуле конденсированного цикла (пяти- или шестичленного).





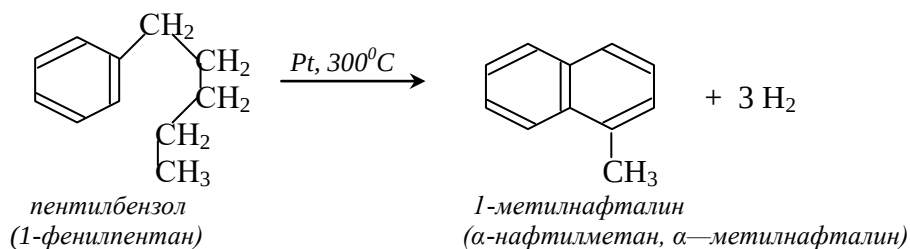
3) Полимеризация ацетилена

При пропускании ацетилена над древесным углем при 400⁰С наряду с бензолом образуется нафталин (Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский):



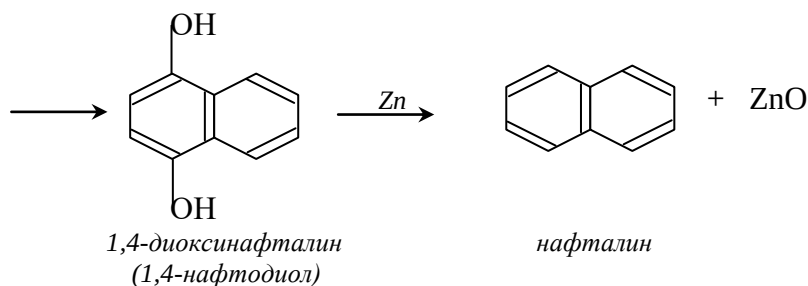
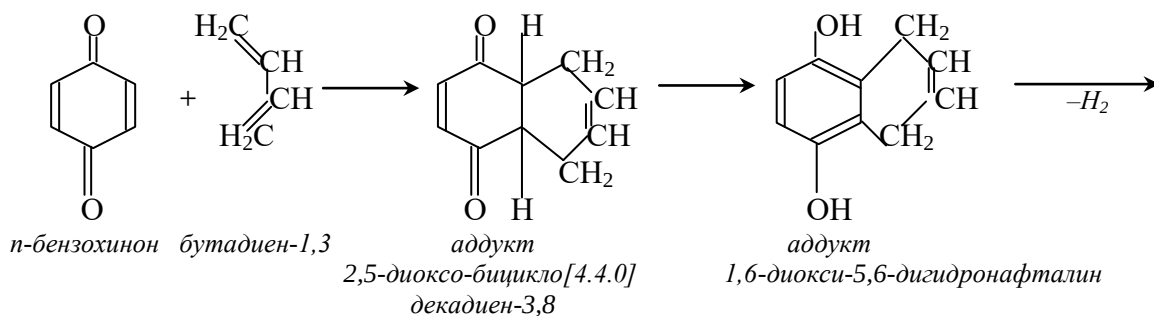
4) Дегидроциклизация гомологов бензола

При дегидроциклизации над платиной при 300⁰С гомологов бензола с боковой цепью из четырех и более углеродных атомов образуется нафталин и его гомологи (Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский, А.Ф.Платэ, С.И.Хромов):

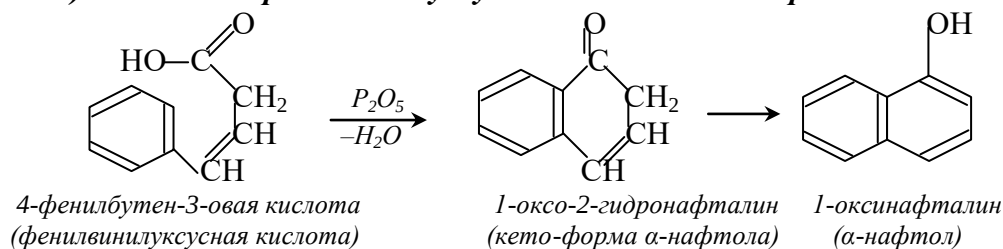


5) Диеновый синтез

При взаимодействии бутадиена-1,3 (диен) с *n*-бензохиноном (диенофил) образуется аддукт, при дегидрировании которого получается промежуточный продукт реакции в виде 1,4-нафтодиола (1,4-диокси-нафталина). Последний восстанавливается цинком в нафталин:

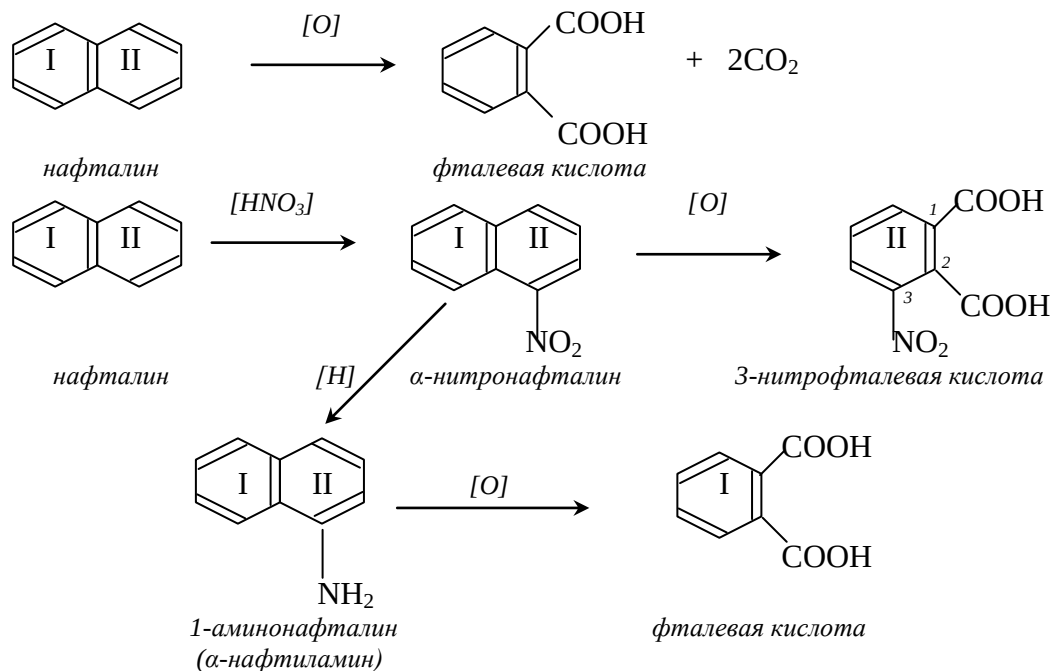


б) Замыкание фенилвинилуксусной кислоты в α -нафтол

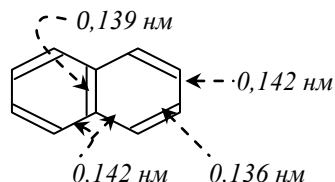


Строение нафталина

Одним из путей установления строения нафталина является **химический путь**. При окислении нафталина хромовым ангидридом получается фталевая кислота, следовательно, одно из колец нафталина является бензольным. Нафталин легко нитруется и при окислении нитронафталина получается 3-нитрофталевая кислота, следовательно, кольцо, содержащее нитрогруппу является бензольным. При восстановлении нитронафталина получается нафтиламин, который при окислении дает фталевую кислоту. В этом случае разрушилось кольцо с нитрогруппой и осталось бензольное кольцо, не содержащее нитрогруппу. Следовательно, оба кольца в нафтале являются бензольными.



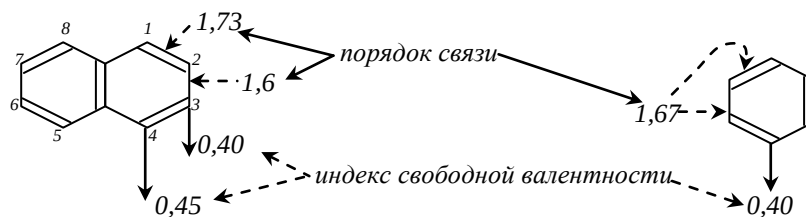
В отличие от бензола в нафтале нарушена выравненность связей, то есть межъядерные расстояния разные:



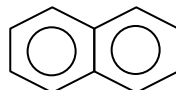
Молекулярная диаграмма показывает, что порядок связей в нафтале различен (в бензоле одинаков).

Связи 1-2, 3-4, 5-6 и 7-8 ближе к двойным, то есть – это такие связи, которые связывают α и β атомы углерода. Индекс свободной валентности у α -атомов углерода выше, чем у β - атомов углерода и атомов углерода у бензола.

Молекулярная диаграмма нафталина и бензола



В молекуле нафталина 10 π -электронов делокализованы и образуют молекулярные орбитали с сохранением энергетически выгодной ароматичности обоих колец. По аналогии с бензолом формулу нафталина можно изобразить без двойных связей:



Значение энергии сопряжения (энергии мезомерии) у нафталина – 267,9 кДж/моль или 61 ккал/моль, что меньше удвоенного значения энергии сопряжения бензола (36,6 ккал/моль $\times 2 = 73,2$ ккал/моль) или (150,7 $\cdot$ 2=301,4 кДж/моль) и указывает на уменьшение его термодинамической стабильности по сравнению с бензолом.

В то время как в бензоле ароматическая шестерка π -электронов выравнена между атомами углерода, у нафталина такое выравнивание невозможно, поэтому нафталин менее ароматичен и более неопределен, чем бензол, то есть нафталин проявляет **квази-ароматические свойства** (псевдо-ароматические).

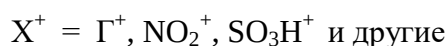
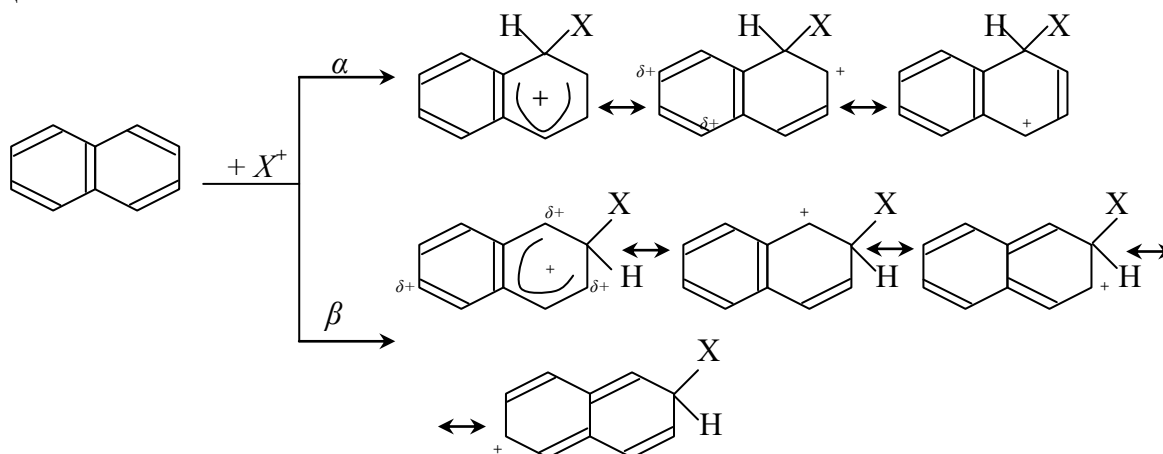
Химические свойства нафталина

Молекулы конденсированных бензоидных углеводородов содержат $(4n+2)$ π -электронов. Они частично удовлетворяют правилу Хюккеля, которое сформулировано для моноциклических аннуленов. Конденсированные бензоидные углеводороды обладают поэтому многими свойствами ароматических соединений и прежде всего склонностью к реакциям электрофильного ароматического замещения. В целом, эти углеводороды более активны в реакциях S_EAr по сравнению с бензолом.

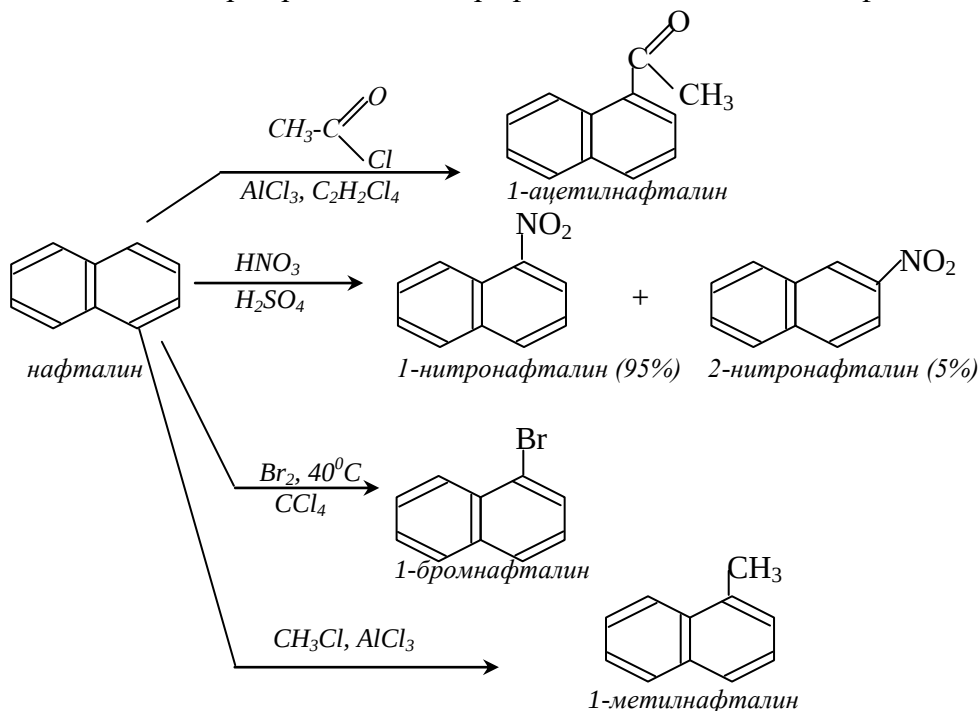
Реакции замещения

1) Замещение электрофильного характера- S_EAr

Замещение S_EAr идет легче, чем у бензола. Заместитель становится в α -положение, так как возникает энергетически более выгодный σ -комплекс. При α -замещении нарушается ароматичность только одного кольца, а при β -замещении – двух колец:

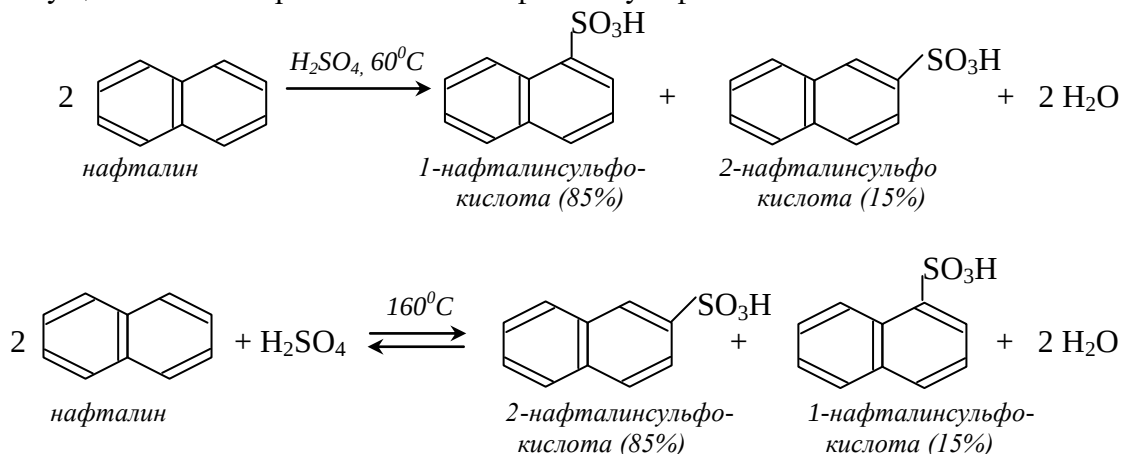


Ниже показан ряд реакций электрофильного замещения в нафталине.



Как видно, эти реакции идут преимущественно в α -положения нафталина – положения 1,4,5,8.

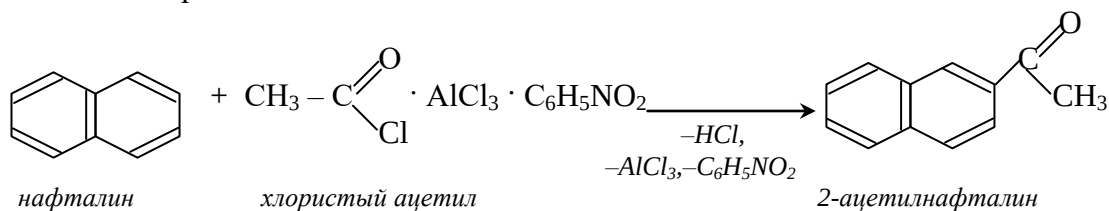
Вступление электрофильного агента в β -положения-положения 2,3,6,7 – наблюдается реже. Как правило, это происходит в специфических условиях. В частности, сульфирование нафталина моногидратом при 60°C протекает как *кинетически контролируемый процесс* (в этих условиях реакция необратима) с преимущественным образованием 1 –нафталинсульфо-кислоты.



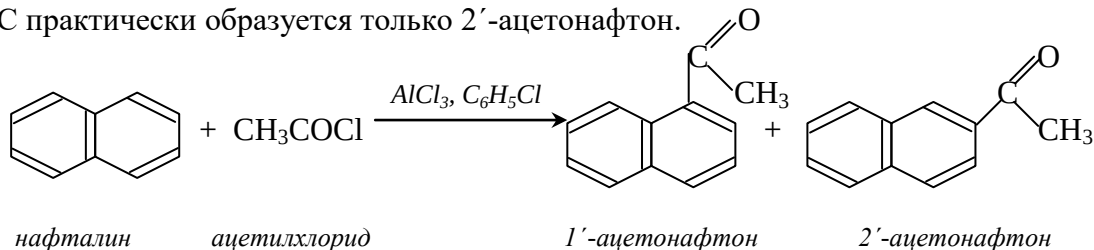
Сульфирование нафталина купоросным маслом (94%-я H_2SO_4) при 160°C протекает как *термодинамически контролируемый процесс*. В этих условиях реакция сульфирования обратима. 2-Нафталинсульфо-кислота является термодинамически более устойчивой и накапливается в реакционной смеси. Такой же состав приобретает смесь после нагревания чистой 1-нафталинсульфо-кислоты при 160°C в купоросном масле.

Ацетилирование нафталина по Фриделю-Крафтсу – еще один пример зависимости изомерного состава продуктов от условий реакции. В противоположность ацетилированию в тетрахлорэтаноле или сероуглероде, когда преимущественно образуется 1-ацетилнафталин, при применении нитробензола в качестве растворителя ацетильная группа встает в β -положение. Полагают, что громоздкий комплекс

ацилирующего агента с нитробензолом не может атаковать α -положение нафталина по пространственным причинам.

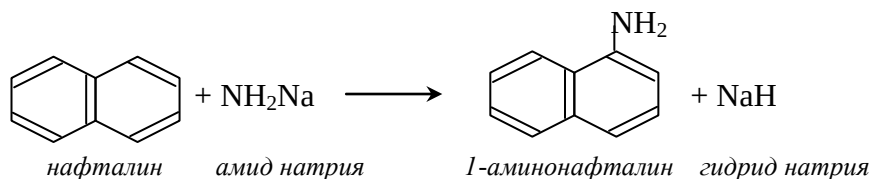


Температура также влияет на соотношение α - и β -ацилов нафталина. Например, при 0°C соотношение 1'-ацетонафтона к 2'-ацетонафтону составляет 3 : 1, а при 30°C практически образуется только 2'-ацетонафтон.



2) Замещение нуклеофильного характера- $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$

Нуклеофильное замещение у нафталина происходит трудно, но легче, чем у бензола, например, в присутствии амида натрия нафталин образует 1-аминонафталин или α -нафтиламин.

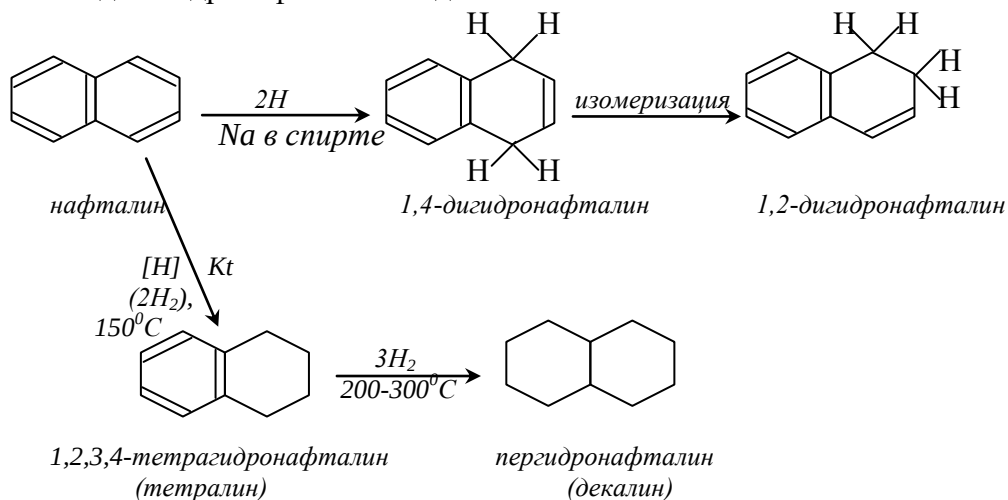


3) Реакции присоединения (восстановления)

Нафталин более неопределен, чем бензол, поэтому может гидрироваться, образуя разные продукты реакции в зависимости от условий ее проведения.

При гидрировании нафталина атомарным водородом в момент его выделения, например, при кипячении натрия с этиловым спиртом образуется 1,4-дигидронафталин, изомеризующийся в 1,2-дигидронафталин. При кипячении нафталина с натрием в амиловом спирте образуется тетралин.

При гидрировании молекулярным водородом, например, в присутствии катализаторов (никеля-Ренея, платины, палладия) получают также тетрагидронафталин (тетралин), а затем декагидронафталин или декалин.



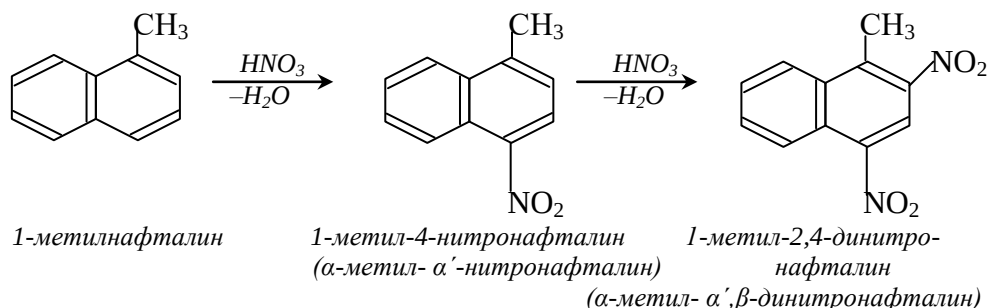
Правила ориентации в нафталиновом кольце

Правила ориентации в нафталиновом кольце сходны с бензолом, но имеются и специфические черты. Место вступления нового заместителя в нафталиновое кольцо определяется:

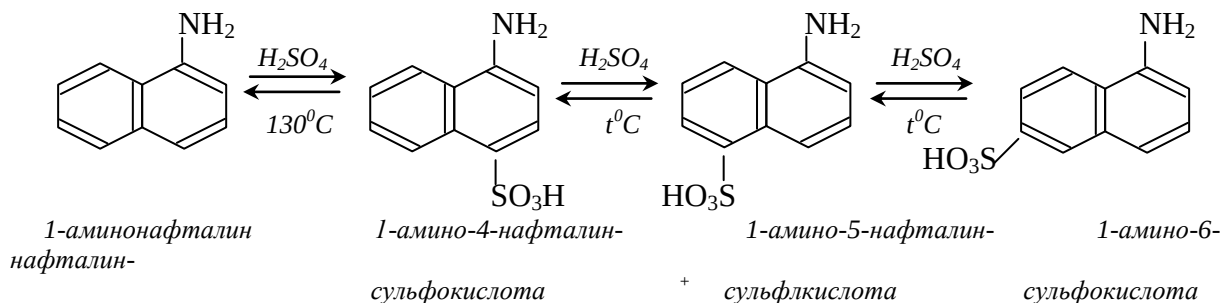
- 1) уже имеющимся заместителем;
- 2) различной реакционной способностью α - и β -положений кольца.

Если имеется в одном из колец нафталина **заместитель 1 рода**, то новый заместитель при механизме реакции $S_{E2}Ar$ вступит в то же кольцо, так как заместители 1 рода активизируют кольцо, в котором они находятся, к электрофильным реагентам.

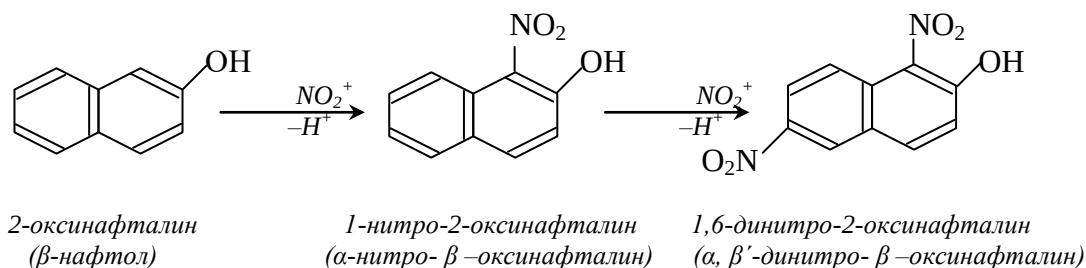
Если заместитель находится в *α -положении*, то другой заместитель идет в *пара-положение* (тоже α) того же кольца и потом в *орто-положение* (тоже β) этого же кольца.



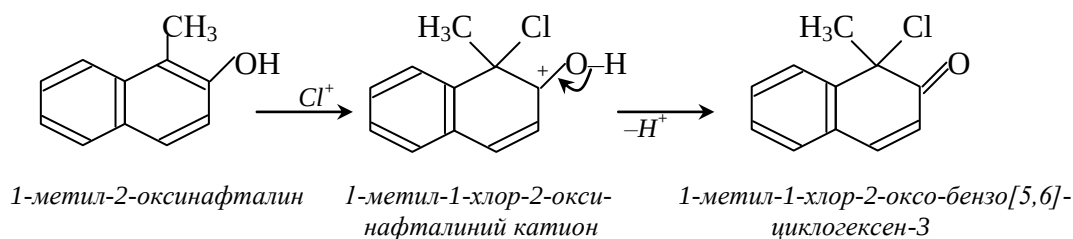
В случае сульфирования образующаяся α -нафталинсульфокислота при нагревании с серной кислотой благодаря обратимости реакции сульфирования превращается в β -изомер с переходом сульфогруппы в другое кольцо:



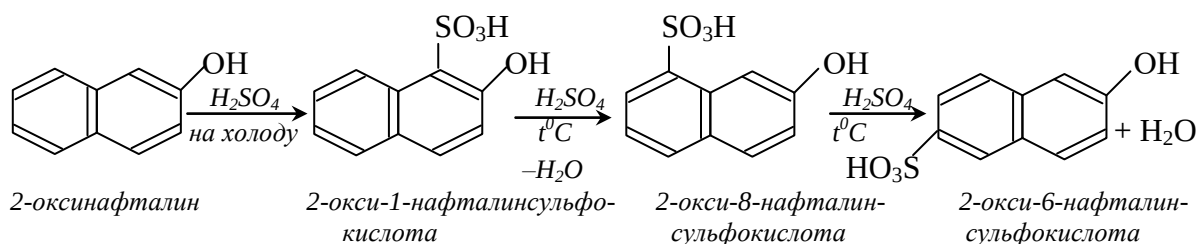
Если заместитель 1 рода находится **в β -положении** нафталинового кольца, то электрофилы направляются в α -положение (*орто*) того же кольца, а при дальнейшем действии электрофила – в *пара*- положение (β) другого кольца (6-е положение):



В некоторых случаях новый заместитель ориентируется в α -положение нафталина, несмотря на то, что оно занято. При этом атакуемое бензольное кольцо переходит в хиноидное:



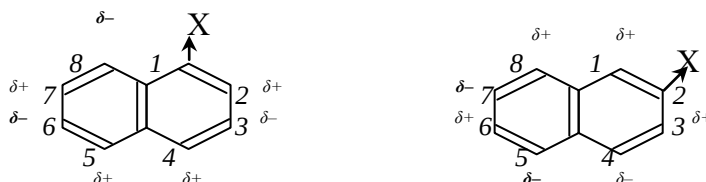
При сульфировании электрофил сначала идет в α -положение того же кольца (согласованная с правилом ориентации), потом при нагревании – в α' -положение другого кольца (несогласованная с правилом ориентации), а затем в *пара*-положение по отношению к гидроксигруппе, находящейся в β -положении – это находится уже в соответствии с правилом ориентации в нафталиновом кольце:



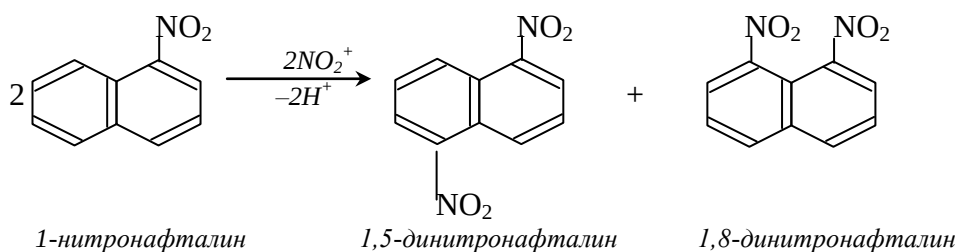
Если в одном из колец нафталина находится **заместитель 2-го рода**, то это кольцо дезактивируется по отношению к электрофилам в реакциях $S_{E2}Ar$, и новый заместитель вступает во второе кольцо.

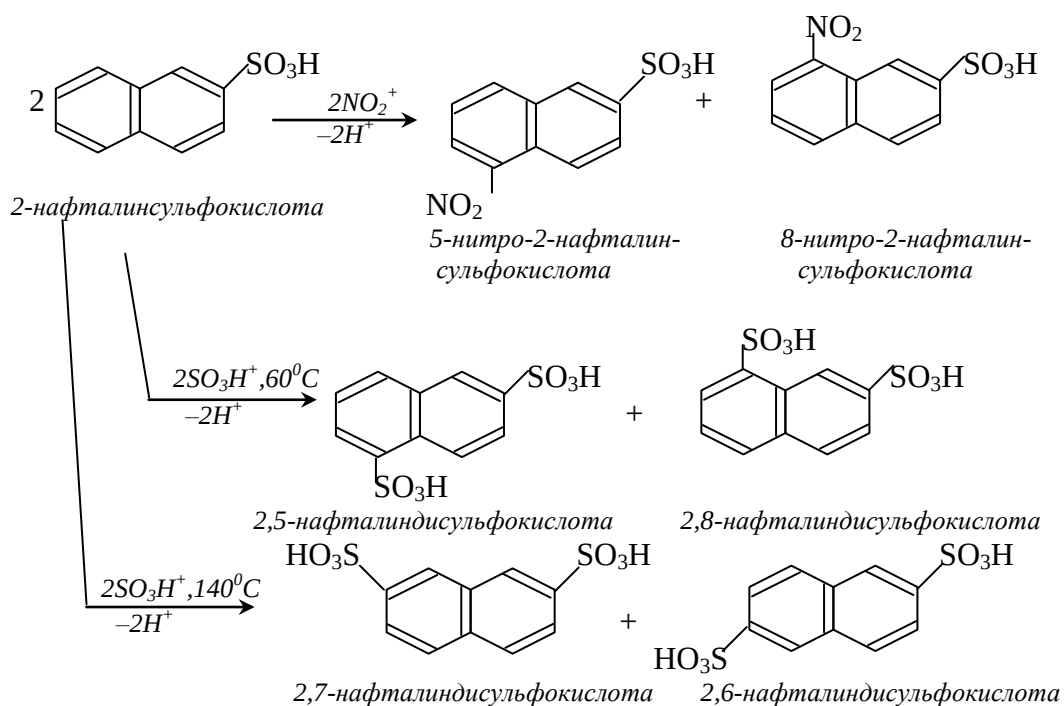
При нахождении заместителя **X** в α -положении снижается электронная плотность в нафталиновом кольце во 2, 4, 5 и 7 положениях, и электрофилы будут идти в положения 6 и 8.

При нахождении заместителя **X** в β -положении снижается электронная плотность в 1, 3, 6 и 8 положениях, и электрофилы будут идти в положения 5 и 7.



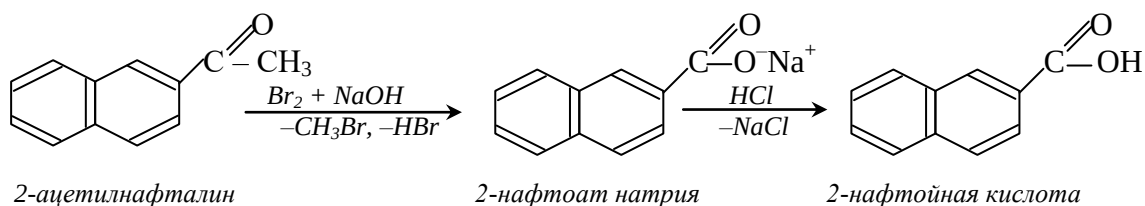
Ориентирующий эффект конкурирует с большей активностью α -положения по сравнению с β -положением.





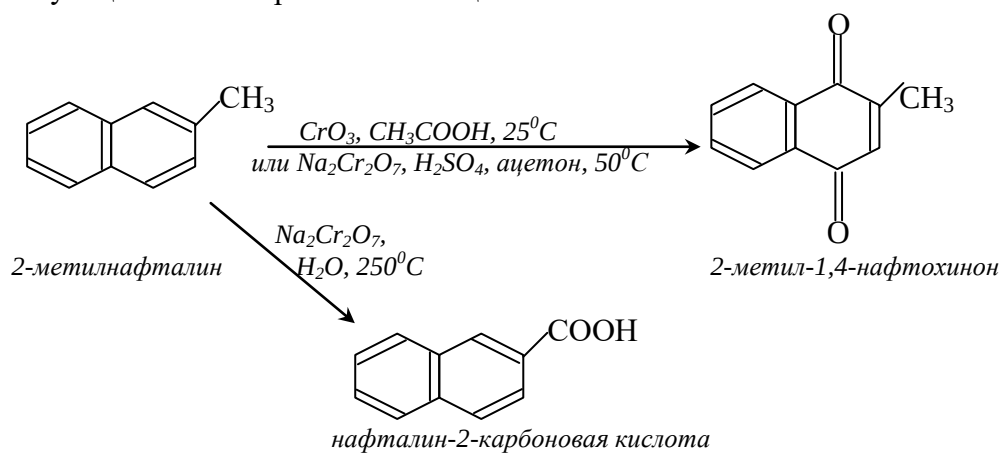
Окисление нафталина и его производных

Реакцию галогенирования ацетилнафталина (галоформная реакция) часто используют для получения карбоновых кислот ряда нафталина.

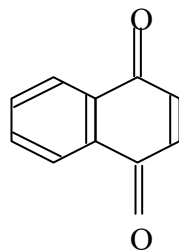


Мягкое окисление гомологов нафталина приводит к образованию нафтохинонов.

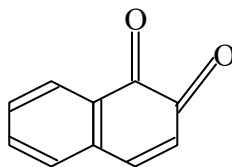
Окисление гомологов нафталина оксидом хрома (VI) в кислой среде или хромовой смесью направлено на ароматическое кольцо и ведет к образованию соответствующего хинона, а окисление дихроматом калия в нейтральной среде – на боковую цепь и не затрагивает кольцо:



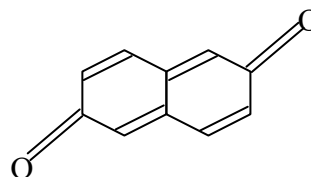
Среди нафтохинонов встречаются *пара*-нафтохиноны, *орто*-нафтохиноны, *амфи*-нафтохиноны:



пара-нафтохинон



орто-нафтохинон

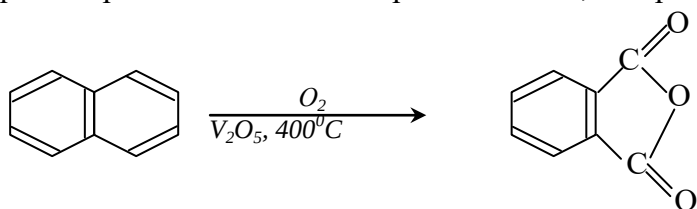


амфи-нафтохинон

Производными *n*-нафтохинона являются витамины группы К: *филлохинон* (витамин К₁) и *фарнохинон* (витамин К₂).

Витамин К₁ содержится в зеленых частях растений, а витамин К₂ – в бактериях и грибах.

Окисление нафталина в жестких условиях ведет к образованию фталевого ангидрида. При этом одно кольцо расщепляется, «сгорает».

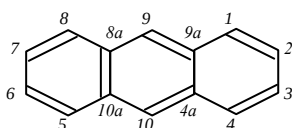


нафталин

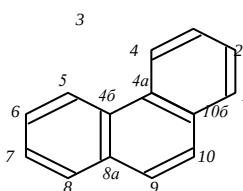
фталевый ангидрид

Антрацен и фенантрен

Антрацен является линейной конденсированной ароматической системой, содержащей 14 π -электронов, у которой выравнивание связей еще более нарушено, чем в нафталине. Два крайних бензольных кольца стремятся сохранить свою ароматичность, поэтому в положении 9 и 10 частично локализуется по одному неспаренному электрону, и они приобретают повышенную реакционную способность.



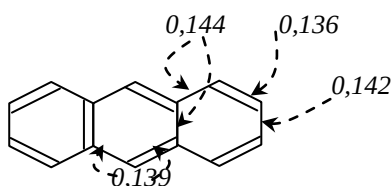
антрацен



фенантрен

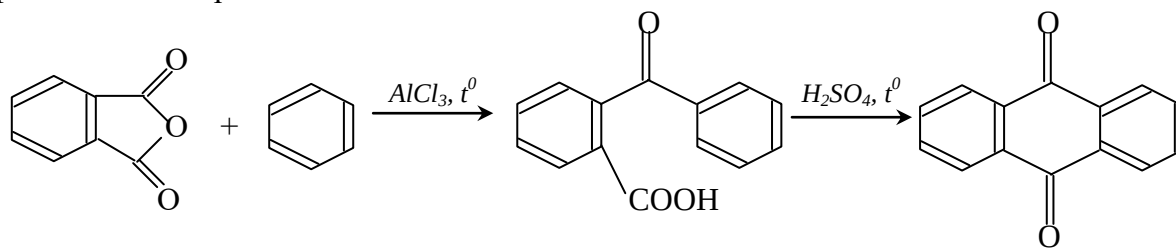
Фенантрен является ангулярной или молекулой, в которой бензольные кольца располагаются под углом. У фенантрена имеется также 14 π -электронов, и двойная связь между 9 и 10 атомами углерода по реакционной способности уподобляется этиленовой связи.

Нарушение выравнивания связей в молекуле антрацена можно продемонстрировать на примере его молекулярной диаграммы, в которой длины связей указаны в нанометрах:



Получение антрацена и фенантрена

Антрацен и многие его производные получают из замещенных бензолов и фталевого ангидрида.



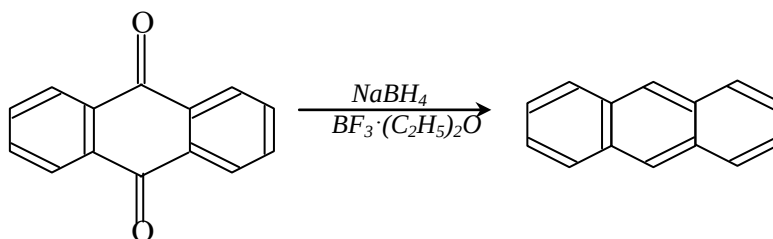
фталевый ангидрид

бензол

орто-бензоилбензойная кислота

антрахинон

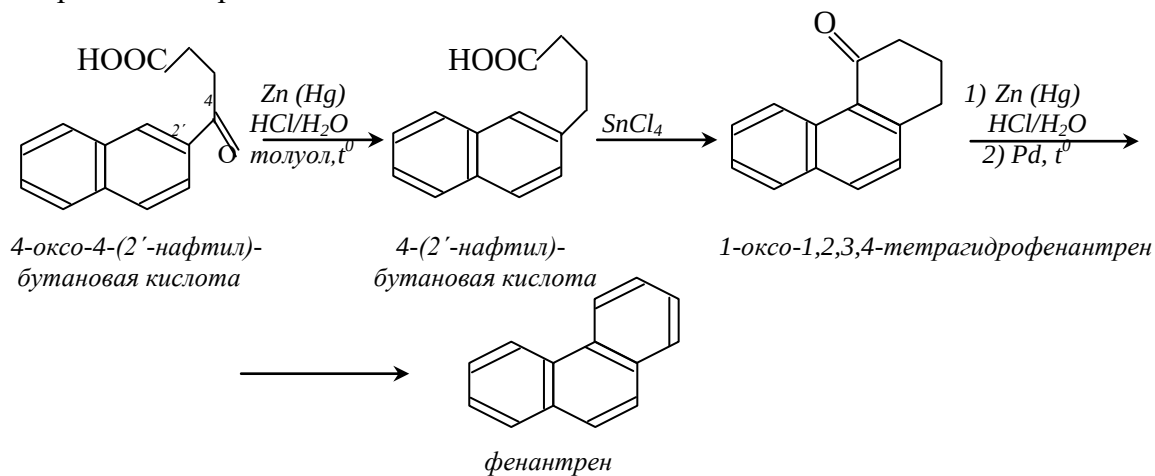
Антрахинон и его производные легко переводятся в замещенные антрацены различными реагентами, в том числе действием натрийборгидрида и эфира трехфтористого бора в диметилевого эфира диэтиленгликоля (диглим) в качестве растворителя.



антрахинон

антрацен

Фенантрены легко получают, применяя продукты ацилирования нафталина янтарным ангидридом.



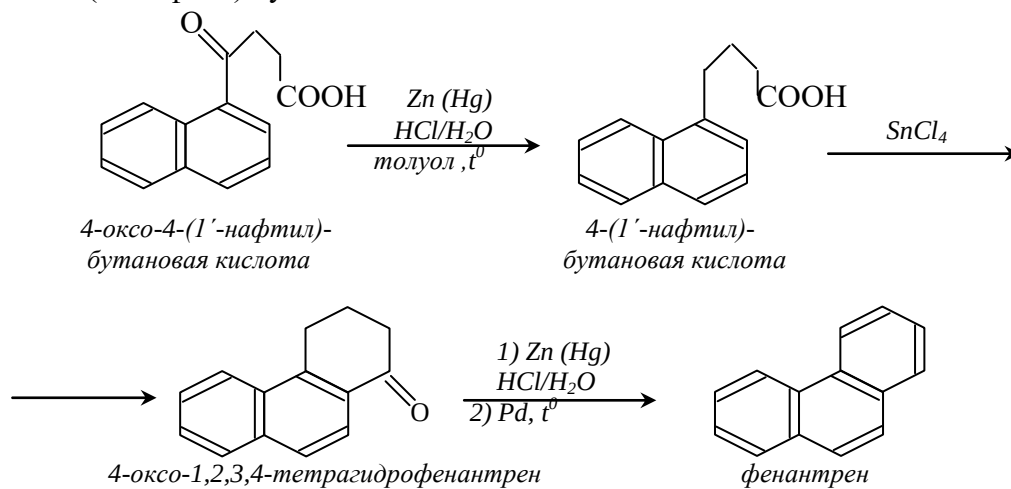
4-оксо-4-(2'-нафтил)-
бутановая кислота

4-(2'-нафтил)-
бутановая кислота

1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен

фенантрен

К аналогичному результату приводят соответствующие превращения 4-оксо-4-(1'-нафтил)бутановой кислоты.



4-оксо-4-(1'-нафтил)-
бутановая кислота

4-(1'-нафтил)-
бутановая кислота

4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен

фенантрен

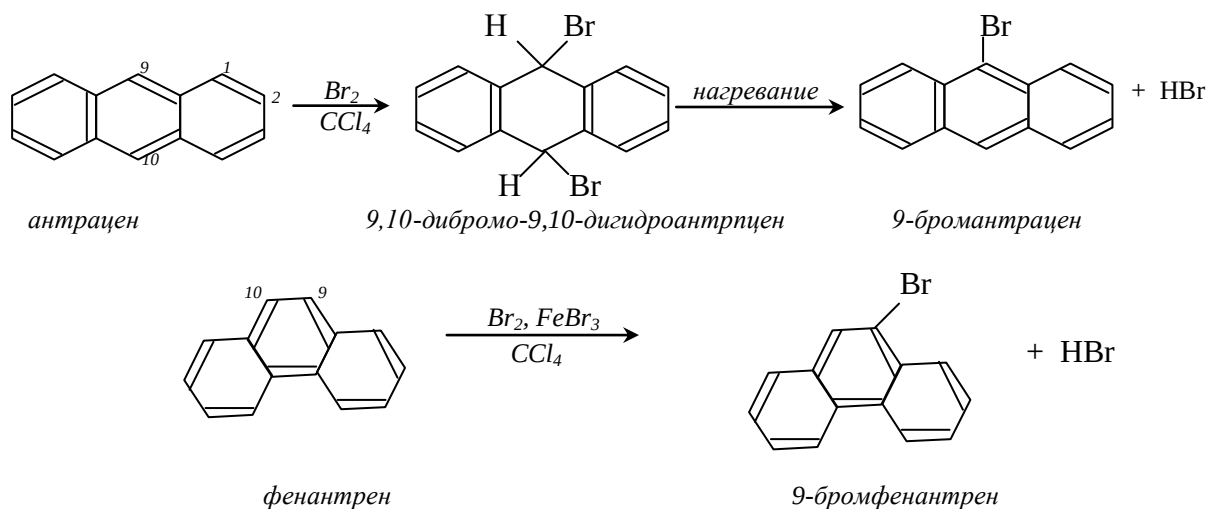
Полученные циклические кетоны последовательным восстановлением, дегидратацией и дегидрогенизацией переводят в фенантрен.

Химические свойства антрацена и фенантрена

1) Реакции электрофильного замещения –S_EAr

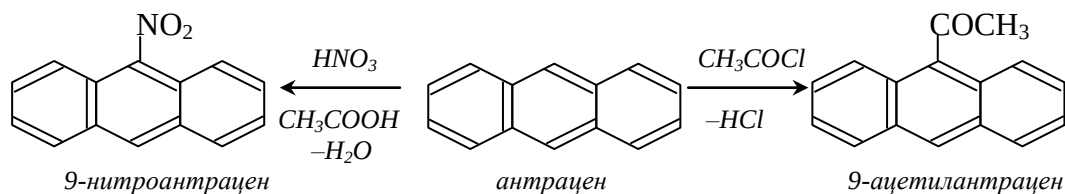
Антрацен и фенантрен в реакциях электрофильного замещения обладают более высокой реакционной способностью, чем нафталин. В результате реакции образуются продукты замещения в положении 9 ароматической системы антрацена и фенантрена.

При **бромировании и хлорировании** антрацена первоначально протекает реакция присоединения с образованием продуктов присоединения к атомам С-9 и С-10. При нагревании продукт присоединения трансформируется с отщеплением галогеноводорода в более стабильный продукт замещения. Такое направление реакции понятно, поскольку потеря ароматичности центрального кольца антрацена и сохранение ароматического секстета в двух из трех циклов приводит к уменьшению энергии стабилизации на $351 - 150,5 \cdot 2 = 50$ кДж/моль. При потере ароматичности одного из боковых колец и сохранении ароматической системы нафталина энергия стабилизации антрацена уменьшилась бы на 100 кДж/моль. Фенантрен менее реакционноспособен при взаимодействии с электрофильными реагентами, чем антрацен. Потеря энергии стабилизации центрального кольца фенантрена составляет $384 - 150,5 \cdot 2 = 83$ кДж/моль. Галогенирование фенантрена происходит непосредственно как реакция электрофильного замещения.

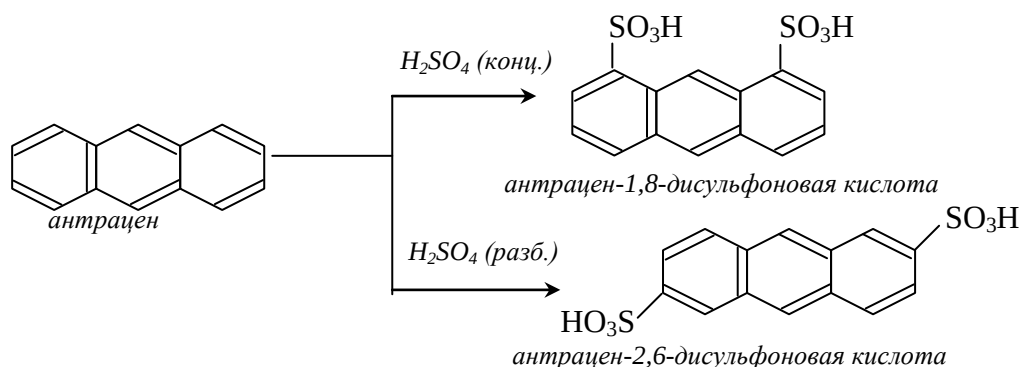


Нитрование и ацилирование антрацена протекает легко с образованием продуктов замещения также по положению 9.

Нитрование осуществляется азотной кислотой, растворенной в уксусной кислоте (концентрированная азотная кислота окисляет антрацен в антрахинон).

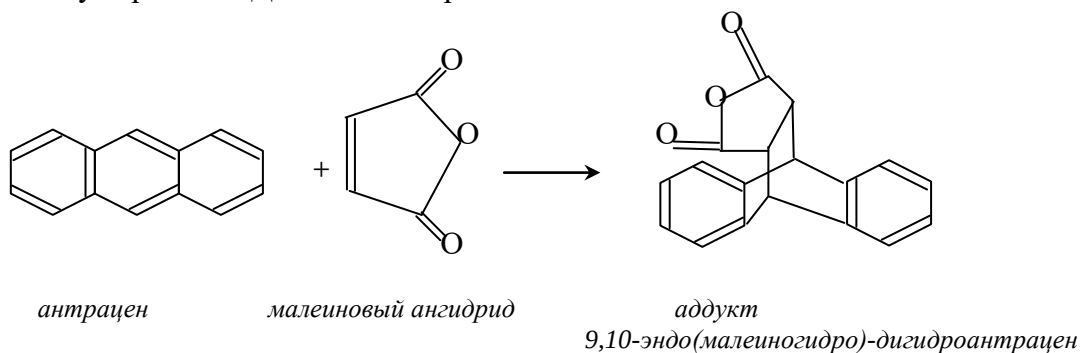


Реакция сульфирования имеет отличия: концентрированная серная кислота сульфует антрацен в α -положения цикла, а разбавленная – в β -положения:

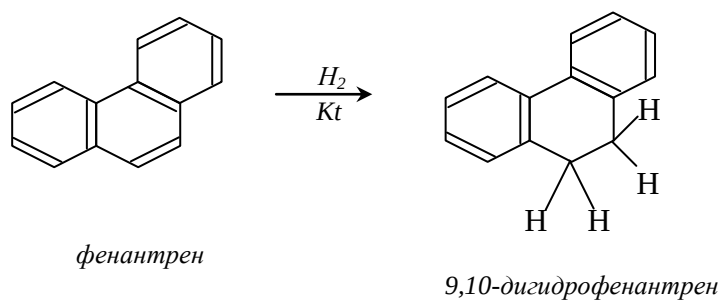


2) Реакции присоединения

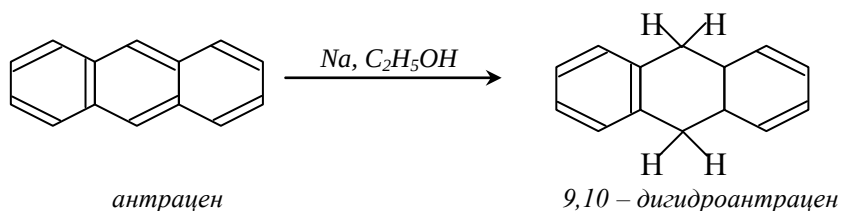
Меньшая ароматичность конденсированных бензоидных углеводородов проявляется в их склонности к реакциям присоединения. Например, антрацен в качестве диена легко реагирует с малеиновым ангидридом и с высоким выходом образует аддукт реакции Дильса-Альдера.



Фенантрен легко гидрируется в положения 9,10, образуя продукты присоединения, то есть двойная связь между атомами углерода 9 и 10 в молекуле фенантрена по реакционной способности сравнима с этиленовой связью.

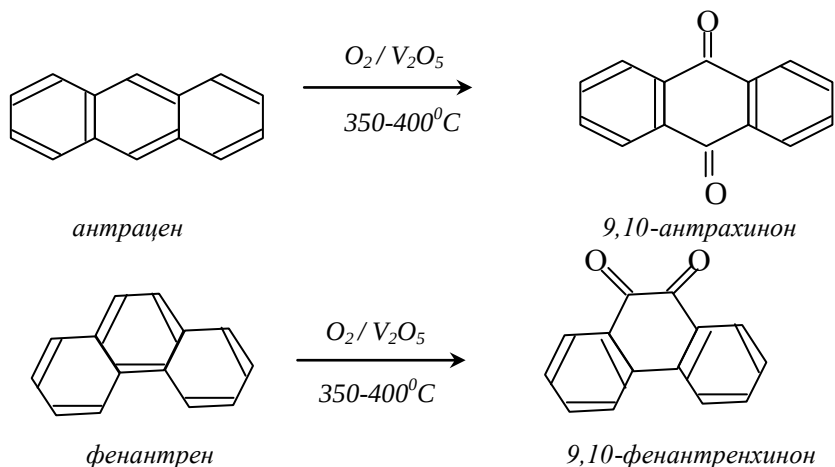


Антрацен также легко восстанавливается в дигидропроизводное:



3) Реакции окисления

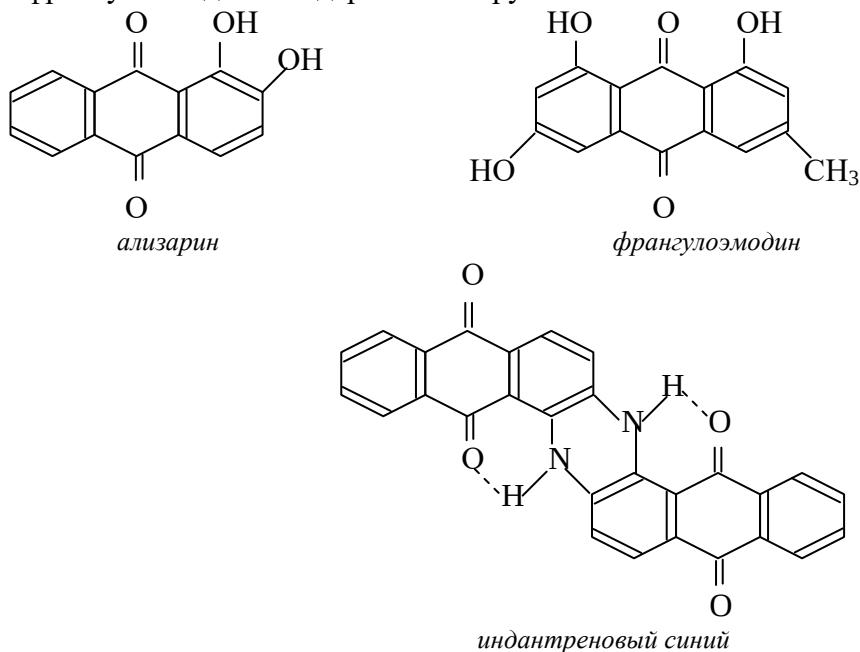
Антрацен и фенантрен легко окисляются до соответствующих хинонов. Например, при окислении кислородом воздуха при температуре 350-400⁰С в присутствии катализатора пятиокиси ванадия образуются 9,10-антрахинон и 9,10-фенантренхинон.



Способность этих углеводородов к окислению выше, чем у бензола, поэтому хиноны, указанные выше, могут быть получены при применении и традиционных окислителей, например, действием $Na_2Cr_2O_7$ или CrO_3 в серной кислоте при нагревании.

Антрахинон является исходным сырьем для синтеза антрахиноновых красителей. Один из важнейших красителей – **ализарин** – известен с древнейших времен. Его выделяли из корневищ и корней марены красильной. Ализарин – твердое вещество красного цвета, легко растворяется в щелочах, образуя растворы синего цвета. С гидроксидами некоторых металлов – алюминия, железа (III), меди(II) – ализарин образует окрашенные комплексные соединения.

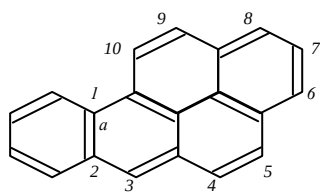
Другая группа ценных и прочных красителей на основе антрахинона – **индантреновые** красители. Примером служит индантреновый синий. Производные антрахинона – эмодины, извлекаемые из алоэ, крушины, ревеня, листьев сены, применяются в медицине в качестве слабительных средств. Один из представителей эмодинов – франгулоэмодин – содержится в крушине.



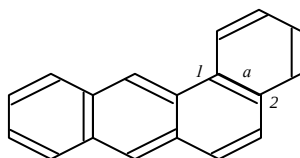
Среди конденсированных бензоидных углеводов представляет интерес бенз[а]пирен.

Бенз[а]пирен был синтезирован и изучен в 1933 г. Вскоре в опытах с животными установили высокую **канцерогенность** этого углеводорода. Впоследствии было идентифицировано огромное число и других конденсированных ароматических углеводов. Большая часть из них была выделена из каменноугольной смолы. Значительное число этих углеводов также вызывает раковые заболевания как у человека, так и у животных. Многие из них являются веществами, нарушающими передачу наследственных признаков при размножении.

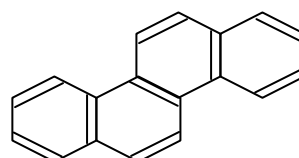
Кроме каменноугольной смолы, получаемой при коксовании каменного угля, источником конденсированных ароматических углеводов в окружающей среде являются процессы сжигания бензина в автомобильном транспорте, топлива на электростанциях. Существенную роль в загрязнении окружающей среды играет также и табачный дым. Тщательный анализ табачного дыма был проведен самыми разными физико-химическими методами. В частности, методом жидкостной хроматографии высокого давления в табачном дыме установлено присутствие, по крайней мере, фенантрена, бенз[а]пирена, хризена, бенз[а]антрацена, бенз[б]флуорантена, бенз[к]флуорантена (стороны основной циклической системы обозначаются латинскими буквами *a*, *b*, *c* и т.д. Буквой *a* обозначают сторону 1-2, буквой *b* – сторону 2-3 и т.п.



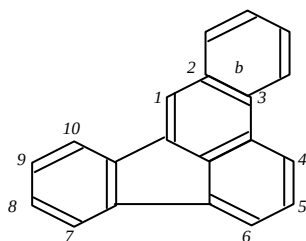
бенз[а]пирен



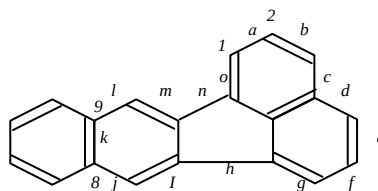
бенз[а]антрацен



хризен



бенз[б]флуорантен



бенз[к]флуорантен

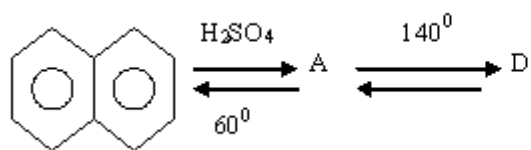
Содержание хризена и бенз[а]антрацена оказалось достаточным и для количественного определения. Установлено, например, что при выкуривании каждой сигареты выделяется ~ 900 нг хризена и ~250 нг бенз[а]антрацена.

Конденсированные ароматические углеводороды являются и **промутагенами**, которые, подвергаясь метаболизму в живом организме, приобретают мутагенные свойства.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Конденсированные полициклы. Нафталин»

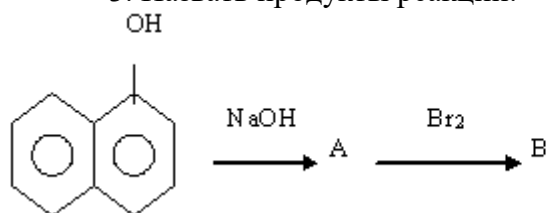
1. Нафталин является соединением:
 - А) ароматическим, надчиняется правилу Хюккеля
 - В) неароматическим, правилу Хюккеля не подчиняется
 - С) неплоская система, сопряжённая
 - Д) плоская система, несопряжённая

2. Назвать соединения по систематической номенклатуре в цепочке превращений:



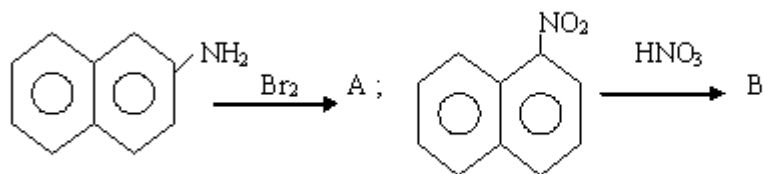
- A) A-1- нафталинсульфокислоты; D - 2- нафталинсульфокислота
- B) A-2- нафталинсульфокислоты; D - 1- нафталинсульфокислота
- C) A-2- нафталинсульфокислоты; D - 1- нафталинсульфокислота
- D) A-2- нафталинсульфокислоты; D - 4- нафталинсульфокислота

3. Назвать продукты реакций:



- A) A - α - нафтолят натрия; B -4- бром -1- нафтолят натрия
- B) A - α - нафтолят натрия; B -3- бром -1- нафтолят натрия
- C) A - α - нафтолят натрия; B -5- бром -1- нафтолят натрия
- D) A - α - нафтолят натрия; B -6- бром -1- нафтолят натрия

4. Назвать продукты и механизмы реакций:



- A) A- 1- бром -2- аминафталин, S_{E2} ; B- 1,8- динитронафталин S_{E2}
- B) A- 3- бром -2- аминафталин, S_{E2} ; B- 1,3- динитронафталин S_{E2}
- C) A- 6 - бром -2- аминафталин, S_{E2} ; B- 1,4- динитронафталин S_{E2}
- D) A- 7-бром -2- аминафталин, S_{E2} ; B- 1,6- динитронафталин S_N

5. Нафталин (а) и антрацен (б) обладают ароматичностью по сравнению с бензолом

- A) а-меньшей, б-меньшей;
- B) а-меньшей, б-большей;
- C) а-большей, б-меньшей;
- D) а-большей, б-большей.

6. Пи-электроны в нафталине (а) и антрацене (б) в основном состоянии находятся только на молекулярных орбиталях

- A) а-связывающих, б-связывающих;
- B) а-разрыхляющих, б-разрыхляющих;
- C) а-связывающих, б-разрыхляющих;
- D) а-разрыхляющих, б-связывающих.

7. Для монозамещенных нафталина число изомеров равно

- А) 2
- В) 3
- С) 4
- Д) 1

8. Для одинаковых дизамещенных нафталина число изомеров равно

- А) 10,
- В) 2,
- С) 14,
- Д) 4

9. Для разных дизамещенных нафталина число изомеров равно

- А) 14,
- В) 12,
- С) 10,
- Д) 8.

10. Амфи-положение заместителей у нафталина – это положения

- А) 2 и 6,
- В) 1 и 2,
- С) 2 и 5,
- Д) 1 и 7.

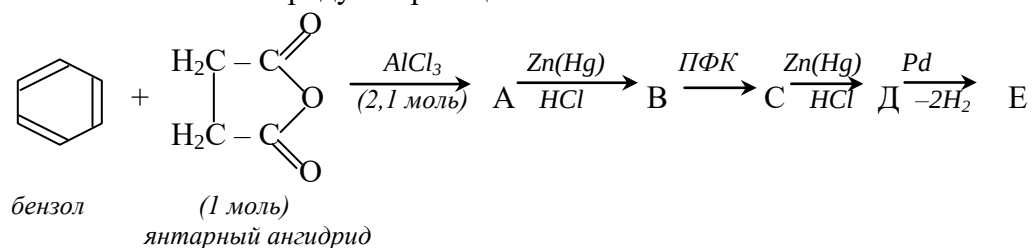
11) Пери-положения заместителей у нафталина – это положения

- А) 1 и 8,
- В) 2 и 8,
- С) 3 и 7,
- Д) 1 и 2.

12. Реакция аннелирования – это получение

- А) конденсированных бициклов,
- В) изолированных бициклов,
- С) алканов,
- Д) циклоалканов.

13. Назвать продукты реакций:



- А) А- 4-фенил-4- оксобутановая кислота, В-4-фенилбутановая кислота, С- α-тетралон, Д- тетралин, Е-нафталин;
- В) А-4-фенилбутановая кислота, В-4-фенил-4-оксобутановая кислота, С- α-тетралон, Д- тетралин, Е-нафталин;
- С) А-4-фенилбутановая кислота, В- α-тетралон, С- 4-фенил-4-оксобутановая кислота, Д- тетралин, Е-нафталин;
- Д) А-4-фенилбутановая кислота, В- тетралин,, С- 4-фенил-4-оксобутановая кислота, Д- α-тетралон Е-нафталин.

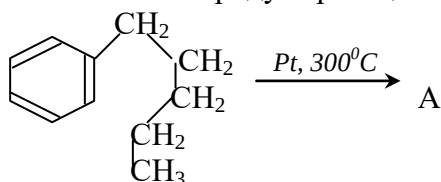
14. Нафталин образуется из гомологов бензола с боковой цепью углеродных атомов, начиная с числа

- A) 4
- B) 5
- C) 3
- Д) 6

15. Нафталин получают при полимеризации

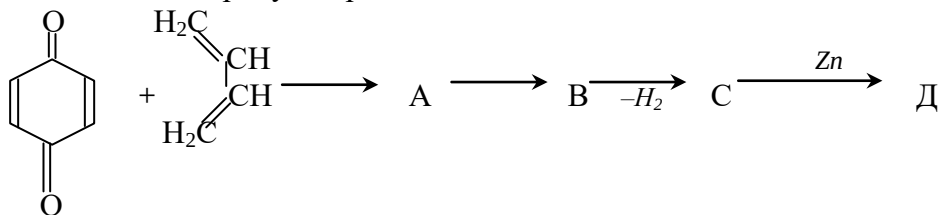
- A) ацетилена,
- B) этилена,
- C) винилацетилена,
- Д) дивинила.

16. Назвать продукт реакции:



- A) 1-метилнафталин,
- B) 1-фенилпентан,
- C) 3-метилнафталин,
- Д) 4-метилнафталин.

17. Назвать продукты реакций:



A) A-2,5-диоксо-бицикло[4.4.0] декадиен-3,8; В-1,6-диокси-5,6-дигидронафталин;

С-1,4-диоксинафталин; Д- нафталин;

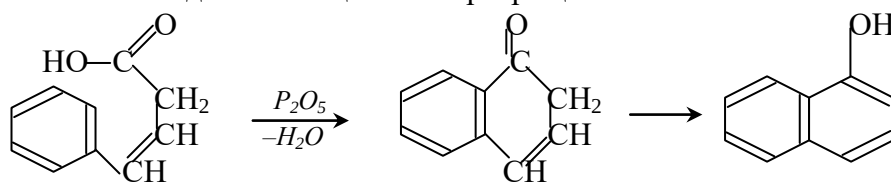
B) A-2,5-диоксо-бицикло[4.4.0] декадиен-3,8; В-1,4-диоксинафталин; С-1,6-диокси-5,6-дигидронафталин; Д- нафталин;

C) A-1,4-диоксинафталин; В-2,5-диоксо-бицикло[4.4.0] декадиен-3,8; С-1,6-диокси-5,6-дигидронафталин; Д- нафталин;

Д) A-1,6-диокси-5,6-дигидронафталин; В-2,5-диоксо-бицикло[4.4.0] декадиен-3,8;

С-1,4-диоксинафталин; Д- нафталин.

18. Назвать соединения в цепочке превращений:



A) A- 1-оксо-2-гидронафталин; В- α -нафтол;

B) A- α -нафтол; В- 1-оксо-2-гидронафталин;

C) A- фенилвинилуксусная кислота, В- кето-форма α -нафтола;

Д) А- кето-форма α -нафтола; В- фенилвинилуксусная кислота.

19. При взаимодействии нафталина с хлористым ацетилом в присутствии хлорида алюминия и тетрахлорэтана (а) или нитробензола (б) получают только

- А) (а)-1-ацетиднафталин, (б)-2-ацетилнафталин;
- В) (а)-2-ацетиднафталин, (б)-1-ацетилнафталин;
- С) (а)-1,2-диацетиднафталин, (б)-2-ацетилнафталин;
- Д) (а)-1-ацетиднафталин, (б)-1,2-диацетилнафталин.

20. Реакция нитрования нафталина дает преимущественно продукт реакции

- А) 1-нитронафталин,
- В) 2-нитронафталин,
- С) 3-нитронафталин,
- Д) 4-нитронафталин.

21. Бромирование (а) и алкилирование (б) нафталина дает практически продукт реакции в положении

- А) 1
- В) 2
- С) 3
- Д) 6

22. При сульфировании нафталина моногидратом при 60⁰С (а) и купоросным маслом при 160⁰С (б) образуются преимущественно

- А) а- 1-нафталинсульфокислота, б- 2-нафталинсульфокислота;
- В) а- 2-нафталинсульфокислота, б- 1-нафталинсульфокислота;
- С) а- 4-нафталинсульфокислота, б- 3-нафталинсульфокислота;
- Д) а- 8-нафталинсульфокислота, б- 7-нафталинсульфокислота.

23. Сульфирование нафталина моногидратом при 60⁰С (а) и купоросным маслом при 160⁰С (б) – это процессы

- А) а-кинетический, б-термодинамический;
- В) а- термодинамический, б- кинетический;
- С) а-кинетический, б-кинетический;
- Д) а-термодинамический, б-термодинамический.

24. При 0⁰С соотношение 1'-ацетонафтона (а) к 2'-ацетонафтону (б) составляет. а при 30⁰С практически образуется только (а) или (б).

- А) при 0⁰С- а : б = 3 : 1, при 30⁰-а;
- В) при 0⁰С- а : б = 1 : 3, при 30⁰-б;
- С) при 0⁰С- а : б = 3 : 1, при 30⁰-б;
- Д) при 0⁰С- а : б = 1 : 3, при 30⁰-а.

25. Нуклеофильное замещение у нафталина по сравнению с бензолом происходит

- А) легче,
- В) труднее,
- С) одинаково,
- Д) почти одинаково.

26. Аминирование нафталина происходит в положение

- А) 1

- В) 2
С) 3
Д) 4

27. При кипячении натрия с этиловым спиртом и нафталином образуется продукт (а), изомеризующийся в продукт (б). При кипячении нафталина с натрием в амиловом спирте образуется продукт (в).

- А) а-1,4-дигидронафталин; б-1,2-дигидронафталин; в- тетралин;
В) а-1,2-дигидронафталин; б-1,4-дигидронафталин; в- тетралин;
С) а-1,2-дигидронафталин; б- тетралин; в- 1,4-дигидронафталин;
Д) а- тетралин; б- 1,2-дигидронафталин; в- 1,4-дигидронафталин.

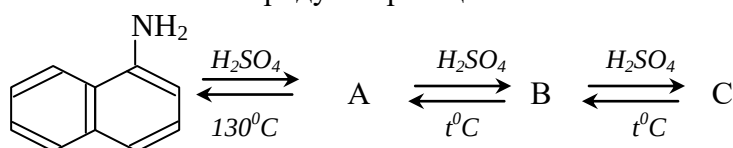
28. При гидрировании нафталина в присутствии никеля-Ренея образуются

- А) тетралин, декалин;
В) 1,4-дигидронафталин; б-1,2-дигидронафталин;
С) декалин, 1,2-дигидронафталин;
Д) тетралин, 1,4-дигидронафталин.

29. При нитровании 1-метилнафталина образуется продукт (а), а при избытке нитрующей смеси образуется продукт (б).

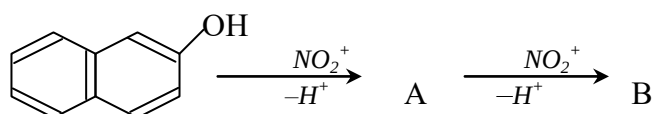
- А) а-1-метил-4-нитронафталин; б- 1-метил-2,4-динитронафталин;
В) а-1-метил-2-нитронафталин; б- 1-метил-2,5-динитронафталин;
С) а-1-метил-3-нитронафталин; б- 1-метил-3,4-динитронафталин;
Д) а-1-метил-7-нитронафталин; б- 1-метил-7,8-динитронафталин;

30. Назвать продукты реакций



- А) А-1-амино-4-нафталинсульфоокислота, В- 1-амино-5-нафталин сульфокислота;
С- 1-амино-6-нафталинсульфоокислота;
В) А-1-амино-3-нафталинсульфоокислота, В- 1-амино-6-нафталин сульфокислота;
С- 1-амино-8-нафталинсульфоокислота;
С) А-1-амино-2-нафталинсульфоокислота, В- 1-амино-7-нафталин сульфокислота;
С- 1-амино-8-нафталинсульфоокислота;
Д) А-1-амино-4-нафталинсульфоокислота, В- 1-амино-6-нафталин сульфокислота;
С- 1-амино-5-нафталинсульфоокислота.

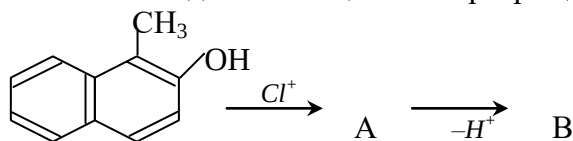
31. Назвать соединения:



- А) А-1-нитро-2-оксинафталин; В-1,6-динитро-2-оксинафталин;
В) А-1,6-динитро-2-оксинафталин; В-1-нитро-2-оксинафталин;
С) А- α, β'-динитро- β –оксинафталин; В- α-нитро- β –оксинафталин;

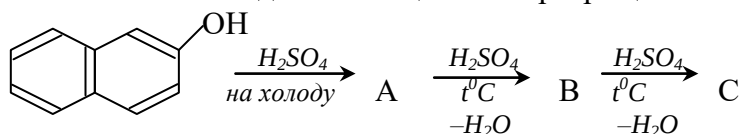
Д) А-2-нитро-3-оксинафталин; В-2,8-динитро-3-оксинафталин.

32. Назвать соединения в цепочке превращений:



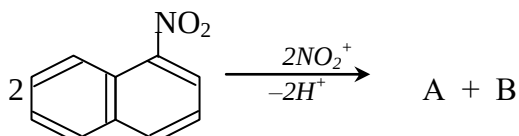
- А) А-1-метил-1-хлор-2-оксинафталиний катион; В-1-метил-1-хлор-2-оксо-бензо[5,6] циклогексен-3;
 В) А-2-метил-2-хлор-3-оксинафталиний катион; В-2-метил-2-хлор-3-оксо-бензо[5,6] циклогексен-4;
 С) А-1-метил-1-хлор-2-оксо-бензо[5,6] циклогексен-3; В-1-метил-1-хлор-2-оксонафтохинон;
 Д) А-2-метил-2-хлор-3-оксо-бензо[5,6] циклогексен-4; В-2-метил-2-хлор-3-оксонафтохинон.

33. Назвать соединения в цепочке превращений:



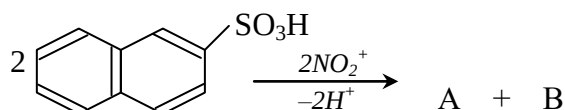
- А) А-2-окси-1-нафталинсульфокислота; В-2-окси-8-нафталинсульфокислота; С-2-окси-6-нафталинсульфокислота;
 В) А-3-окси-2-нафталинсульфокислота; В-3-окси-9-нафталинсульфокислота; С-3-окси-5-нафталинсульфокислота;
 С) А-2-окси-8-нафталинсульфокислота; В-2-окси-1-нафталинсульфокислота; С-2-окси-6-нафталинсульфокислота;
 Д) А-2-окси-6-нафталинсульфокислота; В-2-окси-1-нафталинсульфокислота; С-2-окси-8-нафталинсульфокислота.

34. Назвать соединения:



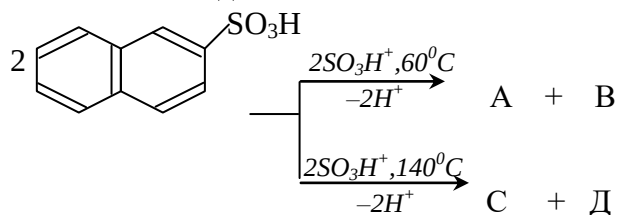
- А) А- 1,5-динитронафталин; В- 1,8-динитронафталин;
 В) А- 1,8-динитронафталин; В- 1,6-динитронафталин;
 С) А- 1,3-динитронафталин; В- 1,5-динитронафталин;
 Д) А- 1,4-динитронафталин; В- 1,6-динитронафталин.

35. Назвать соединения:



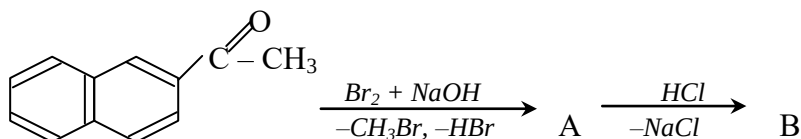
- А) А-5-нитро-2-нафталинсульфокислота; В-8-нитро-2-нафталинсульфокислота;
 В) А-7-нитро-3-нафталинсульфокислота; В-9-нитро-3-нафталинсульфокислота;
 С) А-4-нитро-2-нафталинсульфокислота; В-7-нитро-2-нафталинсульфокислота;
 Д) А-6-нитро-2-нафталинсульфокислота; В-9-нитро-2-нафталинсульфокислота.

36. Назвать соединения:



- А) А-2,5-нафталиндисульфокислота; В- 2,8-нафталиндисульфокислота;
 С- 2,7-нафталиндисульфокислота; Д- 2,6-нафталиндисульфокислота;
 В) А-2,5-нафталиндисульфокислота; В- 2,6-нафталиндисульфокислота;
 С- 2,7-нафталиндисульфокислота; Д- 2,8-нафталиндисульфокислота;
 С) А-2,7-нафталиндисульфокислота; В- 2,8-нафталиндисульфокислота;
 С- 2,5-нафталиндисульфокислота; Д- 2,6-нафталиндисульфокислота;
 Д) А-2,7-нафталиндисульфокислота; В- 2,6-нафталиндисульфокислота;
 С- 2,5-нафталиндисульфокислота; Д- 2,8-нафталиндисульфокислота.

37. Назвать соединения:



- А) А- 2-нафтоат натрия; В-2-нафтойная кислота;
 В) А-2-нафтойная кислота; В-2-нафтоат натрия;
 С) А- 2-бромацетилнафталин; В- 2-хлорацетилнафталин;
 Д) А- 2-бромацетофенон; В- 2-хлорацетофенон.

38. При окислении 2-метилнафталина при комнатной температуре образуется продукт (а), а при высокой температуре – продукт (б).

- А) А- 2-метил-1,4-нафтохинон; В- нафталин-2-карбоновая кислота;
 В) А- нафталин-2-карбоновая кислота; В- 2-метил-1,4-нафтохинон;
 С) А- нафтионовая кислота, В-*орто*-нафтохинон;
 Д) А- *орто*-нафтохинон, В- нафтионовая кислота.

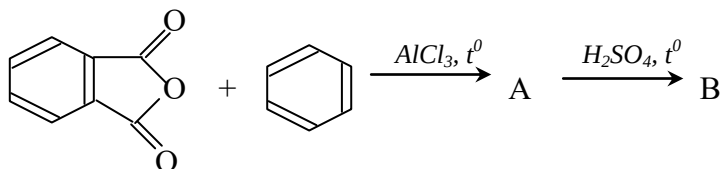
39. Нафталин в жестких условиях образует

- А) фталевый ангидрид,
 В) бензойную кислоту,
 С) бензохинон,
 Д) бензальдегид.

40. Производными *n*-нафтохинона являются витамины группы К: *филлохинон* (а) и *фарнохинон* (б).

- А) а- витамин К₁, б- витамин К₂;
 В) а- витамин К₂, б- витамин К₁;
 С) а- витамин К₁, б- витамин К₁;
 Д) а- витамин К₂, б- витамин К₂.

41. Назвать соединения:

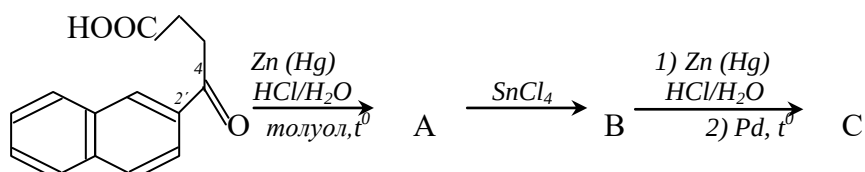


- А) А- *орто*-бензоилбензойная кислота, В- антрахинон;
 В) А- антрахинон, В- *орто*-бензоилбензойная кислота;
 С) А-антрахиноновая кислота, В- антрацен;
 Д) А-антрацен, В-антрахиноновая кислота.

42. При окислении антрахинона образуется

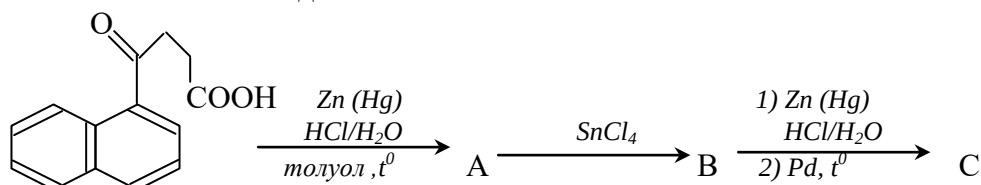
- А) антрацен,
 В) фенантрен,
 С) нафталин,
 Д) бензол.

43. Назвать соединения:



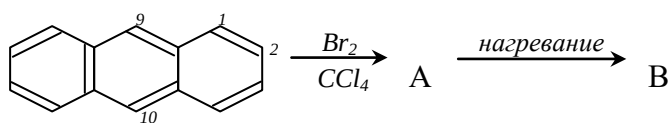
- А) А-4-(2'-нафтил) бутановая кислота, В- 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, С-фенантрен;
 В) А-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, В-4-(2'-нафтил) бутановая кислота, С-фенантрен;
 С) А- фенантрен, В-4-(2'-нафтил) бутановая кислота, С-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен;
 Д) А- фенантрен, В-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, С-4-(2'-нафтил) бутановая кислота.

44. Назвать соединения:



- А) А-4-(1'-нафтил) бутановая кислота, В- 4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, С-фенантрен;
 В) А-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, В- 4-(1'-нафтил) бутановая кислота, С-фенантрен;
 С) А- фенантрен, В- 4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, С-4-(1'-нафтил) бутановая кислота;
 Д) А- фенантрен, В-4-(1'-нафтил) бутановая кислота, С-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен.

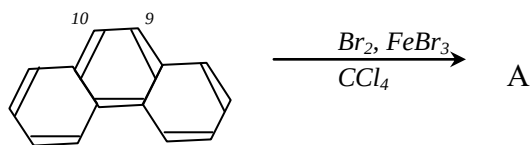
45. Назвать соединения:



- А) А-9,10-дибромо-9,10-дигидроантрацен; В-9-бромантрацен;
 В) А-9-бромантрацен; В-9,10-дибромо-9,10-дигидроантрацен;
 С) А-1-бромантрацен, В-2-бромантрацен;

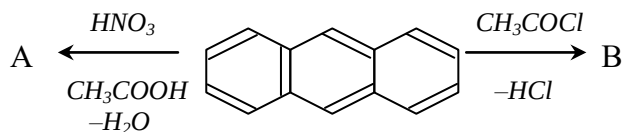
Д) А-1,2-дибромантрацен; В-9,10-дибромантрацен.

46. Назвать соединение:



- А) 9-бромфенантрен;
- В) 10-бромфенантрен,
- С) 1-бромфенантрен,
- Д) 2-бромфенантрен.

47. Назвать соединения:

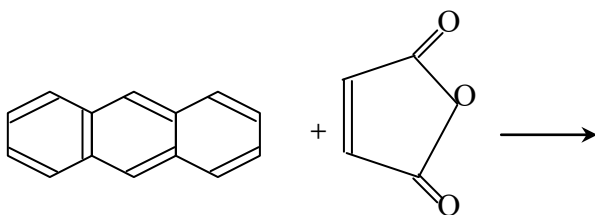


- А) А-9-нитроантрацен, В-9-ацетилантрацен;
- В) А-10-нитроантрацен, В-10-ацетилантрацен;
- С) А-1-нитроантрацен, В-1-ацетилантрацен;
- Д) А-2-нитроантрацен, В-2-ацетилантрацен.

48. Сульфирование антрацена дает разные продукты реакции при действии разбавленных и концентрированных агентов: разбавленная серная кислота дает продукт (а), а концентрированная – продукт (б).

- А) а- антрацен-2,6-дисульфоновая кислота; б- антрацен-1,8-дисульфоновая кислота;
- В) а- антрацен-1,8-дисульфоновая кислота; б- антрацен-2,6-дисульфоновая кислота;
- С) а- антрацен-2,4-дисульфоновая кислота; б- антрацен-1,7-дисульфоновая кислота;
- Д) а- антрацен-2,5-дисульфоновая кислота; б- антрацен-1,6-дисульфоновая кислота.

49. Назвать соединение:



- А) 9,10-эндо(малеиногидро)-дигидроантрацен,
- В) 9,10-экзо(малеиногидро)-дигидроантрацен,
- С) 7,8-экзо(малеиногидро)-дигидроантрацен,
- Д) 7,8-эндо(малеиногидро)-дигидроантрацен.

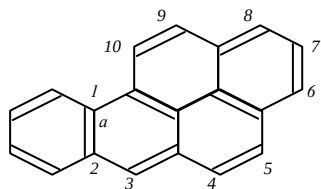
50. Фенантрен и антрацен при гидрировании дают реакции присоединения в положения

- А) 9 и 10,
- В) 1 и 2,
- С) 2 и 3,
- Д) 7 и 8.

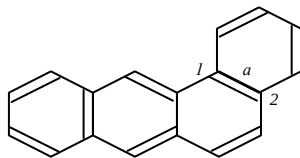
51. Антрацен и фенантрен легко окисляются до соответствующих хинонов в положениях:

- А) 9 и 10,
- В) 7 и 8,
- С) 1 и 2,
- Д) 2 и 4.

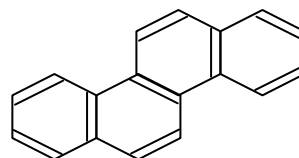
52. Назвать соединения:



А



В

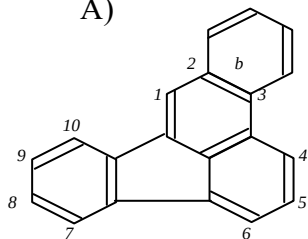


С

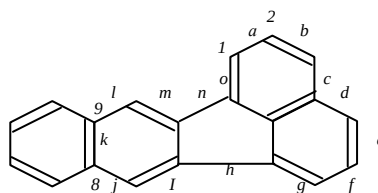
- А) А- бенз[а]пирен , В- бенз[а]антрацен, С- хризен;
- В) А- бенз[а]антрацен, В- бенз[а]пирен, С- хризен;
- С) А- бенз[а]антрацен, В- хризен, С- бенз[а]пирен;
- Д) А- бенз[а]пирен, В- хризен, С- бенз[а]антрацен.

53. Назвать соединения:

А)



В)



- А) А- бенз[б]флуорантен, В- бенз[к]флуорантен;
- В) А- бенз[к]флуорантен, В- бенз[б]флуорантен;
- С) А- бенз[а]пирен , В- бенз[а]антрацен;
- Д) А- бенз[а]антрацен, В- бенз[а]пирен.

Гетероциклические соединения

Соединения, которые наряду с атомами углерода содержат в цикле один или несколько гетероатомов, называют **гетероциклическими соединениями**.

В настоящее время получены гетероциклические соединения с участием большинства элементов периодической системы. Из них наибольшее значение имеют кислород, азот, сера.

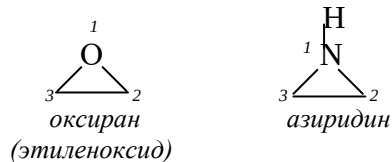
Многочисленные гетероциклические соединения играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве и т.д. Гетероциклические соединения входят в состав важнейших природных продуктов: красящих веществ крови и растений (гемин и хлорофилла), нуклеиновых кислот, многих витаминов, антибиотиков и алкалоидов. Почти вся фармацевтическая химия является химией гетероциклических соединений. Многие яркие высокопрочные синтетические красители (индиго, индантрен) также содержат гетероциклические кольца. Среди веществ, способствующих повышению уровня сельского хозяйства, видное место занимают гетероциклические соединения (ростовые вещества, инсектициды). Различные отрасли химической промышленности заняты производством гетероциклических соединений (анилиноокрасочная, фармацевтическая).

Классификация и номенклатура

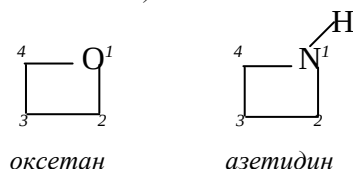
Гетероциклические соединения классифицируют по размеру цикла, характеру гетероатомов, по наличию ароматичности, а также по числу гетероатомов и конденсированных циклов в молекуле.

По размеру цикла

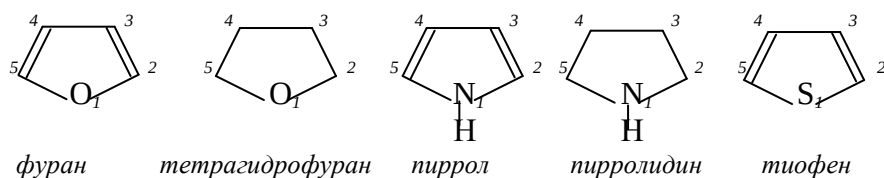
трехчленные



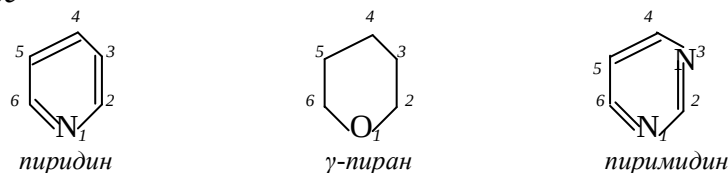
четырёхчленные



пятичленные



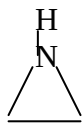
шестичленные



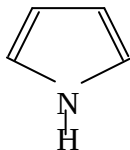
При нумерации атомов цикла гетероатом получает первый номер.

По характеру гетероатома

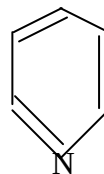
Азотсодержащие гетероциклические соединения имеют атом азота в цикле



азиридин



пиррол



пиридин

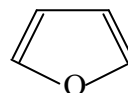
Кислородсодержащие гетероциклические соединения имеют атом кислорода в цикле



оксиран



оксетан

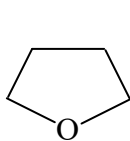


фуран

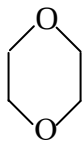
и так далее.

По наличию ароматичности

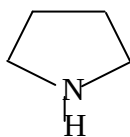
Неароматические гетероциклические соединения не имеют циклической сопряженной системы $(4n + 2)$ π -электронов.



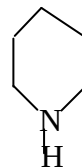
тетрагидрофуран



1,4-диоксан



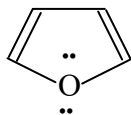
пирролидин



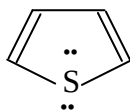
пиперидин

Для этих соединений характерны свойства, типичные для ациклических соединений соответствующих классов. Например, тетрагидрофуран и 1,4-диоксан обладают свойствами простых эфиров, а пирролидин и пиперидин – свойствами вторичных аминов.

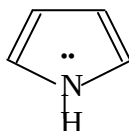
Ароматические гетероциклические соединения (гетероароматические) имеют сопряженные системы $(4n + 2)$ π -электронов в циклах.



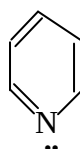
фуран



тиофен



пиррол



пиридин

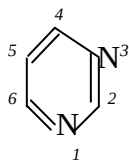
По свойствам в определенной степени аналогичны свойствам ароматических углеводородов:

а) они легче подвергаются реакциям замещения, нежели реакциям присоединения;

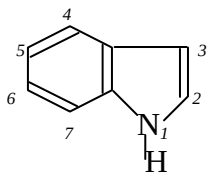
б) химические сдвиги протонов в спектре ^1H ЯМР имеют «ароматические» значения.

По числу гетероатомов и конденсированных циклов

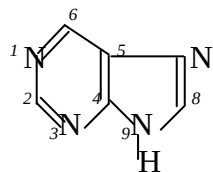
Гетероциклические соединения могут различаться числом гетероатомов в цикле и числом конденсированных циклов в молекуле.



пиримидин



индол

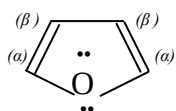


пурин

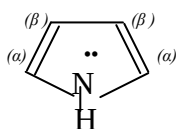
Пятичленные гетероциклические соединения Пиррол, фуран, тиофен

К пятичленным гетероциклам относятся циклы с одним или несколькими гетероатомами в цикле.

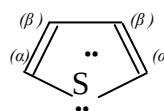
В случае **одного** гетероатома в цикле нумерацию начинают с него; при обозначении атомов в цикле греческими буквами соседние атомы углерода называют α , следующие – β .



фуран

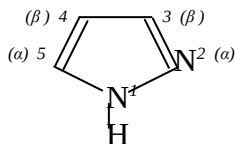


пиррол

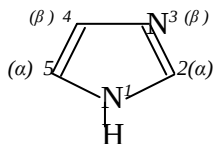


тиофен

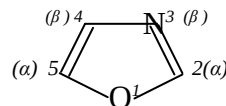
В случае **двух** гетероатомов в цикле нумерацию начинают следующим образом: от NH к N (пиразол, имидазол); от O к N (оксазол, изоксазол); от S к N (тиазол, изотиазол):



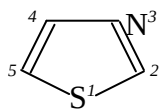
пиразол



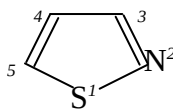
имидазол



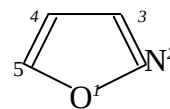
оксазол



тиазол



изотиазол



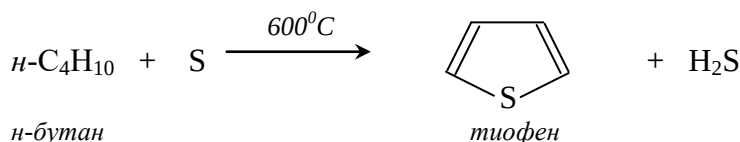
изоксазол

Их основа входит в лекарства – пенициллин, норсульфазол, витамины B₁, B₁₂ и др.

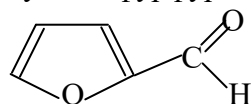
Способы получения

Пиррол является доступным гетероароматическим соединением. Его получают, в частности, при фракционной перегонке каменноугольной смолы.

Тиофен в промышленных масштабах получают взаимодействием смеси бутана, бутенов и 1,3-бутадиена с серой при высокой температуре.

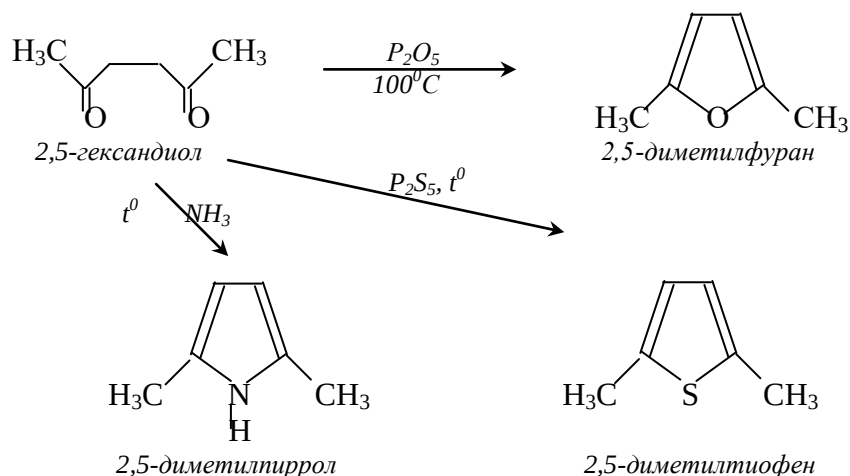


Фуран и его производные в значительных количествах доступны при переработке растительного сырья. Кислотным гидролизом стеблей кукурузы, соломы и других растительных отходов получают фурфурол.



1) Синтез Пааля-Кнорра

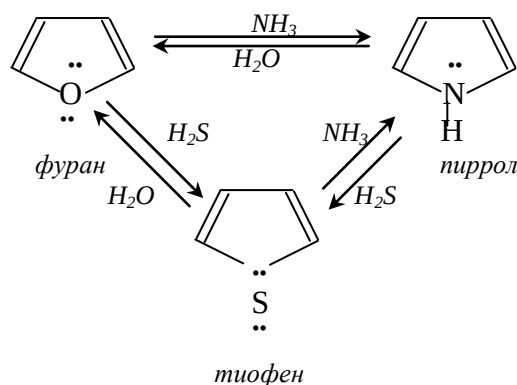
Нагреванием 1,4-дикарбонильного соединения с аммиаком или амином получают замещенные пирролы (реакция Пааля-Кнорра, 1885 г.)



Реакцию проводят в запаянных трубках без растворителя. При нагревании 1,4-дикарбонильного соединения с дегидратирующим агентом (P_2O_5) или неорганическим сульфидом (P_2S_5) получают соответственно замещенные фураны или тиофены.

2) Взаимные каталитические превращения пятичленных гетероароматических соединений

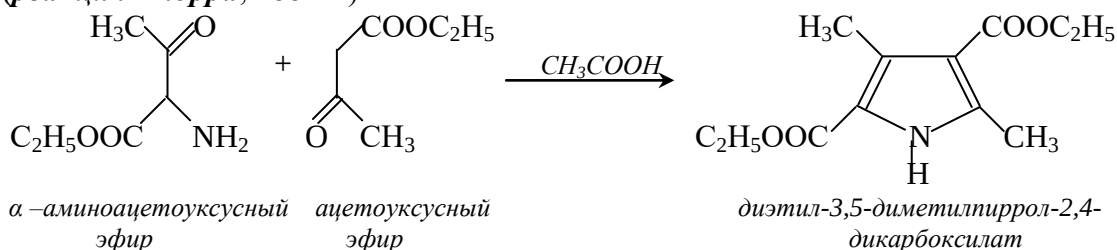
В этих превращениях применяют катализаторы на основе Al_2O_3 и высокие температуры, 400-500°C (**реакция Юрьева**, 1936 г.).



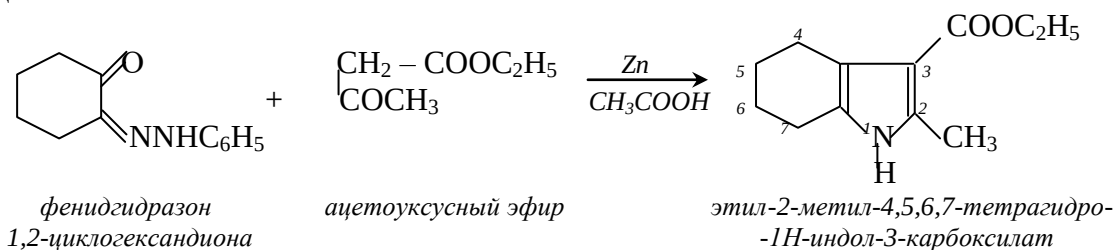
Практическое значение имеют синтезы пиррола и тиофена из более доступного фурана. Эти синтезы протекают с выходами до 40%. Взаимные превращения других гетероаренов проходят с низкими выходами (2-3%)

3) Синтез пирролов по Кнорру

Эта реакция является удобным методом получения замещенных пирролов. При этом α -аминокарбонильное соединение подвергают конденсации с β -кетозэфиром (*реакция Кнорра*, 1884 г.).



Вместо α -аминокетонов успешно применяют и монофенилгидразоны α -дикетонов.



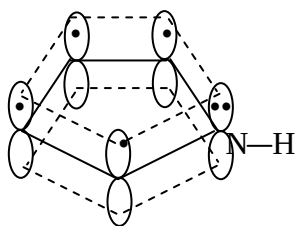
Физические свойства и строение

Свежеперегнанный **пиррол** – бесцветная жидкость, т.кип. $130^{\circ}C$ с характерным запахом; на воздухе и на свету быстро окрашивается в красно-коричневый цвет, со временем – осмоляется.

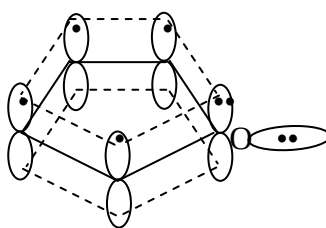
Фуран представляет собой бесцветную жидкость, т.кип. $31^{\circ}C$; имеет слабый запах хлороформа; в воде не растворяется, но смешивается со всеми органическими растворителями.

Тиофен – бесцветная жидкость, т. кип. $84,1^{\circ}C$; обладает слабым запахом; не растворяется в воде, смешивается с органическими растворителями.

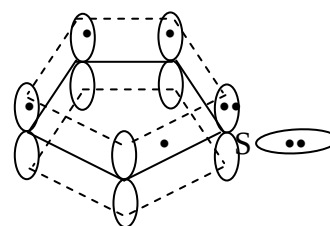
Молекулы всех пятичленных гетероароматических соединений имеют плоское строение. Ароматический секстет π -электронов в этих молекулах образуется за счет π -электронов атомов углерода и неподеленных электронов гетероатомов, находящихся на негибризованных p_z -орбиталях.



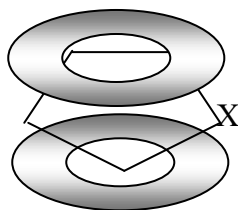
пиррол



фуран



тиофен

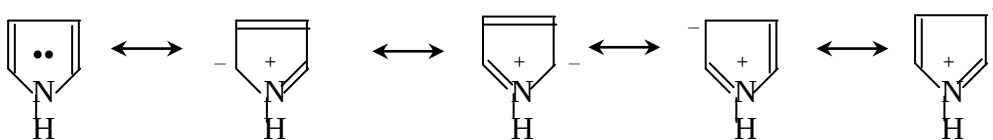


(X = N, O, S)

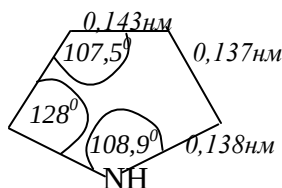
расположение π -электронного облака

Каждый из атомов углерода и гетероатомов в этих соединениях находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет по одной негибризованной $2p_z$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости цикла. Эти орбитали эффективно перекрываются и формируют ароматические секстеты π -электронов в молекулах.

Теория резонанса подтверждает ароматический характер фурана, пиррола и тиофена. Набор *пяти резонансных* структур, приведенных ниже, описывает делокализацию π -электронов в основном состоянии пиррола:



В результате сопряжения кольцо становится плоским, простые связи укорачиваются.

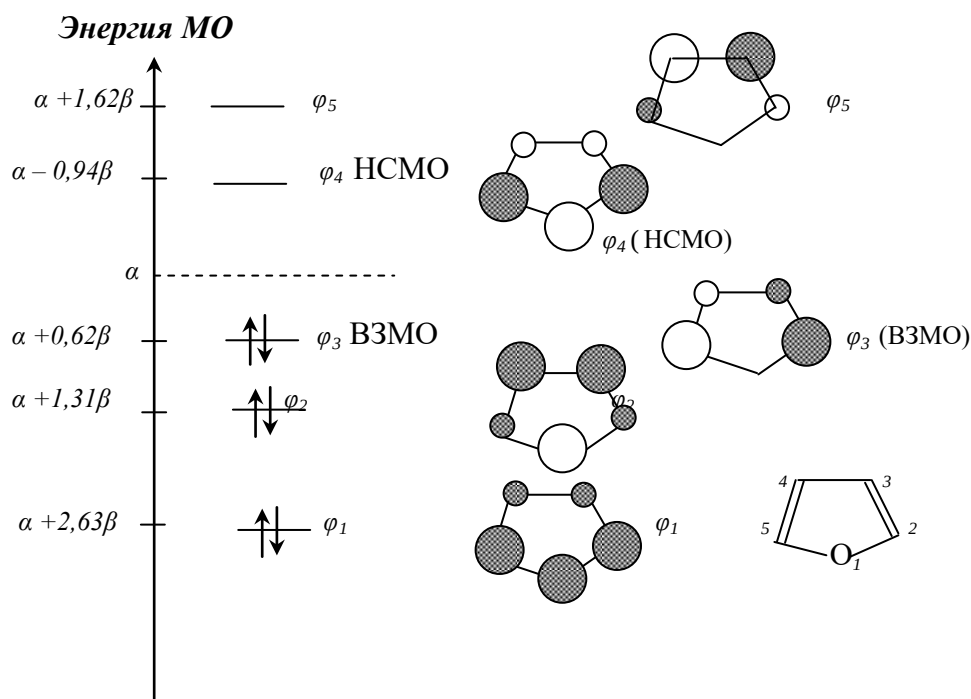


молекулярная диаграмма пиррола

Образование ароматического секстета, вовлекающего свободную пару электронов гетероатама, имеет с одной стороны сумму ароматических свойств гетероцикла, с другой стороны потерю нуклеофильных свойств гетероатомом (например, азот пиррола лишен основных свойств). Отсюда, гетероатом как бы обезличивается.

Ароматическое состояние π -электронов в указанных соединениях подтверждается и расчетом в рамках теории МО.

Например, в молекуле фурана шесть π -электронов находятся на трех связывающих молекулярных π -орбиталях, имеющих значения собственных энергий ниже уровня энергии α .



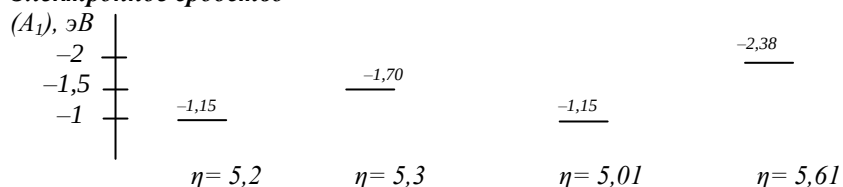
Энергетическая диаграмма молекулярных π -орбиталей фурана

Из расчета следует, что энергия ВЗМО фурана, равная ($\alpha + 0,62\beta$) заметно выше, чем энергия ВЗМО бензола, равная ($\alpha + \beta$). То же справедливо для пиррола и тиюфена. Этот факт соответствует тому обстоятельству, что все три гетероатома относятся к числу **электроноизбыточных гетероциклов**: шесть π -электронов в их молекулах делокализованы между пятью атомами цикла.

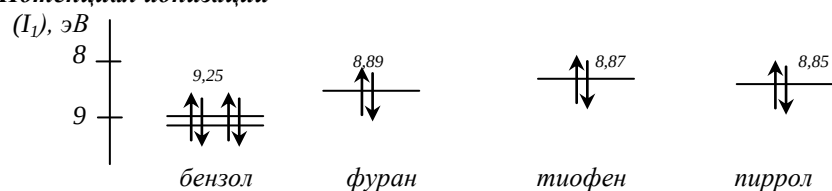
Более высокие электронодонорные свойства пятичленных гетероароматических соединений обнаружены и экспериментально. Ниже приведены значения первых потенциалов ионизации и электронного сродства фурана, пиррола, тиюфена в сравнении с данными для бензола.

Интересно, что фуран, пиррол и тиюфен имеют практически одинаковые значения первых потенциалов ионизации. Причина этого заключается в том, что гетероатомы не участвуют в формировании ВЗМО пятичленного гетероароматического соединения (имеют нулевое значение собственного коэффициента, как видно из показанной выше диаграммы. В то же время перечисленные соединения заметно различаются значениями электронного сродства.

Электронное сродство

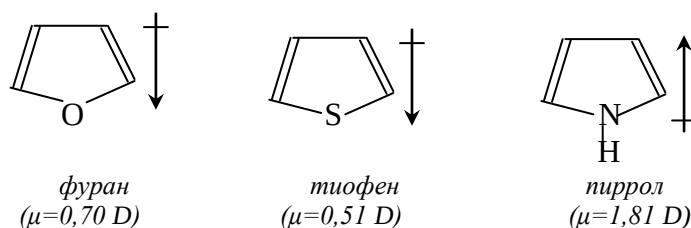


Потенциал ионизации



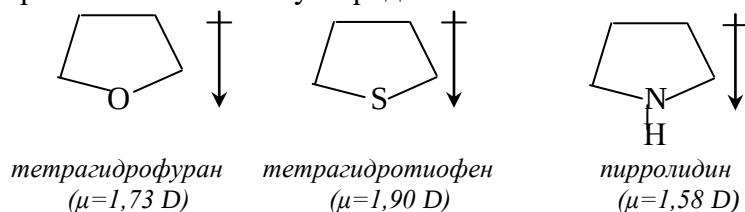
Энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей бензола, фурана, пиррола и тиюфена

Эти гетероарены различаются и направлениями дипольных моментов.



Суммарный дипольный момент каждой из этих молекул складывается из дипольного момента σ -остова и дипольного момента, обусловленного системой делокализованных π -электронов. Относительные вклады этих составляющих для каждого из гетероаренов неодинаковы. В молекулах фурана и тиюфена преобладают дипольные моменты σ -остовов. Вследствие этого значения дипольных моментов фурана и тиюфена невелики, а их векторы направлены в сторону гетероатомов. В молекуле пиррола π -составляющая дипольного момента оказывается больше по сравнению с σ -составляющей: суммарный дипольный момент в его молекуле направлен поэтому от гетероатома.

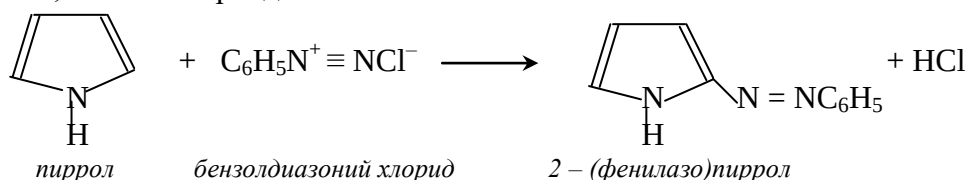
В насыщенных гетероциклических соединениях – тетрагидрофуране, тетрагидротиофене и пирролидине – дипольный момент определяется вкладом только σ -осова. В каждой из этих молекул гетероатом является отрицательным концом диполя, что обусловлено более высокой электроотрицательностью атомов кислорода, серы и азота по сравнению с атомом углерода.



Химические свойства

1) Реакции электрофильного замещения

Большая доступность (по энергии) ВЗМО пятичленных гетероароматических соединений по сравнению с бензолом является причиной их повышенной реакционной способности, прежде всего в реакциях электрофильного ароматического замещения. Например, пиррол способен к реакциям замещения даже с такими слабыми электрофилами, как ионы арендиазония.

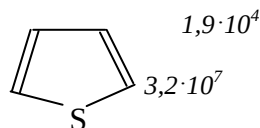


Относительная активность пятичленных гетероаренов в реакциях $S_E \text{ Ar}$ снижается в ряду:

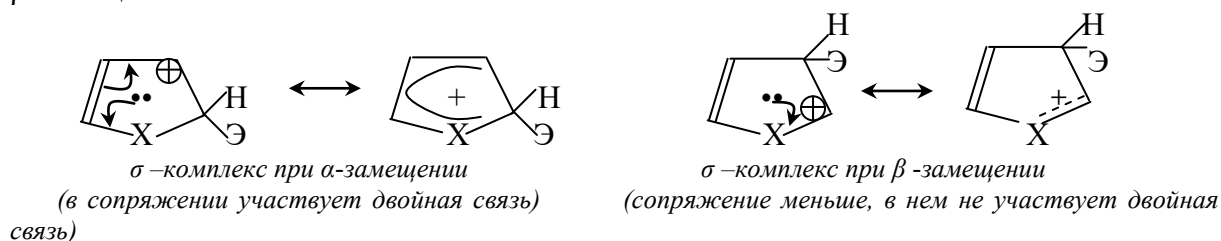


Так, относительная скорость реакции ацетилирования трифторуксусным ангидридом соответственно растет: тиофен – 1, фуран – 140, пиррол – $5,3 \cdot 10^7$.

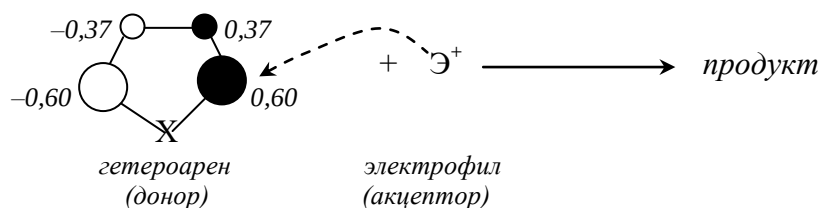
Но даже тиофен значительно превосходит бензол по реакционной способности. Факторы парциальных скоростей для реакции электрофильного замещения в тиофене в присутствии трифторуксусной кислоты выглядят следующим образом:



Атака электрофилом гетероцикла облегчается и идет в первую очередь в α -положение кольца, то есть по сравнению с бензолом кольцо гетероцикла более нуклеофильное, в котором гетероатом играет роль заместителя **1-го рода**. Если α -положение кольца занято, то атакуется β -положение кольца. Такое направление реакции определяется большей стабильностью σ -комплексов при α -замещении, чем при β -замещении:

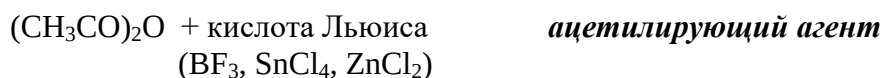
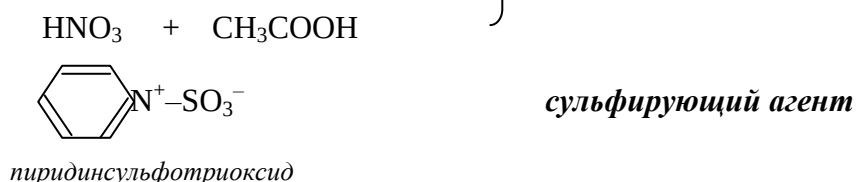
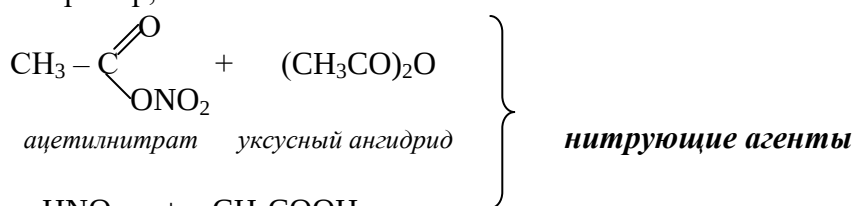


Согласно концепции граничных орбиталей, предпочтительность электрофильной атаки положений 2 и 5 пятичленных гетероаренов определяется большими значениями собственных коэффициентов ВЗМО именно в этих положениях.



В связи с повышенной чувствительностью пятичленных гетероароматических соединений к сильным кислотам в ряде их реакций электрофильного замещения применяют модифицированные электрофильные реагенты. При использовании этих реагентов исключается сильноокислая среда.

Например,

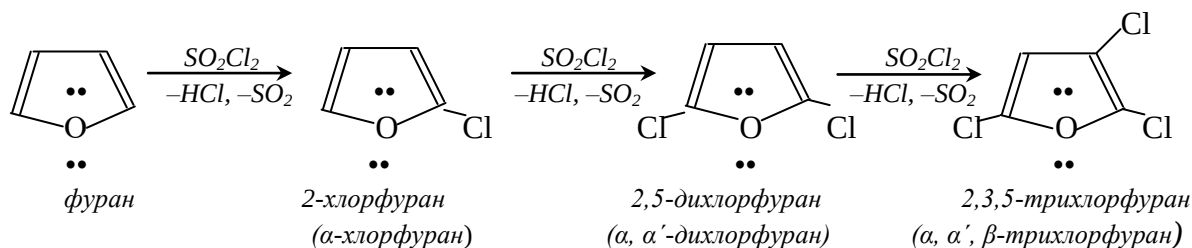


С использованием этих реагентов реакции с пятичленными гетероароматическими соединениями идут в мягких условиях и с хорошим выходом.

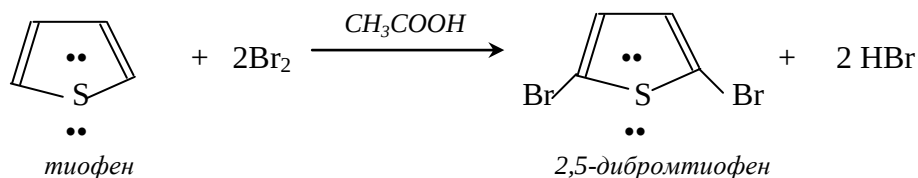
Реакции электрофильного замещения идут с высокой региоселективностью и преимущественно в положение 2 (5) цикла.

а) Галогенирование

Реакция галогенирования идет в мягких условиях, например, хлорирование идет в присутствии хлористого сульфурила сначала в положения α , α' , а затем в β -положение:

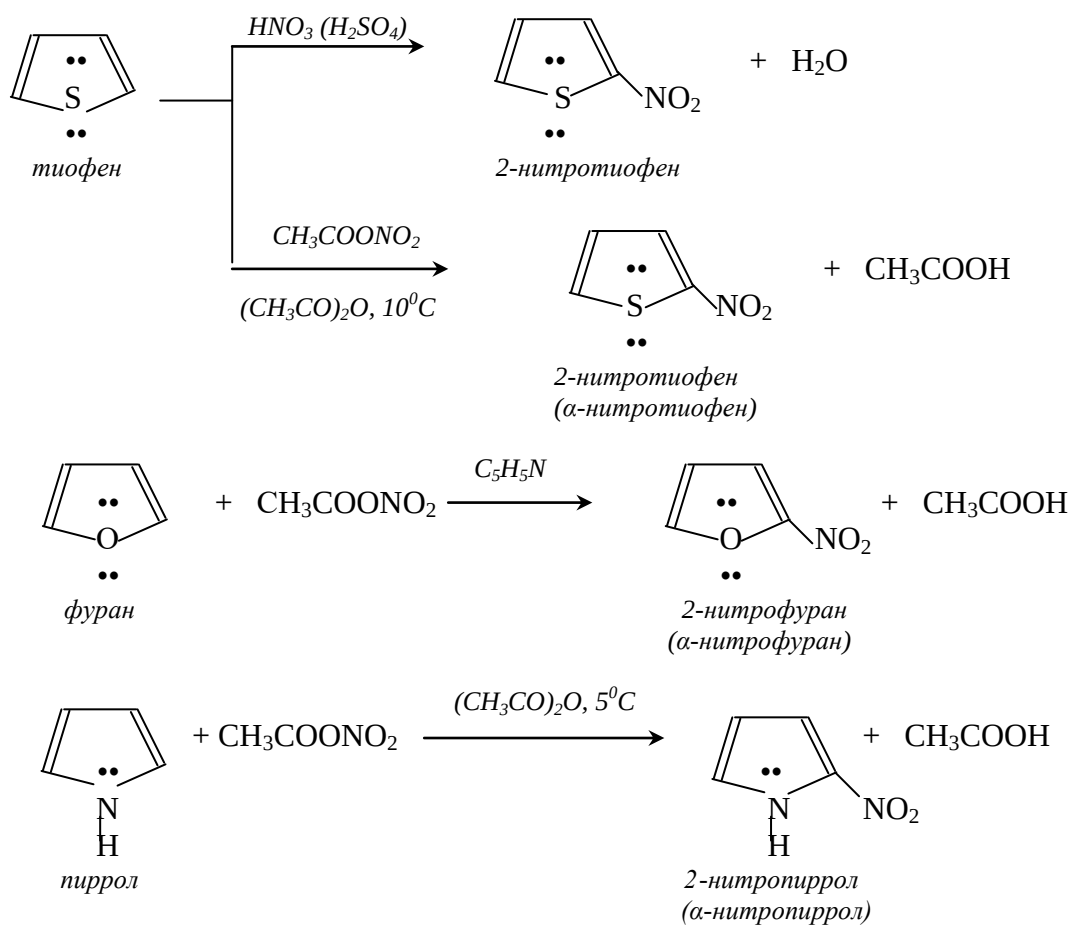


Другой пример, бромирование тиафена:



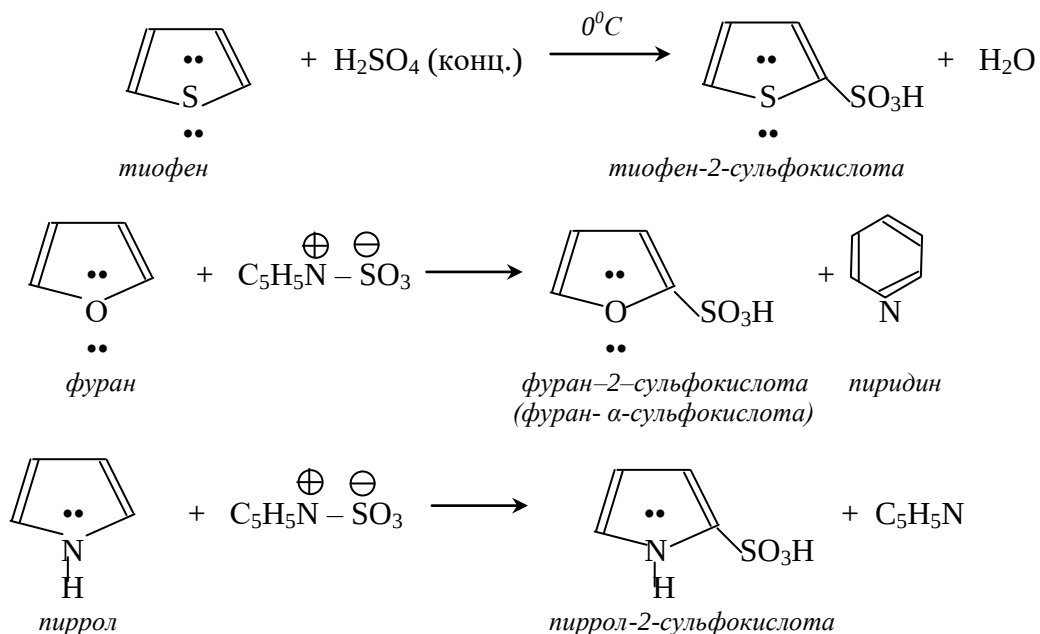
б) Нитрование

Нитрование происходит в мягких условиях. Азотная кислота применяется только для тиафена, а фуран нитруется ацетилнитратом в пиридине:



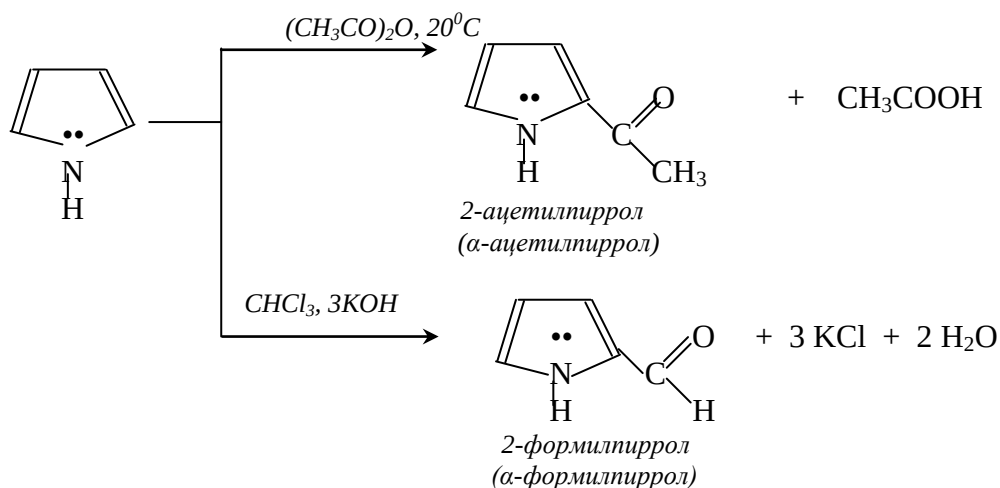
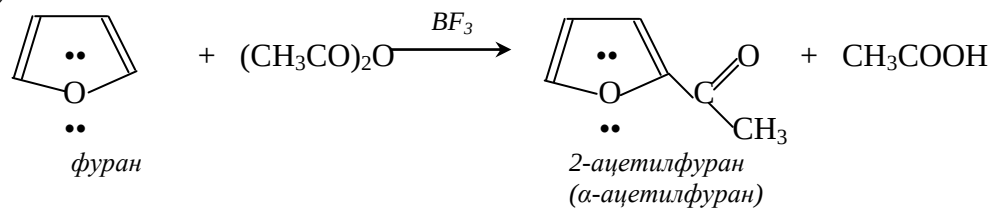
в) Сульфирование

Сульфирование происходит легче бензола. Тиофен сульфируется концентрированной серной кислотой, а фуран и пиррол – комплексом триоксида серы в пиридине:



з) Ацилирование

Ацилирование проходит в мягких условиях, часто ацилирующими агентами служат ангидриды карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса (реакции изучены Терентьевым).



Сравнение реакционной способности в реакциях S_E2 пиррола, фурана, тиюфена, бензола, нафталина

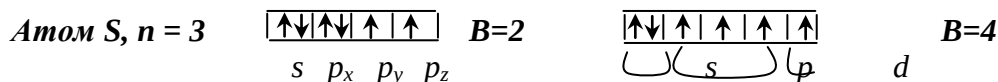
В ряду пиррол, фуран, тиюфен, бензол и нафталин по реакционной способности в реакциях S_E2 на первом месте находится пиррол.

У **пиррола** нет полной делокализации π-электронов, так как не существует 10-электронного атома азота:

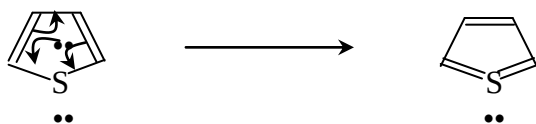


У **фурана** атом кислорода более электроотрицателен, чем атом азота, и делокализации π-электронов еще меньше, чем в молекуле пиррола. Поэтому дипольный момент у фурана 0,7 D, а у пиррола 1,8 D. Отсюда фуран менее ароматичен, чем пиррол (E_{сопряжения} фурана = 96,6 кДж/моль, E_{сопряжения} пиррола = 130 кДж/моль). У фурана больше свойств диена.

Тиюфен наиболее ароматичен по сравнению с пирролом и фураном, так как атом серы может быть 4-х валентным и 10-электронным благодаря переходу 3p-электрона на высшую 3d- или 4s-орбитали.



Поэтому у тиюфена делокализация π-электронов происходит всех больше:



Отсюда, **по ароматичности** на первом месте находится тиофен, на втором – пиррол, на третьем – фуран.

По реакционной способности в реакциях замещения электрофильного характера на первом месте находится пиррол, на втором – фуран, на третьем – тиофен.

То есть пятичленные гетероциклы более реакционноспособные, чем бензол, в реакциях S_E2 .

Сравнивая бензол и нафталин в реакциях S_E2 , безусловно, нафталин является более реакционноспособным по сравнению с бензолом из-за наличия в нафталине 10- π -электронной ароматической связи (по правилу Хюккеля $4n+2$, при $n=2$). К тому же выравнированность связей в нафталине нарушена (см. тему «Нафталин»).

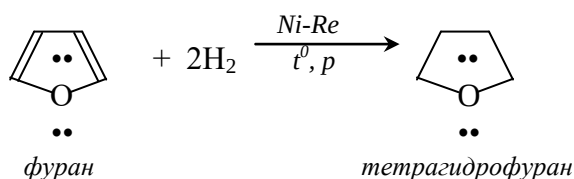
Поэтому в указанном ряду по реакционной способности **в реакциях S_E2** соединения будут расположены следующим образом:



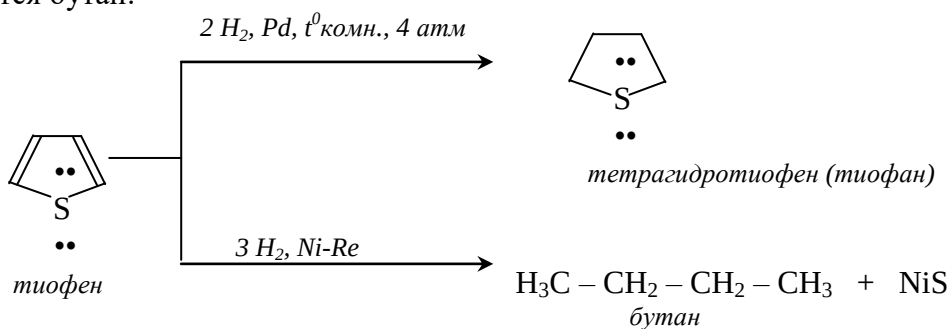
2) Реакции присоединения

а) Гидрирование

При гидрировании **фурана** в присутствии катализатора никеля Ренея при температуре 150°C и давлении 150 атм получают тетрагидрофуран:

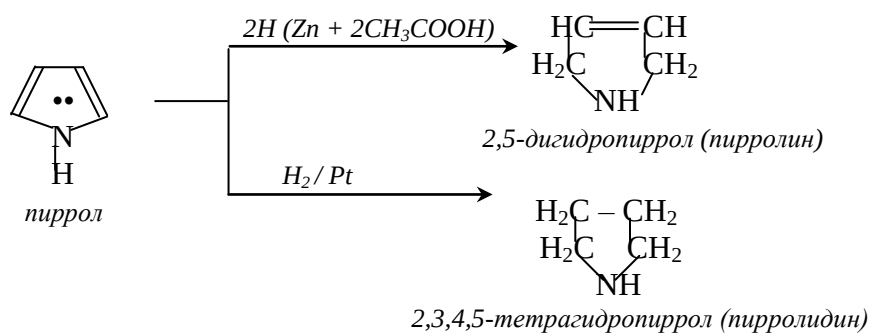


При гидрировании **тиофена** на катализаторе палладии при комнатной температуре и давлении 4 атм образуется тетрагидротиофен, а при гидрировании тиофена в присутствии катализатора никеля Ренея происходит десульфирование и образуется бутан:



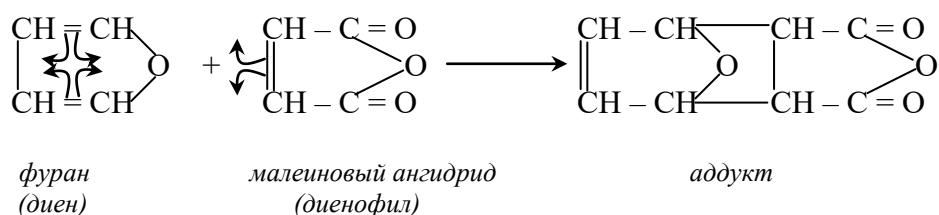
Фуран и тиофен не гидрируются водородом в момент выделения.

Пиррол восстанавливается водородом в момент выделения и образует пирролин, что указывает на частичный диеновый характер. При гидрировании пиррола в присутствии катализатора платины получают тетрагидропиррол или пирролидин:

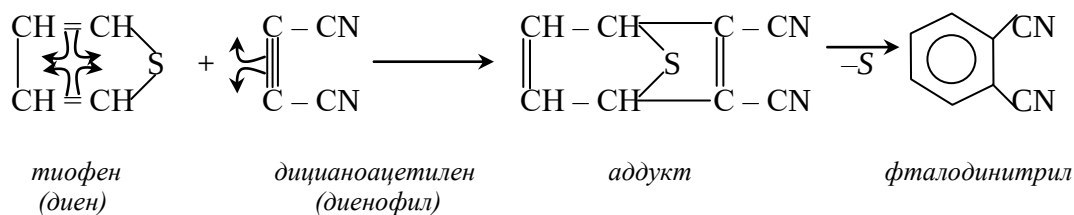


б) Реакции диенового синтеза

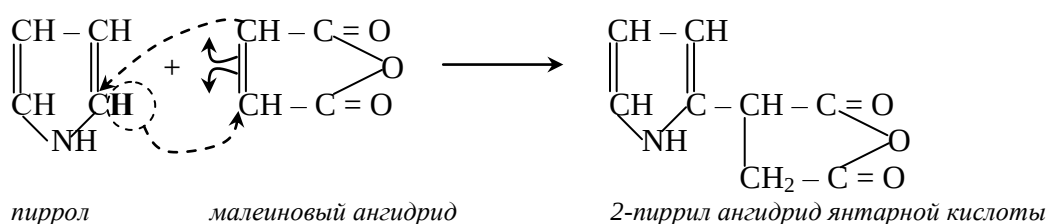
Фуран, как диен, легко вступает в реакции диенового синтеза, например с малеиновым ангидридом, образуя аддукт реакции, который обладает неустойчивым характером:



Тиофен реагирует только с особенно реакционноспособными диенофилами:



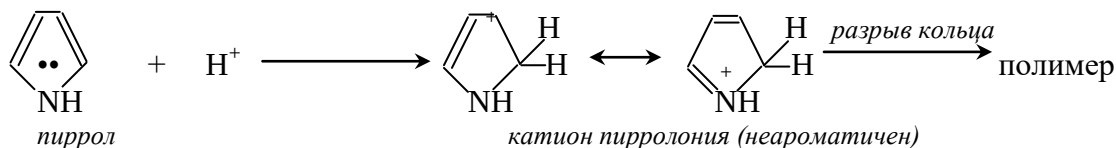
Пиррол в реакции диенового синтеза реагирует иначе:



3) Кисотно-основные свойства

а) кислотные свойства

Фуран и пиррол при действии кислот легко протонируются в α -положение, но теряют при этом ароматические свойства, так как ароматическая связь разрывается и образуется катионоидное соединение. Этот катион неустойчив и легко разрывается с образованием полимера:



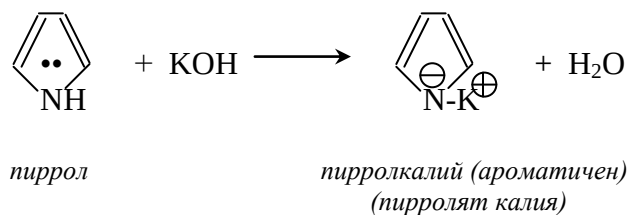
Таким образом, фуран и пиррол проявляют ацидофобные свойства (в кислой среде утрачивают ароматические и другие свойства). Тиофен не обладает ацидофобностью – это самый ароматический из всех пятичленных гетероциклов.

б) основные свойства

Фуран и тиофен устойчивы к действию щелочей, а пиррол проявляет слабые кислые свойства.

У пиррола $K_a = 2,5 \cdot 10^{-14}$, у фенола $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$, у анилина $K_a = 3,8 \cdot 10^{-10}$.

Пиррол реагирует с щелочными металлами, едким калием, образуя соль пиррол-калий ароматического характера:



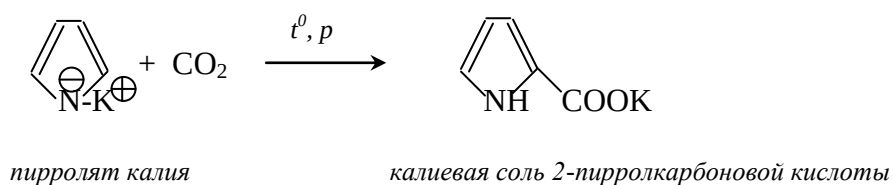
То есть пиррол является **амфотерным** соединением.

Пирролят-ион

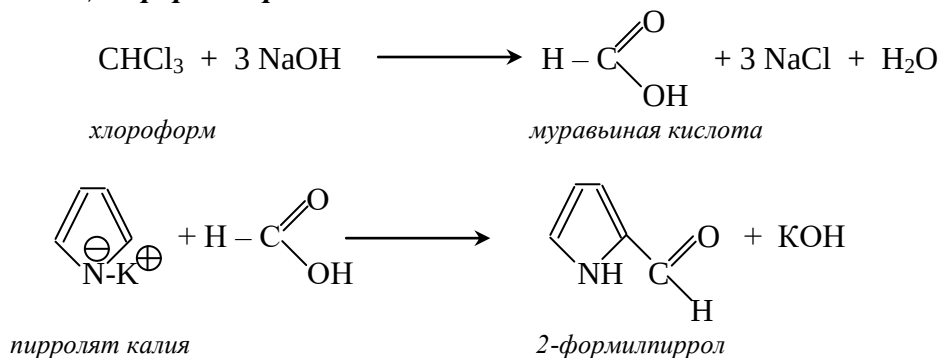
Пирролят-ион или анион пирролиния сохраняет ароматический характер пиррола. Его химические свойства подобны свойствам феноксид-иона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$).

Пирролят-ион вступает в реакции электрофильного замещения даже со слабыми электрофильными реагентами. Реакции протекают с промежуточным образованием пирролят-иона и с последующим электрофильным замещением в нем.

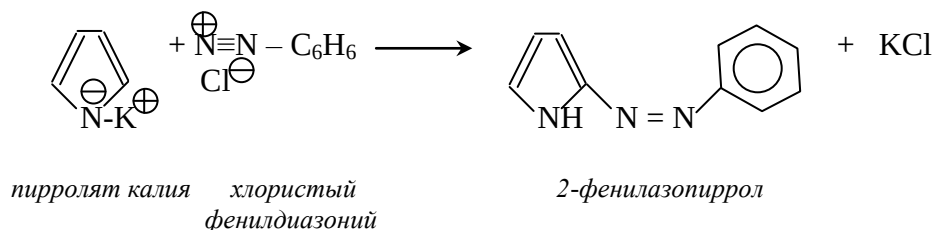
Реакция карбонизации



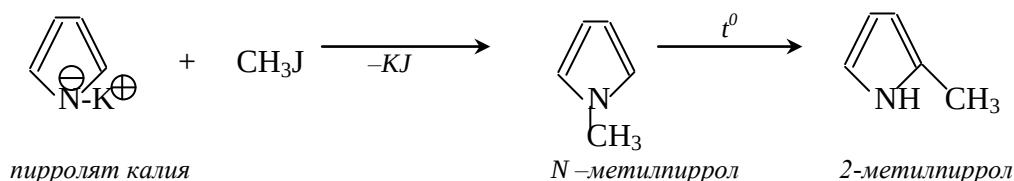
Реакция формилирования



Реакция азосочетания



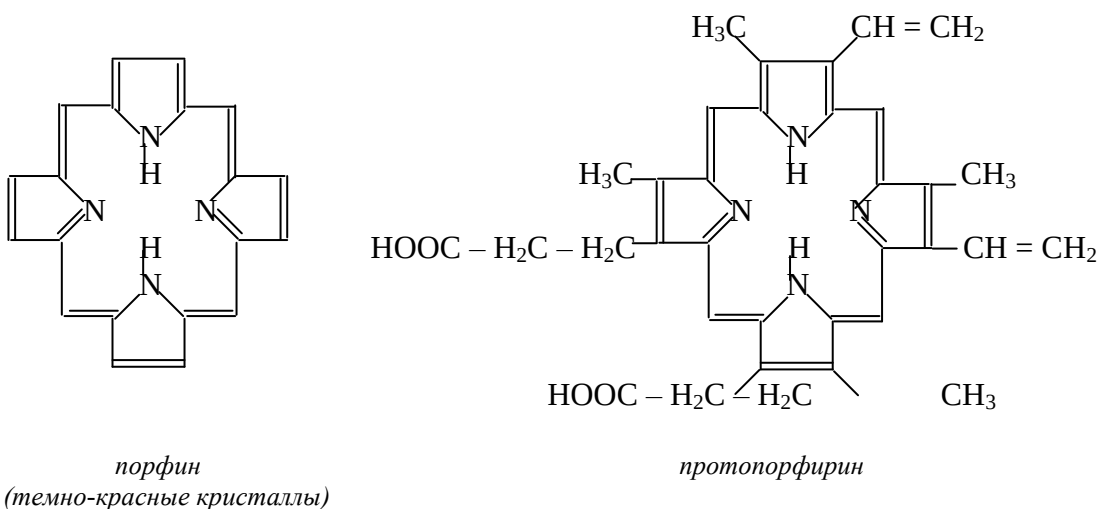
Реакция алкилирования



Пиррольные ядра входят в состав **порфина** – соединения, лежащего в основе двух биологически важных веществ: гемоглобина – красного красящего вещества крови, играющего исключительно ответственную роль в процессе дыхания, и хлорофилла – зеленого красителя растений и водорослей, принимающего активное участие в процессе фотосинтеза.

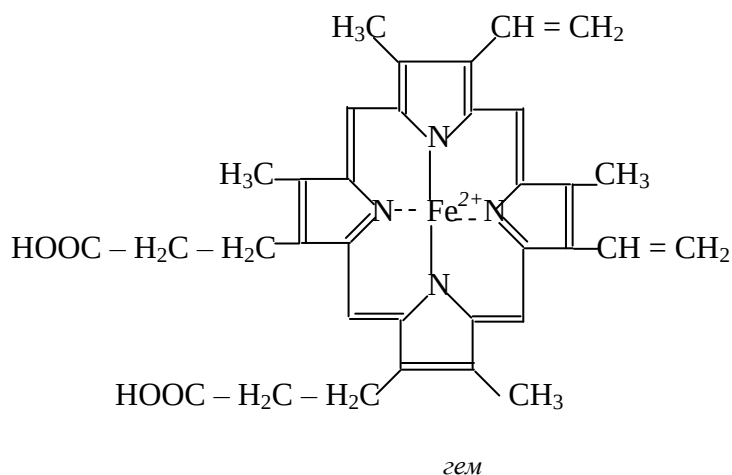
Порфин – устойчивое соединение, содержит 22 π -электрона (11 сопряженных двойных связей и четыре пары p - электронов атомов азота – неподеленные пары). Всего в сопряжении участвуют 30 электронов; их число отвечает правилу ароматичности Хюккеля ($4n + 2$) и делает порфин небензоидным ароматическим соединением. Экспериментально установлена тождественность четырех пиррольных ядер, что допускает миграцию протонов между атомами азота. Порфин обладает наибольшей энергией резонанса (840 кДж/моль) и, следовательно, термодинамической устойчивостью по сравнению с другими сопряженными π -электронными системами, например бензолом, пиримидином, пурином, имеющими энергию резонанса соответственно 155, 125-189, 210-336 кДж/моль.

Порфин обычно изображают приведенной формулой, как и бензол одной из формул Кекуле. В **протопорфине** ядро порфина связано с алкильными группами:



Гемоглобин красных кровяных телец (относительная молекулярная масса около 67 тыс.) состоит:

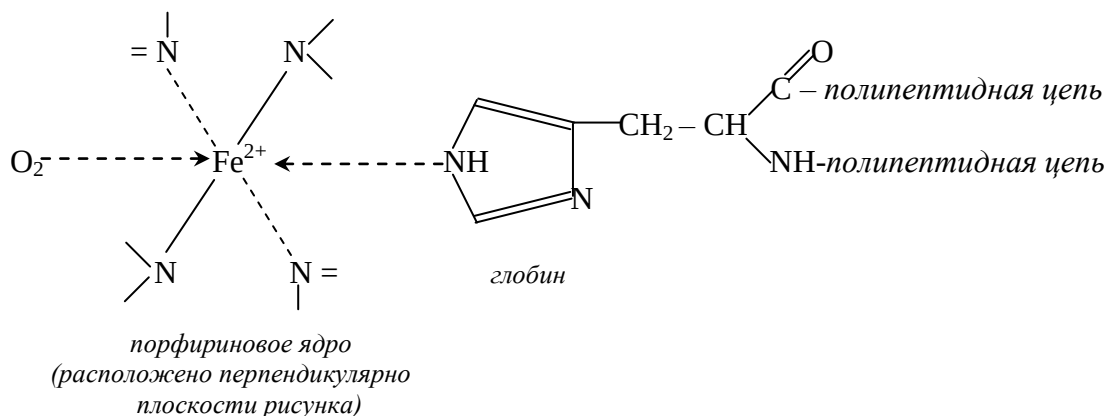
1) из **гема** – неустойчивого, почти плоского комплексного соединения протопорфирина с ионом двухвалентного железа (Fe^{2+} , ферро-состояние), который входит в состав гемоглобина в виде четырех частиц, взаимно расположенных на расстоянии примерно 3 нм в углублениях, образованных белковой цепью:



2) из растворимого в воде белка глобина, содержащего четыре полипептидные цепи – субъединицы (две имеют α - и две β -спиральное строение).

Каждая частица гема связана с пептидной связью, непосредственная связь осуществляется атомом железа с остатком гистидина пептидной цепи.

Атом железа в гемоглобине координационно связан шестью лигандами, четыре из которых – атомы азота порфирина, пятый – азот гистидина, и шестым, изменяющимся в различных производных гемоглобина, может быть молекула кислорода (оксигемоглобин):

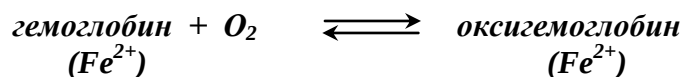


При извлечении гемоглобина из эритроцитов (при его обработке уксусной кислотой и хлоридом натрия или при нагревании гемм отделяется от глобина) двухвалентное железо (Fe^{2+} , ферри-состояние) и гемм превращается в гемин – прочные красные кристаллы, содержащие анион хлора.

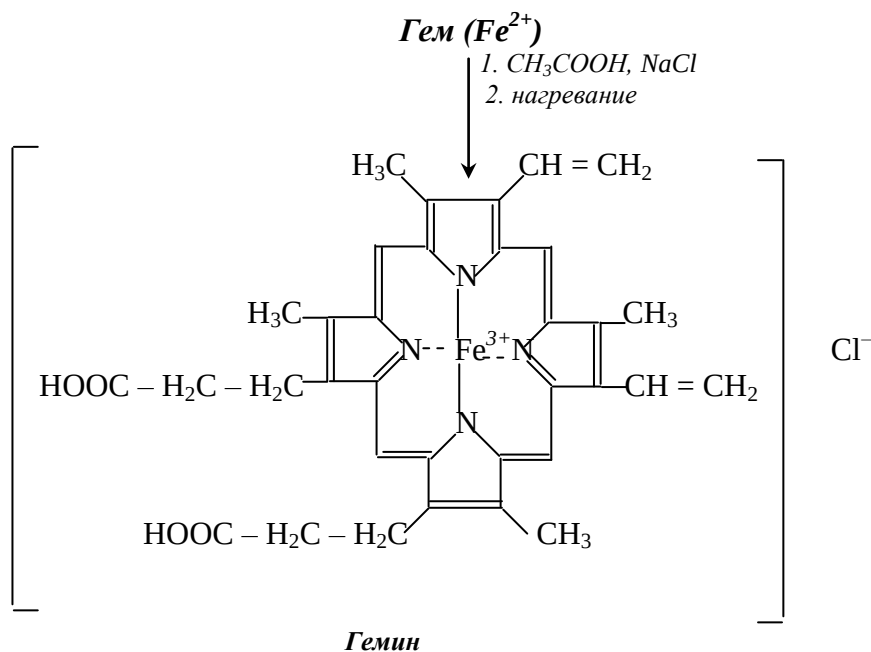
В гемине атом трехвалентного железа комплексно связан с четырьмя атомами азота пиррольных остатков и ионно с анионом хлора. Полный синтез гемина был осуществлен Г. Фишером (1929 г.).

Биологическая роль гемоглобина заключается в осуществлении процесса дыхания – переносе кислорода в животном организме от легких к тканям. Гемоглобин, в котором гем является активным центром, образует с кислородом нестойкое молекулярное соединение – оксигемоглобин, легко диссоциирующий с выделением кислорода.

Необходимо отметить, что железо гема связывает кислород только в присутствии глобина; в течение всего процесса железо остается двухвалентным:

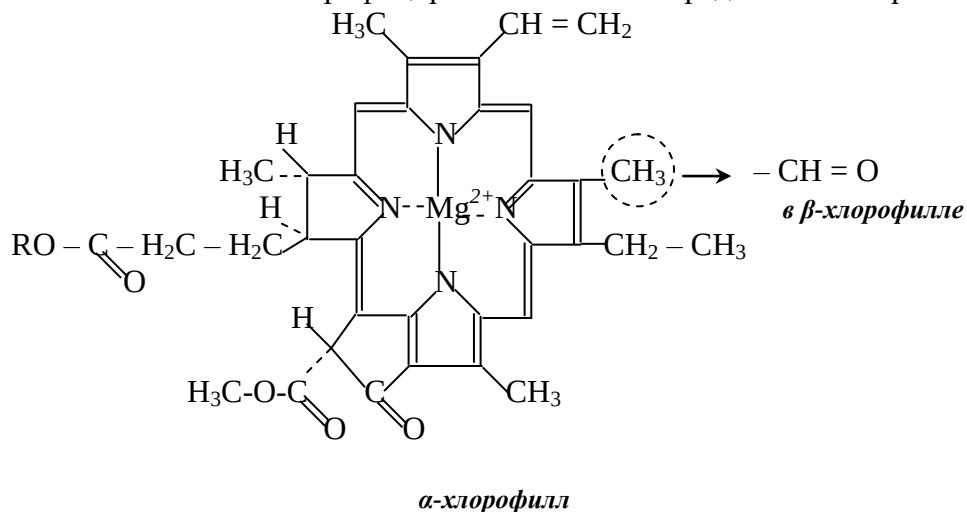


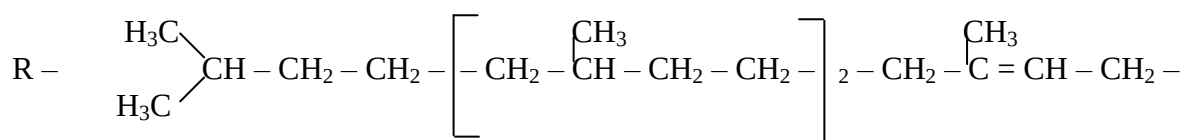
По-видимому, окружение гема полярным белком препятствует естественному окислению двухвалентного железа гема в трехвалентное и обеспечивает необходимое обратимое присоединение кислорода к гемоглобину.



Гемоглобин ответствен за транспорт кислорода в живом организме: 1 г гемоглобина связывает $1,35 \text{ см}^3$ кислорода. Гемоглобин связывает кислород в легких и разносит его по всему организму. При связывании с гемоглобином кислород выступает как лиганд по отношению к атому железа. Токсичные свойства монооксида углерода определяются тем, что он является еще более сильным лигандом и препятствует связыванию и транспорту кислорода.

Хлорофилл состоит из α - и β - хлорофиллов (они различаются тем, что метильная группа первого окислена во втором до альдегидной), содержащих ядро дигидропорфина, комплексно связанного с магнием (Mg^{2+}); в хлорофилле остаток пропионовой кислоты этерифицирован высшим непредельным спиртом фитолом:



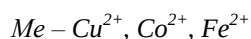
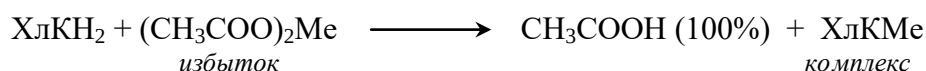


остаток фитола

α -Хлорофилл отличается от гемина не только заменой железа магнием, но и наличием остатка фитола и двух атомов водорода в пиррольном ядре, а также дополнительным карбоциклическим кольцом. Хлорофилл, поглощая кванты света и используя поглощенную энергию для фотохимического разложения воды, участвует в процессе фотосинтеза.

Синтез хлорофилла осуществлен в 1960 г. Р. Вудвордом и сотрудниками.

Материнским веществом хлорофилла является хлорофилловая кислота (ХлКН_2). Вместо магния в ней два атома водорода находятся при двух вторичных азотах. Способность хлорофилловой кислоты к комплексообразованию является предметом исследований по овладению процессом фотосинтеза:

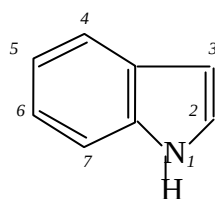


Биологическая роль порфиринов значительно шире их участия в построении систем гемоглобина и хлорофилла. Установлено, что без них живые организмы не могли бы приспособиться при переходе от ранней восстановительной к современной окислительной атмосфере.

Конденсированные пятичленные гетероциклические соединения

Индол

Индол является бициклическим соединением, в котором бензольное кольцо сконденсировано с циклом пиррола:



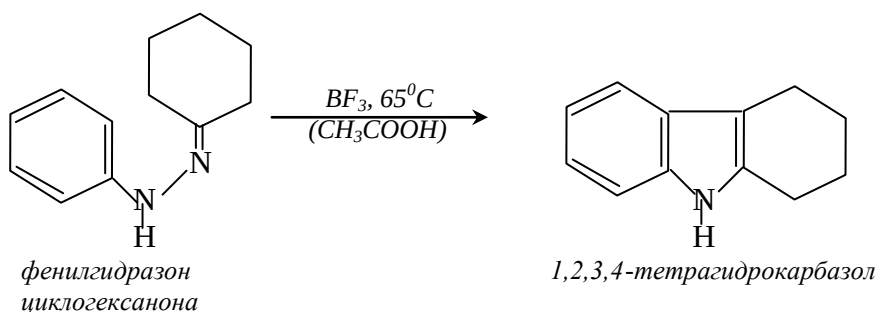
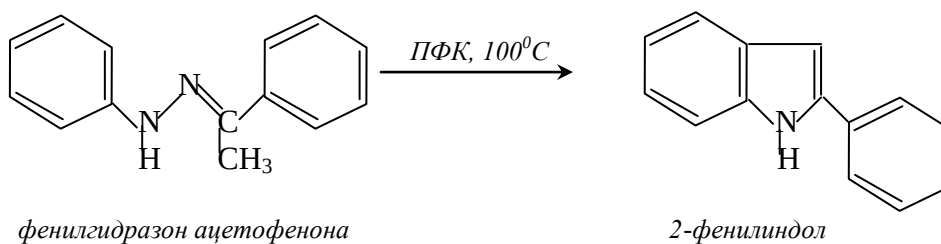
индол

Производные индола часто встречаются среди природных соединений. Некоторые фармацевтические средства – производные индола.

Способы получения

1) Реакция Фишера

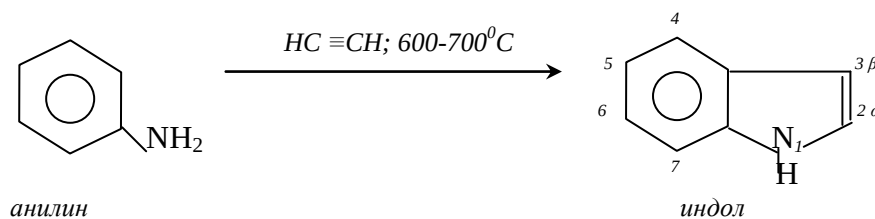
Реакция Фишера (1883 г.) является универсальным методом синтеза производных индола. В этом методе фенилгидразон альдегида или кетона подвергается циклизации под действием кислотного катализатора (BF_3 , ZnCl_2 , полифосфорная кислота – ПФК):



Свободный индол в небольших количествах найден в некоторых эфирных маслах (например, в масле апельсиновых цветов).

2) Термическая конденсация анилина и ацетилена

Термическая конденсация анилина и ацетилена изучена в 1915 г. А. Е. Чичибабиным.



3) Промышленный способ

В промышленном масштабе извлекается из каменноугольной смолы (фракция, кипящая при 240-260°C) через индолилкалий или индолилнатрий в небольших количествах..

Физические свойства

Индол представляет собой белые кристаллы, т. пл. 52°C; даже в очищенном виде имеет неприятный запах. Крайне неприятным запахом обладает 3-метилиндол (скатол).

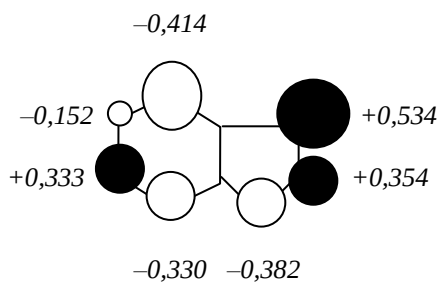
Химические свойства

Индол проявляет свойства как пиррола, так и бензола.

Реакции электрофильного замещения

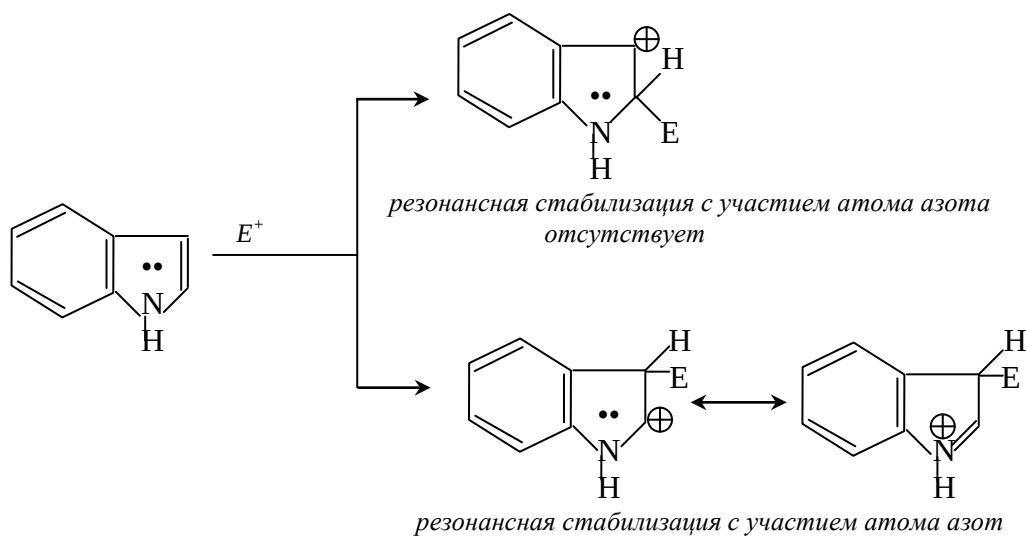
Реакции электрофильного замещения с индолом идут прежде всего в положение 3 пиррольного кольца.

Предпочтительность положения 3 в молекуле индола для электрофильной атаки объясняется тем, что именно это положение имеет максимальное значение собственного коэффициента в ВЗМО:

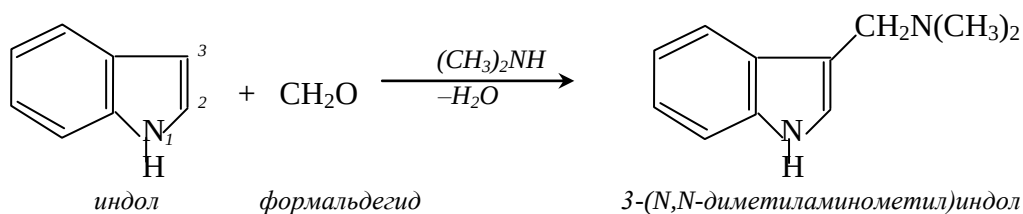


σ - Комплекс, образующийся при атаке электрофильного агента в положение 3, имеет лучшие условия для резонансной стабилизации.

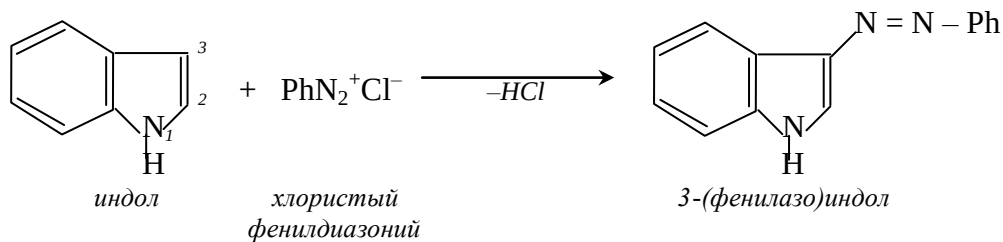
Ниже показаны только те структуры σ - комплексов, в которых положительный заряд делокализован лишь в пиррольном кольце:



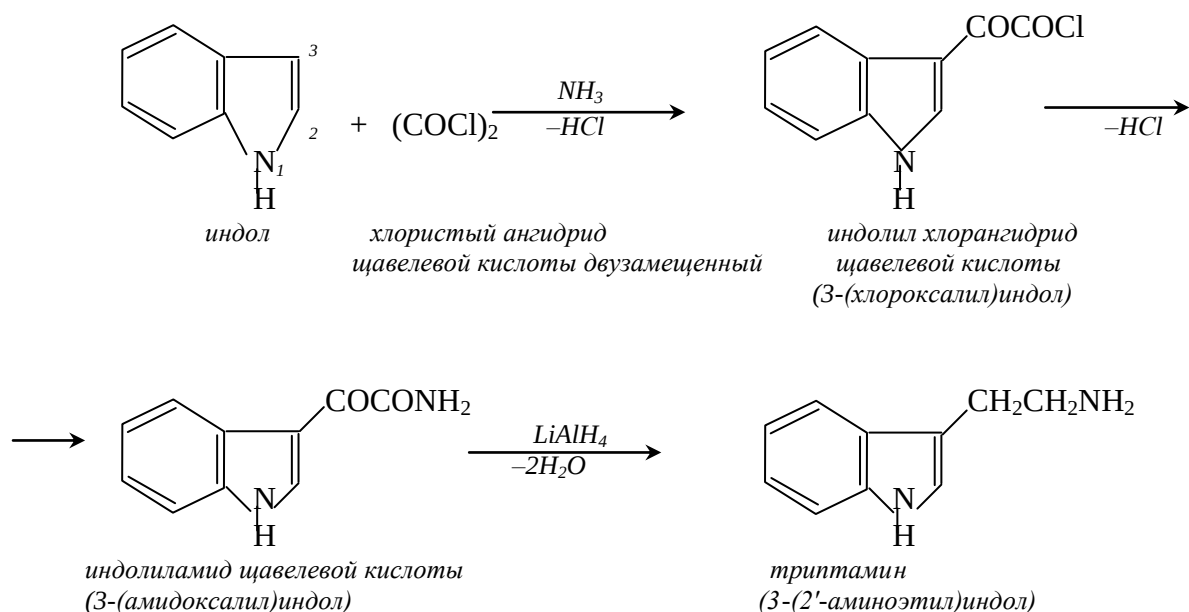
а) Взаимодействие с альдегидами



б) Взаимодействие с солями арилдиазония



в) Взаимодействие с ангидридами карбоновых кислот

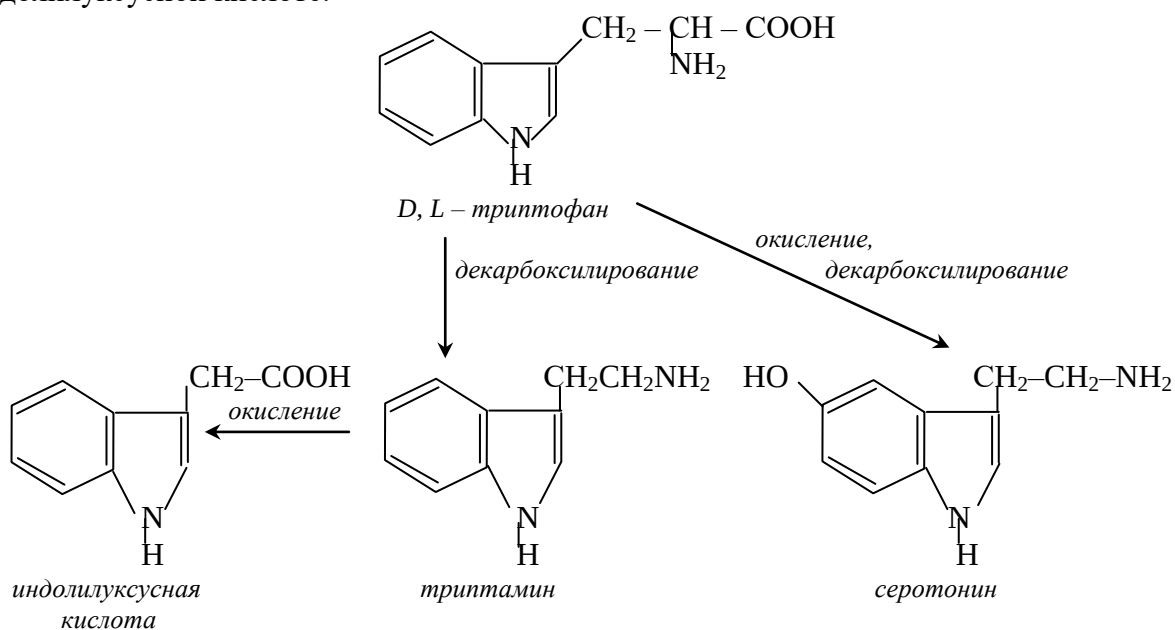


Некоторые β-замещенные индола являются биологически активными веществами, выполняющими ответственные функции в животных организмах.

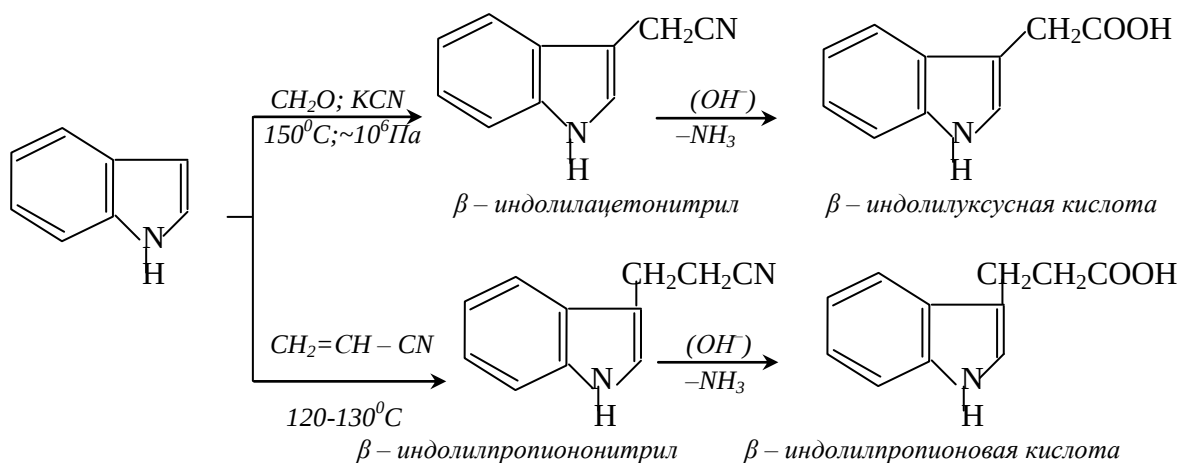
Так, **триптофан**, незаменимая α-аминокислота в цепи биохимических превращений, в результате окислительного декарбоксилирования превращается в 5-окситриптамин – серотонин – важнейший биогенный амин. **Серотонин**, являясь медиатором нервных импульсов, участвует в процессе передачи нервного возбуждения центральной нервной системы и регуляции психической деятельности.

Антагонистом серотонина является диэтиламид лизергиновой кислоты, выделенной впервые из алкалоидов спорыньи (препарат LSD – 25), который вытесняет серотонин из его рецепторов (опасный наркотик – причина появления слуховых, зрительных галлюцинаций, потери чувства собственной личности). LSD – 25, охарактеризованный впервые в 1943 г., биогенетически связан с триптофаном.

Другое направление метаболизма триптофана приводит к триптамину и индолилуксусной кислоте:

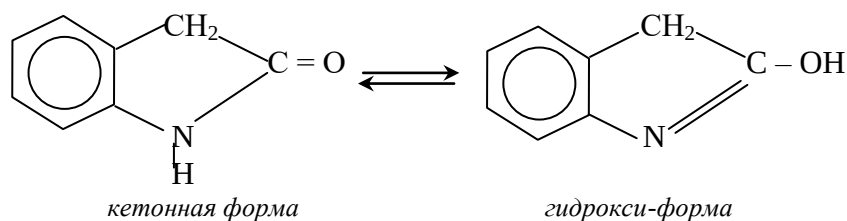


Индолилуксусная и индолилпропионовая кислоты являются стимуляторами роста растений, благоприятствующими корнеобразованию при вегетативном размножении. Индолилуксусная кислота получается совместной конденсацией индола с формальдегидом и цианидом калия по механизму электрофильного замещения, а индолилпропионовая кислота синтезируется цианэтилированием индола:



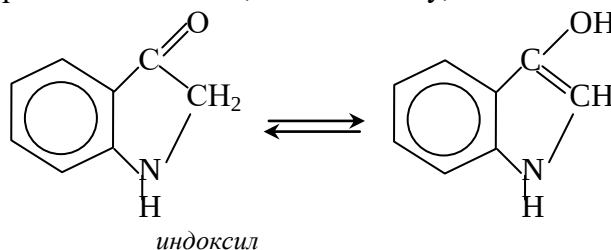
Кислородные производные индола – оксиндол, индоксил, изатин.

Оксиндол существует в кето-форме и образует два ряда производных. Это явление объясняется таутомерией:



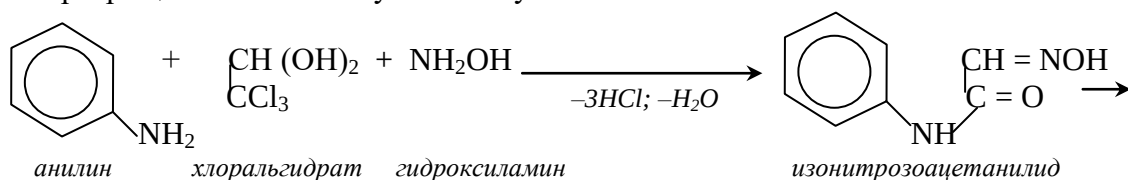
Возможно, что истинная причина кроется в способности иона, возникающего при отрыве протона, к двойственному реагированию.

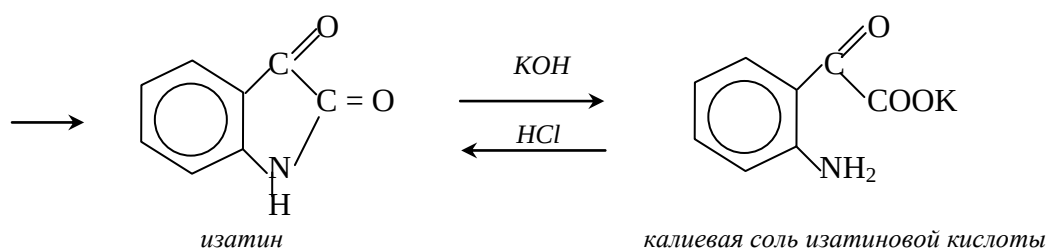
Индоксил важен как промежуточный продукт при синтезе индиго, в которое он легко превращается при окислении. Он, по-видимому, способен к таутомерии:



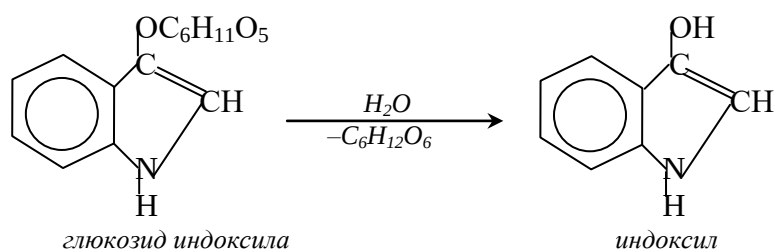
Изатин был получен при окислении индиго хромовой смесью или азотной кислотой. Сейчас его синтезируют из анилина, хлоральгидрата и гидроксиламина. Сначала образуется изонитрозоацетанилид, который затем превращается в изатин.

Изатин (кристаллы красного цвета с темп. пл. $200\text{--}201^\circ\text{C}$) легко размыкает цикл, обратимо превращаясь в изатиновую кислоту.





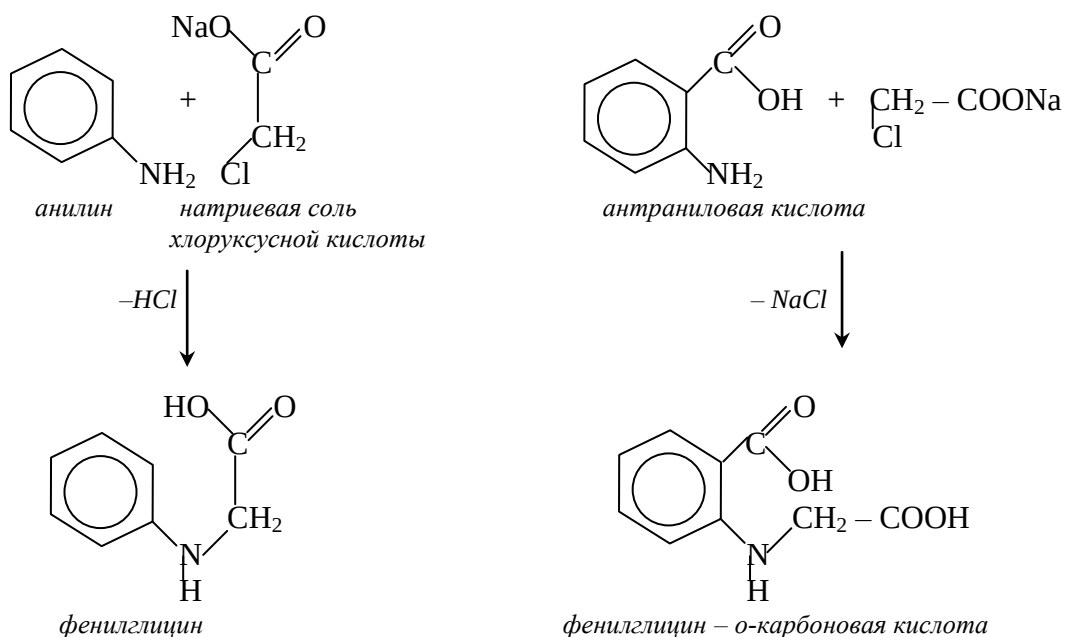
Индиго – синий краситель, применявшийся еще в глубокой древности, впервые упоминается Ю. Цезарем в его «Записках о галльской войне». Первоначально его добывали из индигоносных растений (разновидности индигоферы и вайды), где он находился в виде глюкозида, гидролизующегося под влиянием ферментов или минеральной кислоты до глюкозы и индоксила:

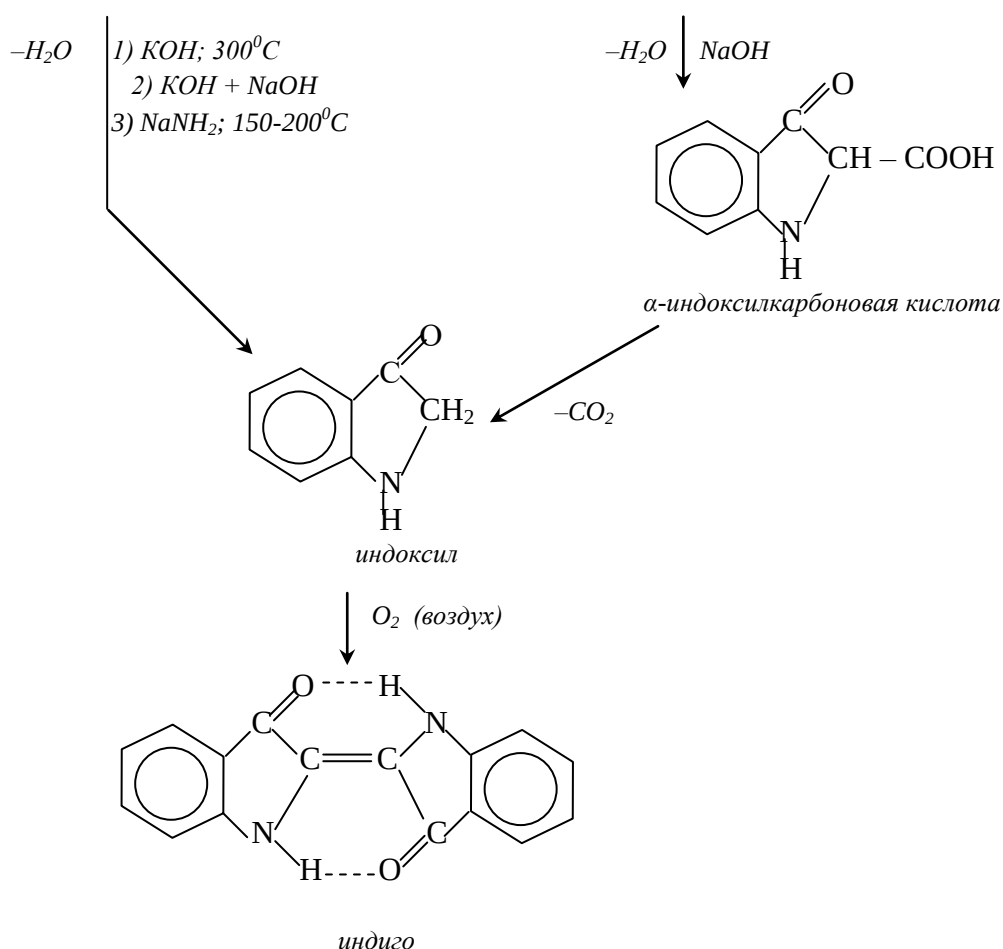


Строение индиго было установлено А. Байером в 1870 г., им же впервые осуществлен синтез индиго. Технические способы синтеза были предложены учеником А. Байера – К. Гейманом. Исходными продуктами в них служат анилин или антраниловая и монохлоруксусная кислоты.

Конденсация анилина с натриевой солью хлоруксусной кислоты приводит к фенилглицину, который циклизуется при нагревании со щелочными агентами (гидроксидом калия, смесью гидроксида калия и гидроксида натрия или амидом натрия). Эта операция является наиболее ответственной. Далее индоксил окисляется кислородом воздуха в индиго.

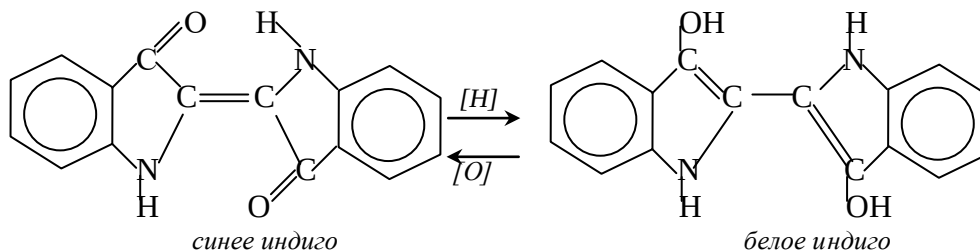
Конденсация антраниловой кислоты с натриевой солью хлоруксусной кислоты дает фенилглицин-о-карбоновую кислоту, которая циклизуется в α-индоксилкарбоновую кислоту. Ее декарбоксилирование приводит к индоксилу, а затем при окислении образуется индиго:





Индиго имеет *транс*-строение, при котором пространственно сближенные карбонильные группы и атомы водорода имино-групп образуют внутримолекулярные водородные связи. Подобное строение индиго объясняет его высокую прочность, стойкость к свету.

Индиго – родоначальник большой группы индигоидных красителей. Это темно-синий порошок (темп. пл. $390-392^{\circ}C$), легко возгоняющийся с образованием пурпурно-красных паров. Он нерастворим в воде и в обычных органических растворителях, хорошо растворяется в кипящем анилине и нитробензоле. При восстановлении гидросульфитом натрия ($Na_2S_2O_3$) получается бесцветное соединение – *лейкоиндиго* (белое индиго, от греч. «лейкос» - *белый*):



Лейкоиндиго содержит гидроксильные группы фенольного характера, поэтому легко растворяется в щелочах. На воздухе щелочной раствор лейкоиндиго легко окисляется, снова превращаясь в синее индиго.

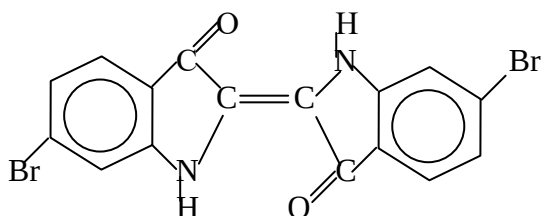
Краситель индиго был известен в Древнем Египте за 2000 лет до н. э. Его структура показывает еще одну особенность длинноволнового поглощения света. Окисленная и восстановленная формы индиго резко различаются по способности

поглощать свет. Окисленная форма имеет интенсивно голубой цвет и поглощает свет при 606 нм, а восстановленная форма (лейко-форма) бесцветна.

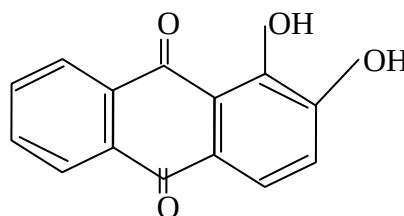
На этом принципе основано **крашение индиго**. При крашении ткань или пряжу погружают в щелочной раствор лейкоиндиго, называемый *индиговым кубом* (способностью выбираться целлюлозой обладает кислая соль лейкоиндиго, В. Г. Абозин), затем вынимают и оставляют на воздухе. Лейкоиндиго на ткани или пряже окисляется и превращается в синее индиго, окрашивающее материал в глубокий чистый синий цвет. Краситель неустойчив к трению, что и требуется при крашении джинсов.

Индиго применяют для крашения хлопка, в ситцепечатании, а также для крашения шерсти. Исследования по установлению строения индиго и разработке методов его синтеза являются одной из ярких страниц в развитии органической химии второй половины XIX в.

Из других природных красителей, известных с глубокой древности, отмечают 6,6'-диброминдиго и ализарин. 6,6'-Диброминдиго получали из средиземноморских моллюсков и применяли при крашении тканей в пурпурный цвет для знатных вельмож.



6,6'-диброминдиго

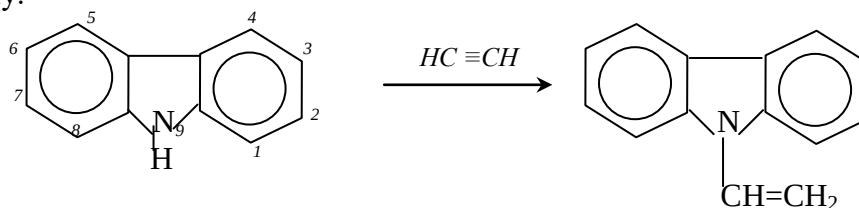


ализарин

Ализарин добывали из корней марены и применяли для крашения тканей в алый цвет, предварительно обрабатывая ткань солями алюминия.

В настоящее время все эти природные красители получают синтетически.

Соединение, в котором пиррольный цикл конденсирован с двумя бензольными кольцами, называется **карбазолом**. Карбазол входит в состав антраценовой фракции каменноугольной смолы. Это бесцветное кристаллическое соединение (темп. пл. 245-247⁰С). Его используют для получения ценных сернистых кубовых красителей и инсектицидов, применяемых для борьбы с вредителями виноградников. Технический интерес представляет N-винилкарбазол, получаемый присоединением ацетилена к карбазолу:



карбазол

N-винилкарбазол

N-Винилкарбазол при полимеризации образует поливинилкарбазол, известный под названием *полектрона*, обладающий исключительно высокой диэлектрической постоянной. Винилкарбазольные полимеры применяют в качестве покровных материалов, для пропитывания бумаги и т. д. N-Винилкарбазол физиологически активен: попадая на кожу, он вызывает дерматит (воспаление кожи).

Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

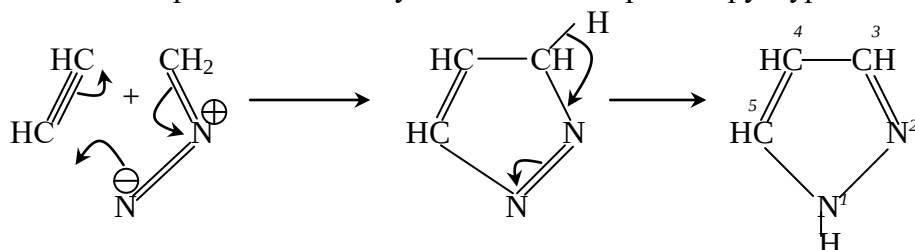
Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами, один из которых является атомом азота, составляют группу **азолов**.

Наиболее важными являются пиразол, имидазол, тиазол. Эти гетероциклы входят в состав некоторых красящих, лекарственных веществ, витаминов, антибиотиков и алкалоидов.

Пиразол и его производные

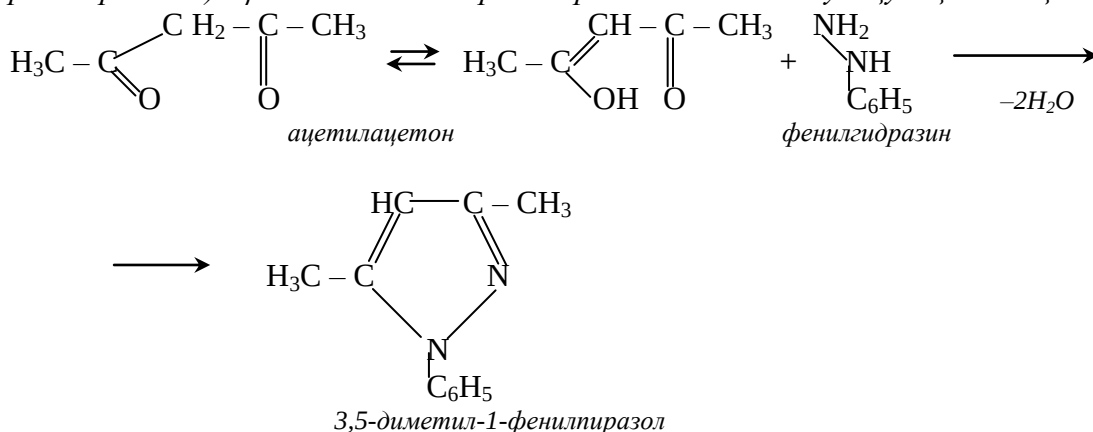
Пиразол можно рассматривать как пиррол, в котором метиновая группа ($-\text{CH}=\text{}$) замещена атомом азота; отсюда и произошло название.

Пиразол получают конденсацией ацетилена с диазометаном по механизму синхронного циклоприсоединения с участием биполярной структуры диазометана:

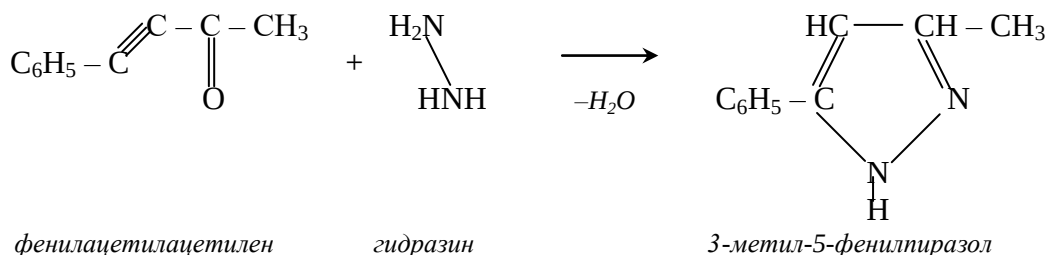


Производные пиразола **получают** двумя общими методами:

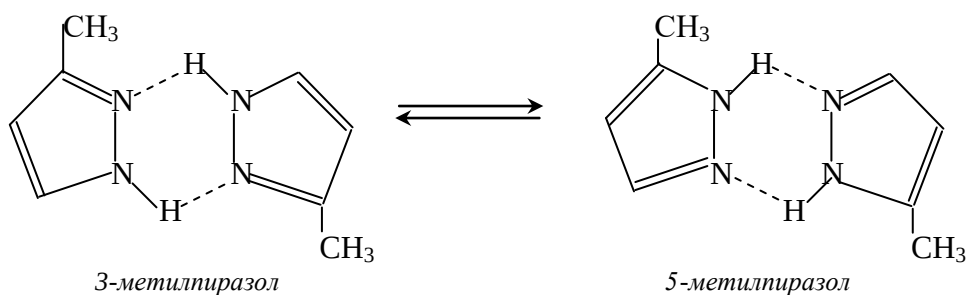
1) конденсацией гидразина или его производных (например, алкил- или арилгидразинов) с β -дикетонами через гидразон и его последующую циклизацию:



2) взаимодействием гидразина с α , β -ацетиленовыми карбонильными соединениями:

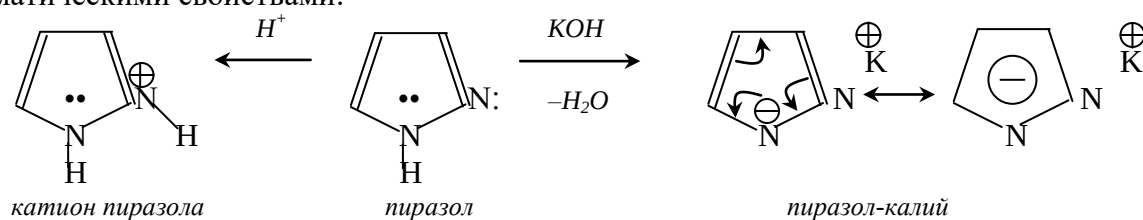


Пиразол – кристаллическое соединение (тем. пл. 70°C). В парообразном состоянии пиразол мономерен, а в растворе ассоциирован, по-видимому, в результате образования межмолекулярных водородных связей. Эта связь благоприятствует таутомерным превращениям пиразола, что объясняет невозможность выделения в виде индивидуальных соединений изомерных 3- и 5-замещенных пиразола, например:



Пиразол, подобно пирролу, является слабым основанием и одновременно слабой кислотой.

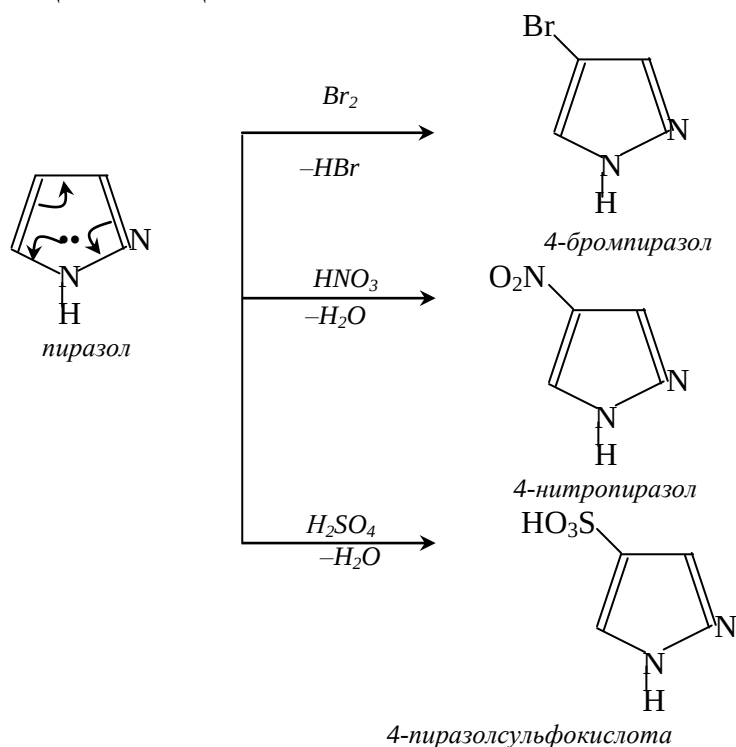
Пиразол образует соли с металлами, превращаясь в анион, обладающий ароматическими свойствами:



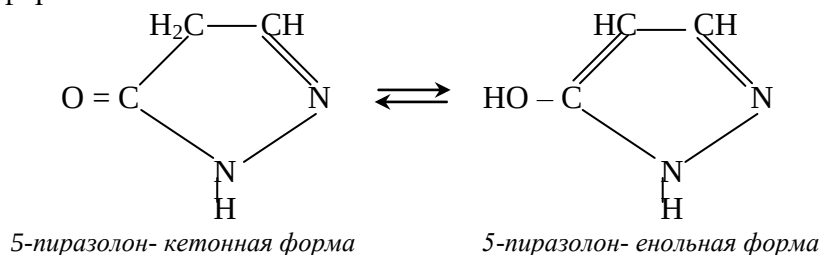
Пиразол устойчив в кислой среде, так как присоединение протона к неподеленной паре электронов азота (не содержащего водорода, а именно, в положении 2, потому что эта пара электронов находится вне кольца, в результате чего данный атом азота несет отрицательный заряд) не нарушает π -электронного секстета кольца.

Вследствие электроноакцепторного действия второго атома азота пиразол менее реакционноспособен, чем пиррол к реакциям электрофильного замещения, но также обладает многими свойствами ароматических соединений: он устойчив к различным химическим воздействиям, не изменяется при действии водного раствора перманганата калия, не полимеризуется.

Пиразол легко вступает в реакции электрофильного замещения в четвертое положение. Нитрование и сульфирование идет менее активно, по-видимому, из-за образования пиразолом солей с минеральными кислотами, которые с трудом подвергаются реакциям замещения:

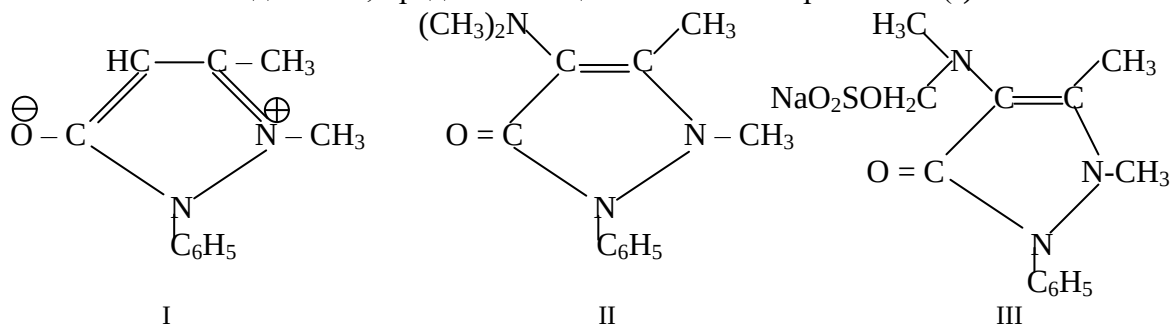


Интересен кетон – 5-пиразолон, который существует в таутомерных кетонной и енольной формах:



Из производных пиразолона в медицинской практике применяют антипирин, пирамидон, анальгин.

Антипирин или 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон – бесцветное кристаллическое соединение, представляющее собой биполярный ион (I):

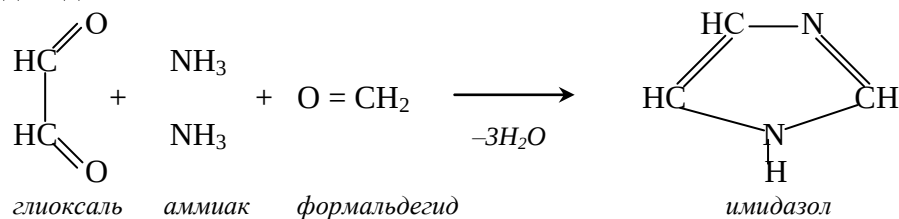


Пирамидон или 4-диметиламино-2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон – кристаллическое соединение горьковатого вкуса, является более эффективным лекарственным средством, чем антипирин, и обладает более продолжительным действием (II).

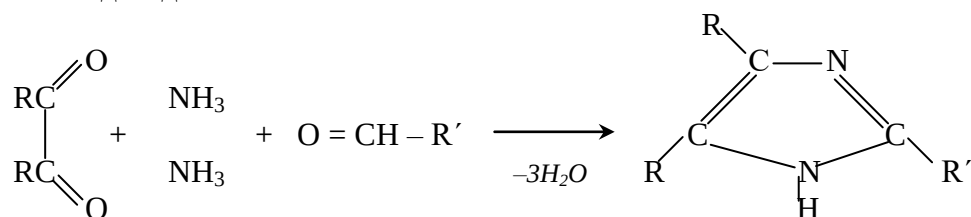
Анальгин или 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон-4-метиламино-N-метилсульфит натрия (III), является лучшим лекарственным препаратом среди соединений пиразолонового ряда. По интенсивности и скорости действия он превосходит антипирин и пирамидон.

Имидазол и его производные

Имидазол образуется при конденсации глиоксаля с аммиаком в присутствии формальдегида:

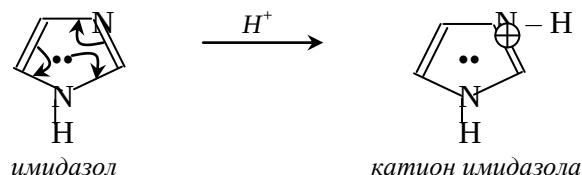


а его производные – при взаимодействии α-дикарбонильных соединений с аммиаком и альдегидами:

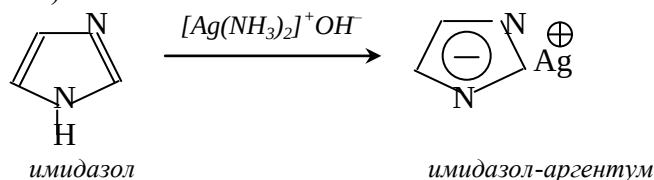


Имидазол – плохо растворимое в воде кристаллическое соединение, температура плавления 90°C . Температура кипения имидазола 236°C . Она значительно выше температуры кипения N-метиимидазола (198°C). Экспериментально найденная относительная молекулярная масса примерно в 20 раз превышает молекулярную массу, вычисленную для одной молекулы. Эти факты, по-видимому, объясняются тем, что молекулы имидазола образуют межмолекулярные водородные связи.

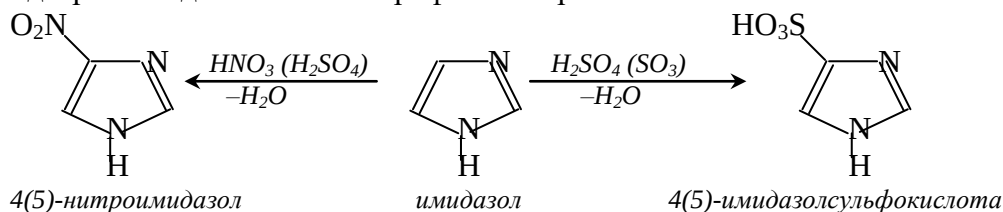
Имидазолы и алкилимидазолы являются более слабыми основаниями, чем аммиак, но более сильными, чем пиридин и пирозол, вследствие высокой степени симметрии образующегося катиона. Они образуют соли с сильными минеральными и органическими карбоновыми кислотами (например, с салициловой кислотой), которые не гидролизуются водой:



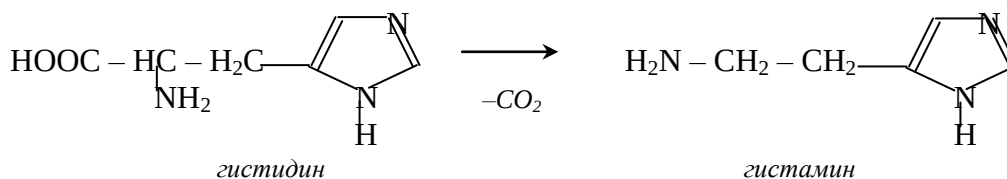
Атом водорода при гетероатоме сравнительно легко замещается металлом (серебром, магнием):



Реакции электрофильного замещения типичны для имидазола и роднят его с ароматическими соединениями. Галогенирование имидазола протекает легко в отсутствие катализатора. Нитрование нитрующей смесью (дымящая азотная кислота не нитрует) приводит к 4(5)-нитроимидазолу, а при сульфировании дымящей серной кислотой получается 4(5)-имидазолсульфокислота. Жесткие условия связаны с промежуточным образованием в результате протонирования катиона, который труднее подвергается действию электрофильных реагентов:

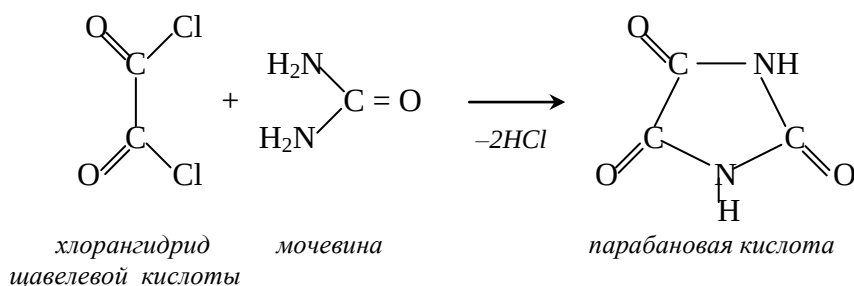


Природным производным имидазола является белковая α -аминокислота **гистидин** – β (4-имидазолил)-аланин, которая при ферментативном декарбоксилировании превращается в амин – гистамин, обладающий сильным физиологическим действием (понижает кровяное давление, стимулирует гладкую мускулатуру):



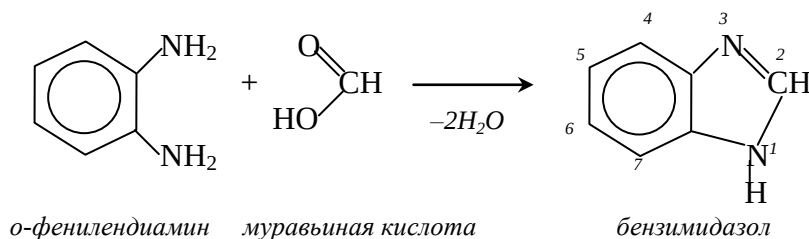
Имидазольное кольцо входит в состав биологически важных веществ – пуриновых оснований и пилокарпиновых алкалоидов. Имидазольное кольцо

содержится в **парабановой кислоте** (уреид щавелевой кислоты), получаемой из хлорангидрида щавелевой кислоты и мочевины:

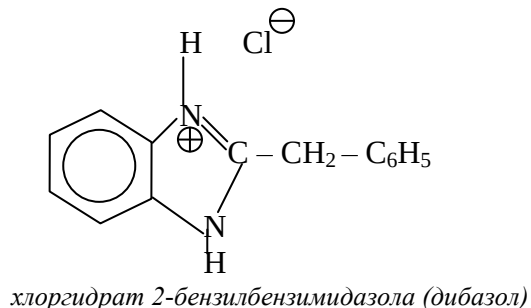


Парабановая кислота является структурным элементом мочевой кислоты.

Бензимидазол и его гомологи получают при конденсации *о*-фенилендиамин с одноосновными карбоновыми кислотами:

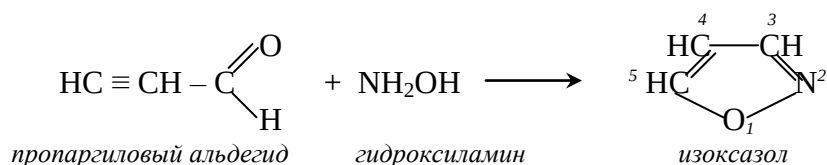


Бензимидазол – кристаллическое соединение (темпл. пл. 170⁰С), по химическим свойствам близкое к имидазолу. Производное имидазола – **хлоргидрат 2-бензилбензимидазола (дибазол)**, впервые полученный Б.А.Порай-Кошицев, является медицинским препаратом и успешно применяется при лечении гипертонии, нервных заболеваний и т. д.

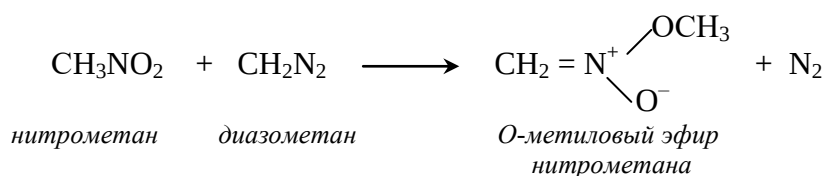


Изоксазол и его производные

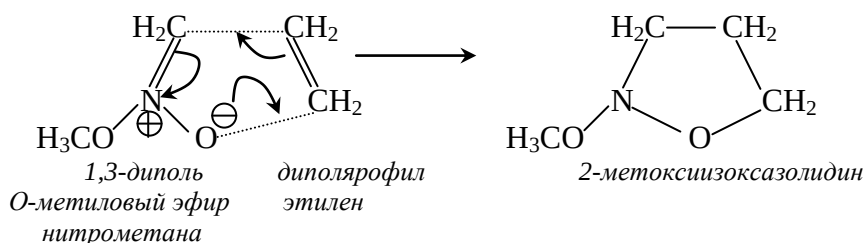
Изоксазол, обладающий более выраженным, чем фуран, ароматическим характером, может быть получен конденсацией гидроксиламина с пропаргиловым альдегидом:



Замещенные тетрагидроизоксазола (изоксазолидины) стали доступными соединениями после разработки их синтеза из *О*-эфиров нитроалканов (например, *О*-метилового эфира нитрометана) с алкенами, в простейшем случае – этиленом (С.С.Новиков, И.А.Тартаковский):



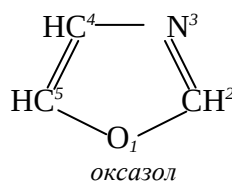
(реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения)



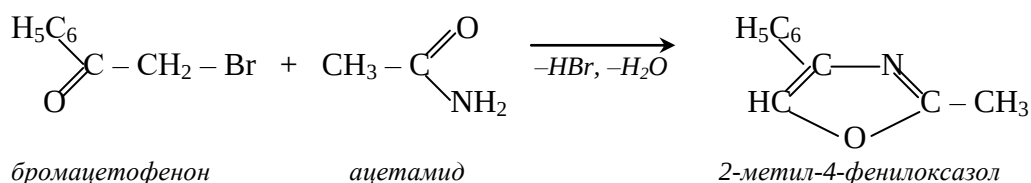
Замещенные изоксазолидина образуются по механизму 1,3-дипольного циклоприсоединения – реакции, изученной Р.Хьюзгеном (1961 г.), широко развитой последующими исследователями. Это исключительно плодотворный синтетический метод получения пятичленного гетероцикла.

Реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения стереоспецифична, она не чувствительна к инициаторам и ингибиторам радикальных реакций и малочувствительна к кислотно-основному катализу и эффекту растворителя.

Оксазол и его производные



Гомологи оксазола получают конденсацией α-галогенкетонов, например бромацетофенона, с амидами карбоновых кислот:

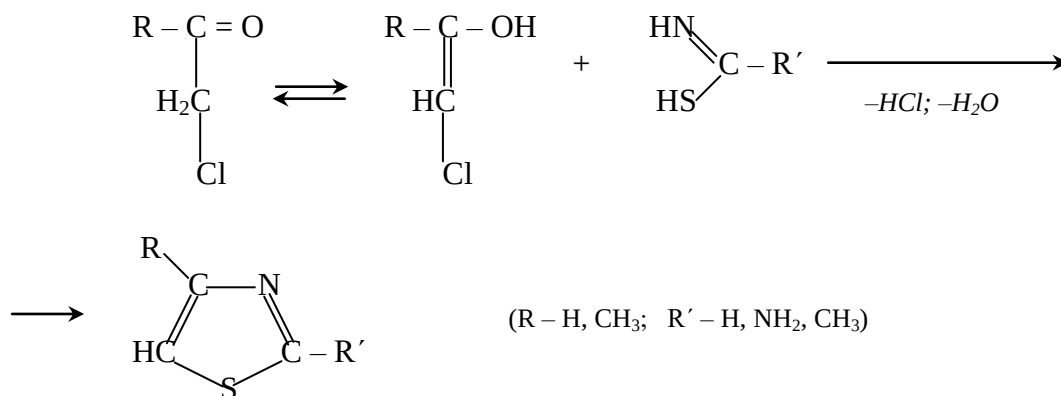


2-Метил-4-фенилоксазол представляет собой кристаллическое соединение с температурой плавления 45⁰С.

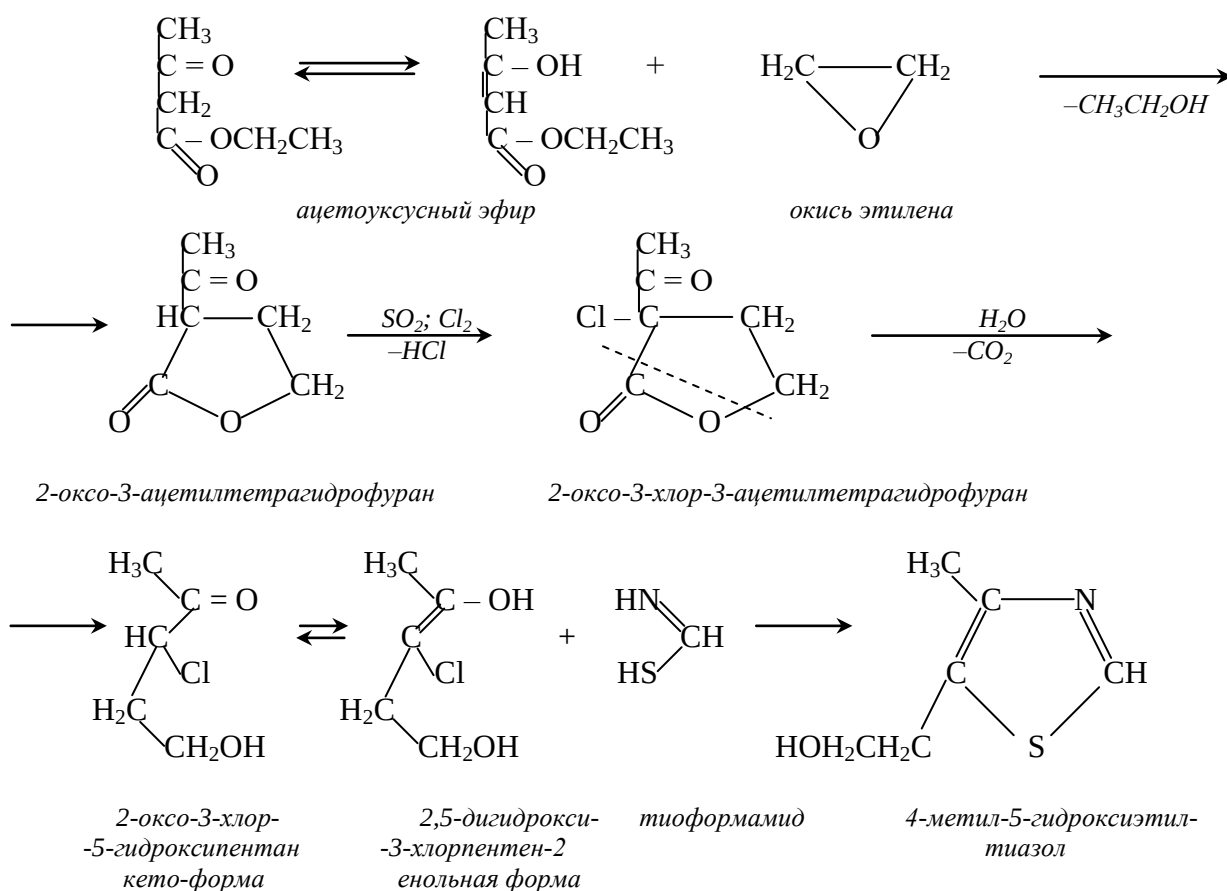
Оксазолы обладают слабо выраженными основными свойствами: при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой они образуют нестойкие соли.

Тиазол и его производные

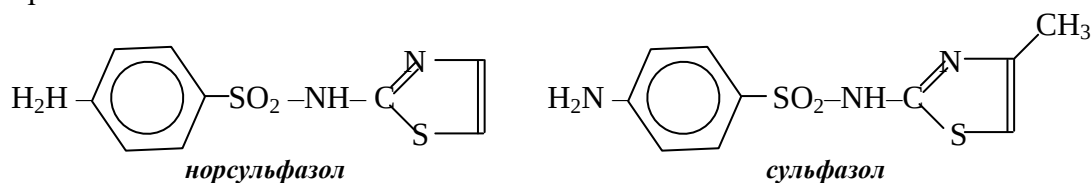
Тиазольное кольцо входит в состав важных природных и синтетических биологически активных и лекарственных веществ (витамин В₁, пенициллин и многочисленные сульфаниламидные препараты). Поэтому химия тиазола хорошо изучена и методы синтеза его производных тщательно разработаны. Общий метод их получения – взаимодействие α-галогенозамещенных альдегидов и кетонов с амидами тиокислот (А.Ганч, 1888 г.):



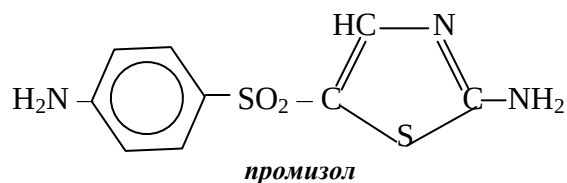
2-Метил-5-гидроксиэтилтиазол (составная часть витамина B₁ – аневрина) получается конденсацией тиоформамида с 3-хлор-5-окси-пентаном-2, исходными компонентами для которого служат ацетоуксусный эфир и окись этилена:



Химические свойства тиазола близки к свойствам пиридина. Взаимодействие 2-аминотиазола и его производных с хлорангидридом *n*-аминобензосульфокислоты приводит к различным сульфаниламидным препаратам, обладающим высокой антибактериальной активностью:



Высокоактивным препаратом по отношению к кислостойким микроорганизмам является **промизол**, применяемый при лечении туберкулезных заболеваний:



Антибиотики

Антибиотики являются веществами, выделяемыми различными видами микроорганизмов – бактериями, дрожжами, плесенями (а также некоторыми растениями) – в процессе их жизнедеятельности.

Многие антибиотики обладают способностью избирательно подавлять рост микроорганизмов (бактерии, грибы, вирусы и др.) или убивать их. Введение антибиотиков, в особенности пенициллинов, в медицинскую практику произвело в начале 40-х годов XX века переворот в методах лечения ряда распространенных заболеваний, которые вызываются стафилококками, стрептококками, пневмококками, менингококками и другими болезнетворными микроорганизмами. Для антибиотиков характерна высокая антибактериальная активность. Так, например, пенициллин угнетает рост названных выше бактерий при разбавлении 1 : 80 000 000 – 1 : 3 000 000. Число известных антибиотиков достигло свыше 1200. Однако для использования в медицинской практике необходимо сочетание их высокой антибактериальной активности и нетоксичности. Этому важнейшему требованию удовлетворяют всего лишь около 50 антибиотиков.

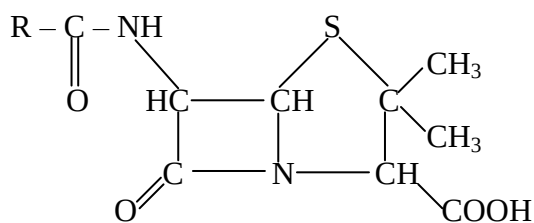
Биологическое действие антибиотиков связано с их химическим строением, поэтому наиболее рациональной является химическая классификация (М.М.Шемякин). Согласно ей антибиотики подразделяются на ациклические (алифатические), алициклические, ароматические, гетероциклические, производные полипептидов и антибиотики неизвестного строения.

Строение радикалов и названия некоторых пенициллинов

<i>Строение радикалов</i>	<i>Название пенициллинов</i>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2 -$	<i>н-амилпенициллин</i>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2 -$	<i>2-пентенилпенициллин</i>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2 -$	<i>н-гептилпенициллин</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 -$	<i>бензилпенициллин</i>
$n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	<i>п-оксибензилпенициллин</i>
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SCH}_2 -$	<i>аллилмеркаптометилпенициллин</i>
$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{HOOC} \end{array}$	<i>4-амино-4-карбокси-н-бутилпенициллин</i>

Гетероциклические антибиотики

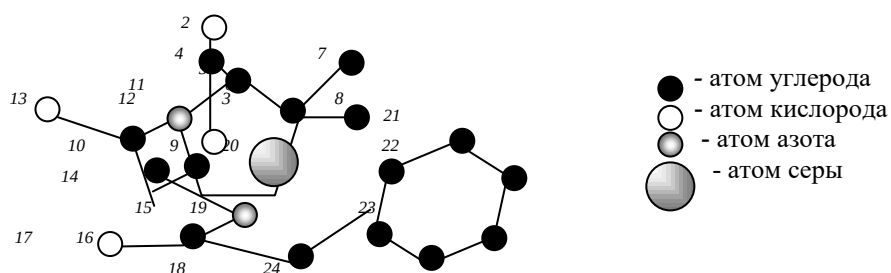
Антибиотиками, содержащими конденсированные тиазолидиновое и β-лактамное кольца, являются пенициллины:



пенициллин

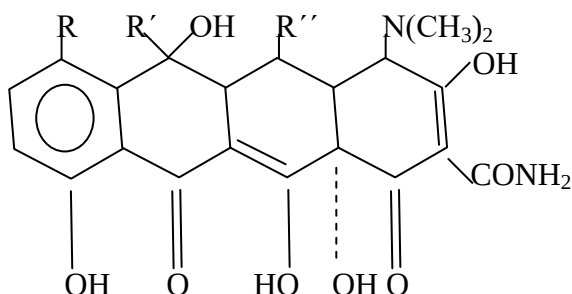
Из семи приведенных в таблице пенициллинов наиболее устойчивыми являются *p*-оксибензил- и бензилпенициллин, нашедшие широкое применение в медицинской практике при лечении сепсиса, менингита, пневмонии, скарлатины, остеомиелита и многих других заболеваний.

Пространственное строение иона бензопенициллина



Алициклические антибиотики

Практическое значение имеет *тетрациклин* (антимикробная активность):



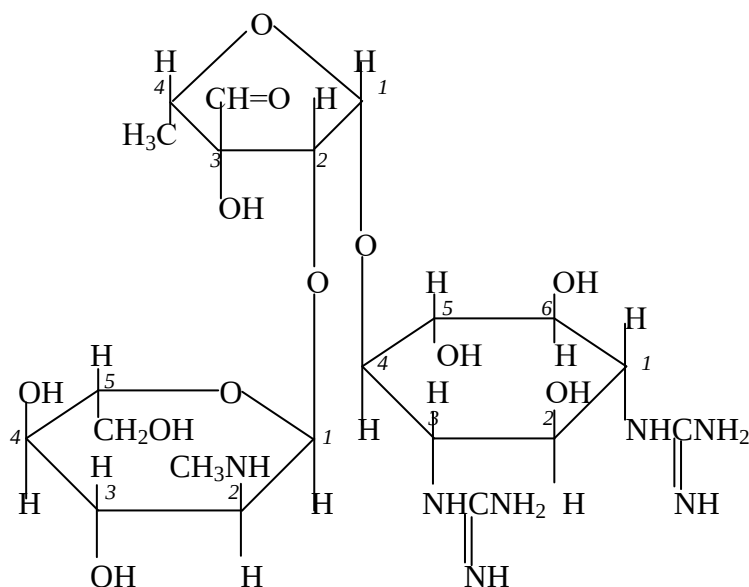
В медицинской практике применяют:

Тетрациклин (тетрацин) $R - H, R' - CH_3, R'' - H$

Биомицин (ауреомицин, диомицин) $R - Cl, R' - CH_3, R'' - OH$

Тетраамицин $R - H, R' - CH_3, R'' - OH$

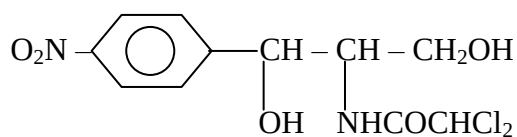
Широкое распространение получил *стрептомицин*, весьма эффективный при лечении туберкулезного менингита:



стрептомицин

Ароматические антибиотики

Практическое значение приобрел *левомицетин* – один из немногих антибиотиков, полученных синтетически в промышленных масштабах:

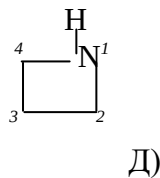
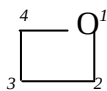
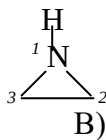
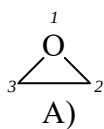


левомицетин

Левомецетин – специфическое средство при лечении брюшного и сыпного тифа, дизентерии, пневмонии, дифтерии, газовой гангрены и других заболеваний. Его ценность заключается еще в том, что он излечивает те заболевания, в отношении которых пенициллин и стрептомицин недействительны.

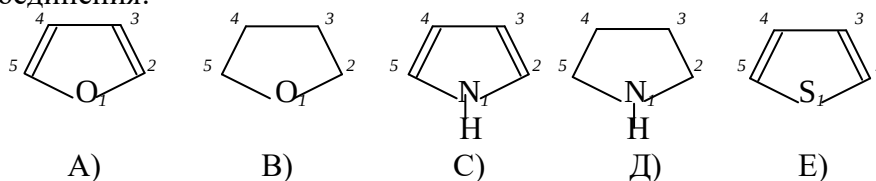
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Гетероциклы. Пятичленные гетероциклы»

1. Назвать соединения:



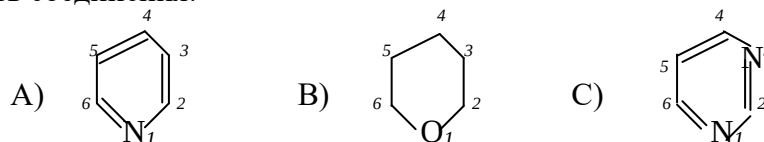
- А) А-оксиран, В-азиридин, С-оксета, Д-азетин;
 В) А- азиридин, В- оксиран, С-оксета, Д-азетин;
 С) А- оксета, В-азиридин, С- оксиран, Д-азетин;
 Д) А-оксиран, В- азетин, С-оксета, Д- азиридин.

2. Назвать соединения:



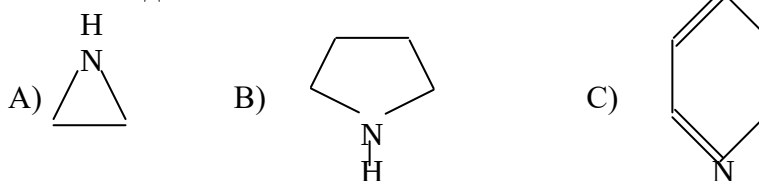
- A) А-фуран, В-тетрагидрофуран, С-пиррол, Д-пирролидин, Е-тиофен;
 B) А-фуран, В- пиррол, С- тетрагидрофуран, Д-пирролидин, Е-тиофен;
 C) А- тетрагидрофуран, В- фуран, С-пиррол, Д-пирролидин, Е-тиофен;
 D) А-фуран, В-тетрагидрофуран, С- пирролидин, Д пиррол -, Е-тиофен.

3. Назвать соединения:



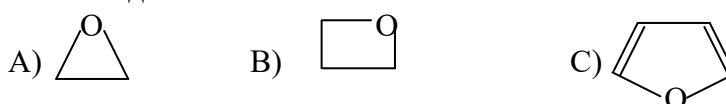
- A) А-пиридин, В- γ-пиран, С- пиримидин;
 B) А- γ-пиран, В- пиридин, С- пиримидин;
 C) А-пиридин, В- пиримидин, С- γ-пиран;
 D) А- пиримидин, В- γ-пиран, С- пиридин.

4. Назвать соединения:



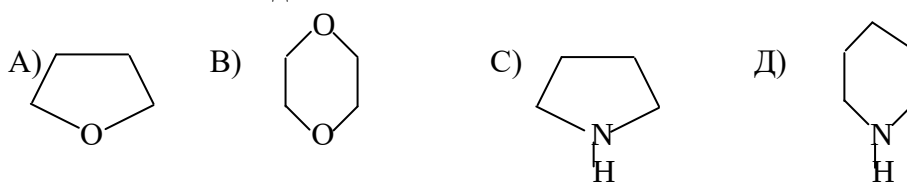
- A) А-азиридин, В-пиррол, С-пиридин;
 B) А- пиррол, В- азиридин, С-пиридин;
 C) А-азиридин, В- пиридин, С- пиррол;
 D) А- пиридин, В-пиррол, С- азиридин.

5. Назвать соединения:



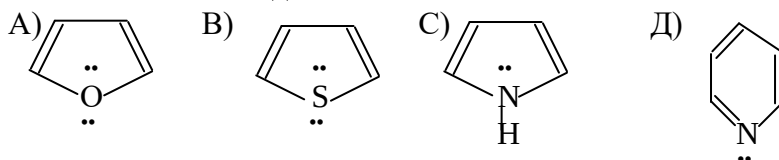
- A) А-оксиран, В- оксетан, С-фуран;
 B) А- оксетан, В- оксиран, С-фуран;
 C) А- фуран, В- оксетан, С- оксиран;
 D) А-оксиран, В- фуран, С- оксетан.

6. Назвать соединения:



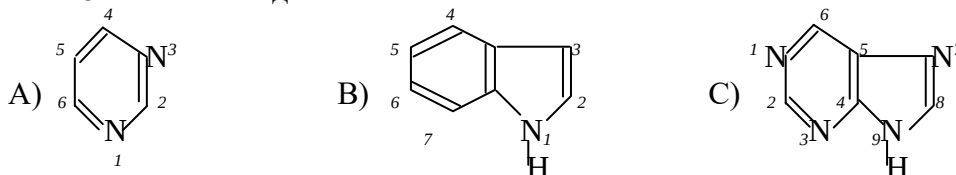
- A) А-тетрагидрофуран, В-1,4-диоксан, С-пирролидин, Д-пиперидин;
 B) А-1,4-диоксан, В- тетрагидрофуран, С-пирролидин, Д-пиперидин;
 C) А-тетрагидрофуран, В-1,4-диоксан, С- пиперидин, Д- пирролидин;
 D) А- пирролидин, В-1,4-диоксан, С- тетрагидрофуран, Д-пиперидин.

7. Назвать соединения:



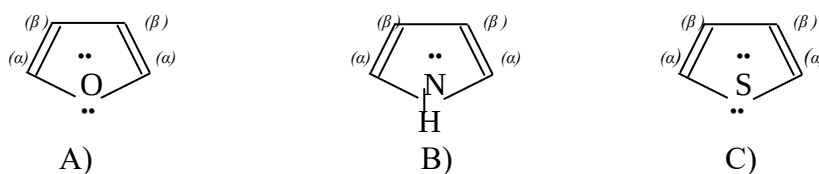
- А) А-фуран, В-тиофен, С-пиррол, Д-пиридин;
 В) А- тиофен, В- фуран, С-пиррол, Д-пиридин;
 С) А-фуран, В-тиофен, С- пиридин, Д- пиррол;
 Д) А-фуран, В пиррол, С- тиофен, Д-пиридин.

8. Назвать соединения:



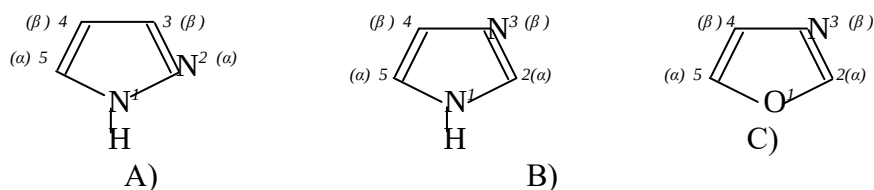
- А) А-пиримидин, В- индол, С- пурин;
 В) А-пиримидин, В- пурин, С- индол;
 С) А- пурин, В- индол, С- пиримидин;
 Д) А- индол, В- пиримидин, С- пурин.

9. Назвать соединения:



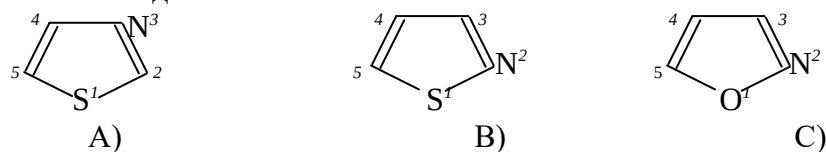
- А) А-фуран, В- пиррол, С-тиофен;
 В) А- пиррол, В- фуран, С-тиофен;
 С) А- тиофен, В- пиррол, С- фуран;
 Д) А-фуран, В- тиофен, С- пиррол.

10. Назвать соединения:



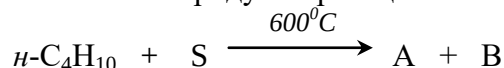
- А) А-пиразол, В- имидазол, С- оксазол;
 В) А- имидазол, В- пиразол, С- оксазол;
 С) А- оксазол, В- имидазол, С- пиразол;
 Д) А-пиразол, В- оксазол, С- имидазол.

11. Назвать соединения:



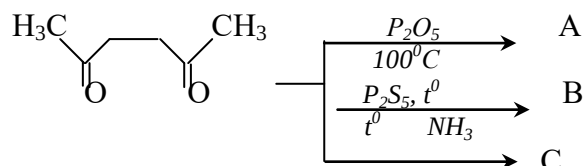
- А), А- тиазол, В- изотиазол, С- изоксазол;
 В) А- изотиазол, В- тиазол, С- изоксазол;
 С) А- тиазол, В- изоксазол, С- изотиазол;
 Д) А- изоксазол, В- изотиазол, С- тиазол.

12. Назвать продукты реакции:



- А) А-тиофен, В-сероводород;
 В) А-тиофен, В-сернистый газ;
 С) А-тетрагидрофуран, В- сероводород;
 Д) А-тетрагидрофуран, В-сернистый газ.

13. В реакции Паля-Кнорра получают продукты реакции:

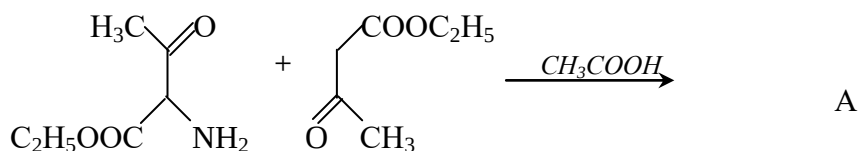


- А) А-2,5-диметилфуран; В-2,5-диметилтиофен; С- 2,5-диметилпиррол;
 В) А-2,5- диметилтиофен; В-2,5- диметилфуран; С- 2,5-диметилпиррол;
 С) А-2,5-диметилфуран; В-2,5-диметилпиррол; С- 2,5-диметилтиофен;
 Д) А-2,5-диметилпиррол; В-2,5-диметилтиофен; С- 2,5-диметилфуран.

14. Взаимное превращение пятичленных гетероциклов идет по реакции

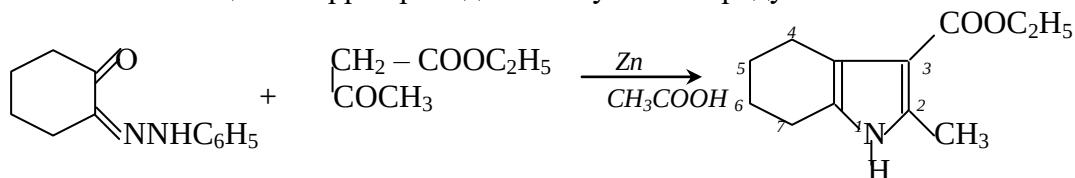
- А) Юрьева,
 В) Зинина,
 С) Коновалова,
 Д) Марковникова.

15. Реакция Кнорра приводит к получению продукта А:



- А) А- диэтил-3,5-диметилпиррол-2,4- дикарбоксилат;
 В) А- α –аминоацетоуксусный эфир;
 С) А- ацетоуксусный эфир;
 Д) А- диэтил-2,4-диметилпиррол-3,5- дикарбоксилат.

16. Реакция Кнорра приводит к получению продукта А:



- А) А- этил-2-метил-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индол-3-карбоксилат;
 В) А- этил-3-метил-4,5,6,7-тетрагидро-2Н-индол-4-карбоксилат;
 С) А- фенилгидразон 1,2-циклогександиона;
 Д) А- ацетоуксусный эфир.

17. Реакции Кнорра – это получение преимущественно

- А) пирролов,
 В) пиридинов,

- С) пиримидинов,
- Д) пуринов.

18. Гетероатомы относятся к электроноизбыточным гетероциклам

- А) пиридина,
- В) фурана,
- С) тиофена,
- Д) пиррола.

Исключить правильный ответ.

19. Электронодонорными свойствами обладают гетероциклы

- А) пиридин,
- В) фуран,
- С) тиофен,
- Д) пиррол.

Исключить неправильный ответ.

20. Электронное сродство практически одинаковое с бензолом наблюдается у пятичленного гетероцикла

- А) тиофена,
- В) пиррола,
- С) фурана,
- Д) имидазола.

21. Вектор дипольного момента у фурана (а), тиофена (б) и пиррола (в) направлены в сторону гетероатома (г) или от гетероатома (д). Найти соответствие.

- А) а-г, б-г, в-д;
- В) а-г, б-д, в-д;
- С) а-д, б-г, в-г;
- Д) а-г, б-д, в-г.

22. Дипольный момент фурана, тиофена и пиррола обусловлен вкладом дипольных моментов

- А) сигма-остова и системой делокализованных пи-связей,
- В) сигма-остова,
- С) системой делокализованных связей,
- Д) сигма-остова и системой локализованных пи-связей.

23. В насыщенных гетероциклических соединениях – тетрагидрофуране, тетрагидротиофене и пирролидине – дипольный момент определяется вкладом

- А) σ -остова,
- В) сигма-остова и системой делокализованных пи-связей,
- С) системой делокализованных связей,
- Д) сигма-остова и системой локализованных пи-связей.

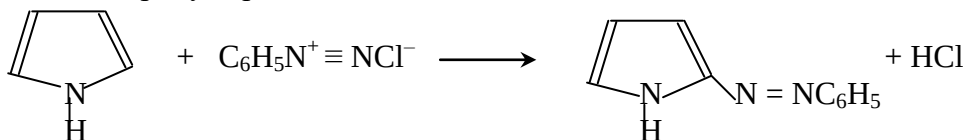
24. В насыщенных гетероциклах – тетрагидрофуране (а), тетрагидротиофене (б) и пирролидине (в) - вектор дипольного момента направлен в сторону гетероатома (г), от гетероатома (д). Найти соответствие.

- А) а-г, б-г, в-г;
- В) а-д, б-д, в-д;
- С) а-г, б-г, в-д;
- Д) а-д, б-г, в-г.

25. Относительная активность пятичленных гетероаренов в реакциях $S_E Ar$ снижается в ряду:

- А) пиррол > фуран > тиофен,
- В) тиофен > фуран > пиррол,
- С) тиофен > пиррол > фуран,
- Д) фуран > тиофен > пиррол.

26. Назвать продукт реакции:



- А) 2 – (фенилазо)пиррол;
- В) 1 – (фенилазо)пиррол;
- С) 2 – (пирро)фенилазол;
- Д) 1 – (пирро)фенилазол.

27. Относительная скорость реакции ацетилирования трифторуксусным ангидридом растет в ряду:

- А) тиофен – 1, фуран – 140, пиррол – $5,3 \cdot 10^7$.
- В) тиофен – 140, фуран – 1, пиррол – $5,3 \cdot 10^7$.
- С) тиофен – 1, фуран – $5,3 \cdot 10^7$, пиррол – 140.
- Д) тиофен – $5,3 \cdot 10^7$, фуран – 140, пиррол – 1.

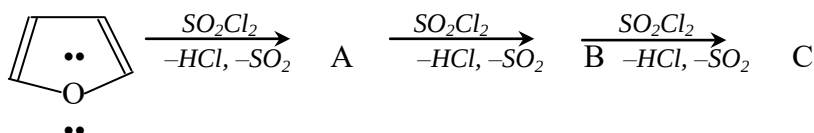
28. Гетероатом в ароматическом пятичленном гетероцикле играет роль ориентанта

- А) 1-рода,
- В) 2-рода,
- С) дезориентантом,
- Д) не вносит вклада.

29. Значения собственных коэффициентов ВЗМО у пятичленных гетероаренов больше в положениях цикла

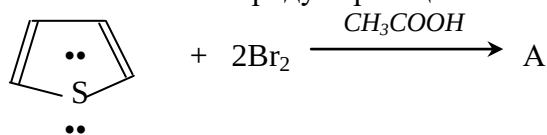
- А) 2 и 5,
- В) 3 и 4,
- С) 1 и 2,
- Д) 2 и 3.

30. Назвать продукты реакций:



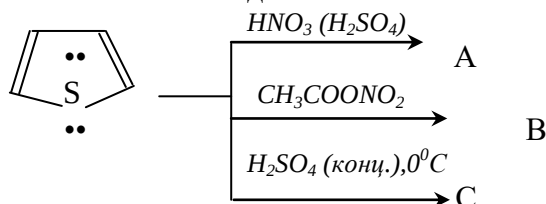
- А) А-2-хлорфуран, В-2,5-дихлорфуран, С-2,3,5-трихлорфуран;
- В) А-2,5-дихлорфуран, В-3-хлорфуран, С-2,3,5-трихлорфуран;
- С) А-3-хлорфуран, В-3,4-дихлорфуран, С-3,4,5-трихлорфуран;
- Д) А-3-хлорфуран, В-2,3-дихлорфуран, С-2,3,4-трихлорфуран.

31. Назвать продукт реакции:



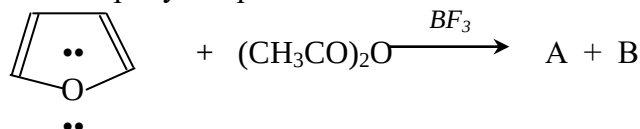
- А) 2,5-дибромтиофен,
- В) 2,3-дибромтиофен
- С) 2,4-дибромтиофен
- Д) 3,4-дибромтиофен.

32. Назвать соединения:



- А) А-2-нитротиофен, В-2-нитротиофен, С- тиофен-2-сульфокислота;
- В) А-3-нитротиофен, В-3-нитротиофен, С- тиофен-3-сульфокислота;
- С) А-2-нитротиофен, В-3-нитротиофен, С- тиофен-2-сульфокислота;
- Д) А-4-нитротиофен, В-4-нитротиофен, С- тиофен-4-сульфокислота.

33. Назвать продукты реакций:



- А) А-2-ацетилфуран, В- уксусная кислота;
- В) А-3-ацетилфуран, В- уксусная кислота;
- С) А-4-ацетилфуран, В- уксусная кислота;
- Д) А-5-ацетилфуран, В- уксусная кислота.

34. Ароматичность уменьшается в ряду:

- А) тиофен > пиррол > фуран;
- В) пиррол > тиофен > фуран;
- С) фуран > пиррол > тиофен;
- Д) тиофен > фуран > пиррол.

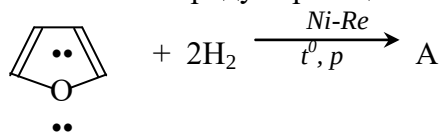
35. Реакционная способность в реакциях замещения электрофильного характера уменьшается в ряду:

- А) пиррол > фуран > тиофен,
- В) фуран > пиррол > тиофен,
- С) пиррол > тиофен > фуран,
- Д) тиофен > фуран > пиррол.

36. В реакциях S_E2 соединения будут расположены следующим образом:

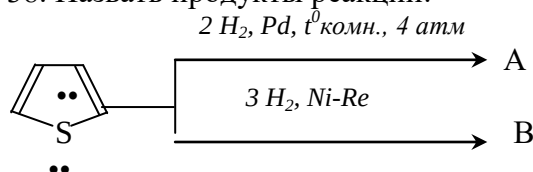
- А) пиррол > фуран > тиофен > нафталин > бензол,
- В) пиррол > тиофен > фуран > нафталин > бензол,
- С) бензол > фуран > тиофен > нафталин > пиррол,
- Д) пиррол > фуран > тиофен > бензол > нафталин.

37. Назвать продукт реакции:



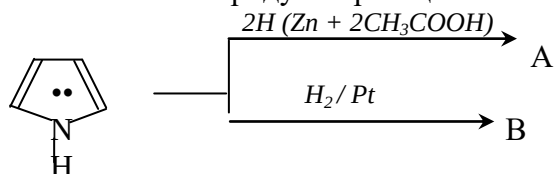
- А) А-тетрагидрофуран,
- В) А-3,4-дигидрофуран,
- С) А-2,5-дигидрофуран,
- Д) А-бутан.

38. Назвать продукты реакций:



- А) А-тетрагидротиофен, В- бутан;
- В) А-бутан, В- тетрагидротиофен;
- С) А-бутан, В- тиофан;
- Д) А-2,5-дигидротиофен, В-тетрагидротиофен.

39. Назвать продукты реакций:



- А) А-2,5-дигидропиррол; В-2,3,4,5-тетрагидропиррол;
- В) А-2,3,4,5-тетрагидропиррол; В-2,5-дигидропиррол;
- С) А- пирролидин, В-пирролин;
- Д) А- 2,3-дигидропиррол, В-4,5-дигидропиррол.

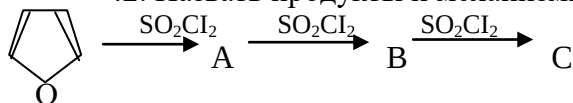
40. Фталодинитрил является продуктом диенового синтеза, где одним из компонентов был гетероцикл

- А) тиофен,
- В) пиррол,
- С) фуран,
- Д) бензол.

41. В реакциях диенового синтеза более непредельным характером обладает

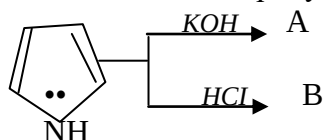
- А) фуран,
- В) тиофен,
- С) пиррол,
- Д) пиридин.

42. Назвать продукты и механизмы реакций:



- А) А-2-хлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$; В-2,5-дихлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$; С-2,3,5- трихлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$;
- В) А- α - хлорфуран, S_{N} ; В- α , α^1 , β -трихлорфуран, S_{N} ; С-3,4-дихлорфуран, A_{E} ;
- С) А-3-хлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$; В-4-хлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$; с-3,4-дихлорфуран, $\text{S}_{\text{E}2}$;
- Д) А-3-хлорфуран, A_{E} ; В-4-хлорфуран, A_{E} ; с-3,4-дихлорфуран, A_{E}

43. Указать продукты реакций:

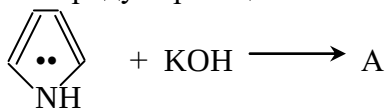


- А) пиррол- калий; В-2-дигидропирроллинй хлористый;
 В) А-пиррол- калий; В-3-дигидропирроллинй хлористый;
 С) А-2-калийпиррол; В-2-дигидропирроллинй хлористый;
 Д) А-2-калийпиррол; В-2- дигидропирроллинй хлористый.

44. Основные свойства уменьшаются в ряду:

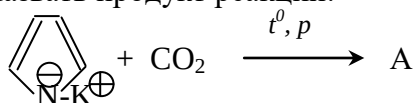
- А) анилин > фенол > пиррол,
 В) фенол > анилин > пиррол,
 С) пиррол > фенол > анилин,
 Д) анилин > пиррол > фенол.

45. Назвать продукт реакции:



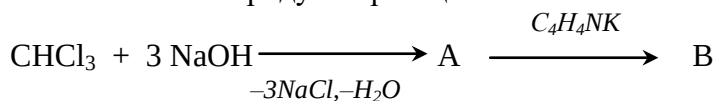
- А) А- пирролят калия,
 В) А- 2-калийпиррол,
 С) А-3-калийпиррол,
 Д) А-2,5-дикалийпиррол.

46. Назвать продукт реакции:



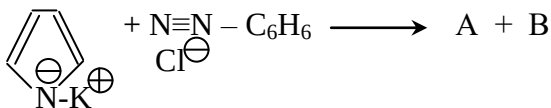
- А) А- калиевая соль 2-пирролкарбоновой кислоты,
 В) А- калиевая соль 3-пирролкарбоновой кислоты,
 С) А- калиевая соль 4-пирролкарбоновой кислоты,
 Д) А- дикалиевая соль 2,5-пирролдикарбоновой кислоты.

47. Назвать продукты реакций:



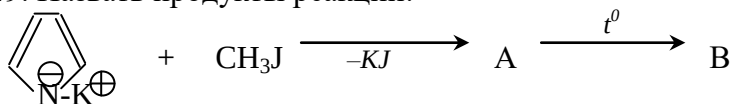
- А) А-муравьиная кислота, В-2-формилпиррол;
 В) А-2-формилпиррол, В- муравьиная кислота;
 С) А-муравьиный альдегил, В-3-формилпиррол;
 Д) А- муравьиная кислота, В-3-формилпиррол.

48. Назвать продукты реакции:



- А) А- 2-фенилазопиррол, В- хлорид калия;
 В) А- 3-фенилазопиррол, В- хлорид калия;
 С) А- 4-фенилазопиррол, В- хлорид калия;
 Д) А- 2,3-дифенилазопиррол, В- хлорид калия.

49. Назвать продукты реакций:



- А) А- N –метилпиррол, В-2-метилпиррол;
- В) А- N –метилпиррол, В-3-метилпиррол;
- С) А- N –метилпиррол, В-4-метилпиррол;
- Д) А- N –метилпиррол, В-2,2-диметилпиррол.

50. Порфин является соединением (а), числа р-электронов равно (б).

- А) а-ароматическим, б-22,
- В) а- неароматическим, б-11,
- С) а- ароматическим, б-11,
- Д) а-неароматическим, б-22.

51. Атом железа в геме связан с остатком аминокислоты (а) полипептидной цепи

- А) а-гистидин,
- В) а-триптофан,
- С) а-лизин,
- Д) а-треонин.

52. Атом железа в гемоглобине координационно связан шестью лигандами

А) четыре –атомы азота порфирина, один-атом азота гистидина, один-кислород;

- В) три–атомы азота порфирина, два-атомы азота гистидина, один-кислород;
- С) четыре –атомы азота порфирина, два-атома азота гистидина;
- Д) два –атомы азота порфирина, два-атомы азота гистидина, два-кислород.

53. В геме (а) и в гемине (б) железо находится в валентном состоянии, равном

- А) а-2, б-3;
- В) а-2, б-2;
- С) а-3, б-3;
- Д) а-3, б-2.

54. В гемине атом трехвалентного железа комплексно связан с четырьмя атомами азота пиррольных остатков и ионно с анионом

- А) хлора,
- В) гидросульфатом,
- С) нитратом,
- Д) нитритом.

55. В течение всего процесса превращения гемоглобина в оксигемоглобин железо остается двухвалентным, не окисляясь в трехвалентное, по причине:

- А) окружения гема полярным белком,
- В) окружения гема неполярным белком,
- С) окружения гема неполярными пептидами,
- Д) окружения гема хлоридом натрия.

56. Гем переходит в неактивный гемин в присутствии

- А) CH_3COOH , NaCl , нагревание,
- В) CH_3COOH , NaCl , охлаждение,
- С) NaHCO_3 , NaCl , нагревание,

Д) NaHCO_3 , NaCl , охлаждение.

57. При связывании с гемоглобином кислород выступает как

- А) лиганд по отношению к атому железа,
- В) лиганд по отношению к атому азота,
- С) внешняя среда комплекса,
- Д) комплексообразователь.

58. Монооксид углерода по сравнению с кислородом является лигандом по отношению к железу

- А) более сильным,
- В) менее сильным,
- С) одинаковой силы,
- Д) ничтожной силы.

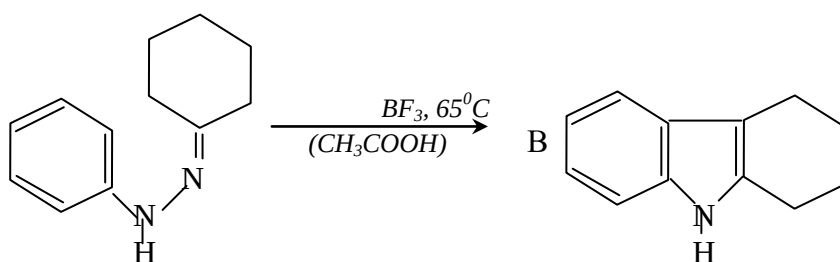
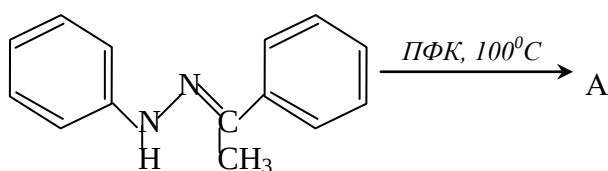
59. 1 г Гемоглобина связывает кислорода.

- А) $1,35 \text{ см}^3$,
- В) $0,35 \text{ см}^3$,
- С) $0,035 \text{ см}^3$,
- Д) 1 см^3 .

60. В пятичленных гетероциклах гетероатом выступает как ориентант:

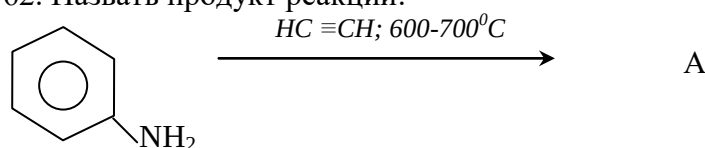
- А) 1 рода, насыщает электронами кольцо
- В) 2 рода, обедняет электронами кольцо
- С) 1 рода, обедняет электронами кольцо
- Д) 2 рода, насыщает электронами кольцо

61. Назвать продукты реакций:



- А) А-2-фенилиндол, В-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол;
- В) А-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, В-2-фенилиндол;
- С) А-1,2,2,4-тетрагидрокарбазол, В- фенилгидразон циклогексанона;
- Д) А-2,2,3,3-тетрагидрокарбазол, В- фенилгидразон ацетофенона.

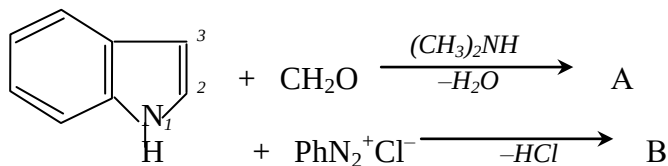
62. Назвать продукт реакции:



- А) индол,
- В) карбазол,

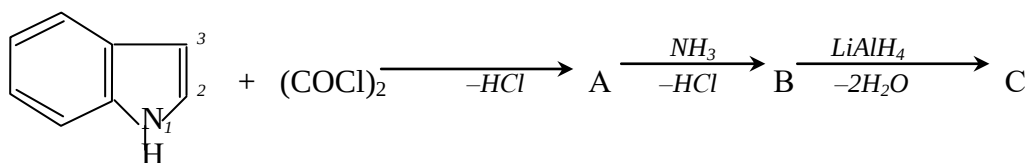
- С) пиридин,
Д) гидразон.

63. Назвать продукты реакций:



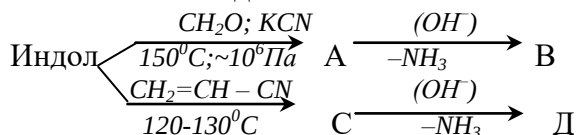
- А) А-3-(N,N-диметиламинометил)индол, В-3-(фенилазо)индол,
В) А-3-(фенилазо)индол, В-3-(N,N-диметиламинометил)индол,
С) А-2-(N,N-диметиламинометил)индол, В-2-(фенилазо)индол,
Д) А-2-(фенилазо)индол, В-2-(N,N-диметиламинометил)индол.

64. Назвать соединения:



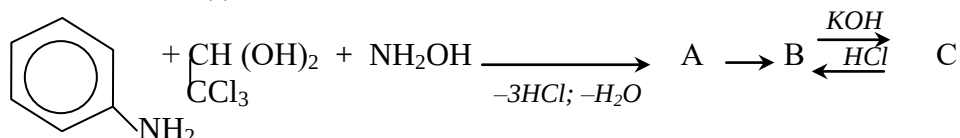
- А) А-3-(хлороксалил)индол, В-3-(амидоксалил)индол,
С-3-(2'-аминоэтил)индол;
В) А-2-(хлороксалил)индол, В-2-(амидоксалил)индол,
С-2-(1'-аминоэтил)индол;
С) А-2-(хлороксалил)индол, В-3-(амидоксалил)индол,
С-3-(1'-аминоэтил)индол;
Д) А-3-(хлороксалил)индол, В-2-(амидоксалил)индол,
С-2-(2'-аминоэтил)индол.

65. Назвать соединения:



- А) А-β – индолилацетонитрил, В-β – индолилукусная кислота,
С-β – индолилпропионитрил, Д-β – индолилпропионовая кислота;
В) А-β – индолилацетонитрил, В-β – индолилпропионитрил,
С-β – индолилукусная кислота, Д-β – индолилпропионовая кислота;
С) А-β – индолилукусная кислота, В-β – индолилацетонитрил,
С-β – индолилпропионитрил, Д-β – индолилпропионовая кислота;
Д) А-β – индолилацетонитрил, В-β – индолилпропионовая кислота,
С-β – индолилпропионитрил, Д-β – индолилукусная кислота.

66. Назвать соединения:



- А) А- изонитрозоацетаниlid, В- изатин, С- калиевая соль изатиновой кислоты;
В) А- изатин, В- изонитрозоацетаниlid, С- калиевая соль изатиновой кислоты;
С) А- изонитрозоацетаниlid, В- калиевая соль изатиновой кислоты, С- изатин;
Д) А- калиевая соль изатиновой кислоты, В- изатин, С- изонитрозоацетаниlid.

67. Для получения красителя индиго необходимы

- А) гидразин
- В) антралиловая кислота
- С) натриевая соль хлоруксусной кислоты
- Д) анилин

Исключить неправильный ответ.

68. Высокая прочность индиго обусловлена

- А) транс-строением, наличием внутримолекулярных водородных связей,
- В) цис-строением, наличием внутримолекулярных водородных связей,
- С) транс-строением, наличием межмолекулярных водородных связей,
- Д) цис-строением, наличием межмолекулярных водородных связей.

69. Соединение, в котором пиррольный цикл конденсирован с двумя бензольными кольцами, называется

- А) карбазолом,
- В) ализарином,
- С) индиго,
- Д) лейкоиндиго.

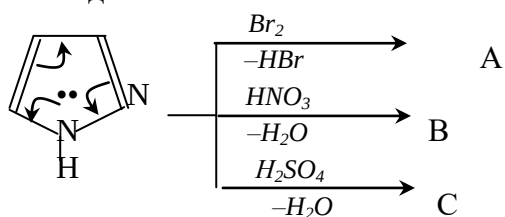
70. При взаимодействии ацетилена с диазометаном получают

- А) пиразол,
- В) винилацетилен,
- С) гидразин,
- Д) пиррол.

71. Пиразол по сравнению с пирролом к реакциям электрофильного замещения склонен

- А) меньше
- В) больше
- С) одинаково
- Д) в большей степени.

72. Назвать соединения:

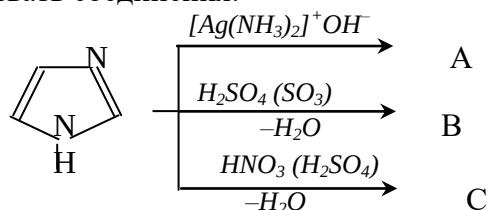


- А) А-4-бромпиразол, В- 4-нитропиразол, С-4-пиразолсульфокислота,
- В) А-2-бромпиразол, В- 2-нитропиразол, С-2-пиразолсульфокислота,
- С) А-3-бромпиразол, В- 3-нитропиразол, С-3-пиразолсульфокислота,
- Д) А-5-бромпиразол, В- 5-нитропиразол, С-5-пиразолсульфокислота.

73. Антипирин (а), пирамидон (б), анальгин (в) представляют собой соединения: 4-диметиламино-2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон (г), 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон (д), 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолон-4-метиламино-N-метилсульфит натрия (е). Найти соответствие.

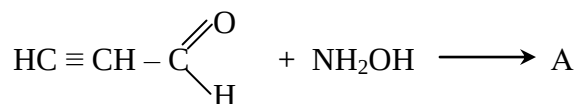
- А) а-д, б-г, в-е;
- В) а-г, б-д, в-е;
- С) а-д, б-е, в-г;
- Д) а-е, б-г, в-д.

74. Назвать соединения:



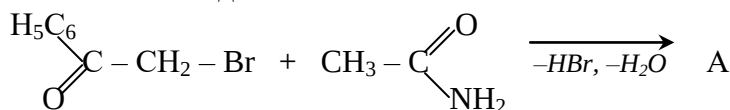
- А) А-имидазол-аргентум, В-4(5)-имидазолсульфокислота,
 С-4(5)-нитроимидазол,
 В) А-имидазол-аргентум, В-2(5)-имидазолсульфокислота,
 С-4(5)-нитроимидазол,
 С) А-имидазол-аргентум, В-3(5)-имидазолсульфокислота,
 С-3(5)-нитроимидазол,
 Д) А-имидазол-аргентум, В-2(3)-имидазолсульфокислота,
 С-2(3)-нитроимидазол.

75. Назвать соединение:



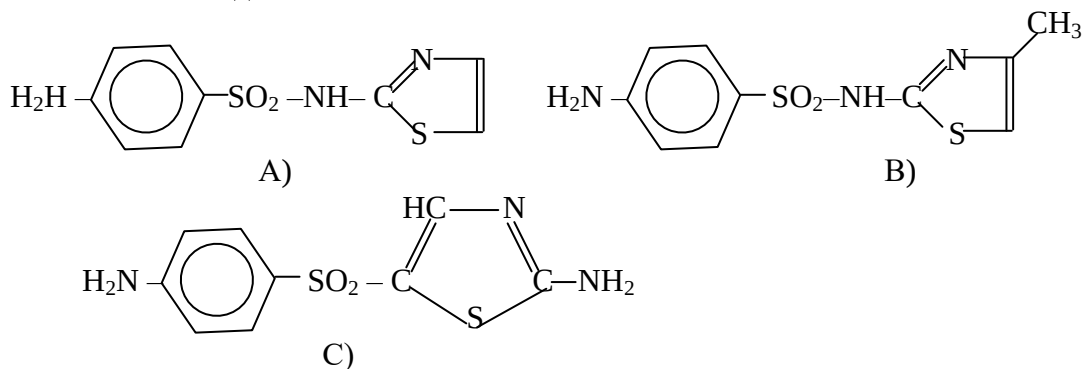
- А) А-изоксазол,
 В) А-пропаргиловый альдегид,
 С) А-гидроксиламин,
 Д) А-пиразол.

76. Назвать соединение:



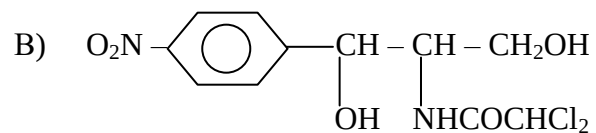
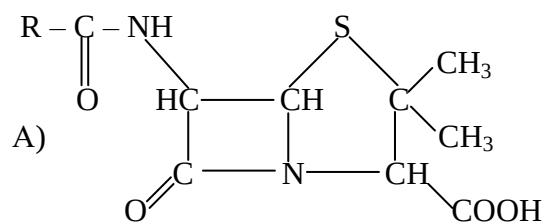
- А) А-2-метил-4-фенилоксазол,
 В) А-бромацетофенон,
 С) А-ацетамид,
 Д) оксазол.

77. Назвать соединения:



- А) А-норсульфазол, В-сульфазол, С-промизол,
 В) А-сульфазол, В-норсульфазол, С-промизол,
 С) А-промизол, В-сульфазол, С-норсульфазол,
 Д) А-норсульфазол, В-промизол, С-сульфазол.

78. Назвать соединения:

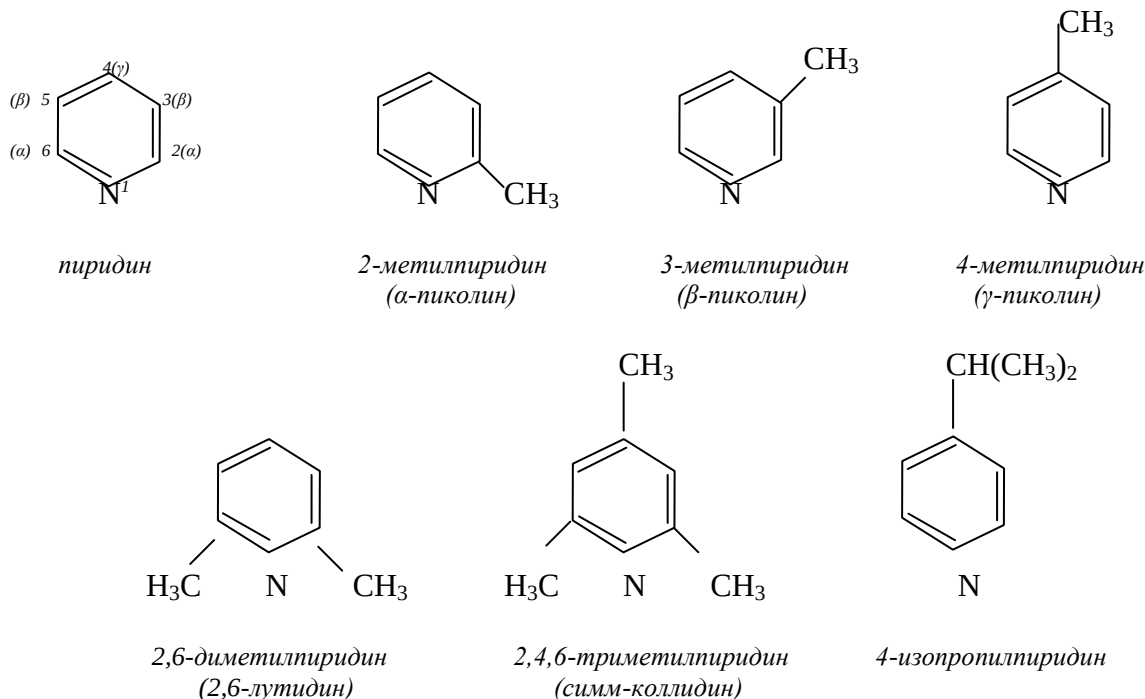


- А) А-пенициллин, В-левомицетин,
 В) А-левомицетин, В-пенициллин,
 С) А-новокаин, В-стрептомицин,
 Д) А_стрептомицин, В-новокаин.

Шестичленные гетероциклические соединения

Пиридин

Среди шестичленных ароматических гетероциклических соединений наиболее важное значение имеют пиридин и его производные. Названия производных пиридина включают слово «пиридин» в качестве ключевого слова, название заместителя и его положение. Для метилпиридинов в скобках указаны также их общепринятые тривиальные названия.

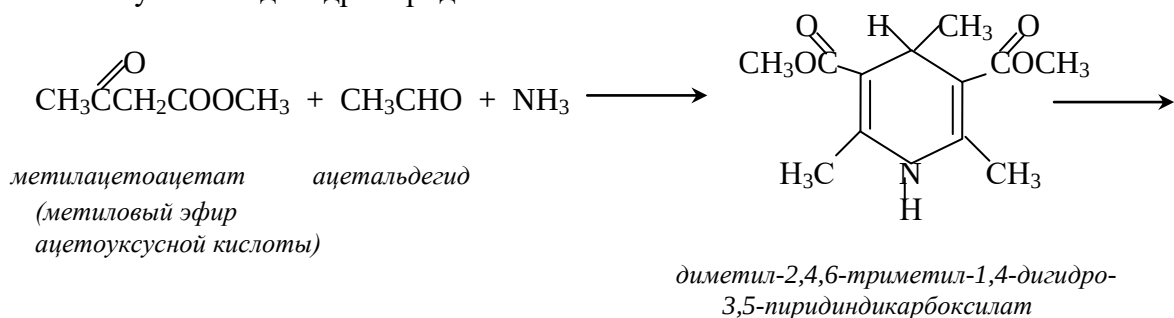


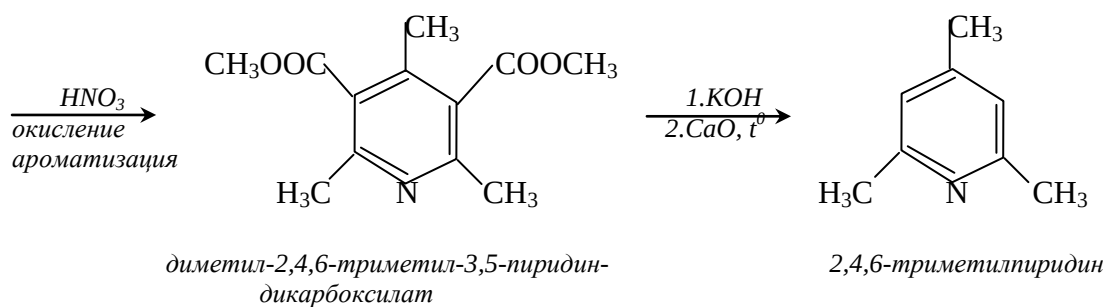
Способы получения

В промышленности пиридин и его гомологи получают при коксохимической переработке каменного угля.

1) Синтез Ганча

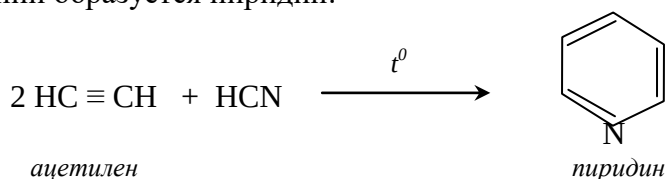
Наиболее известный препаративный метод синтеза производных пиридина был предложен А. Ганчем (1882 г.). По этому методу замещенные пиридина получают циклоконденсацией эфиров β -кетокислот с альдегидами и аммиаком с последующим окислением полученных дигидропиридинов:





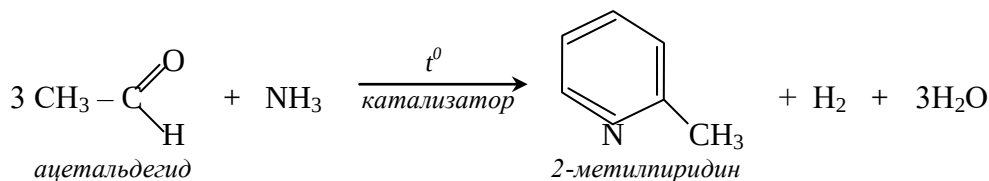
2) Взаимодействие ацетилена с циангидрином

При взаимодействии двух молекул ацетилена с синильной кислотой при нагревании образуется пиридин:



3) Взаимодействие альдегидов с аммиаком

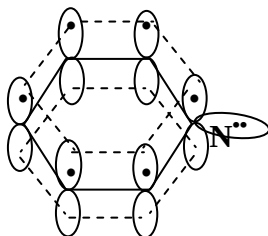
При взаимодействии трех молекул ацетальдегида с аммиаком при нагревании в присутствии катализатора образуется 2-метилпиридин:



Физические свойства и строение

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с т.кип. 115,3⁰С. Он обладает характерным неприятным запахом, смешивается во всех отношениях с водой, этанолом, диэтиловым эфиром; устойчив при хранении.

Пиридин является шестичленным гетероароматическим аналогом бензола. Его плоская молекула имеет сопряженную систему из шести π-электронов. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и вносят по одному π-электрону в ароматический секстет:

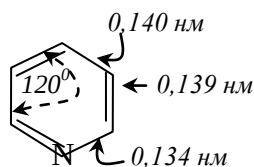


Неподеленная пара электронов атома азота находится вне π-сопряженной системы и занимает sp^2 -орбиталь, ориентированную в плоскость цикла и имеющую σ-симметрию.

То есть атомы углерода и атом азота находятся в sp^2 -гибридизации, и неподеленная пара электронов атома азота не участвует в образовании ароматической

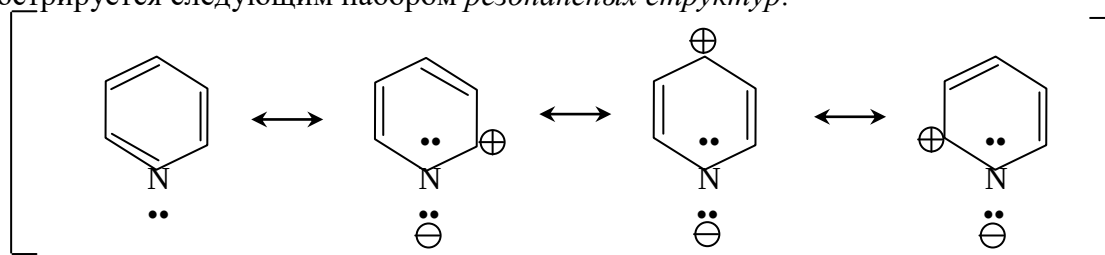
связи; поэтому она свободна и находится в плоскости кольца, но вне кольца. Отсюда основные свойства пиридина будут сильнее, чем у пиррола.

π -Электронный секстет придает молекуле пиридина ароматический характер. Введение атома азота в кольцо мало влияет на стабильность системы. Значение энергии резонанса пиридина практически равно энергии резонанса бензола.



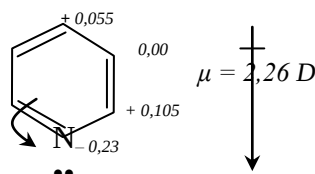
молекулярная диаграмма пиридина

Ароматическая делокализация π -электронов в молекуле пиридина иллюстрируется следующим набором резонансных структур:



резонансные структуры пиридина

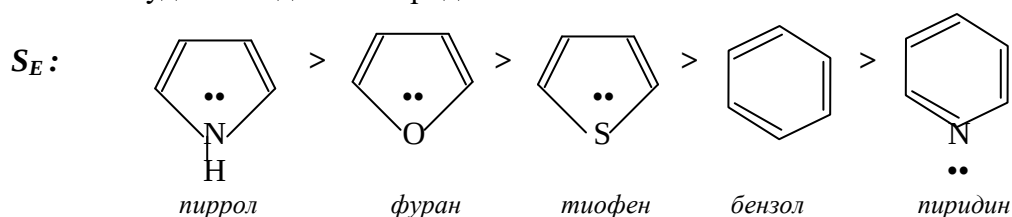
В большей части этих структур атом азота имеет отрицательный заряд, что соответствует его большей электроотрицательности. Степень разделения зарядов в молекуле пиридина характеризует сравнительно высокий дипольный момент. В соответствии с этим пиридин рассматривают как **электронодефицитный гетероцикл**.



распределение π -электронной плотности и значение дипольного момента в молекуле пиридина

Вследствие большей электроотрицательности атома азота электронная плотность смещена к гетероатому, а в α - и γ -положениях кольца возникают положительные заряды, то есть атом азота в пиридине обедняет кольцо электронной плотностью и выступает как ориентант 2-го рода в реакциях электрофильного замещения.

При сравнении реакционной способности в реакциях электрофильного замещения бензола, пятичленных гетероциклов и пиридина на первом месте будут располагаться пятичленные гетероциклы (пиррол, фуран и тиофен), затем бензол и на последнем месте будет находиться пиридин:

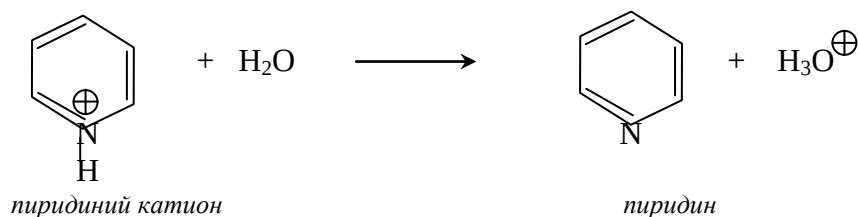


The figure displays three energy level diagrams for benzene, pyrrole, and pyridine. The vertical axis represents energy in eV. The top diagram shows the electron affinity (A_1) with levels at -2.38 eV (pyrrole), -1.15 eV (benzene), and -0.62 eV (pyridine). The bottom diagram shows the ionization potential (I_1) with levels at 8.85 eV (pyrrole), 9.24 eV (benzene), and 9.70 eV (pyridine). Arrows indicate the direction of electron transfer.

Свойство	бензол	пиррол	пиридин
Электронное сродство (A_1), эВ	-1,15	-2,38	-0,62
Потенциал ионизации (I_1), эВ	9,24	8,85	9,70

Как видно из диаграммы, замена фрагмента ($-\text{CH}=\text{N}-$) в молекуле бензола на группу ($-\text{N}=\text{C}-$) заметно повышает и первый потенциал ионизации, и первое значение электронного сродства. Вследствие этого пиридин является весьма инертным в реакциях с электрофильными агентами, но обладает повышенной склонностью к реакциям с нуклеофилами.

Как и в случае аминов, основность гетероциклических оснований, в том числе пиридина и пиррола, принято оценивать значениями pK_a их сопряженных кислот - $pK_a(BH^+)$.

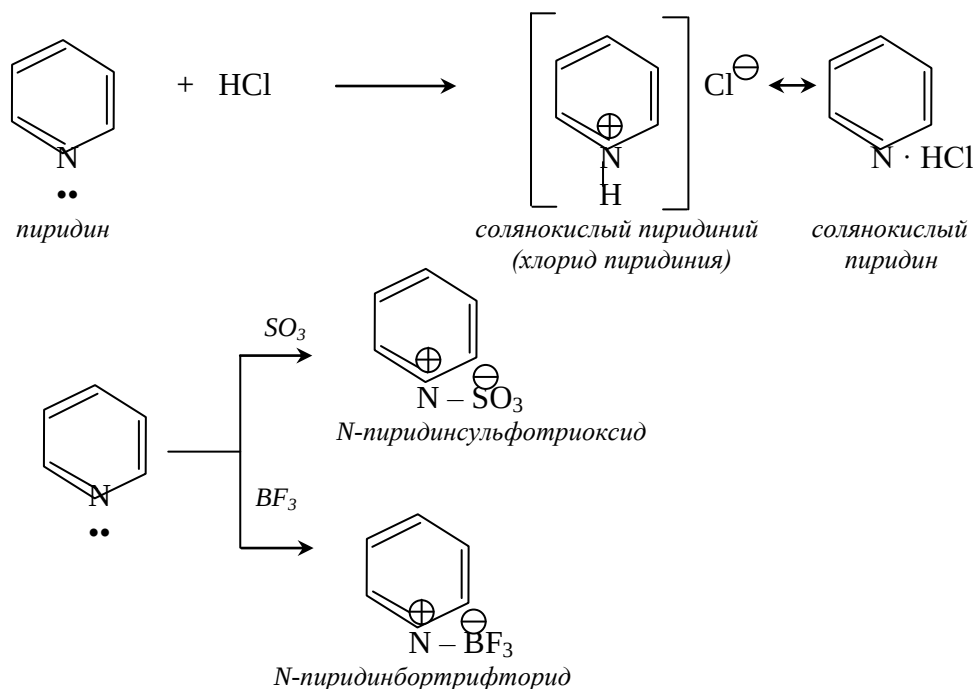


Основность пиридина почти на 6 единиц pK_a выше основности пиррола pK_a (BH^+) , равной $-0,4$.

<i>Соединение</i>	K_a	<i>Соединение</i>	K_a
<i>пиридин</i>	$1,7 \cdot 10^{-9}$	<i>пиперидин</i>	$1,58 \cdot 10^{-3}$
<i>анилин</i>	$4 \cdot 10^{-10}$	<i>пиррол</i>	$2,5 \cdot 10^{-14}$

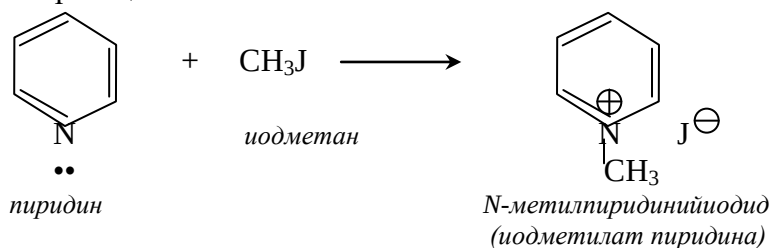
Взаимодействие с кислотами

Пиридин легко взаимодействует с кислотами: с протонными образует соли, с апротонными кислотами – комплексы:

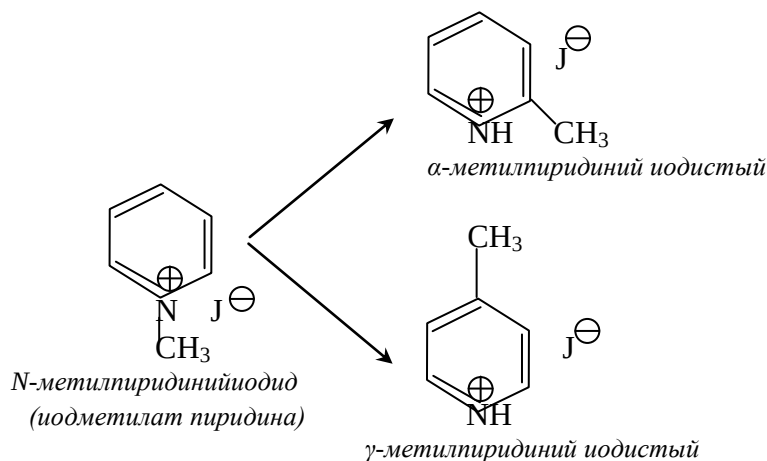


б) Нуклеофильные свойства

Пиридин, как третичный амин, легко алкилируется с образованием N-алкилпиридиниевых солей. В этой реакции пиридин выступает в качестве нуклеофила. Продукты реакции – *галогеноалкилаты*:



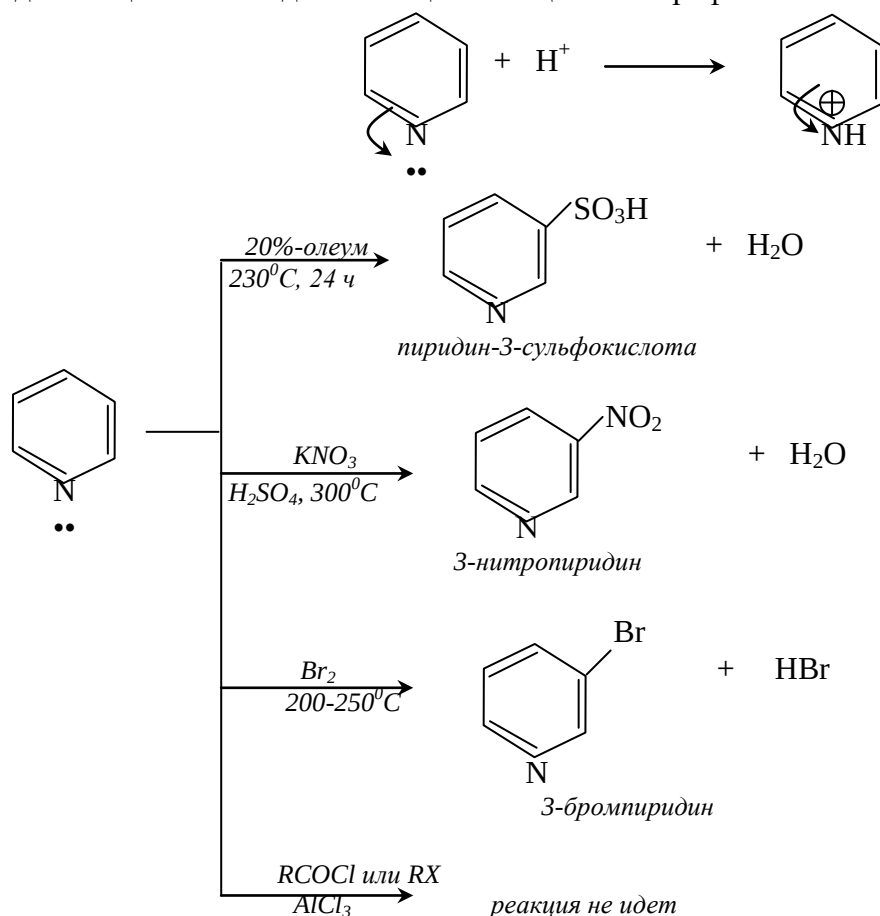
Алкилы в галогеноалкилатах могут переходить в α - или γ -положения кольца:



Нуклеофильные свойства пиридина подтверждаются и легкостью образования N-ацилпиридиниевых солей. Такие соли образуются в качестве интермедиатов в реакциях O-ацилирования карбоновых кислот хлорангидридами в присутствии пиридина.

2) Электрофильное ароматическое замещение -S_EAr

Вследствие пониженной π-электронной плотности в цикле пиридин подвергается реакциям электрофильного замещения лишь в жестких условиях. При этом следует иметь в виду, что пиридиновый цикл еще более дезактивируется к электрофильной атаке из-за протонирования атома азота. Такое протонирование, безусловно, имеет место в присутствии сильных минеральных кислот, применяемых в указанных ниже реакциях. В присутствии кислот образуется катион пиридина, что приводит к еще большей дезактивации кольца к электрофилам:

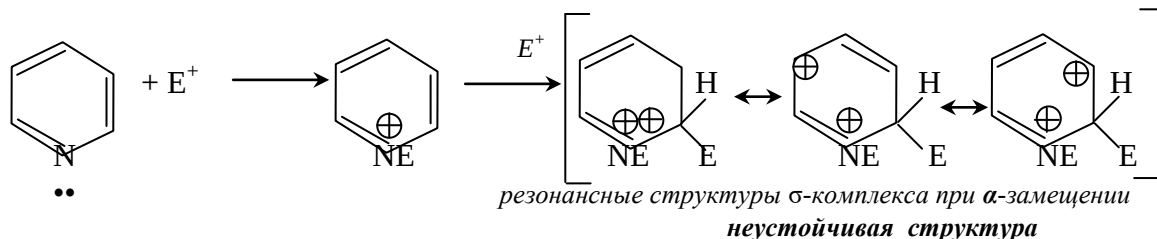


Преимущественная ориентация электрофильного агента в положение 3 объясняется тем, что при такой ориентации положительный заряд в промежуточном σ-комплексе не локализован на электроотрицательном атоме азота, о чем свидетельствуют наборы резонансных структур, отвечающих атакам молекулы пиридина соответственно в положения 2, 3 и 4. Лишь атака в положение 3 не ведет к крайне невыгодной локализации положительного заряда на электроноакцепторном атоме азота.

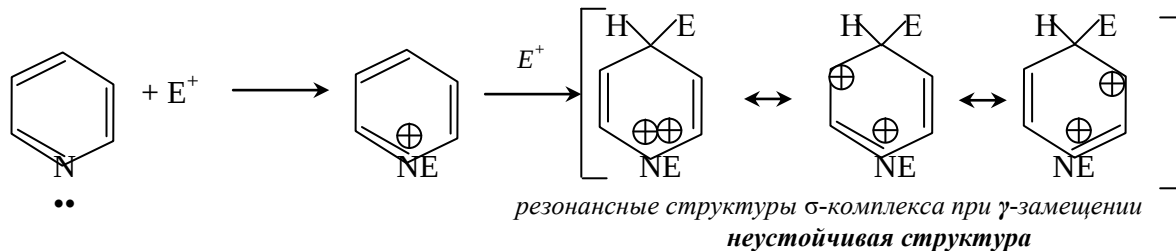
В первую очередь электрофильные реагенты атакуют атом азота, образуя на нем электроположительный центр. σ-Комплексы, требующие возникновения в молекуле второго электроположительного центра на атоме азота, малоустойчивы (отталкивание одноименных зарядов). Это происходит при α- и γ-замещениях; при β-

замещении второй электроположительный центр не локализуется на атоме азота, что влияет на большую энергетическую устойчивость образующегося σ -комплекса:

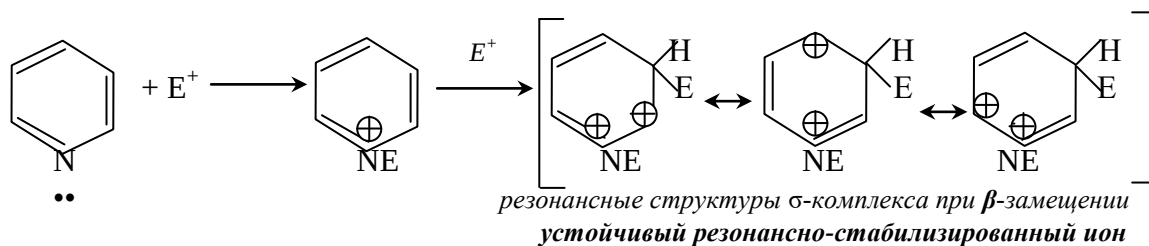
Атака в положение 2:



Атака в положение 4:

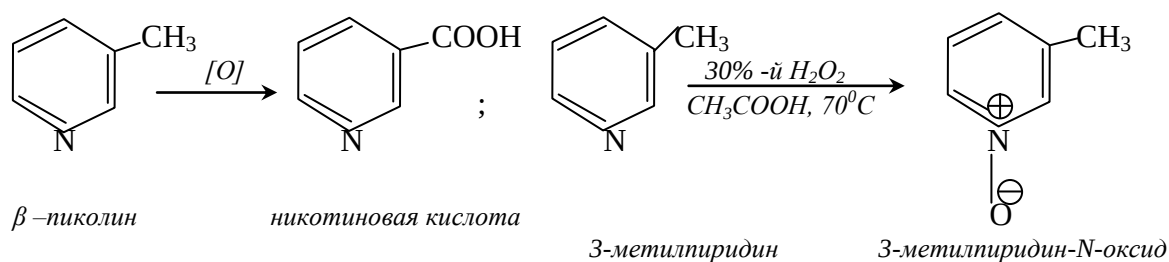


Атака в положение 3:

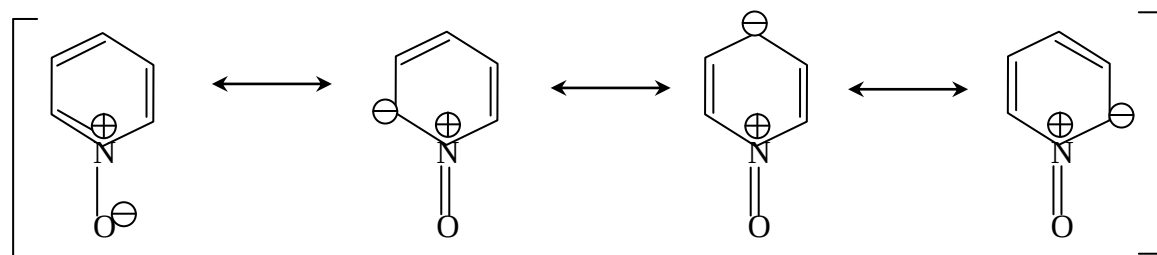


Для получения пиридинов, замещенных в положении 2 или 4, соответствующим реакциям подвергают пиридин-N-оксиды.

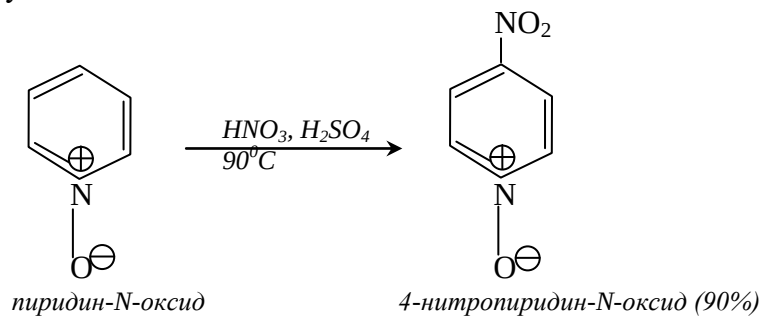
Пиридин-N-оксиды являются весьма доступными соединениями и получают **окислением** пиридина и его замещенных. При окислении пиридина и его производных в более жестких условиях получают кислоты, в более мягких условиях – N- оксиды.



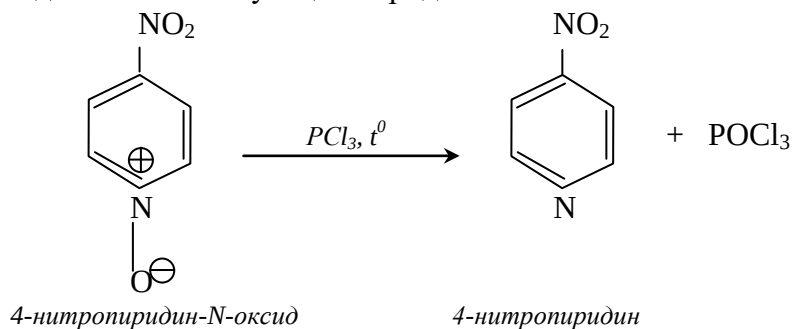
Соответственно резонансным структурам, показанным ниже, пиридин-N-оксид может рассматриваться как активированная форма пиридина:



Реакции электрофильного замещения идут с пиридин-N-оксидом *легче*, чем с пиридином, преимущественно в положения 2 и 4:



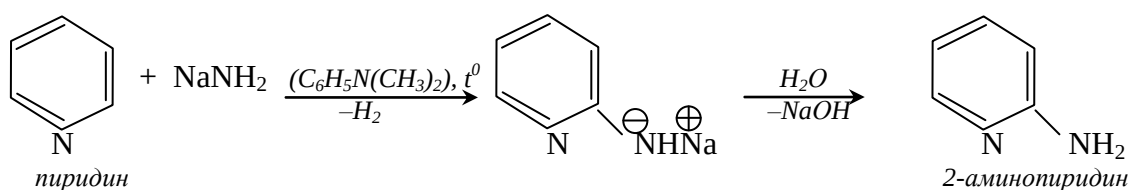
Обработка продукта реакции действием PCl_3 удаляет кислород, переводит пиридин-N-оксиды в соответствующие пиридины:



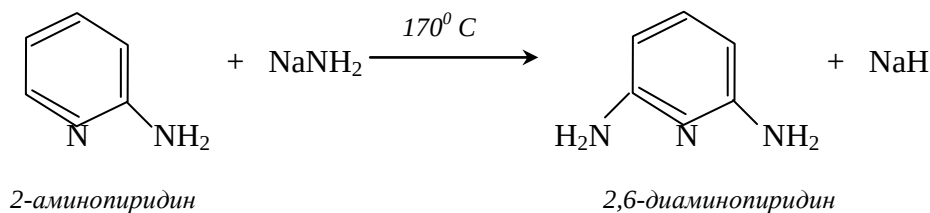
3) Нуклеофильное замещение – реакция Чичибабина- S_N

а) Взаимодействие с амидом натрия

Высокое сродство к электрону способствует особой склонности пиридина к реакциям с нуклеофильными реагентами. Классическим примером такой реакции является **реакция Чичибабина** (1914 г.). В этой реакции пиридин обрабатывают амидом натрия при нагревании в N,N-диметиланилине или толуоле в качестве растворителя:



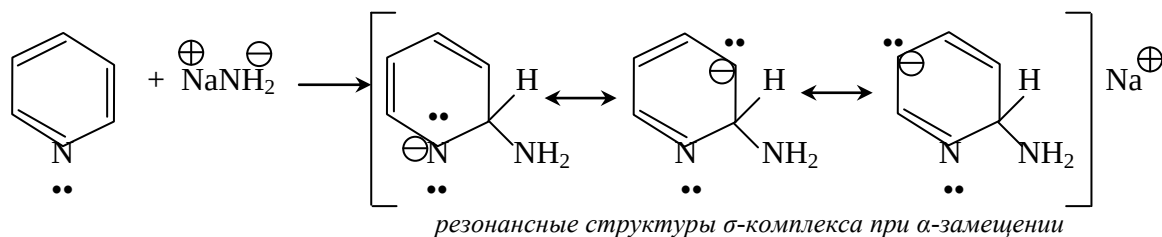
При дальнейшем аминировании 2-аминопиридина амидом натрия образуется 2,6-диаминопиридин:



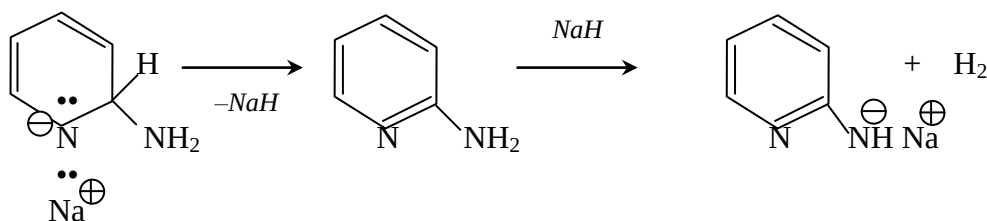
Механизм реакции Чичибабина:

Реакция идет в две стадии.

На **первой стадии** атака нуклеофилом происходит преимущественно по атомам C₂ (C₆), поскольку отрицательный заряд в соответствующем σ-комплексе делокализован с участием электроотрицательного атома азота цикла:

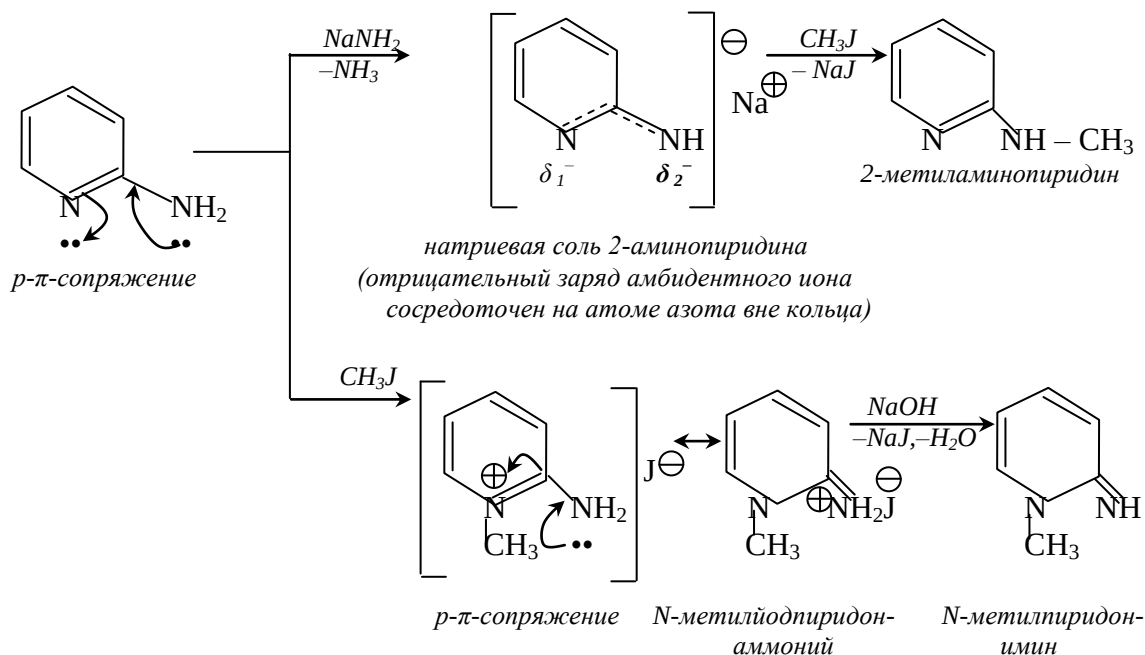


На **второй стадии** гидрид-ион элиминирует с реароматизацией цикла:

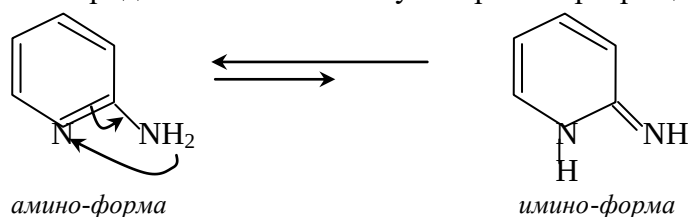


2-Аминопиридин в различных условиях образует два ряда изомерных замещенных: по атому азота аминогруппы и по атому азота кольца.

Например, при взаимодействии 2-аминопиридина с иодметилом в присутствии амида натрия образуется метильное производное по аминогруппе. В отсутствие амида натрия метилирование идет по атому азота кольца.



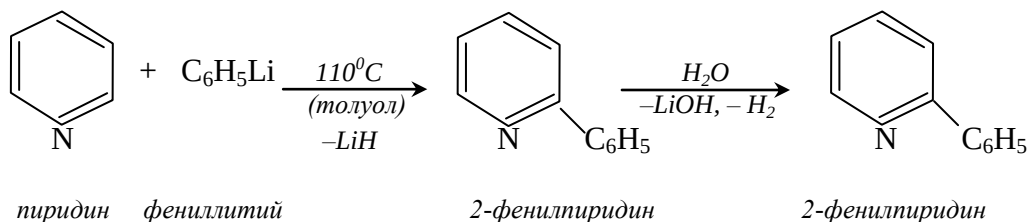
2- и 4-Аминопиридины способны к таутомерным превращениям:



Значительно более устойчивой является амино-форма. Ее содержание в 1000 раз превышает содержание имино-формы.

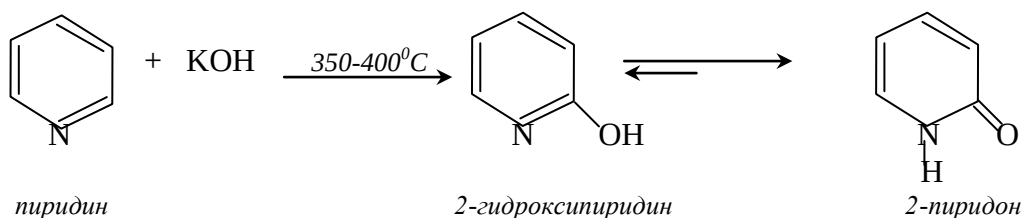
б) Взаимодействие с литийорганическими соединениями

Аналогичная реакция протекает с литийорганическими реагентами.

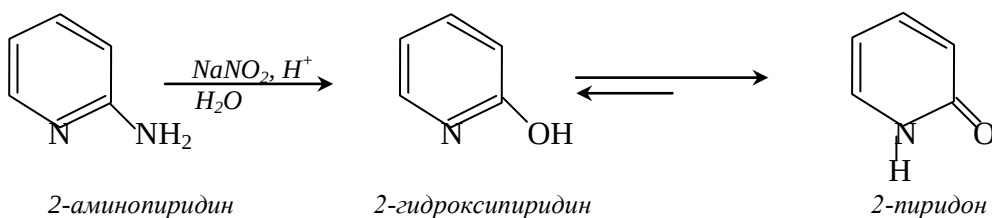


в) Взаимодействие с KOH

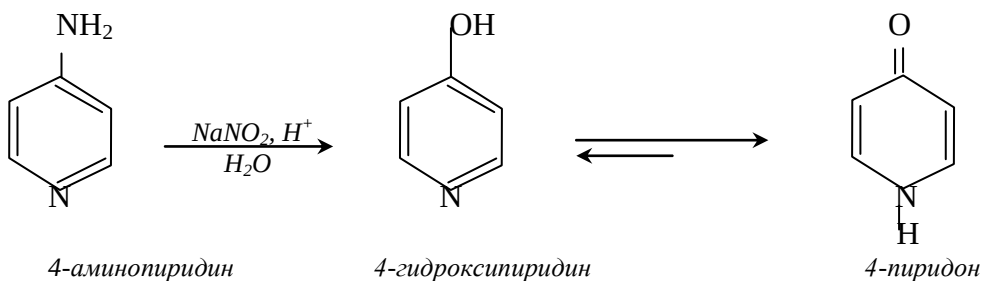
Реакции с KOH протекают лишь в очень жестких условиях. Образующийся 2-гидроксипиридин также способен к таутомерии:



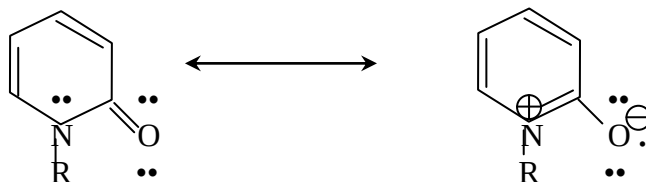
2-Гидроксипиридин легко получается при обработке 2-аминопиридина нитритом натрия в присутствии минеральной кислоты:



Аналогично получают 4-гидроксипиридин:

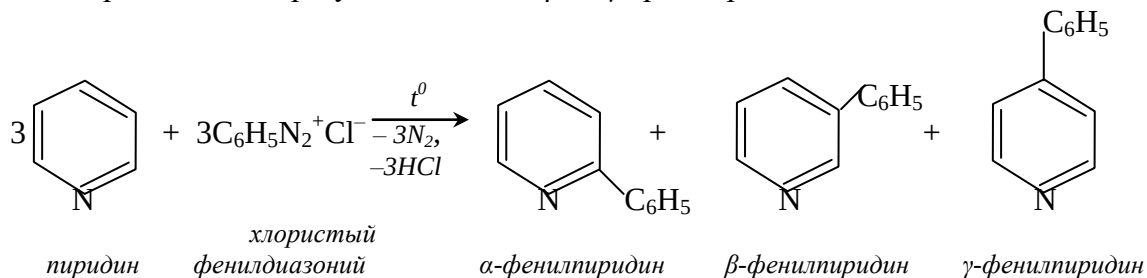


Пиридоны в значительной мере сохраняют ароматичность пиридинового ядра:

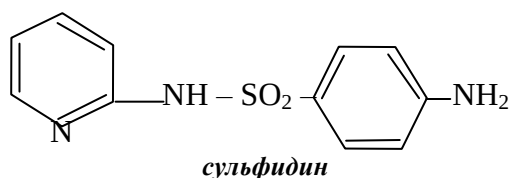


4) Замещение по радикальному механизму - S_R

При добавлении водного раствора диазониевой соли $C_6H_5N_2^+Cl^-$ к избытку пиридина при 20-70°C образуется смесь α -, β - и γ -арилпиридинов:



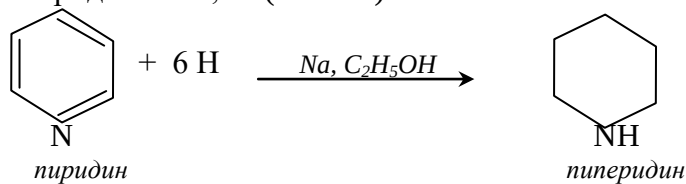
Кольцо пиридина входит во многие лекарственные средства, например, в сульфидин – антибактериальное лекарство, применяемое против менингококков и пневмококков:



5) Реакции присоединения

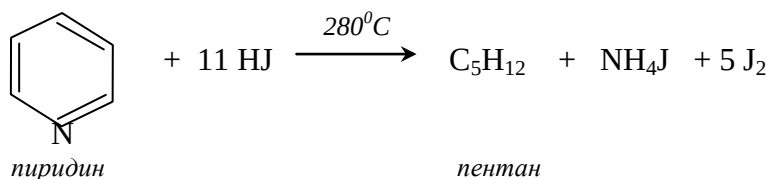
а) Восстановление натрием в спирте

Электронодефицитный характер пиридина проявляет себя в относительной легкости восстановления пиридинового цикла по сравнению с бензолом. Важно, что восстановление гладко проходит не только как гидрирование в присутствии Pt катализатора, но и при действии натрия в абсолютном спирте: (К раствору пиридина (20 г; 0,25 моль) в абсолютном спирте (150 г; 3,26 моль) по кусочкам прибавляют натрий (75 г; 3,26 моль). По окончании растворения натрия реакцию массу разбавляют водой. Продукт отгоняют с водяным паром и выделяют в виде гидрохлорида, добавляя соляную кислоту к дистилляту, т. пл. пиперидина 237°C (из спирта). Выход пиперидина - 21,2 г (~100 %).



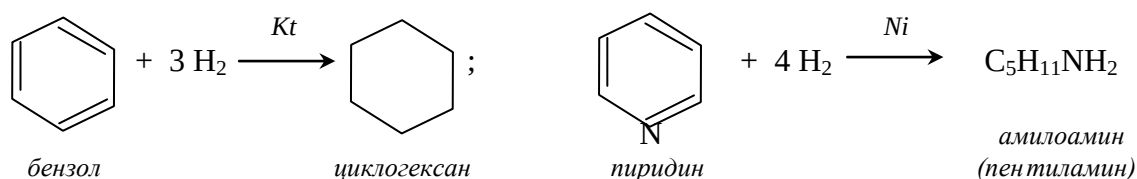
б) Взаимодействие с HJ

При взаимодействии пиридина с йодоводородом при температуре 280°C происходит раскрытие кольца. Реакция идет легко:



в) Каталитическое восстановление

При каталитическом гидрировании у пиридина происходит раскрытие кольца. У бензола в аналогичных условиях образуется циклогексан:

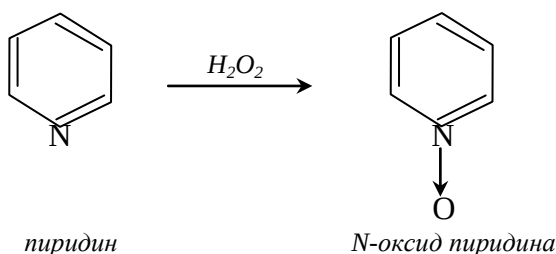


б) Реакции окисления

Реакции окисления у пиридина идут труднее, чем у бензола.

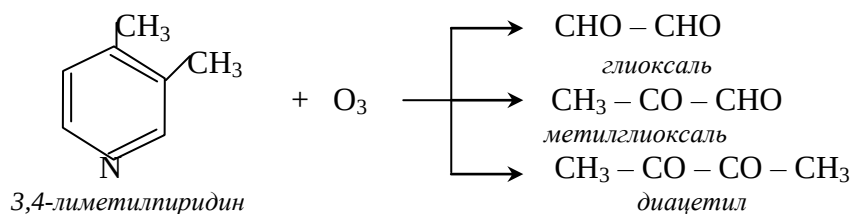
а) Окисление пероксидом водорода

При окислении пероксидом водорода получают N-оксиды пиридина:



б) Озонолиз

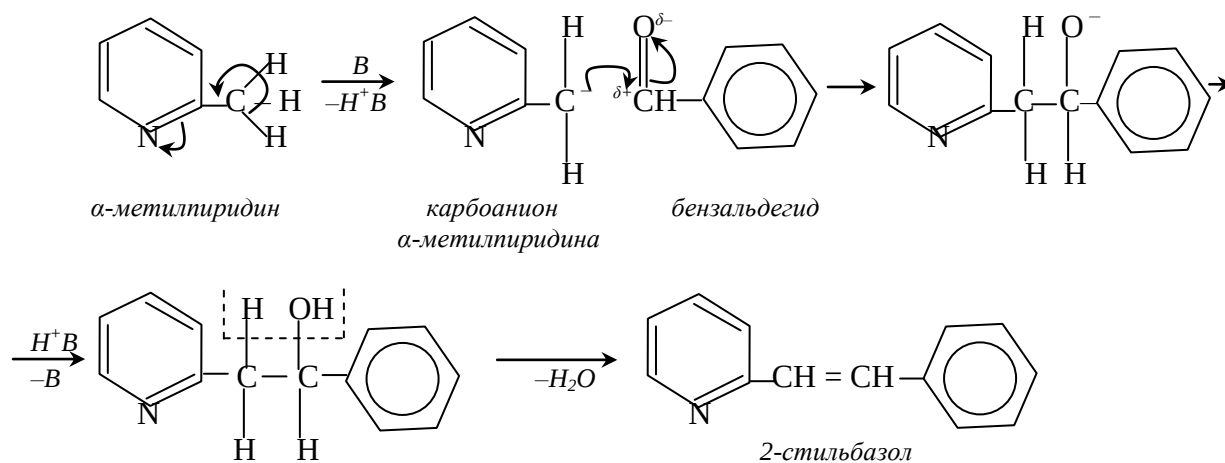
При озонилизе происходит распад молекулы пиридина с образованием оксосоединений:



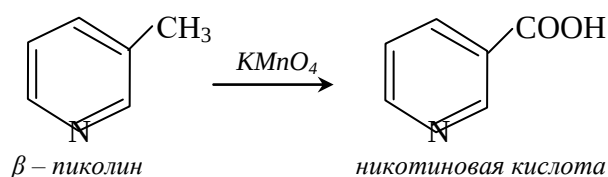
Гомологи пиридина

Гомологи пиридина – пиколины- получают из каменноугольной смолы. Синтетическим путем по реакции Фриделя-Крафтса их получить не удалось.

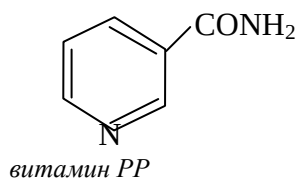
Пиколины, в особенности α -метилпиридин,- более сильные основания, чем пиридин, что обусловлено индуктивным эффектом метильной группы. Одновременно водородные атомы метильных групп в α - и β -положениях обладают значительной подвижностью, и поэтому пиколины являются СН-кислотами. Так, например, α -пиколин благодаря π , σ -сопряжению с гетероатомом в условиях основного катализа по механизму нуклеофильного присоединения реагирует с бензойным альдегидом и превращается в непредельное соединение – 2-стильбазол:



Окисление β -пиколина перманганатом калия в щелочной среде приводит к β -пиридинкарбоновой кислоте, или **никотиновой, кислоте**:

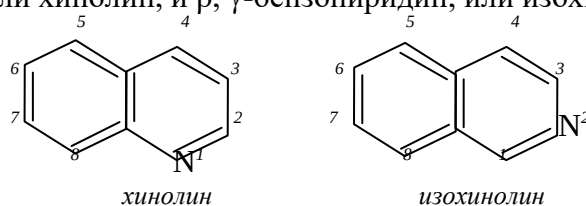


Большое значение имеет амид никотиновой кислоты, или витамин PP, являющийся антипелларгическим витамином:



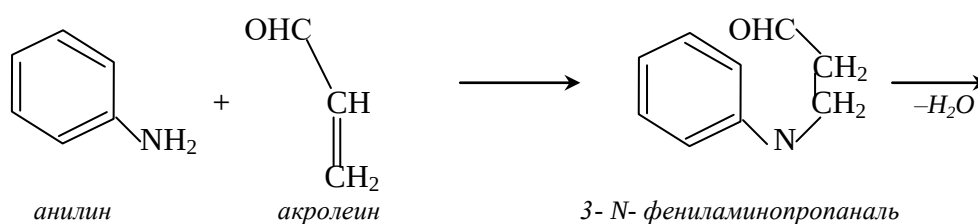
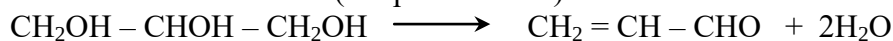
Хинолин и изохинолин

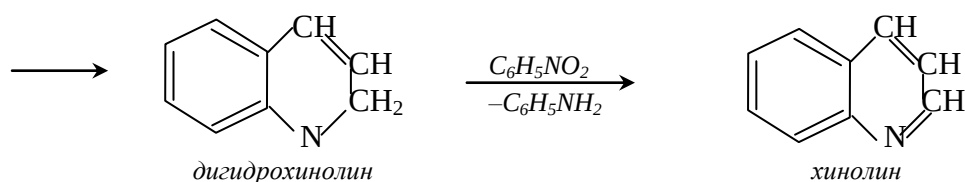
Пиридин, конденсированный с бензольным ядром, образует α , β -бензопиридин, или хинолин, и β , γ -бензопиридин, или изохинолин:



Хинолин, изохинолин и их гомологи можно получать из каменноугольной смолы, а также синтетически по *методу Скраупа* или *Дебнера-Миллера*.

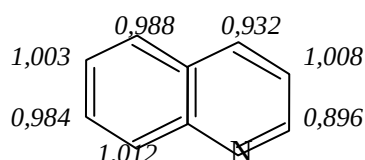
По методу Скраупа ароматический амин (анилин) нагревают с глицерином, серной кислотой и окислителем (нитробензолом):





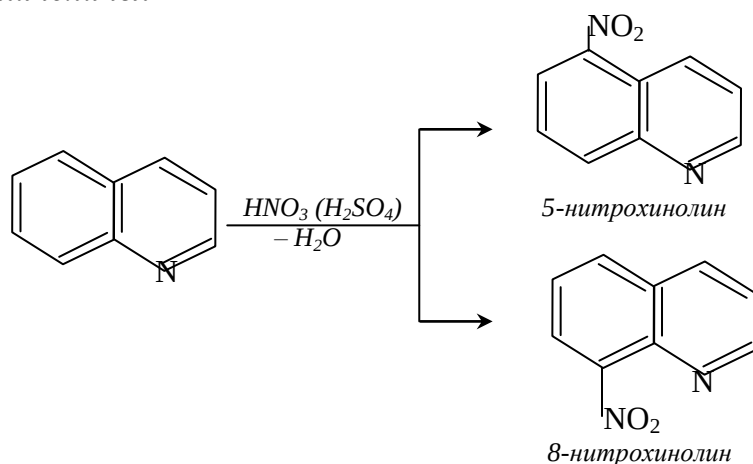
Хиолин – бесцветная гигроскопическая жидкость, темнеющая при хранении на свету.

Электронная плотность у хиолина выше в бензольном ядре. Причина заключается в стабилизации пиридинового ядра гетероатомом:

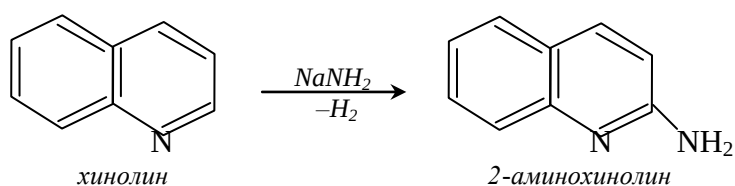


Действительно, пиридиновое ядро менее активно к реакциям электрофильного замещения, чем бензольное.

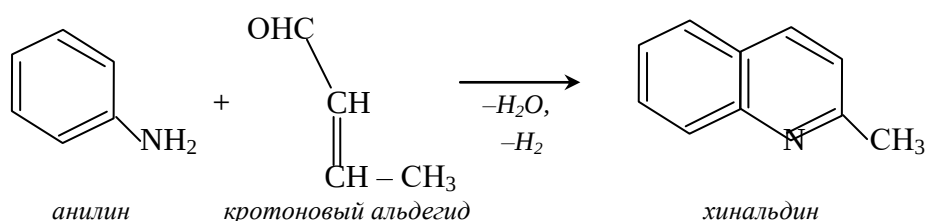
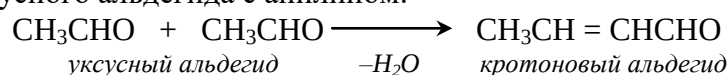
Например, **при действии нитрующей смеси образуются 5- и 8-нитрохиолины:**



Однако нуклеофильные реагенты вступают в α -положение пиридинового ядра. Так, 2-аминохиолин, подобно 2-аминопиридину, получается по реакции Чичибабина:



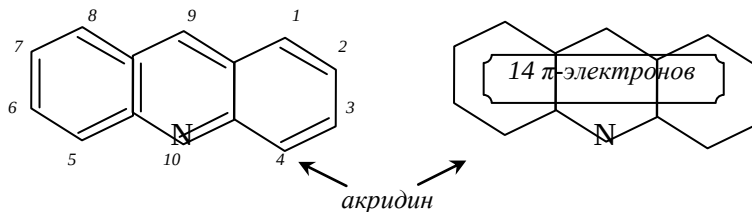
Гомологи хиолина получают **по реакции Дебнера-Миллера** при конденсации, например, уксусного альдегида с анилином:



Реакция при высокой температуре над оксидом алюминия приводит к γ -метилхинолину, или лепидину (А.Е.Чичибабин).

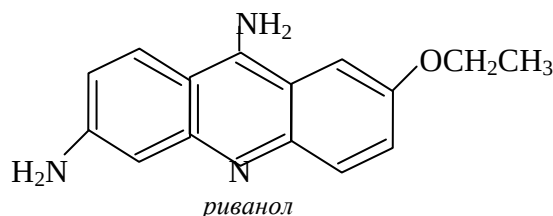
Акридин и его производные

Акридин – это система из трех конденсированных шестичленных колец:

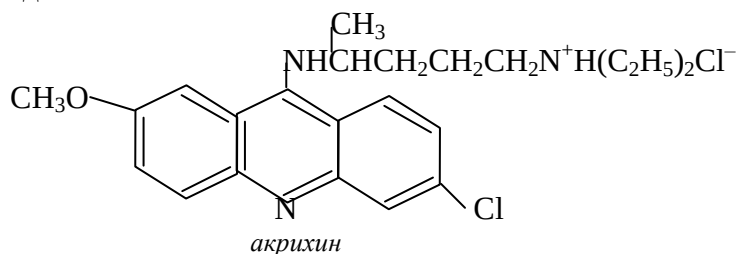


Акридин, как и хинолин, входит в состав каменноугольной смолы. Он представляет собой кристаллы бледно-желтого цвета с температурой плавления 108°C , является слабым основанием. Растворы акридина имеют фиолетовую флуоресценцию.

Акридиновые соединения используют в качестве лекарственных препаратов, например, **риванол** (2-этокс-6,9-диаминоакридин) для лечения гнойных инфекций:



Некоторые производные аминокридина являются антибактериальными средствами, например, **акрихин** (соль, производное 9-аминоакридина), обладающий антималярийным действием:



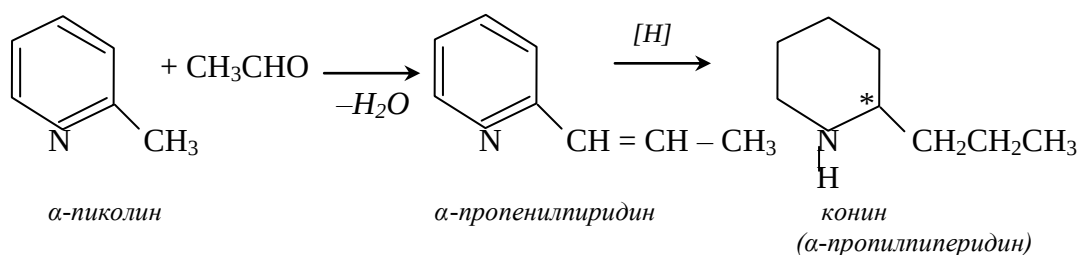
Соединения акрихина применяют в аналитической химии как флуоресцирующие индикаторы и для различных микро- и полумикрохимических определений.

Алкалоиды

Многие азотсодержащие гетероциклические производные, преимущественно растительного происхождения, относятся к важному классу природных соединений, называемых алкалоидами. Пути биосинтеза алкалоидов и их биологическая роль до конца не выяснены. Они могут находиться в любой части растений. Например, опиум содержится в семенах, никотин – в листьях, аконит – в клубнях, хинин – в коре и т. д. Содержание алкалоидов в растениях, в которых они находятся преимущественно в виде органических или минеральных солей, невелико, обычно 1-2%. Однако в некоторых растениях, например хинное дерево, их содержание повышается до 10-15%. В большинстве случаев алкалоиды – кристаллические соединения. Они оптически активны и вращают плоскость поляризации света преимущественно влево.

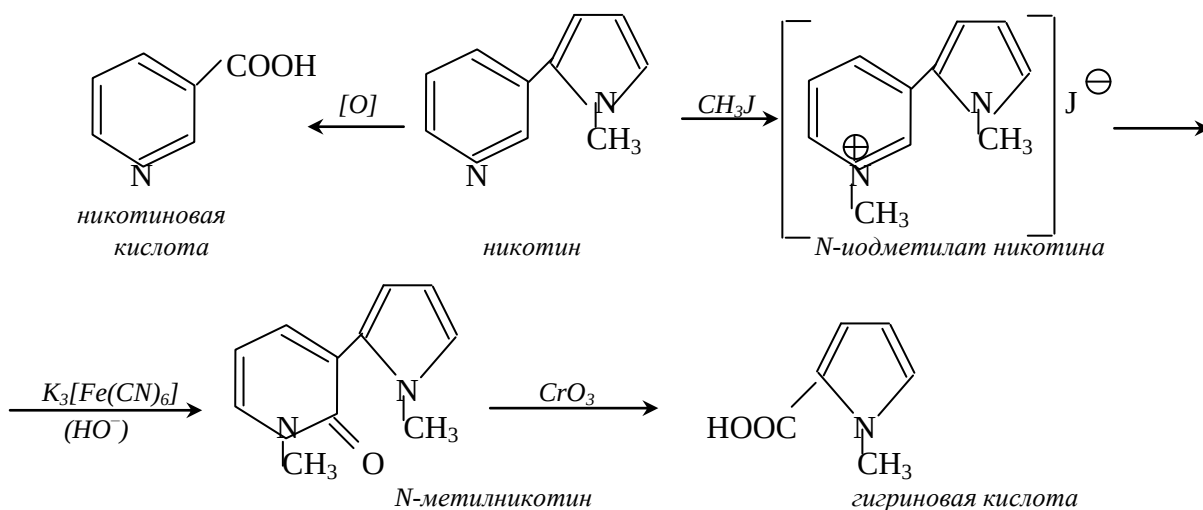
Классификация алкалоидов, весьма разнообразных по химическому строению, основана на характере гетероциклических колец, входящих в их состав. Поэтому алкалоиды рассматриваются как гетероциклические производные пирролидина, пирролизидина, индола, пиридина и пиперидина, хинолина и изохинолина, хиноксалина, акридина, имидазола, пурина. Менее распространены стероидные и алициклические алкалоиды.

Алкалоиды группы пиридина и пиперидина – конин, никотин, анабазин и др. **Конин** содержится в растениях семейства болиголовых. Это бесцветная жидкость с температурой кипения $165,9^{\circ}\text{C}$ и удельным вращением $[\alpha]_{\text{D}} = +15,7^{\circ}$, очень ядовита, вызывает паралич дыхательных органов, действует на центральную нервную систему. Конин – первый алкалоид, полученный синтетически в 1886 г. А. Ланденбургом конденсацией α -пиколина с уксусным альдегидом:



Никотин содержится в листьях табака наряду с анабазином, N-метиланабазином и др. Общее содержание алкалоидов в сухих листьях табака составляет 4-6%. В свободном виде никотин – бесцветная маслянистая жидкость с запахом табака, удельное вращение $[\alpha]_{\text{D}} = +169,3^{\circ}$. Никотин крайне токсичен, смертельная доза для человека ~ 40 мг, в малых концентрациях возбуждает центральную нервную систему и повышает кровяное давление. Он обладает также инсектицидными и фунгицидными свойствами, поэтому используется в сельском хозяйстве для опрыскивания растений.

Строение никотина было установлено его ступенчатым расщеплением. Так, окисление оксидом хрома (VI) привело к никотиновой кислоте (β -пиридинкарбоновой кислоте), что указывало на наличие в никотине пиридинового кольца, связанного в β -положении с кольцом состава $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. Строение последнего было установлено окислением иодметилата в щелочной среде в производное пиридона – метилникотон, который, в свою очередь, был окислен оксидом хрома (VI) в N-метилпирролидин- α -карбоновую кислоту – гигриновую кислоту (П. Каррер, 1925 г.):

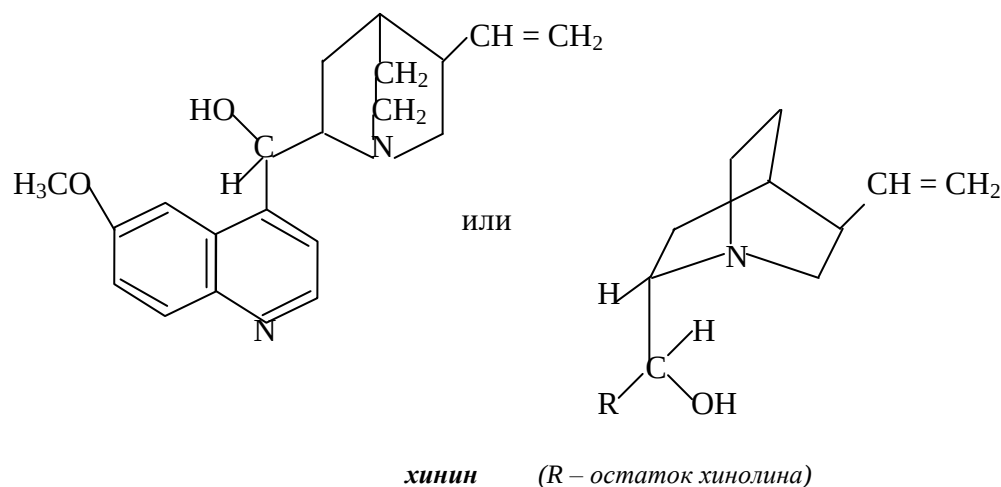


Строение никотина было подтверждено его синтезом.

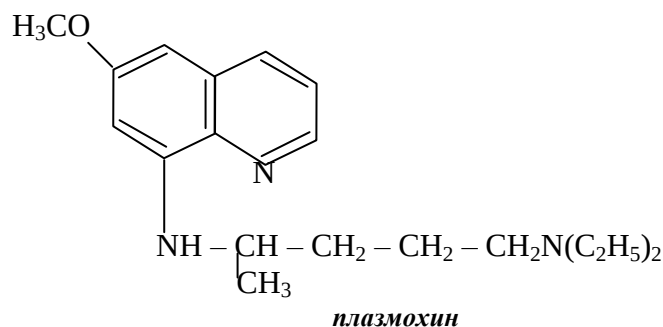
Кокаин содержится в листьях кока (1,5 – 2%) наряду с другими алкалоидами. Это кристаллическое соединение с удельным вращением $[\alpha]_D = -15,8^0$. Применяется в медицине как местное анестезирующее средство. Большой недостаток кокаина – сначала возбуждающее, а затем тормозящее действие на центральную нервную систему. Синтез кокаина из простейших элементов осуществлен Р. Робинсоном (1917 г.).

Алкалоиды коры хинных деревьев, из которых наиболее важен **хинин**, содержат хинолиновое ядро.

Хинин – бесцветное кристаллическое соединение горького вкуса, токсичное, с удельным вращением $[\alpha]_D = 284^0$. Как лечебное средство против малярии хинин применялся жителями горных районов Анд задолго до испанского завоевания. Ввезенная в Европу в XVII веке хинная корка менялась на золото (по массе). После выделения хинина (В. Пеллетье, Ж. Кавенту, 1820 г.) П. Рабе в 1908 г., суммируя накопленные данные, предложил его структурную формулу:

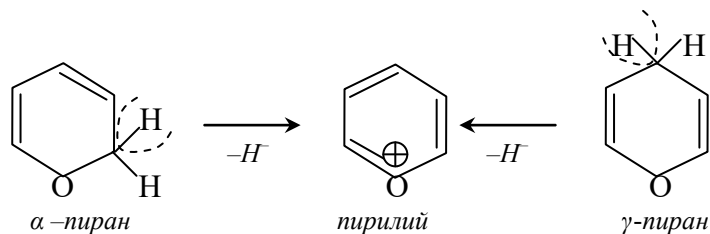


В 1944 г. Р. Вудворд и В. Деринг синтезировали хинин. До 30-х годов XX века хинин был единственным противомаларийным средством. Однако сейчас многочисленные синтетические препараты ряда хинолина (плазмохин и плазмоцид) и акридина (акрихин) с успехом заменяют хинин. Плазмохин, введенный в медицинскую практику в 1926 г., явился первым синтетическим заменителем хинина:

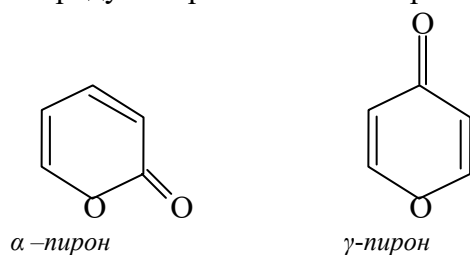


Пиран и его производные

Шестичленные гетероциклические соединения, содержащие кислород, называются **пиранами**. Различают α - и γ -пираны, неизвестные в свободном виде. Отщепление гидрид-иона от α - или γ -пирана приводит к ароматическому пирилиевому катиону, существующему в пирилиевых солях:



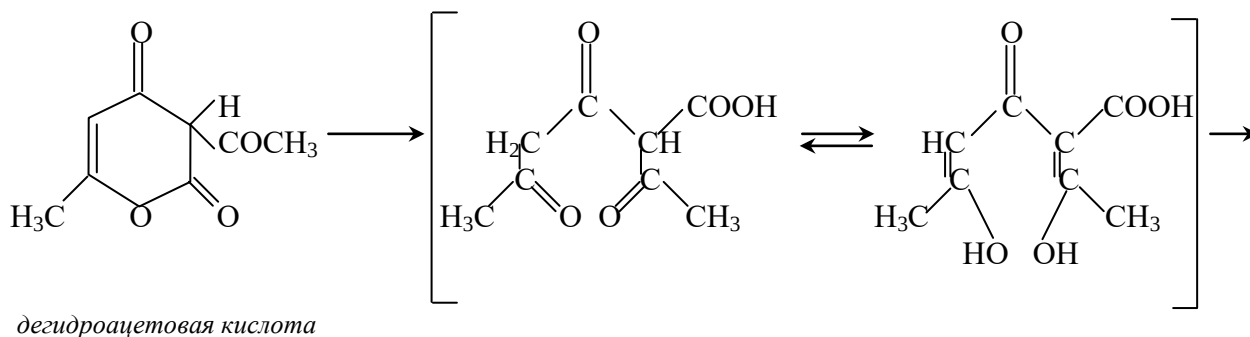
Кислородные производные пиранов - α - и γ -пироны – лежат в основе различных природных продуктов растительного происхождения:

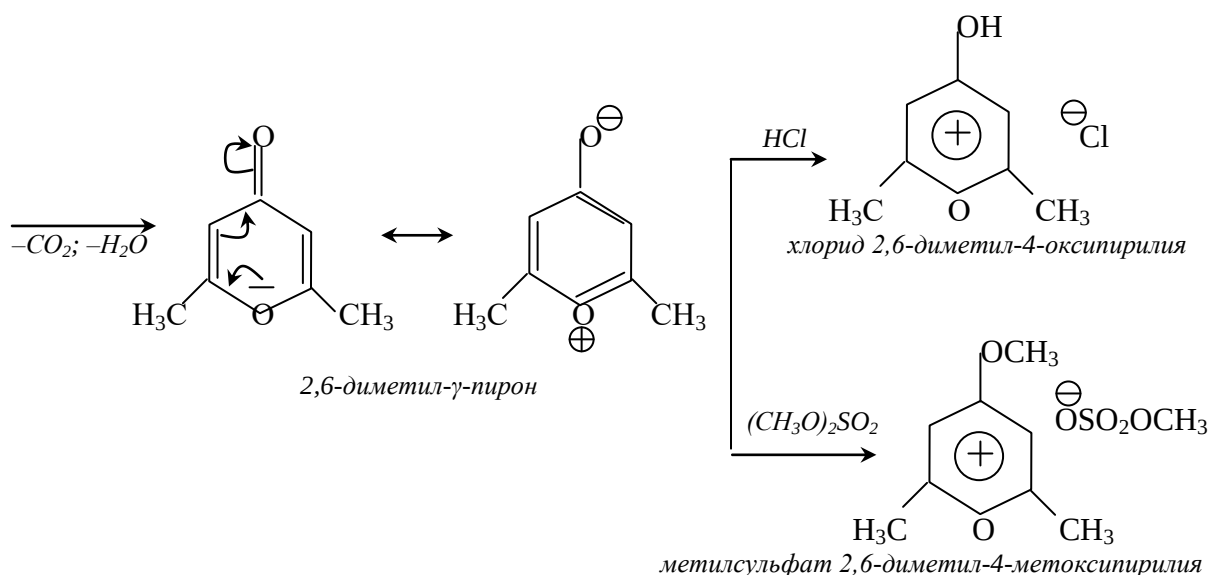


α -Пирон является лактоном δ -оксикарбоновой кислоты алифатического ряда, который легко гидролизуется разбавленными растворами щелочей и полимеризуется на воздухе.

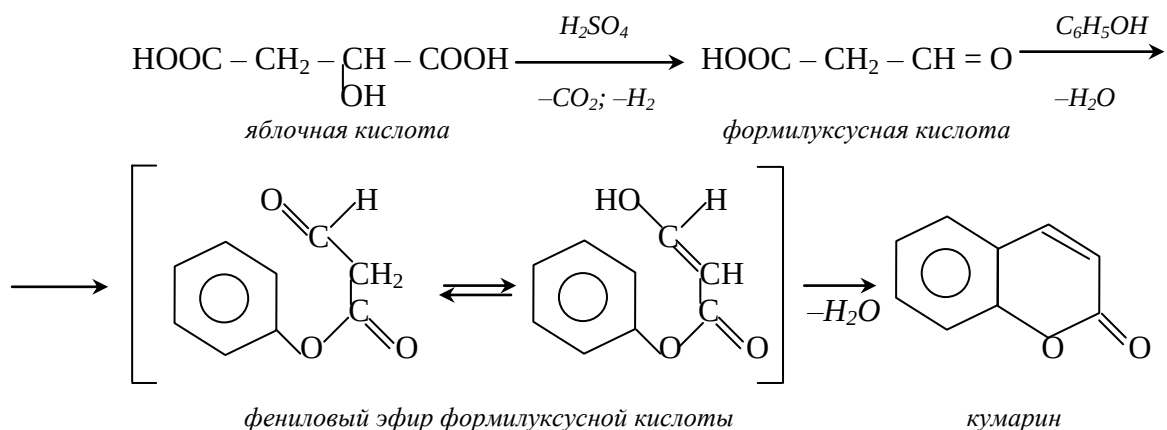
γ -Пирон не дает реакций на карбонильную группу (C=O) и двойную связь C=C, хотя и содержит их в соответствии с классической формулой строения. Он обладает основными свойствами и алкилируется, образуя O-алкильные замещенные. Это внешне противоречивое поведение γ -пирона легко объясняется сопряжением карбонильной группы с неподеленной парой электронов кислорода.

Хиноидная система кольца превращается в ароматическую, что может быть показано на примере 2,6-диметил- γ -пирона, легко получаемого из дегидроацетовой кислоты (продукта димеризации дикетена). Как показано ниже, основные свойства 2,6-диметил- γ -пирона проявляются в образовании кристаллической солянокислой соли 2,6-диметил-4-метоксипирилия:

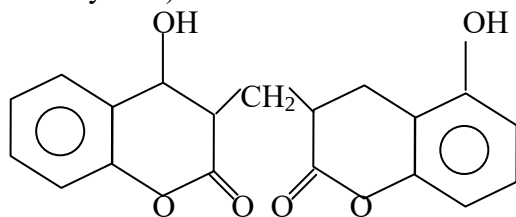




Бензо-α-пирон, или кумарин, является материнским веществом ряда биологически активных веществ. Один из вариантов его синтеза заключается в конденсации фенола в присутствии концентрированной серной кислоты с яблочной кислотой, которая превращается в формулуксусную кислоту, реагирующую с фенолом:



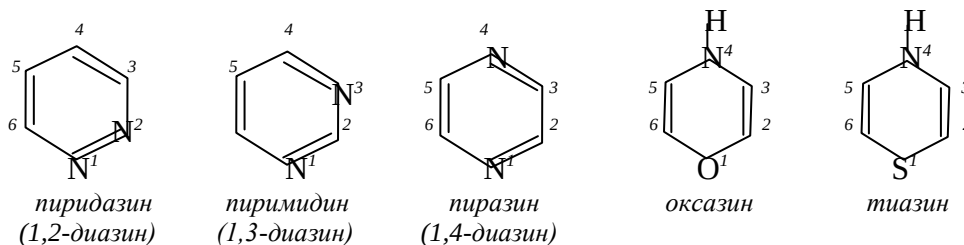
3,3'-Метилен-4,4'-диоксидикумарин препятствует свертыванию крови (активный антикоагулянт):



3,3'-метилен-4,4'-диоксидикумарин

Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами

Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами, из которых один – атом азота, носят общее название **азинов**. Соединения, содержащие в цикле два атома азота, называются **диазинами**, азот и кислород – **оксазинами**, азот и серу – **тиазинами**:



Диазины и их производные

Взаимное расположение гетероатомов влияет на физические и химические свойства диазинов.

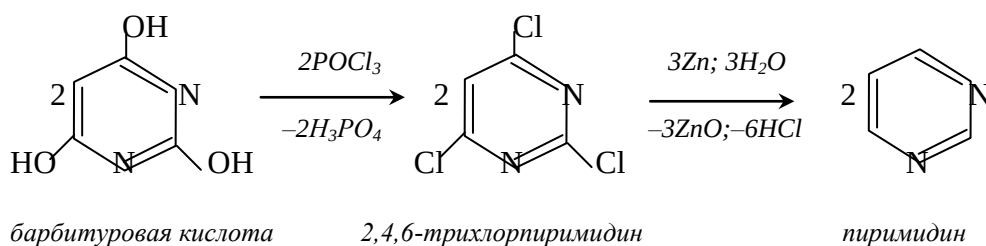
Таблица

Физические свойства диазинов

Вещества	Температура, °C		Плотность, D_4^{20}	Дипольный момент, D	pK _b
пиридазин	– 8	208	1,105	-	11,87
пиримидин	22,5	124	-	2,13	12,87
пиразин	57	118	1,025 ^{60°C}	0,36	13,57

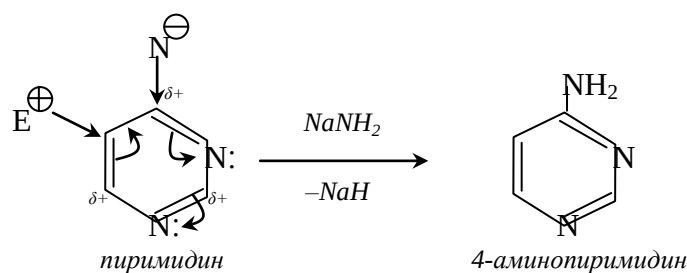
Из диазинов практически интересен пиримидин и его производные. Подобно имидазольному, пиримидиновое кольцо входит в состав многих биологически важных веществ: нуклеиновых кислот, некоторых витаминов, лекарственных препаратов и т. д.

Пиримидин получается из барбитуровой кислоты, которая превращается при обработке хлороксида фосфора в 2,4,6-трихлорпиримидин, восстанавливаемый цинковой пылью в конечный продукт:

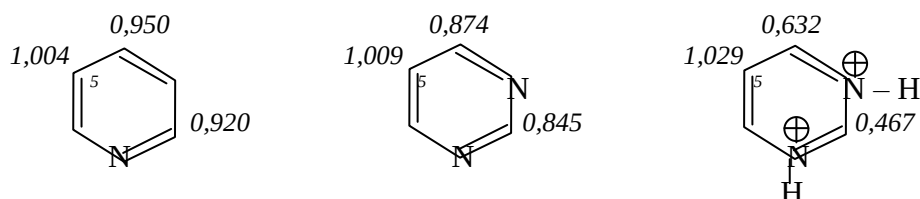


Наличие в пиримидине второго атома азота еще в большей степени по сравнению с пиридином понижает электронную плотность в кольце в положениях 2,4,6 и, следовательно, снижает реакционную способность в реакциях электрофильного замещения. Оно становится возможным лишь в присутствии электронодонорных заместителей и направляется в наименее дезактивированное положение 5.

Подобно пиридину, пиримидин активен по отношению к нуклеофильным реагентам, которые атакуют 2, 4 и 6-ой атомы углерода:

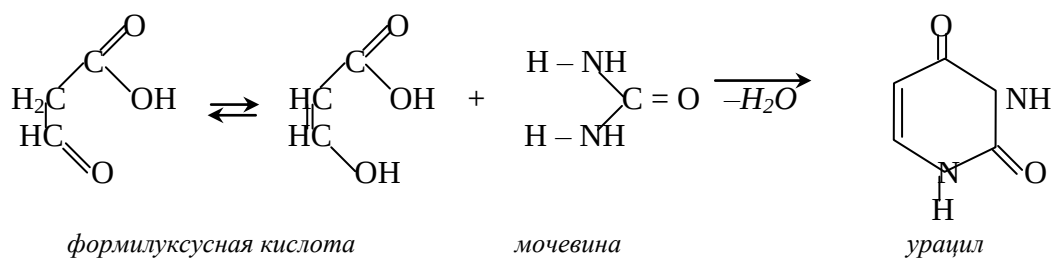


Расчет электронных зарядов пириимидина и его протонированной формы в сравнении с пиридином также подтверждают это:

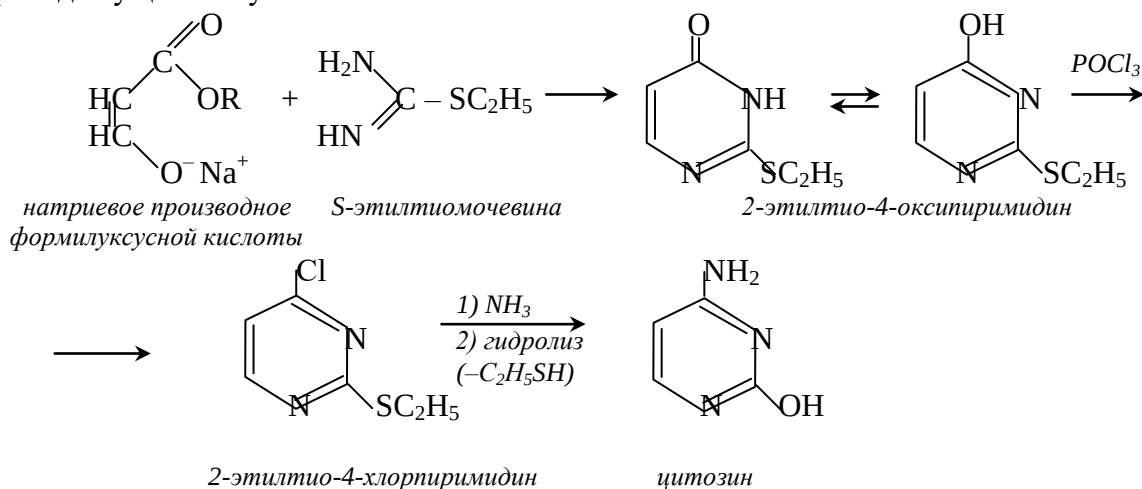


Значительный интерес представляют компоненты нуклеиновых кислот — кислородные производные пириимидина: урацил, тимин, цитозин.

Общий метод синтеза этих производных сводится к конденсации мочевины и ее аналогов (тиомочевины) с ацетоуксусным, малоновым, цианоуксусным эфирами и подобными соединениями. Например, **урацил** образуется конденсацией формилуксусной кислоты, получающейся из яблочной кислоты в процессе реакции, и мочевины:



При получении **цитозина** формилуксусный эфир (натриевое производное) конденсируется с S-этилтиомочевиной. Последующая обработка 2-этилтио-4-оксипириимидина хлороксидом фосфора, аммиаком и разбавленной соляной кислотой приводит к цитозину:



Цитозин широко распространен в тканях животных, растений и в микроорганизмах. Главным образом, он входит в состав нуклеотидов.

урацил тимин цитозин

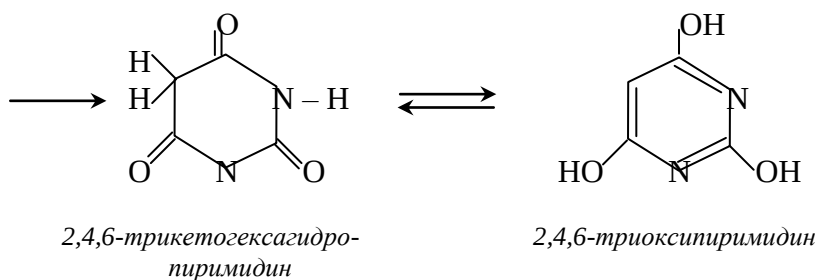
Fc1cc[nH]c(=O)[nH]c1=O
 5-фторурацил

Fc1cc[nH]c(=O)[nH]c1=O[C@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O
 1-(1-дезоксирибофуранозил)-5-фторурацил

C(F)(F)Fc1cc[nH]c(=O)[nH]c1=O[C@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O
 1-(1-дезоксирибофуранозил)-5-трифторметилурацил

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{OCH}_2\text{CH}_3
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{HNNH} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}=\text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{HNNH}
 \end{array}
 \xrightarrow{-2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$$

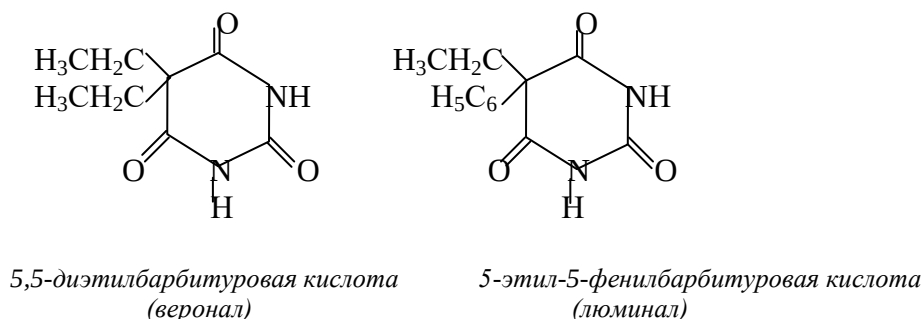
диэтиловый эфир
малоновой кислоты
мочевина



Водородные атомы метиленовой группы, активированные двумя карбонильными группами, обладают значительной подвижностью.

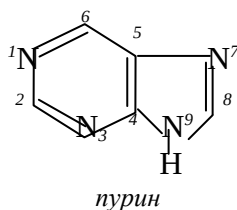
Барбитуровая кислота ($K_a = 10,5 \cdot 10^{-5}$) в пять-шесть раз сильнее уксусной кислоты. Она легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения с карбонильными соединениями.

Широкое практическое применение в качестве снотворных получили С-алкильные и С-арильные производные барбитуровой кислоты:



Производные пурина

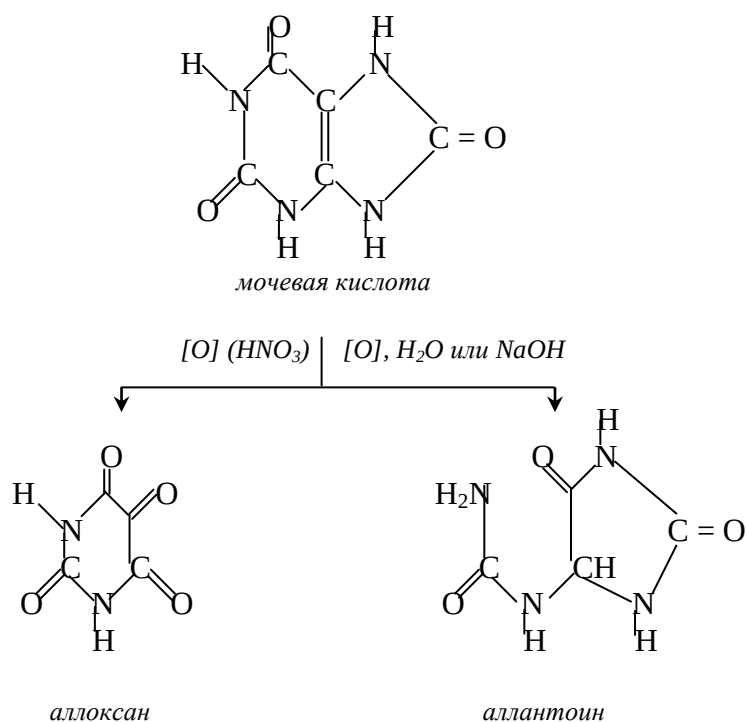
Бициклическое гетероциклическое соединение — **пурин** — содержит пириимидиновое и имидазольное кольца, у которых два атома углерода (C_4 и C_5) являются общими:



Было установлено, что пуриновая группировка входит во многие вещества (нуклеиновые кислоты, нуклеотидные коферменты), участвующие в осуществлении важнейших биологических процессов живых организмов. Пуриновое ядро является фрагментом некоторых алкалоидов. Возросший интерес к пуринам обусловлен поиском эффективных лекарственных средств по борьбе с злокачественными опухолями. Большой вклад в исследование пуринов был сделан блестящими работами Э. Фишера в конце XIX в.

Кислородсодержащее производное пурина — **мочевая кислота** (конечный продукт белкового обмена у рептилий и птиц) — служит исходным веществом для получения различных соединений ряда пурина. Змеиный помёт содержит до 90% аммониевой соли мочевой кислоты, а птичий — до 15%. Технически мочевая кислота получается из гуано — скопления помёта птиц на островах Южной Америки, запасы которых начинают истощаться.

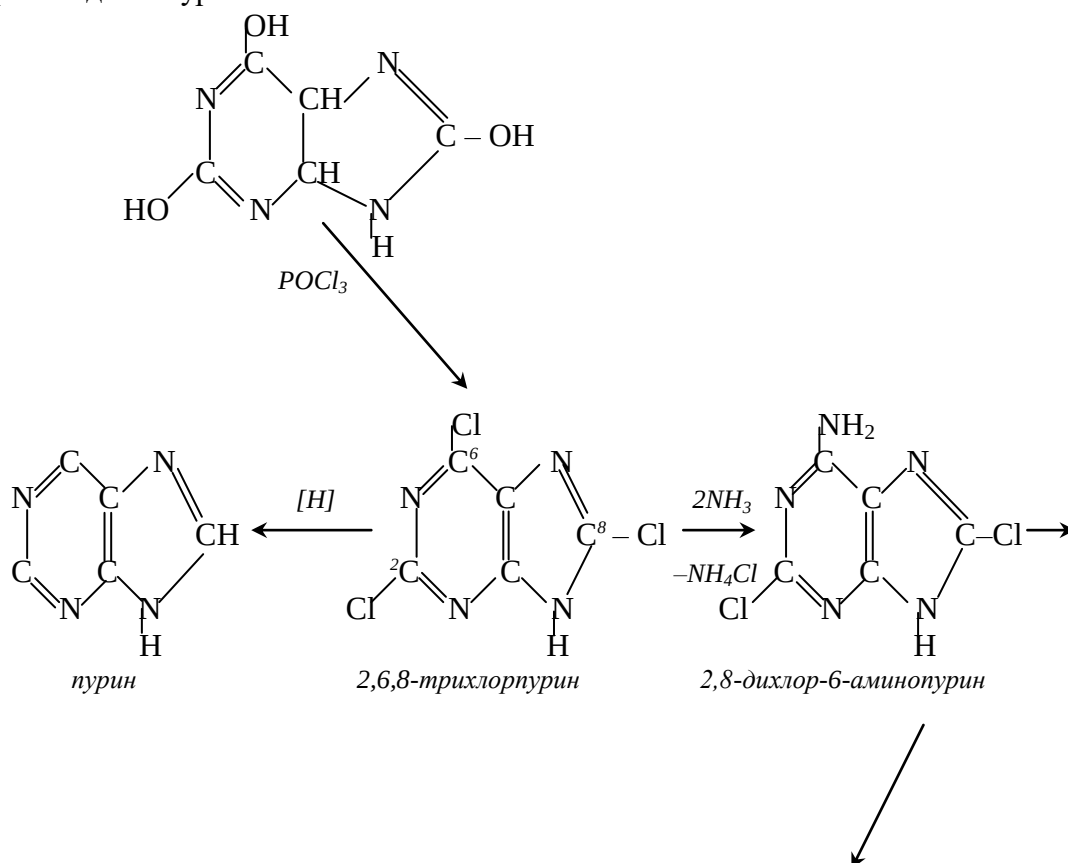
Для выяснения строения мочевой кислоты ее подвергли деструктивному окислению, в результате чего получили пиримидиновое и имидазольное кольца:

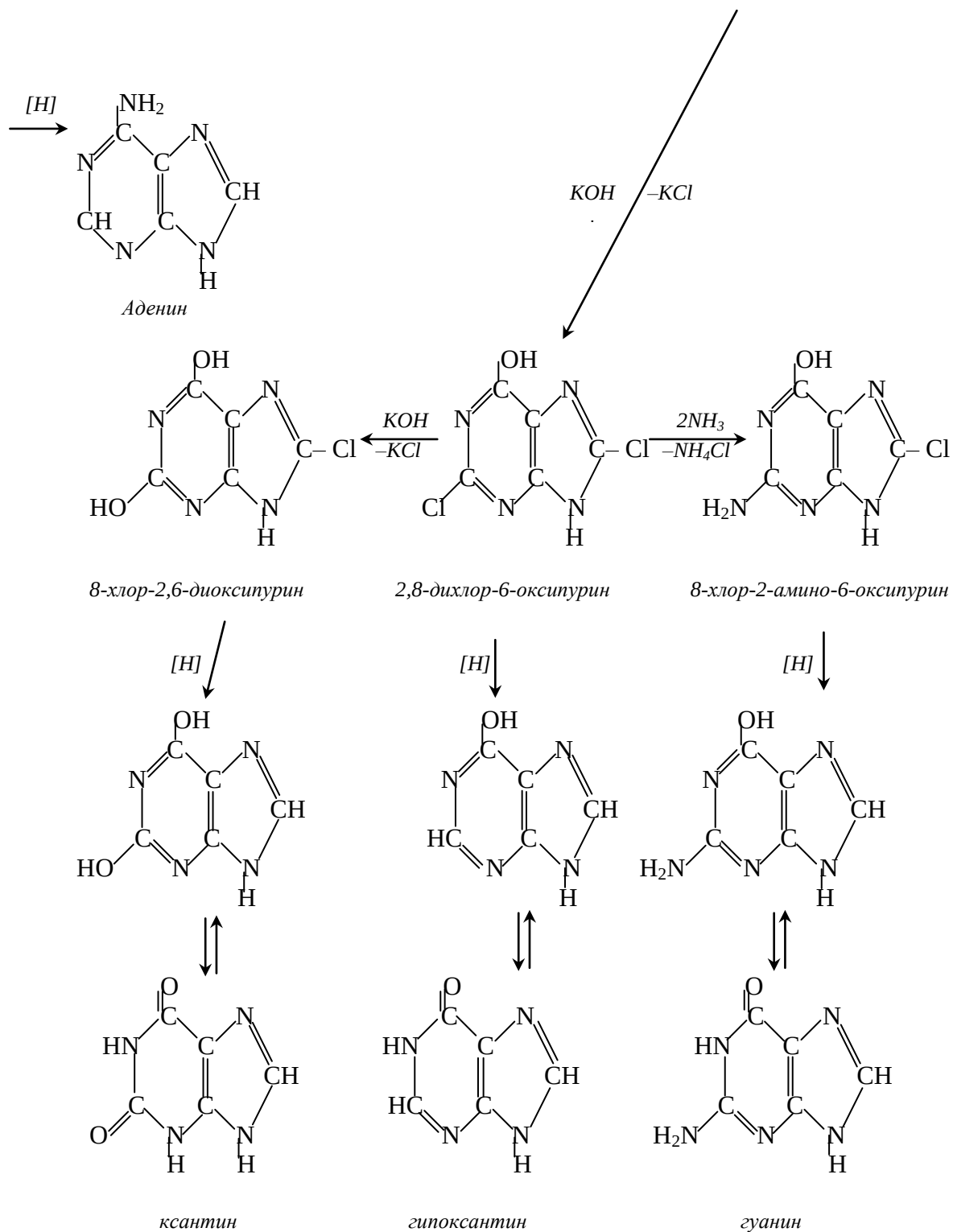


Получение производных пурина

Хлорирование мочевой кислоты хлороксидом фосфора приводит к 2,6,8-трихлорпурину. Атомы азота активируют молекулу пурина по отношению к нуклеофильным реагентам и обуславливают подвижность атомов галогена в положениях 8, 2, 6, причем в этом ряду она увеличивается.

2,6,8-Трихлорпурин при энергичном восстановлении превращается в пурин, а при гидроксилировании и аминировании образуются различные окси- и аминопроизводные пурина:

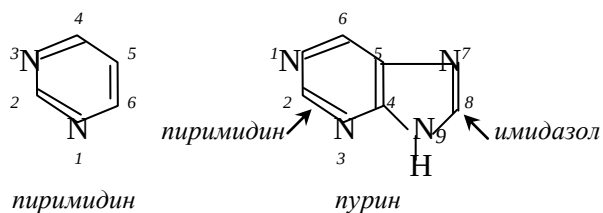




Пиримидины и пурины

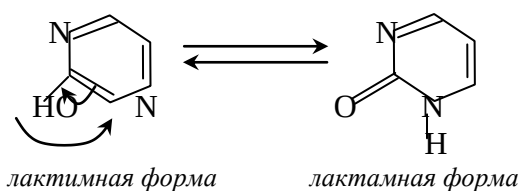
Пиримидин и пурин являются шестичленными гетероциклами (пурин включает в себя шестичленный конденсированный цикл) и представляют особый интерес. Значение этих гетероциклов определяется тем, что фрагменты производных пиримидина и пурина входят в состав сложных биоорганических структур, называемых **нуклеиновыми кислотами** и ответственных за хранение и передачу генетической информации.

Нумерация атомов в молекулах пиримидина и пурина приведена ниже:

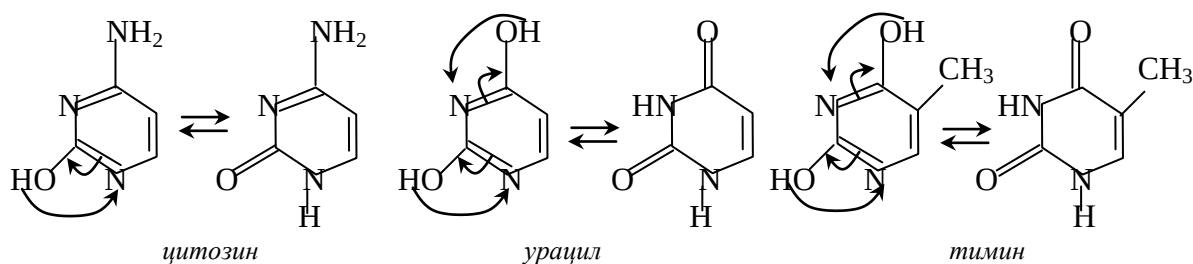


Пурин состоит из фрагментов молекулы пириимидина и молекулы имидазола.

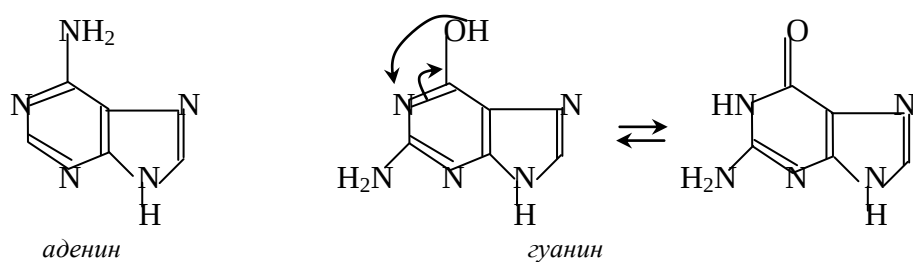
В состав нуклеиновых кислот входят следующие производные пириимидина: урацил, цитозин и тимин. Их называют **пириимидиновыми основаниями**. Все пириимидиновые основания имеют в положении 2 гидроксигруппу, за счет которой возможна **лактим-лактаминная** таутомерия:



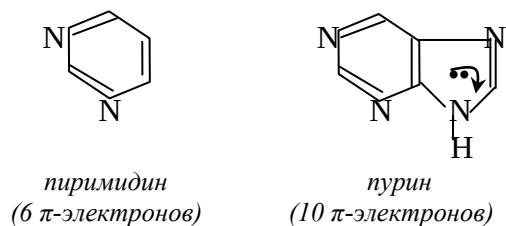
В молекулах нуклеиновых кислот пириимидиновые основания находятся в **лактаминной** форме:



В состав нуклеиновых кислот входят также и производные пурина – аденин и гуанин. Эти производные называют **пуриновыми основаниями**:

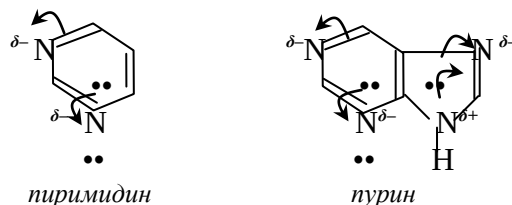


И пириимидин, и пурин имеют плоские молекулы и замкнутые сопряженные π -электронные системы.

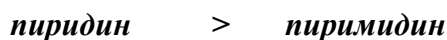


Эти соединения и их производные относятся к числу гетероароматических соединений, то есть подчиняются правилу ароматичности Хюккеля: у пиримидина 6 π -электронов вовлечены в ароматическую связь, у пурина – 10 π -электронов вовлечены в ароматическую связь (по одному электрону от атомов углерода и азота N₁, N₃, N₇ и два π -электрона N₉ – пиррольного азота).

Наличие у N₁ и N₃ в пиримидине, у N₁, N₃ и N₇ в молекуле пурина неподеленных электронных пар определяет **свойства оснований** у этих соединений, причем основные свойства пиримидина и пурина практически одинаковые: если в молекуле пиримидина основные свойства определяют два атома азота N₁ и N₃, то в молекуле пурина наблюдается тоже самое, так как в пиррольном фрагменте молекулы пурина атомы азота компенсируют заряды друг друга – N₇ заряжен частично отрицательно, а N₉ – частично положительно.

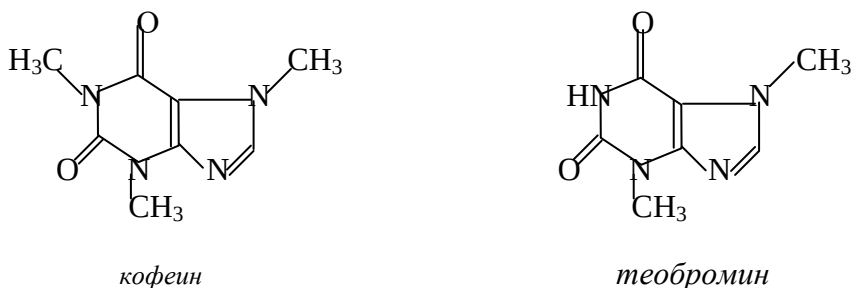


При сравнении **основных свойств** пиридина и пиримидина наблюдается зависимость: чем больше атомов азота в ароматической молекуле, тем меньше основных свойств соединения. Это связано, по-видимому, с меньшей подвижностью неподеленной пары электронов у атома азота, которые, обладая магнитными свойствами, больше притягиваются к ароматической связи кольца, теряя подвижность. Отсюда пиридин обладает более основными свойствами, чем пиримидин:

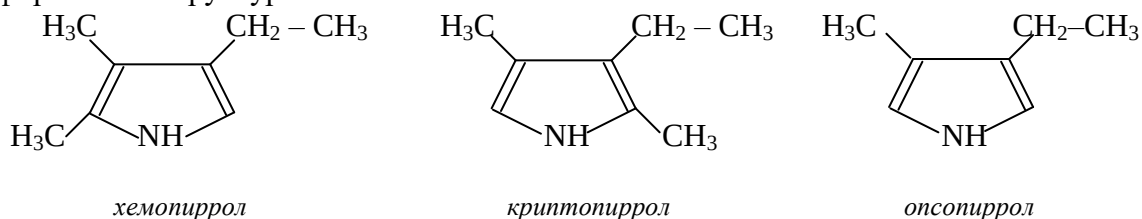


Гетероциклические соединения в живых организмах

Фрагменты пиримидина и пурина входят в состав и других природных соединений. **Кофеин** содержится в кофе и чае. **Теобромин** содержится в чае и какао.

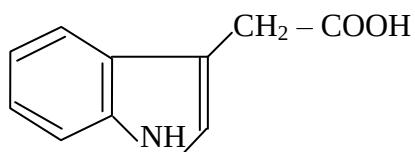


Пиррольная структура входит в состав **природных соединений** (гемоглобин, хлорофилл). Алкилпирролы, приведенные ниже, играют важную роль в природных порфириновых структурах:

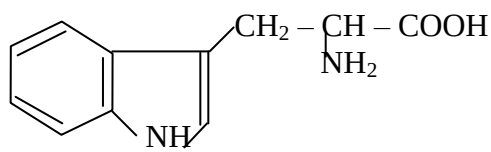


Частично гидрированный пиррольный цикл содержится в **витамине B₁₂**.

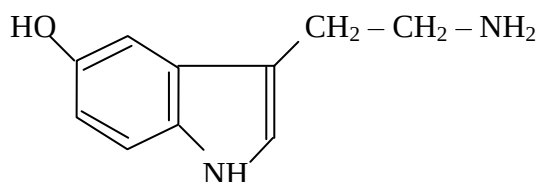
Индол является структурным фрагментом важных природных соединений и широко используется для получения различных лекарственных препаратов:



β-индолилуксусная кислота

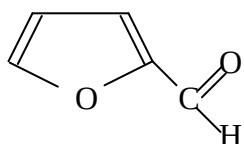


триптофан

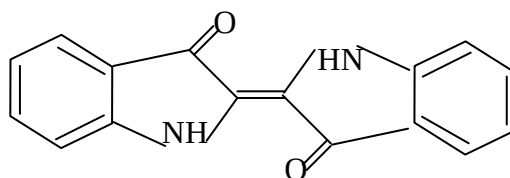


серотонин

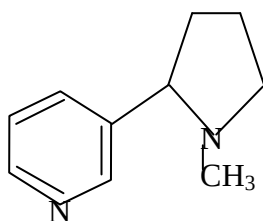
Фуран, пиридин и хинолин являются структурными фрагментами многих природных соединений и лекарственных средств:



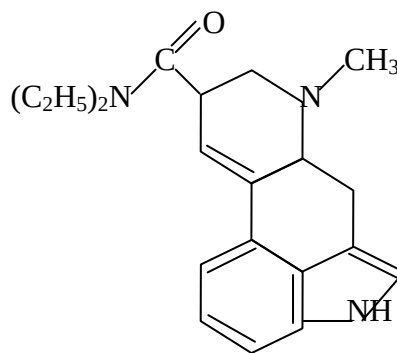
фурфурол



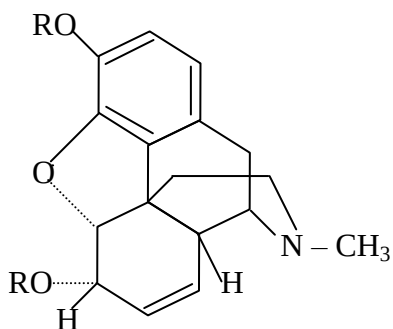
индиго



никотин



диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД)



*морфин (R = H)
героин (R = COCH₃)*

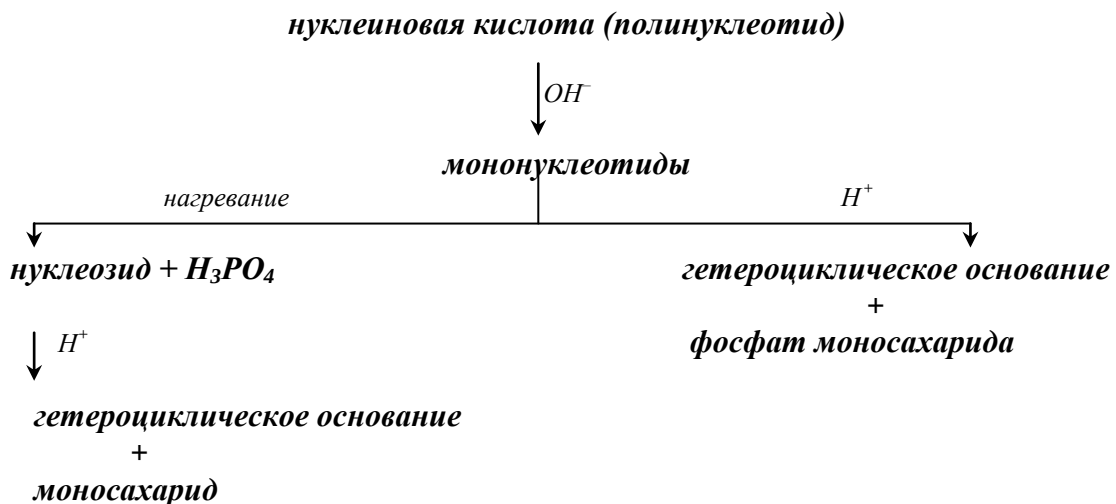
Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты – это природные полимеры (биополимеры), мономерами которых являются нуклеотиды.



Нуклеиновые кислоты являются важнейшими компонентами всех живых клеток. Это вещества ответственны за хранение и передачу наследственных признаков (генетической информации) в ряду поколений и играют ведущую роль в процессе биосинтеза белка. Исследования в области нуклеиновых кислот связаны с именами Ф.А.Левина, А.Р. Тодда, Э. Чаргаффа, Дж. Уотсона, Ф. Крика, Х. Кораны (нуклеиновые кислоты были выделены Ф. Мишером в 1869 г.).

Нуклеиновые кислоты, относительная молекулярная масса которых очень высока и колеблется в пределах 20 000 – 10 000 000 и выше, при гидролизе распадаются на гетероциклические основания, моносахариды и фосфорную кислоту. Принцип построения нуклеиновых кислот может быть уяснен при рассмотрении их последовательного щелочного и кислотного гидролиза:



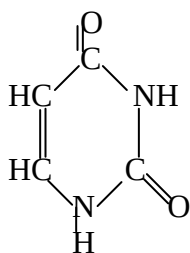
Таким образом, нуклеиновые кислоты являются полимерными соединениями, молекулы которых построены из мономерных звеньев – моонуклеотидов.

В зависимости от строения моносахарида, входящего в состав нуклеиновых кислот, различают дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК). Необходимость подобной классификации определяется не только различным химическим строением ДНК и РНК, но и различием выполняемых ими биологических функций. **Дезоксирибонуклеиновые кислоты** ответственны за передачу наследственных признаков в ряду поколений живых организмов, поэтому конкретное строение их для каждого вида животных организмов будет строго специфично, однако общая структура ДНК одинакова для многих типов клеток. **Рибонуклеиновые кислоты** участвуют в процессе биосинтеза белка.

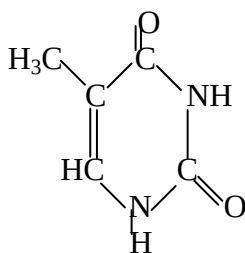
К нуклеиновым кислотам близко примыкают нуклеотидные коферменты. Они, кроме обычных компонентов нуклеотидов – гетероциклических оснований, моносахаридов и фосфорной кислоты, содержат дополнительные остатки фосфорной кислоты, моносахарида или другие более сложные группировки.

К наиболее часто встречающимся **гетероциклическим основаниям** относятся:

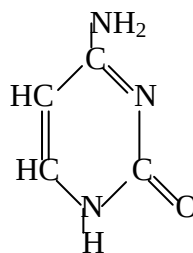
пиримидиновые основания



урацил

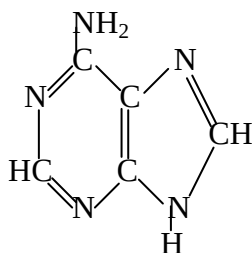


тимин

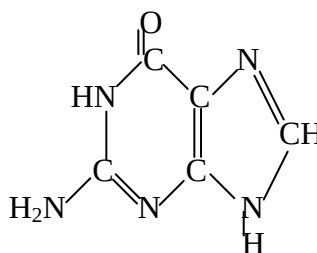


цитозин

пуриновые основания

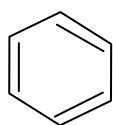


аденин

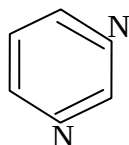


гуанин

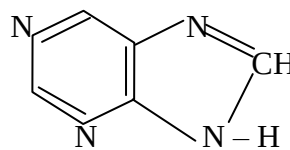
Эти вещества характеризуются высокой стабильностью, которая является следствием сопряжения системы π - и p -электронов и находит отражение в значениях энергии сопряжения, возрастающей в ряду: бензол – пиримидин – пурин:



155 кДж/моль



126-189 кДж/моль

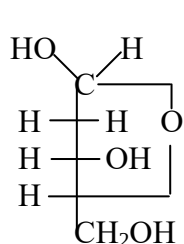


210-336 кДж/моль

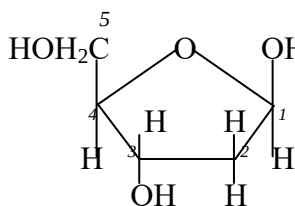
Из всех гетероциклических оснований, встречающихся в природе, наибольшей энергией сопряжения обладает аденин, имеющий исключительное значение в биохимии. Энергетические затраты на синтез, не превышающие 210-252 кДж/моль, компенсируются его высокой энергией сопряжения.

Так как многие биохимические реакции протекают через стадию образования комплексов переноса заряда, то следует отметить, что пурины являются хорошими донорами электронов, особенно гуанин. Энергия его высшей заполненной молекулярной орбитали имеет довольно высокое значение. Пурины, подобно пиримидинам, обладают слабыми основными свойствами, что проявляется в биохимических процессах.

В состав нуклеиновых кислот и нуклеотидных коферментов входят следующие моносахариды: β -D-2-дезоксирибоза (ДНК), : β -D-рибоза (РНК):

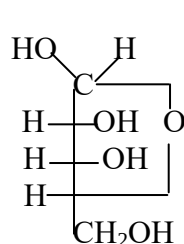


формула Фишера

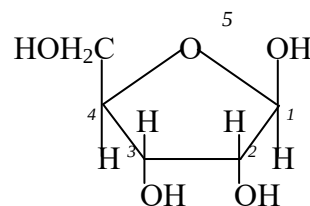


формула Хеуорзса

β -D-2-дезоксирибоза



формула Фишера

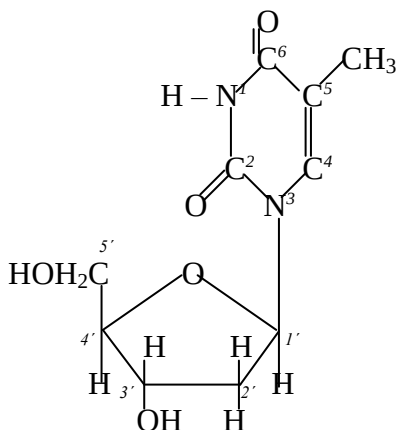


формула Хеуорзса

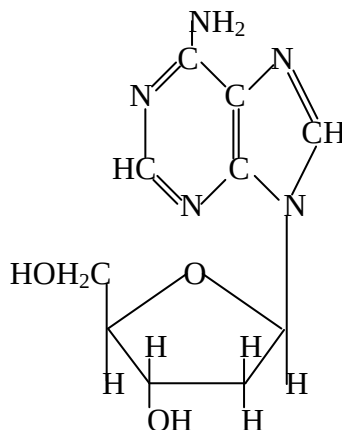
β -D-рибоза

Моносахарид и гетероциклическое основание, связанные *гликозидной связью* между C₁ пентозы и атомом азота, образуют **нуклеозиды**.

Различают дезоксирибонуклеозиды и рибонуклеозиды:



3-(2'-дезоксид-β-D-рибофуранозил)-тимин
(дезокситимидин)

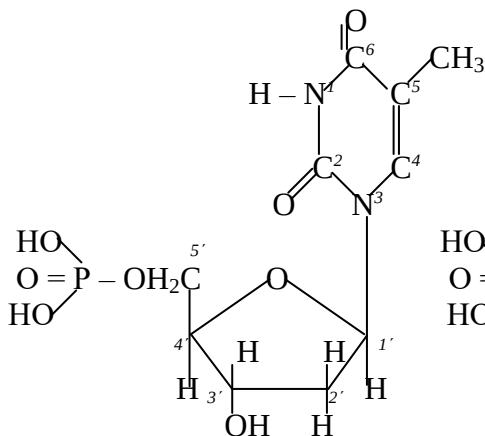


9-(2'-β-D-рибофуранозил)-аденин
(дезоксаденозин)

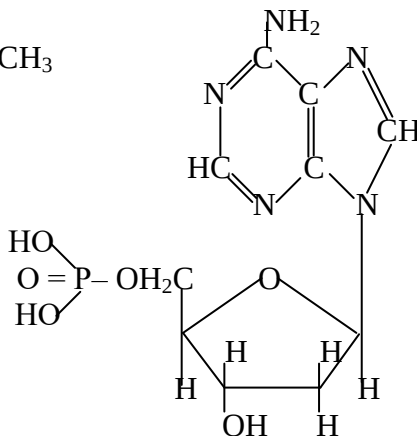
Мононуклеотиды – монофосфорные эфиры нуклеозидов – состоят из гетероциклических оснований, моносахаридов и остатков фосфорной кислоты и являются:

а) мономерными звеньями, из которых состоят полимерные цепи нуклеиновых кислот;

б) структурными единицами нуклеотидных коферментов:



дезокситимидин-5'-фосфорная кислота



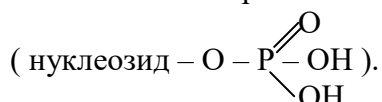
дезоксаденозин-5'-фосфорная кислота

Для установления строения нуклеиновых кислот, как и всякого полимера, следует выяснить:

а) строение мономерного звена, характер связи между мономерными звеньями и, следовательно, строение полимерной цепи;

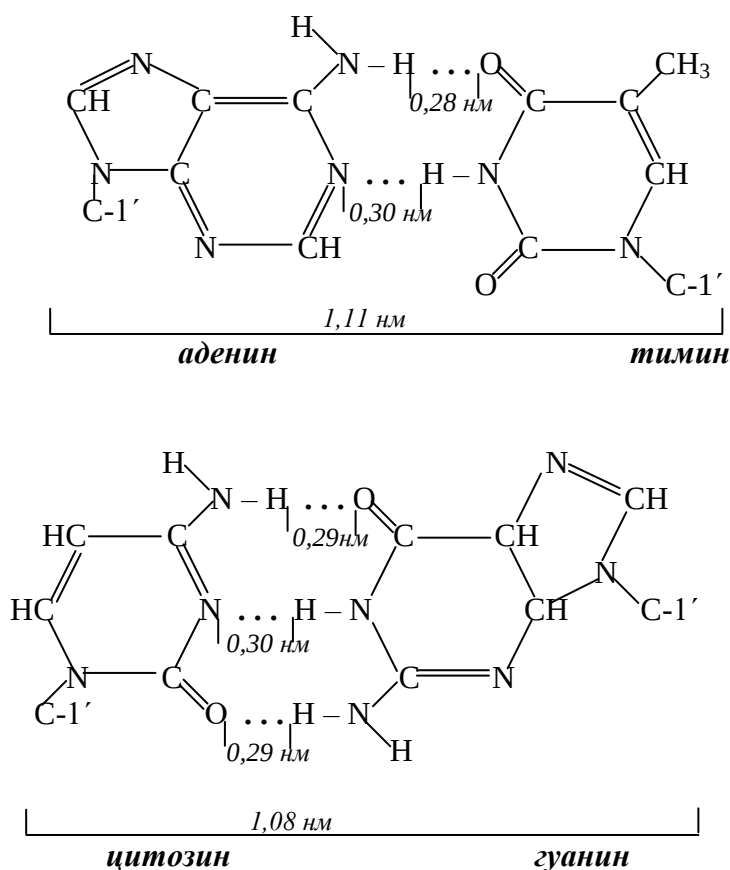
б) взаимное расположение полимерных цепей в пространстве, конфигурацию и природу сил, возникающих между ними.

Мономерным звеном нуклеиновых кислот являются мононуклеотиды



Они связаны между собой сложноэфирными связями в полимерную цепь:

$$\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}\dots\overset{\cdot\cdot\cdot}{T}(\mathbf{Y}); \quad \overset{\cdot\cdot\cdot}{\Pi}\dots\overset{\cdot\cdot\cdot}{\Gamma}; \quad \overset{\cdot\cdot\cdot}{\Gamma}\dots\overset{\cdot\cdot\cdot}{\Pi}; \quad \overset{\cdot\cdot\cdot}{T}(\mathbf{Y})\dots\overset{\cdot\cdot\cdot}{A}$$



C-1' - первый атом углерода дезоксирибозы - в (ДНК)

ДНК включает следующие составляющие:

Азотистые основания – пуриновые (аденин и гуанин) и пиримидиновые (цитозин и тимин) - пур (АТ) и пир (ЦТ).

Углевод – β - D -2-дезоксирiboфураноза.

Фосфорная кислота – H_3PO_4 .

РНК включает следующие составляющие:

Азотистые основания – пуриновые (аденин и гуанин) и пиримидиновые (цитозин и урацил) - пур (АТ) и пир (ЦА).

Углевод – β - D - рибoфураноза.

Фосфорная кислота – H_3PO_4 .

	РНК	ДНК
<i>Азотистые основания:</i>	Пур (АГ); Пир (ЦУ)	Пур (АГ); Пир(ЦТ)
<i>Моносахарид</i>	β – D- рибoфураноза	β - D- 2-дезоксирiboфураноза
<i>Фосфорная кислота</i>	H_3PO_4	H_3PO_4

Нуклеотиды называются нуклеозид-5'-монофосфатами. Например, нуклеотид, содержащий аденин, называется аденозин-5'-монофосфат или адениловой кислотой (сокращенно АМФ или АМР). Приставка д или d перед обозначением нуклеотида указывает на то, что пентозой является дезоксирибоза. Если в состав нуклеозида входит дезоксирибоза, то он называется **дезоксирибонуклеозидом**, а нуклеотид, содержащий дезоксирибозу – **дезоксирибонуклеотидом**.

Нуклеозид и нуклеотид, содержащие рибозу, соответственно называются **рибонуклеозидом** и **рибонуклеотидом**.

Тысячи нуклеотидов (мономер), подвергаясь полимеризации, образуют макромолекулу нуклеиновой кислоты (полимер), которую еще называют **полинуклеотидом**.

Номенклатура нуклеозидов и нуклеотидов

Азотистое основание	нуклеозид	нуклеотид
Пуриновые		
Аденин	Аденозин	Адениловая кислота, Аденилат, Аденозин-5'-монофосфат (AMP)
	Дезоксиаденозин	Дезоксиаденилат, Дезоксиаденозин-5'-монофосфат (dAMP)
Гуанин	Гуанозин	Гуаниловая кислота, Гуанилат, Гуанозин-5'-монофосфат (GMP)
	Дезоксигуанозин	Дезоксигуанилат, Дезоксигуанозин-5'-монофосфат (dGMP)
Пиримидиновые		
Цитозин	Цитидин	Цитидиловая кислота, Цитидилат, Цитидин-5'-монофосфат (CMP)
	Дезоксицитидин	Дезоксицитидилат, Дезоксицитидин-5'-монофосфат (dCMP)
Урацил	Уридин	Уридиловая кислота, Уридилат, уридин-5'-монофосфат (UMP)
Тимин	Тимидин	Тимидиловая кислота, Тимидилат, Тимидин-5'-монофосфат (TMP)
	Дезокситимидин	Дезокситимидилат, Дезокситимидин-5'-монофосфат (dTMP)

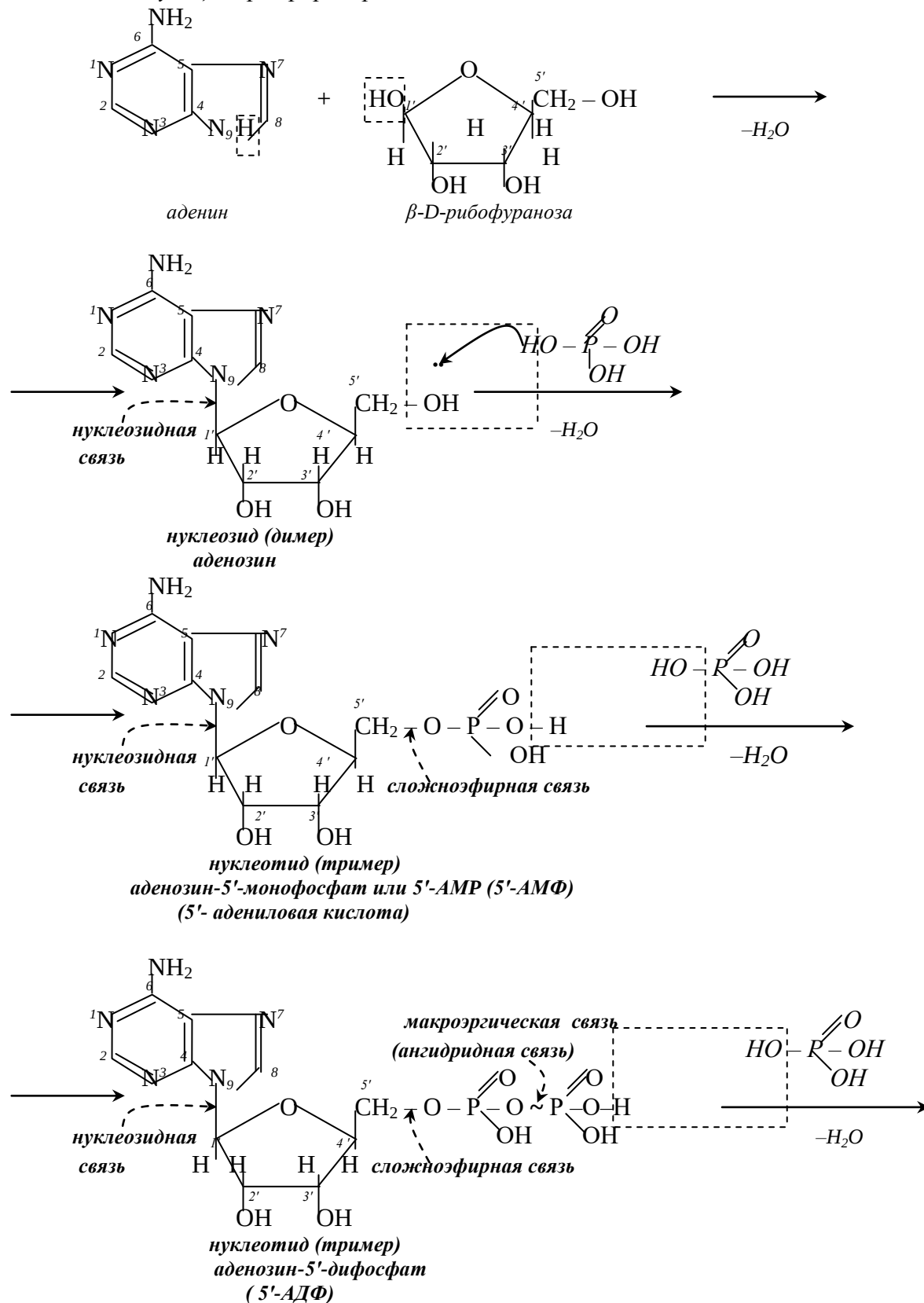
Нуклеиновые кислоты в зависимости от природы углевода, входящего в состав нуклеотидов, резко отличаются друг от друга по химическим и биологическим свойствам.

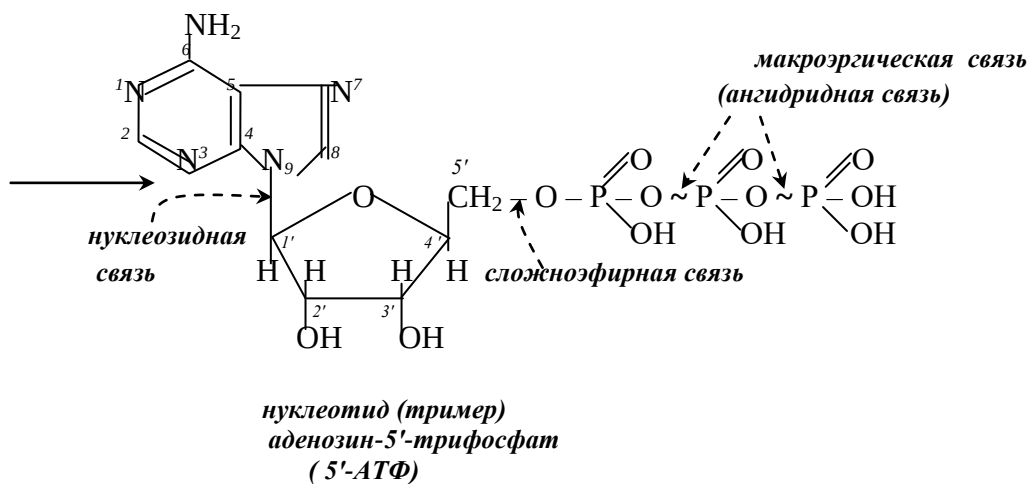
Нуклеиновая кислота, состоящая из дезоксирибонуклеотидов, называется **дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК)**, а если она образована из рибонуклеотидов, то называется **рибонуклеиновой кислотой (РНК)**.

При образовании нуклеозидов между азотистым основанием и углеводом образуется **нуклеозидная** связь; при образовании нуклеотидов между углеводом и фосфорной кислотой образуется **сложноэфирная** связь; при построении ди- и

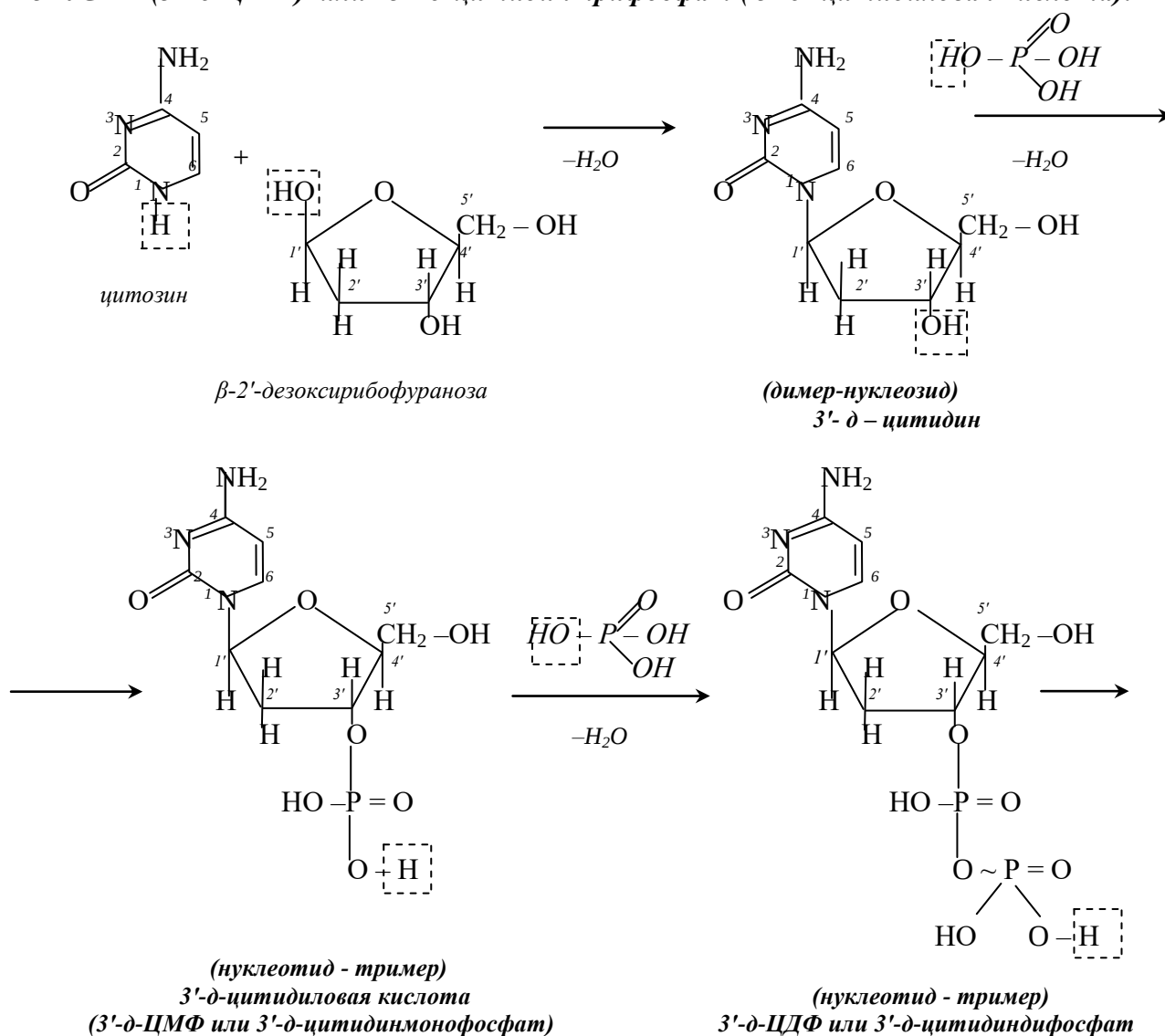
трифосфат- нуклеозидов между остатками кислот образуются *ангидридные* связи или *макроэргические* – связи, богатые энергией, то есть превышающие энергию обычных ковалентных связей.

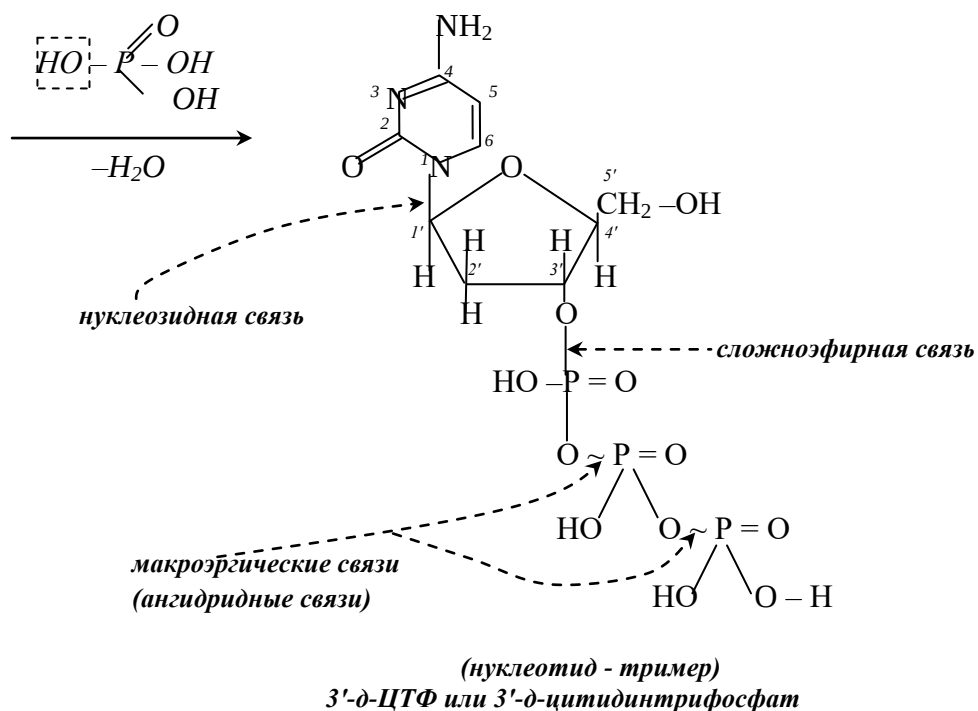
Например, образование структурного **фрагмента** **нуклеиновой кислоты РНК**
5'- АМР (5'- АМФ) или **5'- аденозинмонофосфат (5'- адениловая кислота)**
с последующим фосфорилированием:





Другой пример, образование структурного фрагмента ДНК – 3'-dCMP (3'-дЦМФ) или 3'-д-цитидинтрифосфат (3'-д-цитидиловая кислота):

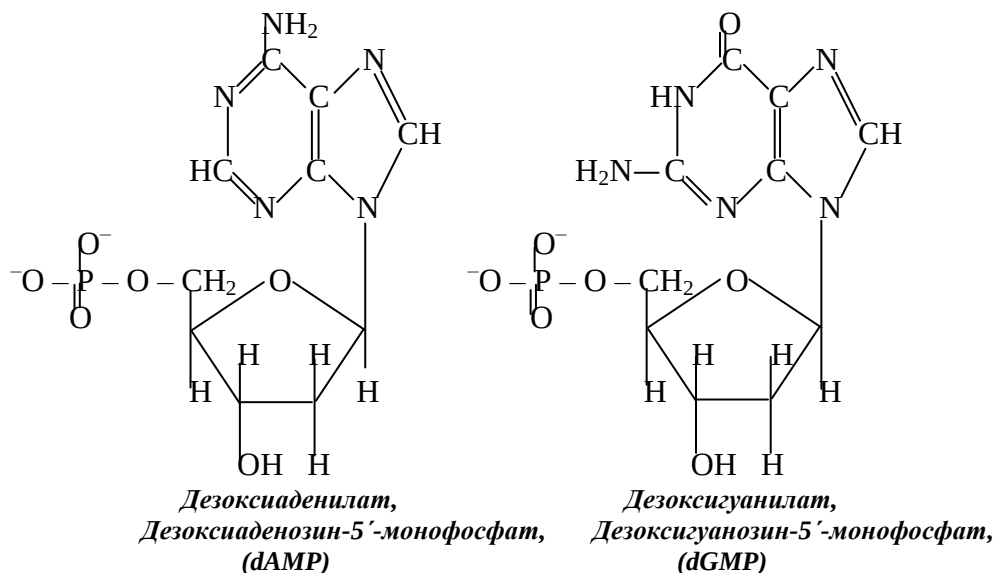


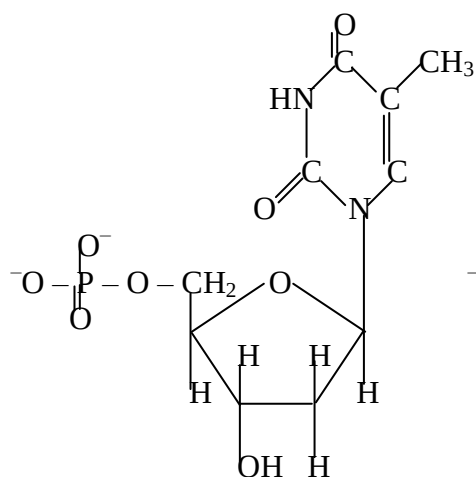


Нуклеотиды в молекуле нуклеиновой кислоты строятся от 5' к 3' гидроксильных углеводных фрагментов.

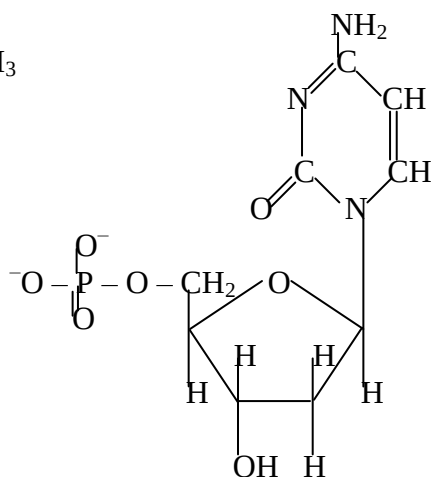
Структурные формулы четырех важнейших дезоксирибонуклеотидов, входящих в состав ДНК

При физиологических значениях pH (около 7) азотистые основания не несут заряда, а фосфатные группы ионизированы и имеют по два отрицательных заряда.



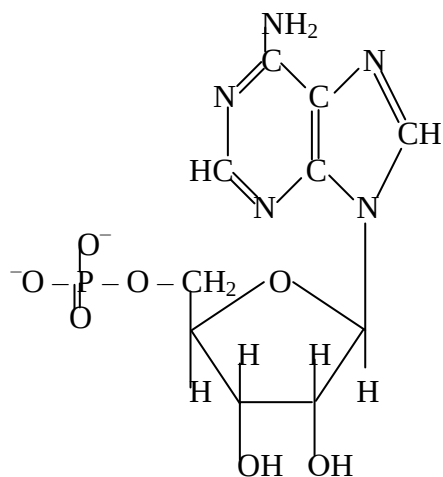


*Дезокситимидилат,
Дезокситимидин-5'-монофосфат,
(dTMP)*

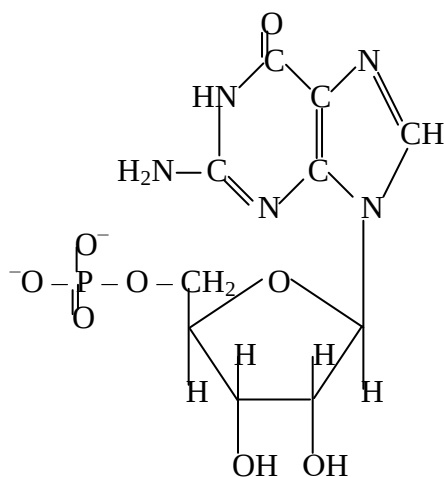


*Дезоксицитидилат,
Дезоксицитидин-5'-монофосфат,
(dCMP)*

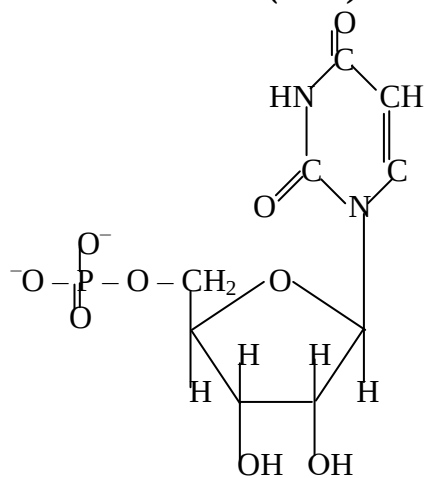
***Структурные формулы четырех важнейших рибонуклеотидов,
входящих в состав РНК***



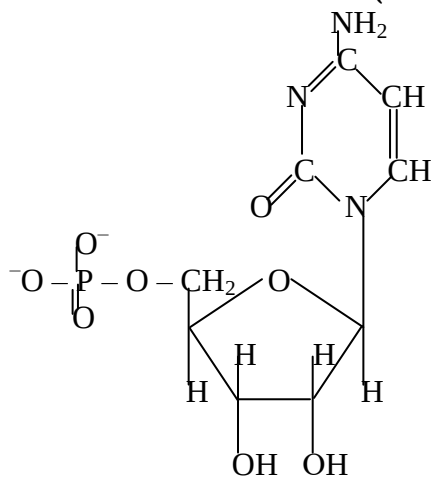
*Аденилат (адениловая кислота),
аденозин-5'-монофосфат,
(AMP)*



*Гуанилат (гуаниловая кислота),
гуанозин-5'-монофосфат,
(GMP)*



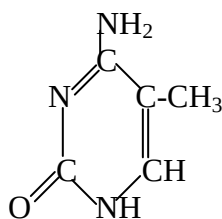
*Уридилат (уридиловая кислота),
уридин-5'-монофосфат,
(UMP)*



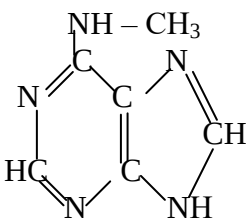
*Цитидилат (цитидиловая кислота),
цитидин-5'-монофосфат,
(CMP)*

В ДНК и РНК входят некоторые *минорные пуриновые и пиримидиновые основания*.

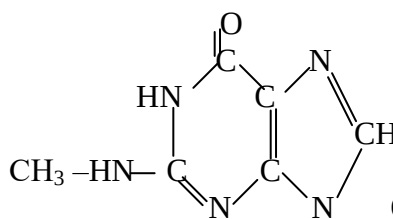
Например, метилированные производные оснований: 5-метилцитозин встречается в ДНК животных и высших растений. N6-метиладенин и 5-гидроксиметилцитозин – в бактериальной ДНК.



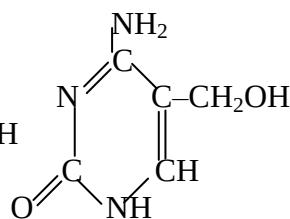
5-метилцитозин



6-метиладенин

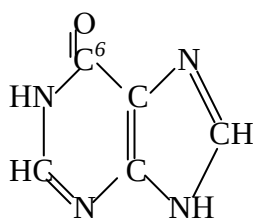


2-метилгуанин

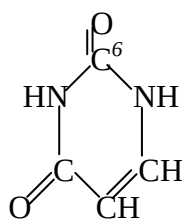


5-гидроксиметилцитозин

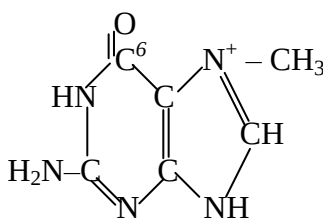
В транспортных РНК содержатся следующие минорные основания: гипоксантин, псевдоурацил, 7-метилгуанин, 4-тиоурацил, дигидроурацил, основание V.



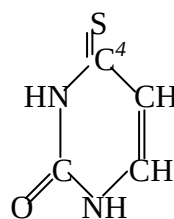
гипоксантин



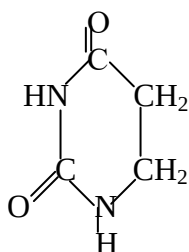
псевдоурацил



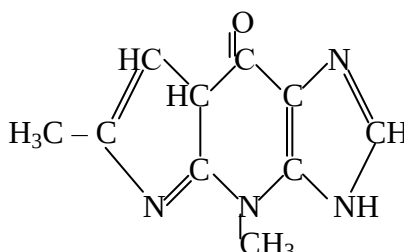
7-метилгуанин



4-тиоурацил



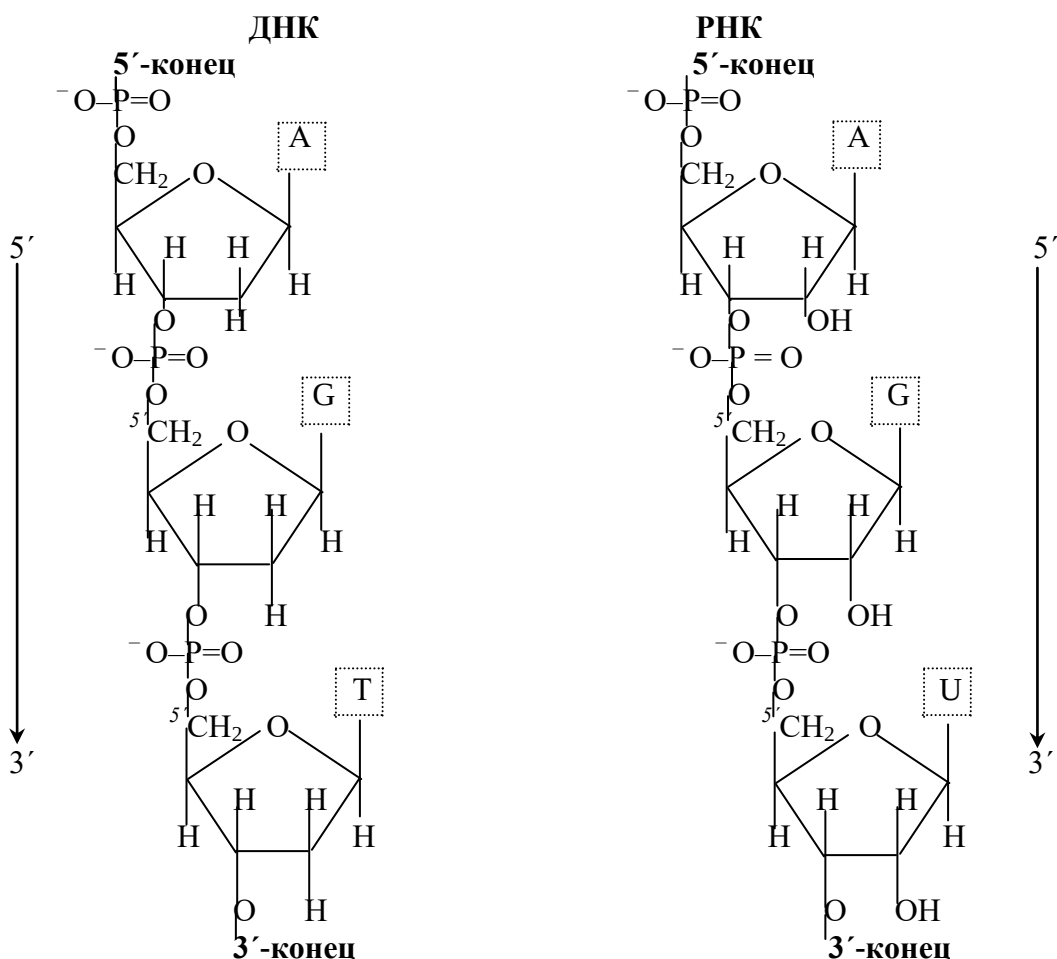
дигидроурацил



основание V

Первичная структура нуклеиновых кислот

Молекулы ДНК и РНК построены соответственно из ковалентно связанных дезоксирибонуклеотидов и рибонуклеотидов, образующих длинные полинуклеотидные цепи. Нуклеотиды между собой соединяются фосфодиэфирными мостиками. Причем 5'-гидроксильная группа пентозы одного нуклеотида присоединена к 3'-гидроксильной группе пентозы следующего нуклеотида. Так возникает фосфодиэфирный мостик между нуклеотидами. При этом образуется основная цепь нуклеиновых кислот – фосфат-пентоза-фосфат-пентоза и т.д. Разные азотистые основания присоединены к бокам пентозы:



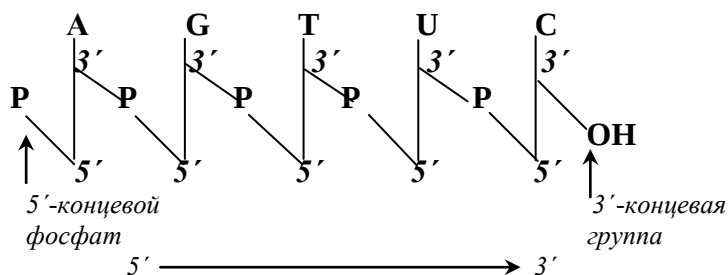
Части структуры одной цепи ДНК и цепи РНК

Нуклеотидные единицы соединены между собой фосфодиэфирными мостиками и образуют основную цепь нуклеиновой кислоты. Азотистые основания прикреплены как боковые группы к основной цепи.

Порядок расположения оснований вдоль длинной полинуклеотидной цепи называется **первичной структурой нуклеиновой кислоты**.

Последовательность оснований в полинуклеотидной цепи принято читать в направлении в направлении от 5'- к 3'-углеродному атому пентозы. О первом и последнем нуклеотидах говорят, что они находятся на 5'- и 3'-концах цепи соответственно. Полипептидную цепь молекулы белка принято писать от N-концевой аминокислоты к С-концевой аминокислоте.

Часто используют упрощенную форму записи структуры полинуклеотида. Сахара изображают вертикальными линиями. Сверху над этими линиями ставят однобуквенные символы оснований (A, G, T, U, C). Фосфодиэфирные связи $5' \rightarrow 3'$ изображают косыми линиями с буквой Р посередине. Такая запись структуры фрагмента нуклеиновой кислоты приведена ниже на примере пяти нуклеотидов:



Структурную формулу нуклеиновой кислоты можно представить еще проще, что показано на примере приведенного пентануклеотида:



5'-конец нуклеотида в таких формулах принято располагать слева. Природу сахара указывают буквой r (рибоза) и d (дезоксирибоза):



ДНК-генетическое вещество

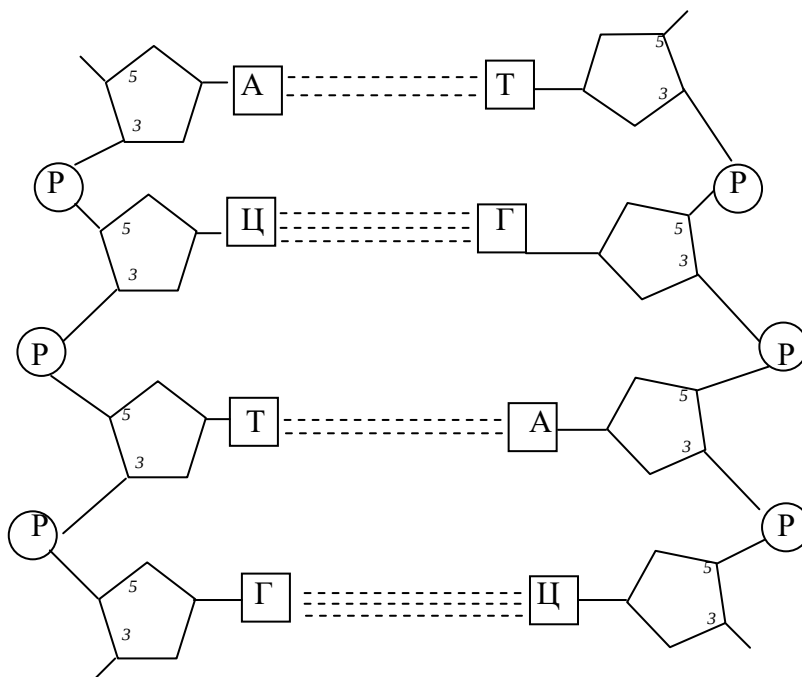
История открытия химической природы генетического вещества связана с именем Гриффит (1928 г.). Хранение и передача генетической информации от одного поколения к другому осуществляется непосредственно молекулой ДНК. Однако ДНК действует не прямо, а через посредство различных видов РНК. Молекулы РНК помогают в передаче наследственных признаков и участвуют в реализации генетической информации, заключенной в ДНК.

В ДНК содержатся гены, которые определяют характерные наследственные признаки организма.

Фундаментальные исследования Э. Чаргаффа показали, что ДНК различных видов животных и микробов характеризуются разным количеством пуриновых и пиримидиновых оснований, что говорит о видовой специфичности ДНК. При исследовании химического состава ДНК различных организмов, органов и тканей Э. Чаргафф установил важный факт: оказалось, что в молекуле любой ДНК количество моль аденина равно количеству моль Тимина, а содержание цитозина равно содержанию гуанина, то есть $A=T$, $G=C$ или $A : T = 1$ и $C : G = 1$. Отсюда следует, что сумма пуриновых оснований в ДНК любого происхождения равна сумме пиримидиновых оснований: $A + G = T + C$. Эти равенства являются следствием избирательного спаривания оснований.

Работы Э. Чаргаффа (1950 г.) послужили основой для создания научной теории о строении молекулы ДНК.

По данным рентгеноструктурного анализа макромолекула ДНК представляет собой две спиральные цепи, расположенные антипараллельно правильными витками вокруг общей оси (Дж. Уотсон, Ф.Х. Крик, 1954 г.). Эта двойная спираль образована полифосфатными цепями. Внутри спирали располагаются пуриновые и пиримидиновые основания, причем плоскости перпендикулярны направлению оси спирали:



Молекулы ДНК можно представить в виде винтовой лестницы, ступеньками которой являются гетероциклические основания. Идентичность цепи повторяется через каждые 10 дезоксирибонуклеотидных остатков. Обе спиральные цепи связаны водородными связями, возникающими в результате взаимодействия между гетероциклическим основанием одной цепи и основанием другой. Одно основание обязательно пуриновое, а другое – пиримидиновое. Причем Тимин непременно находится в паре с аденином, а цитозин – с гуанином.

Межмолекулярная водородная связь связывает комплементарные пуринопиримидиновые основания, объединяет обе нуклеозидфосфатные цепи в единую квазисопряженную систему и упрочняет гигантские биополимеры ДНК и РНК.

Строение РНК

В состав РНК более лабильных, обладающих относительными молекулярными массами от 20 000 до 15 000 000, в отличие от ДНК входит D-рибоза вместо D-2-дезоксирибоза и урацил вместо тимина. Молекула РНК обычно состоит из одной полинуклеотидной цепи, которая приблизительно наполовину имеет спиральное строение. Остальная часть может существовать в виде беспорядочно расположенной в пространстве одиночной цепи или клубка с некоторым числом двуспиральных фрагментов.

Нуклеозиддифосфаты. Нуклеозидтрифосфаты

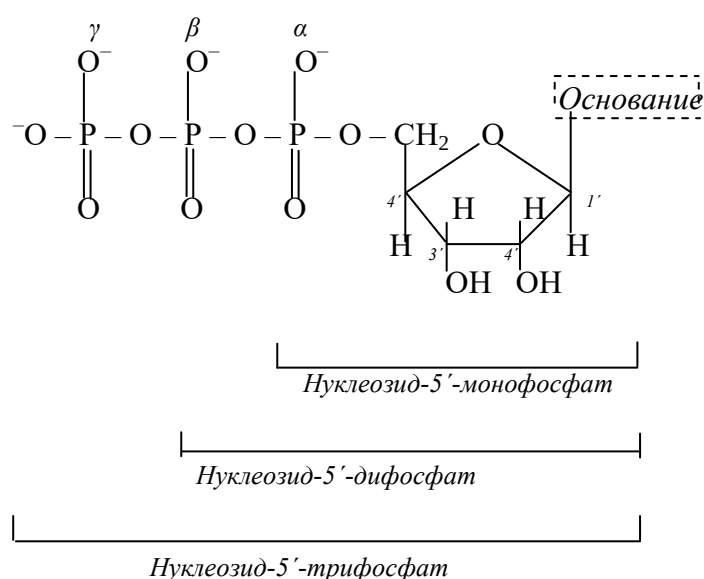
Кроме нуклеозид-5'-монофосфатов в клетках присутствуют различные нуклеозиддифосфаты и нуклеозидтрифосфаты, которые играют важную роль в живых организмах.

Нуклеозид-5'-монофосфат образуется путем присоединения эфирной связью к 5'-углеродному атому пентозы в нуклеозиде одной фосфатной группы. Если к нуклеозид-5'-монофосфату присоединяются еще одна или две фосфатные группы, то они называются соответственно нуклеозид-5'-дифосфатом и нуклеозид-5'-трифосфатом с добавлением названия основания. Основные нуклеозид-5'-дифосфаты и нуклеозид-5'-трифосфаты и их аббревиатура (сокращения) приведены ниже в таблице.

Таблица

Нуклеозид-5'-дифосфаты и нуклеозид-5'-трифосфаты и их стандартная аббревиатура

Основание	Нуклеозид-5'-дифосфаты	Нуклеозид-5'-трифосфаты
Рибонуклеозид-5'-ди- и трифосфаты		
Аденин	Аденозиндифосфат (ADP)	Аденозинтрифосфат (ATP)
Гуанин	Гуанозиндифосфат (GDP)	Гуанозинтрифосфат (GTP)
Цитозин	Цитидиндифосфат (CDP)	Цитидинтрифосфат (CTP)
Урацил	Уридиндифосфат (UDP)	Уридинтрифосфат (UTP)
Дезоксирибонуклеозид-5'-ди- и трифосфаты		
Аденин	Дезоксоаденозиндифосфат (dADP)	Дезоксоаденозинтрифосфат (dATP)
Гуанин	Дезоксигуанозиндифосфат (dGDP)	Дезоксигуанозинтрифосфат (dGTP)
Цитозин	Дезоксицитидиндифосфат (dCDP)	Дезоксицитидинтрифосфат (dCTP)
Тимин	Дезокситимидиндифосфат (dTDP)	Дезокситимидинтрифосфат (dTTP)



Для обозначения трех разных положений фосфата используются буквы α , β , γ . В организме при значении pH около 7 основания не ионизируются, не имеют заряда, а фосфатные группы, являющиеся кислотными, подвергаются диссоциации и несут два, три или четыре отрицательных заряда соответственно, что показано на рис.

В клетках в больших количествах встречается АТР, в молекулах которого аккумулируется энергия окисления веществ. В процессе его гидролиза на АДФ и неорганический фосфат высвобождается энергия, которая используется в выполнении функций организма. АТР в клетках является главным поставщиком фосфатных групп, выполняет функцию переносчика энергии в биохимических реакциях, участвует в активировании ряда соединений путем фосфорилирования, которые затем могут вступать в реакции биосинтеза.

Во всех клетках в значительно меньших количествах СТР, ГТР, ТТР и УТР, являющиеся также высокоэнергетическими соединениями. Еще в меньших концентрациях присутствуют dATP, dGTP, dCTP и dTTP.

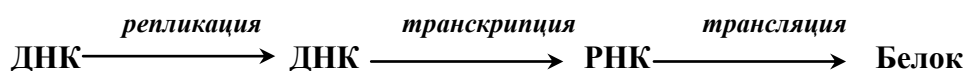
Нуклеозидтрифосфаты являются предшественниками синтеза нуклеиновых кислот, ряда коферментов, циклических нуклеотидов. Из рибонуклеозидтрифосфатов образуются все виды РНК, а из дезоксирибонуклеотидтрифосфатов – ДНК, являющаяся генетическим веществом организма.

Нуклеиновые кислоты и наследственность

Наследственные признаки всякого живого организма определяются ДНК обоих родителей. Эти ДНК присутствуют соответственно в клетке спермы и в клетке яйца. Каждая ДНК вносит в комбинацию клеток родителей определенный набор генов.

Генетическая информация закодирована в последовательности оснований, располагающихся вдоль цепи ДНК. При каждом делении клетки эта информация копируется и переносится в дочернюю клетку. Далее на основе этой информации в клетках осуществляется синтез соответствующих белков. Каждый ген в молекуле ДНК содержит «инструкции», необходимые для синтеза одного белка.

Центральное положение молекулярной генетики заключается в том, что ДНК хранит генетическую информацию, РНК считывает эту информацию и использует ее в синтезе белков. При этом реализуются три основных процесса: репликация, транскрипция и трансляция.



Репликация – процесс, в котором в ходе деления клетки воспроизводится идентичная копия (реплика) ДНК. Две дочерние клетки имеют, таким образом, одну и ту же ДНК.

Транскрипция – процесс, в ходе которого считываются генетические коды, содержащиеся в ДНК. Продуктами транскрипции являются рибонуклеиновые кислоты, которые переносят заложенную в ДНК информацию к месту синтеза белка.

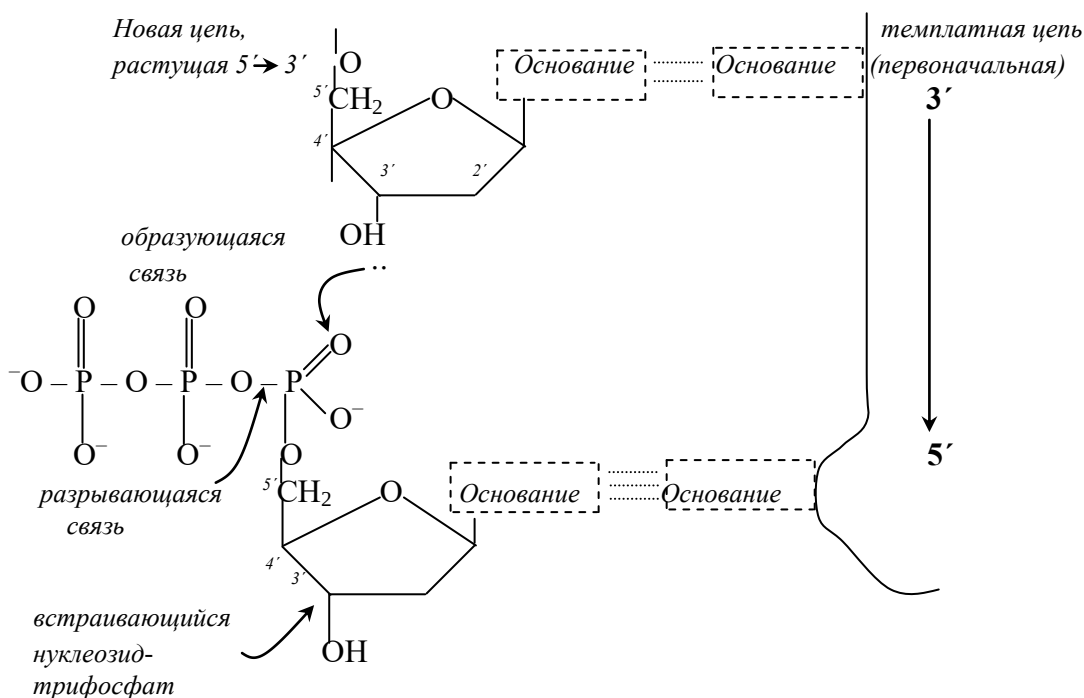
Трансляция – процесс, в котором генетические коды, переносимые РНК, декодируются и используются в пептидном синтезе.

Репликация ДНК

Репликация ДНК начинается в ядре клетки с раскручивания спирали ДНК. По мере этого становятся доступными основания ДНК. К раскрученному фрагменту ДНК приближаются фрагменты группы ДНК-полимеразы и копируют соответствующий участок, используя при этом необходимые нуклеозидтрифосфаты. Один за другим нуклеозиды встраиваются в растущую цепь ДНК. Такое встраивание строго регулируется водородными связями. При этом только строго определенные пары могут взаимодействовать: $A \leftrightarrow T$, $G \leftrightarrow C$.

Поскольку каждая новая цепь комплементарна первоначальной (темплатной) цепи, в ходе репликации производятся две идентичные копии спирали ДНК. В каждой новой спирали ДНК одна цепь является, таким образом, темплатной, а другая – вновь синтезированной.

Как показано на схеме, ДНК-полимераза катализирует реакцию между 5'-фосфатной группой встраиваемого нуклеозидтрифосфата и свободной 3'-ОН-группой растущего полинуклеотида. Таким образом, темплатная цепь копируется в 3' → 5'-направлении, а новая ДНК цепь при этом растет в 5' → 3'-направлении.



Транскрипция. Синтез РНК

Рибонуклеиновые кислоты синтезируются в клетках в процессе транскрипции ДНК. Этот процесс в основных чертах подобен репликации.

В ходе транскрипции, как и при репликации, малый участок двойной спирали ДНК раскручивается. Основания двух цепей ДНК становятся доступными для «подстраивания» комплементарных нуклеотидов. При этом возможен синтез РНК трех типов:

Репликационная РНК (р-РНК);

Транспортная, или трансляционная РНК (т-РНК);

Посыльная, или информационная РНК (и-РНК).

Только одна из двух цепей ДНК подвергается транскрипции в ходе РНК-синтеза. Эту цепь называют **темплатной цепью**. Вторая комплементарная цепь ДНК называется **матричной цепью**. Поскольку цепь и-РНК формируется на темплатной цепи ДНК, эти цепи оказываются, в конце концов, комплементарными. Синтезированная и-РНК является поэтому копией матричной цепи ДНК и называется посыльной РНК (и-РНК): она имеет основания U (урацил) вместо основания T (тимин). Соответствующие отношения между цепями ДНК и РНК иллюстрируются ниже:

Матричная цепь ДНК	3'	5'	ATG	CCA	GTA	GGC	CAC	TTG	TCA
Темплатная цепь ДНК	5'	3'	TAC	GGT	CAT	CCG	GTG	AAC	AGT
и-РНК	3'	5'	AUG	CCA	GUA	GGC	CAC	UUG	UCA

Следует обратить внимание, что основания каждой из цепей перечислены в виде триплетов. Такие триплеты, называемые **кодонами**, лежат в основе генетического кода.

Транскрипция ДНК для воспроизводства *n*-РНК включает следующие стадии.

Процесс транскрипции начинается с того, что РНК-полимераза «отыскивает» *контрольный фрагмент (старт-кодон)* в ДНК, предшествующий тому участку цепи ДНК, который должен быть «считан» РНК.

РНК-полимераза двигается вдоль фрагмента ДНК, который подлежит транскрипции, и встраивает в формируемую РНК комплементарные нуклеотиды.

Транскрипция заканчивается, когда РНК-полимераза достигает последовательности нуклеотидов, которая выполняет функцию «*стоп-команды*» (*стоп-кодон*).

В завершение транскрипции каждое основание молекулы РНК соответствует каждому основанию, которое имелось в информационной ДНК.

Трансляция. Биосинтез белка

Трансляция представляет собой процесс, в ходе которого нуклеотидная последовательность (генетический код) посыльной РНК (*n*-РНК) определяет расположение аминокислот в синтезируемом белке.

В процессе трансляции кроме посыльной РНК участвуют транспортная РНК (*m*-РНК) и репликационная РНК (*p*-РНК), которая находится в составе комплекса с ферментом, катализирующим образование пептидной связи. Такой комплекс называют *рибосомой*. Каждый из участников трансляции имеет строго определенные функции. *n*-РНК последовательностью своих кодонов определяет порядок присоединения тех или иных аминокислот в синтезируемом белке. *m*-РНК доставляет необходимые аминокислоты к месту синтеза. Для этого *m*-РНК использует собственный кодон (его называют *антикодоном*), который является комплементарным кодону *n*-РНК. *m*-РНК, несущая соответствующую аминокислоту, может присоединиться, таким образом, только к строго определенному участку *n*-РНК.

Например, триплет (кодон) U-U-G (урацил-урацил-гуанин) в цепи *n*-РНК является кодоном, определяющим встраивание лейцина в растущую цепь белка. Чтобы такое встраивание оказалось возможным, в цепи *m*-РНК, которая доставляет молекулу лейцина, должен присутствовать антикодон А-А-С. Аналогично кодон А-А-А в цепи *n*-РНК специфичен для лизина. *m*-РНК, которая доставляет молекулу лизина к месту синтеза, должна обладать антикодоном U-U-U, чтобы присоединиться к указанному месту в цепи *n*-РНК. Каждое присоединение *m*-РНК к *n*-РНК сопровождается ферментативной реакцией (в составе рибосомы), в результате которой остаток еще одной аминокислоты встраивается в растущую молекулу синтезируемого белка.

Этот процесс повторяется многократно. Рибосома двигается вдоль *n*-РНК и обеспечивает образование необходимых пептидных связей. Когда белковая цепь необходимых размеров синтезирована, рибосома достигает участка U-A-A, который является стоп-кодоном. Рибосома отделяется от *n*-РНК; то же происходит и с синтезированным белком.

Даже до окончания синтеза полипептидной цепи начинается формирование ее специфической вторичной и третичной структур. Время синтеза белковой молекулы зависит, конечно, от ее размеров, однако в среднем каждая рибосома может образовать до 150 пептидных связей каждую минуту.

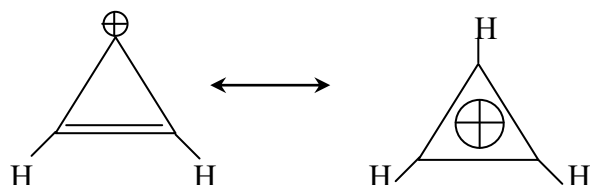
Четыре основания, участвующие в составе соответствующих нуклеотидов в синтезе РНК, могут образовать 64 различных триплета. Из этих триплетов (кодонов) 61 триплет предназначен для кодирования тех или иных аминокислот (некоторые аминокислоты кодируются более чем одним кодоном), а три кодона являются стоп-кодонами. Шестьдесят четыре генетических кодона являются универсальными для всех живых организмов.

Небензоидные ароматические соединения

Небензоидными ароматическими соединениями называются такие, которые не относятся к ряду бензола, но соответствуют правилу ароматичности Хюккеля, то есть соединения должны быть циклическими, сопряженными, плоскими, в которых число сопряженных π -электронов подчиняется выражению ароматичности ($4n + 2$), где n – целое число (0, 1, 2, 3 и т.д.).

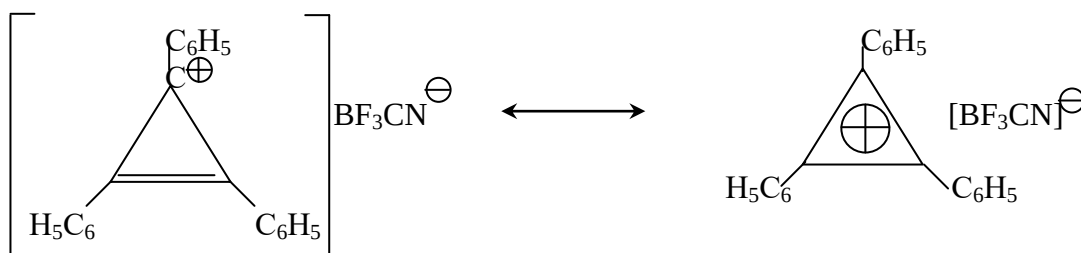
К ароматическим соединениям относятся

1) Циклопропенилий - катион или катион циклопропенилия



Это соединение содержит два π -электрона в поле трех ядер углерода, что отвечает правилу ароматичности Хюккеля ($4n + 2$) при n , равным нулю ($n=0, p=2$).

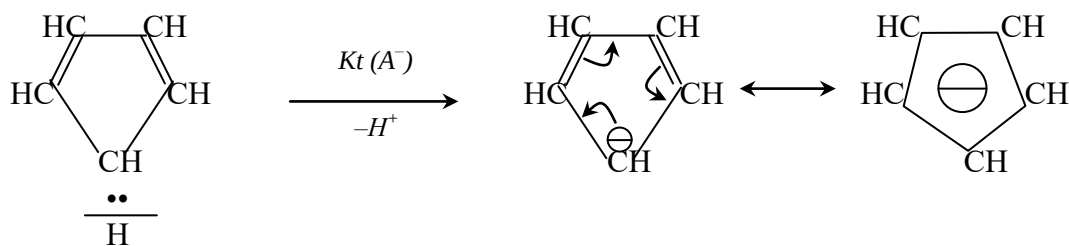
Циклопропенилий – катион очень нестабилен, но известны его производные, обладающие большей устойчивостью, например, бортрифторцианид трифенилциклопропенилий, который не вступает в реакции присоединения.



бортрифторцианид трифенилциклопропенилий

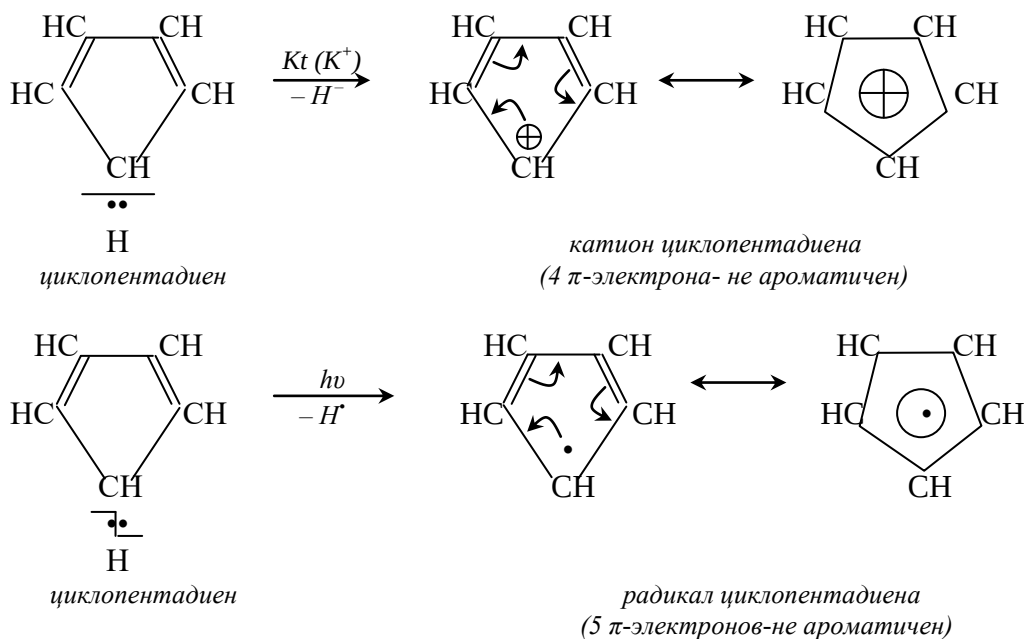
2) Анион циклопентадиена

Анион циклопентадиена содержит 6 π -электронов, отвечает правилу ароматичности Хюккеля при значении n , равным 1. Он образуется из циклопентадиена при отнятии от исходного соединения протона. Если уходит гидрид-ион или водород-радикал от исходного соединения, то образующиеся соединения не обладают ароматичностью:



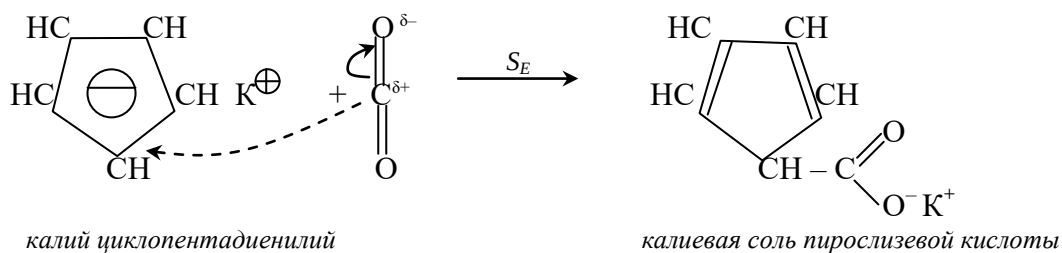
циклопентадиен

*анион циклопентадиена
(6 π -электронов - ароматичен)*



По сравнению с $C_5H_5^+$ и с $C_5H_5^\cdot$ анион $C_5H_5^-$ имеет наибольшую энергию сопряжения, поэтому обладает стабильностью.

Анион существует в виде солей щелочных и щелочно-земельных металлов и легко реагирует с электрофилами, например, взаимодействие аниона циклопентадиена в виде калиевой соли с углекислым газом (**реакция карбоксилирования**):

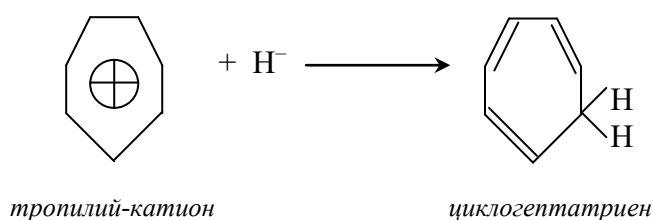


3) Катион циклогептатриена –тропилий- катион

Катион циклогептатриена является ароматическим соединением, так как полностью удовлетворяет правилу ароматичности Хюккеля: циклический, плоский, сопряженный, и число π -электронов равно 6 в выражении $(4n + 2)$ при значении n , равным 1.

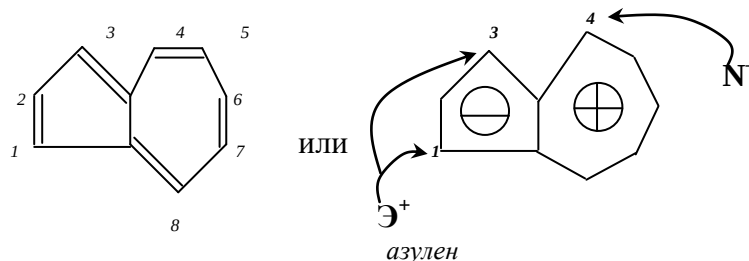


В отличие от соединений бензольного ряда катион тропиля не взаимодействует с электрофилами, а склонен к реакциям с нуклеофилами:

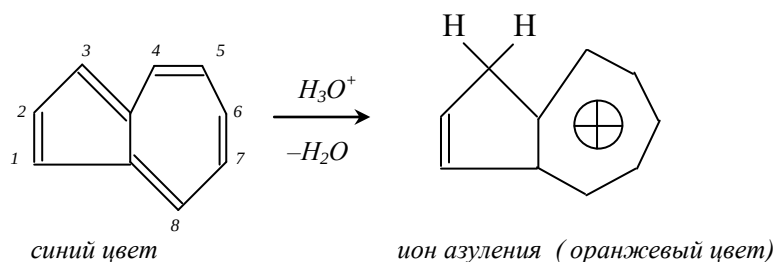


4) Азулен

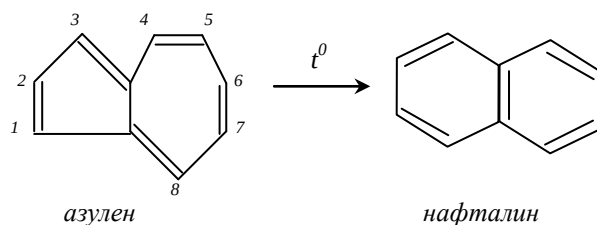
Азулен является конденсированной системой, состоящей из пяти- и семичленного циклов. Азулен содержит 5 сопряженных двойных связей, то есть 10 π -электронов. Поэтому азулен подчиняется правилу ароматичности Хюккеля в выражении $(4n + 2)$ при значении n , равным 2.



Азулен легко атакуется электрофилами в положения 1 и 3, а нуклеофилами – в положение 4 в соответствии с распределением электронной плотности в кольцах, а именно, электрофильные частицы притягиваются нуклеофильным пятичленным кольцом азулена, а нуклеофильные частицы атакуют электрофильное семичленное кольцо.



При нагревании азулен необратимо превращается в нафталин:

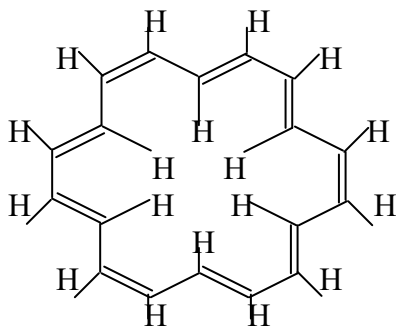


Как видно из его структурной формулы, азулен содержит в плоской бициклической молекуле пять сопряженных двойных связей (в соответствии с этим – ароматический децет π -электронов) и частично отвечает, таким образом, правилу ароматичности. Условно азулен можно представить как соединение, в котором по C – C-связи сконденсированы циклопентадиенид-ион и циклогептатриений-ион. По результатам экспериментальных измерений молекула азулена обладает заметным дипольным моментом ($\mu=1,0$ D).

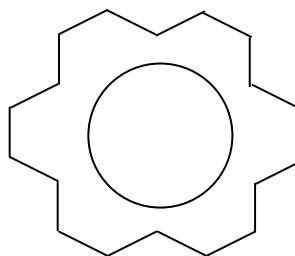
В полном соответствии с этим, по данным квантово-химических расчетов, в пятичленном цикле локализована избыточная электронная плотность, а в семичленном – дефицит электронной плотности. Одновременное присутствие в молекуле азулена и эффективного донора, и сильного акцептора объясняет необычно длинноволновое поглощение этого соединения в электронном спектре. Азулен имеет синий цвет. Сравните этот факт с тем, что нафталин бесцветен, несмотря на то, что имеет в своей молекуле систему из пяти сопряженных C=C-связей.

5) Макроциклические ароматические соединения

В 1959 г. был получен макроциклический углеводород с сопряженной системой двойных связей – циклооктадеканонаен, имеющий почти плоское строение, его 18- π -электронная система отвечает правилу ароматичности: $4n + 2$ (при $n=4$):

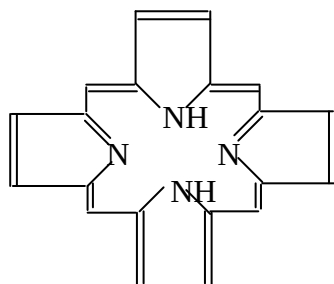


[18]- аннулен



6) Порфириновая структура

Порфириновые структуры содержат четыре пиррольных кольца, связанные между собой метиновыми мостиками. Система плоская, сопряженная, и число π -электронов, равное 22, отвечает правилу ароматичности: $4n + 2$ (при $n=5$):



порфин
(темно-красные кристаллы)

Порфин – устойчивое соединение, содержит 22 π -электронов (11 сопряженных двойных связей и четыре пары p -электронов атомов азота – неподеленные пары). Всего в сопряжении участвуют 30 электронов; их число отвечает правилу ароматичности Хюккеля ($4n + 2$) (при $n=7$, включая электроны атомов азота) и делает порфин небензоидным ароматическим соединением. Экспериментально установлена тождественность четырех пиррольных колец, что допускает миграцию протонов между атомами азота. Порфин обладает наибольшей энергией резонанса (840 кДж/моль) и, следовательно, термодинамической устойчивостью по сравнению с другими сопряженными π -электронными системами, например, бензолом, пиримидином, пурином, имеющими энергию резонанса соответственно 155, 126-189, 210-336 кДж/моль.

Порфин обычно изображают приведенной формулой, как и бензол одной из формул Кекуле.

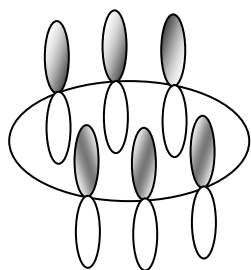
Итак, что же такое ароматичность и антиароматичность?

Ароматичность по Хюккелю – это плоская циклическая система с нечетным числом электронных пар: три пары π -электронов у бензола, пять пар π -электронов у

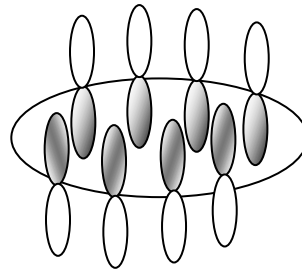
азулена, девять пар π -электронов у [18]- аннулена, одиннадцать пар π -электронов у порфина и т. д.

Ненасыщенные циклы, содержащие четное число π -электронных пар, называют **антиароматическими**, если они менее устойчивы, чем их линейные полиеновые соединения, и **неароматическими**, если их устойчивость близка к устойчивости соответствующих открытых полиенов.

По утверждению Хюккеля ароматические системы имеют цилиндрическую геометрию - $(4n+2)$, а антиароматические системы имеют геометрию ленты Мебиуса (обращенной фазы) - $(4n)$:



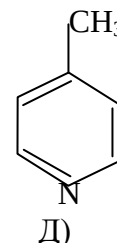
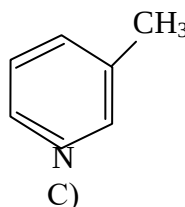
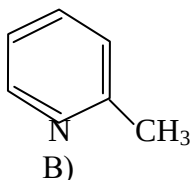
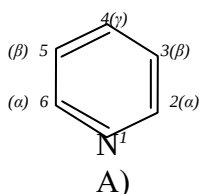
$(4n+2)$ - π -электронов



$(4n)$ - π -электронов

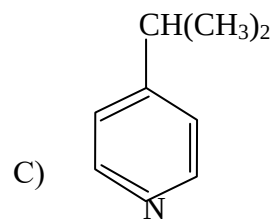
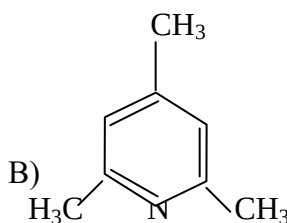
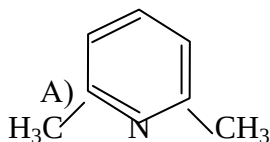
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Шестиленные гетероциклы»

1. Назвать соединения:



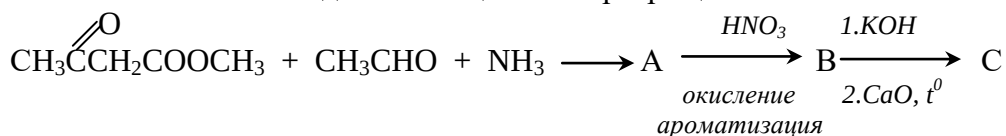
- A) А-пиридин, В- α -пиколин, С- β -пиколин, Д- γ -пиколин;
 В) А-пиридин, В- β -пиколин, С- α -пиколин, Д- γ -пиколин;
 С) А-пиридин, В- α -пиколин, С- γ -пиколин, Д- β -пиколин;
 Д) А-пиридин, В- γ -пиколин, С- β -пиколин, Д- α -пиколин.

2. Назвать соединения:



- A) А-2,6-лутидин, В- симм-коллидин, С-4-изопропилпиридин;
 В) А- симм-коллидин, В-2,6-лутидин, С-4-изопропилпиридин;
 С) А-4-изопропилпиридин, В- симм-коллидин, С-2,6-лутидин;
 Д) А-2,6-лутидин, В-4-изопропилпиридин, С- симм-коллидин.

3. Назвать соединения в цепочке превращений:



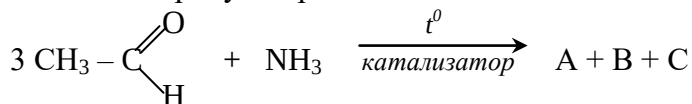
- А) А- диметил-2,4,6-триметил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат,
В- диметил-2,4,6-триметил-3,5-пиридиндикарбоксилат,
С- 2,4,6-триметилпиридин;
В) А- диметил-2,4,6-триметил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат,
В-2,4,6-триметилпиридин,
С- диметил-2,4,6-триметил-3,5-пиридиндикарбоксилат;
С) А-2,4,6-триметилпиридин,
В- диметил-2,4,6-триметил-3,5-пиридиндикарбоксилат,
С- диметил-2,4,6-триметил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат;
Д) А- диметил-2,4,6-триметил-3,5-пиридиндикарбоксилат,
В- диметил-2,4,6-триметил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат,
С- 2,4,6-триметилпиридин.

4. Назвать продукт реакции:



- А) А-пиридин,
В) А-дивинилнитрил,
С) А-ацетонитрил,
Д) А-пиколлин.

5. Назвать продукты реакции:



- А) А-2-метилпиридин, В-водород, С-вода;
В) А-2-метилпиридин, В-метан, С-вода;
С) А-3-метилпиридин, В-водород, С-вода;
Д) А-4-метилпиридин, В-метан, С-вода.

6. π-Электронный секстет придает молекуле пиридина характер

- А) ароматический,
В) неароматический,
С) неустойчивости,
Д) склонный к реакциям присоединения.

7. В пиридине гетероатом выступает как ориентант:

- А) 2 рода, обедняет электронной плотностью кольцо
В) 1 рода, обогащает электронной плотностью кольцо
С) 2 рода, обогащает электронной плотностью кольцо
Д) 1 рода, обедняет электронной плотностью кольцо.

8. Пиридин является гетероциклом

- А) электронодефицитным,
В) электроноизбыточным,
С) электронодонорным,
Д) с большим избытком электронов.

9. В пиридине вектор дипольного момента направлен

- А) в сторону гетероатома и равен 2,26 Д,
- В) от гетероатома в кольцо и равен 2,26 Д,
- С) в сторону гетероатома и равен 1,26 Д,
- Д) от гетероатома в кольцо и равен 2,26 Д.

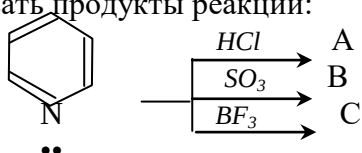
10. Реакционная способность в реакциях электрофильного замещения уменьшается в ряду:

- А) пиррол > фуран > тиофен > бензол > пиридин,
- В) фуран > пиррол > тиофен > бензол > пиридин,
- С) пиррол > фуран > бензол > тиофен > пиридин,
- Д) пиридин > фуран > тиофен > бензол > пиррол.

11. Основные свойства уменьшаются в ряду:

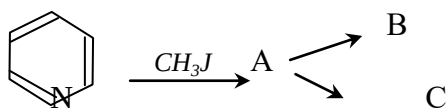
- А) пиперидин > пиридин > анилин > пиррол,
- В) пиридин > пиперидин > анилин > пиррол,
- С) анилин > пиридин > пиперидин > пиррол,
- Д) пиррол > пиридин > анилин > пиперидин.

12. Назвать продукты реакций:



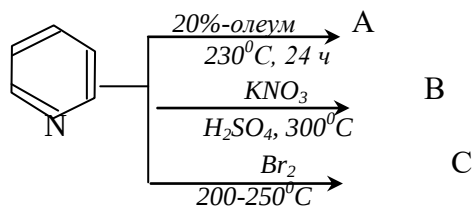
- А) А- хлорид пиридиния, В- N-пиридинсульфотриоксид, С- N-пиридинбортрифторид;
- В) А- N-пиридинбортрифторид, В- N-пиридинсульфотриоксид, С- хлорид пиридиния;
- С) А- хлорид пиридиния, В- N-пиридинбортрифторид, С- N-пиридинсульфотриоксид;
- Д) А- N-пиридинсульфотриоксид, В- хлорид пиридиния, С- N-пиридинбортрифторид.

13. Назвать соединения:



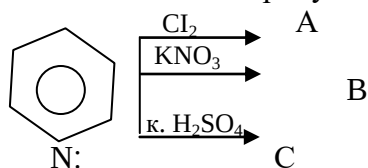
- А) А- N-метилпиридинийиодид, В- α-метилпиридиний иодистый, С- γ-метилпиридиний иодистый;
- В) А- α-метилпиридиний иодистый, В- N-метилпиридинийиодид, С- γ-метилпиридиний иодистый;
- С) А- γ-метилпиридиний иодистый, В- α-метилпиридиний иодистый, С- N-метилпиридинийиодид;
- Д) А- γ-метилпиридиний иодистый, В- N-метилпиридинийиодид, С- α-метилпиридиний иодистый.

14. Назвать соединения:



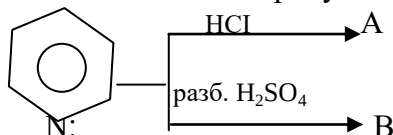
- А) А- пиридин-3-сульфокислота, В-3-нитропиридин, С-3-бромпиридин;
 В) А- пиридин-2-сульфокислота, В-2-нитропиридин, С-2-бромпиридин;
 С) А- пиридин-4-сульфокислота, В-4-нитропиридин, С-4-бромпиридин;
 Д) А- пиридин-1-сульфокислота, В-1-нитропиридин, С-1-бромпиридин.

15. Назвать продукты и механизмы реакций:



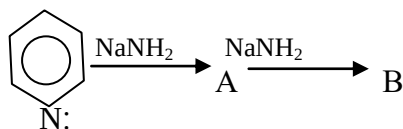
- А) А-3-хлорпиридин, S_{E2} ; В-3-нитропиридин, S_{E2} ;
 С-3-пиридинсульфокислота, S_{E2}
 В) А-2-хлорпиридин, S_{E2} ; В-2-нитропиридин, S_{E2} ;
 С-2-пиридинсульфокислота, S_{E2}
 С) А-4-хлорпиридинсульфокислота, S_N ; В-4-нитропиридин, S_N ;
 С-4- пиридинсульфокислота, S_N ;
 Д) А-5- хлорпиридин, S_N ; В-5- нитропиридин, S_N ;
 С-5- пиридинсульфокислота, S_N .

16. Назвать продукты реакций:



- А) А-хлористый пиридиний, В-гидросульфат пиридиния
 В) А-2-хлорпиридин, В-2-пиридинсульфокислота
 С) А-3-хлорпиридин; В-3-пиридинсульфокислота
 Д) А-хлоридпиридина; В-сульфатпиридина

17. Назвать продукты и механизмы реакций:



- А) А-2-аминопиридин, S_N ; В-2,6-диаминопиридин, S_N
 В) А-2- аминопиридин, S_{E2} ; В-2,6-диаминопиридин, S_{E2}
 С) А-3- аминопиридин, S_{E2} ; В-3,5-диаминопиридин, S_{E2}
 Д) А-3- аминопиридин, S_N ; В-2,4-диаминопиридин, S_N

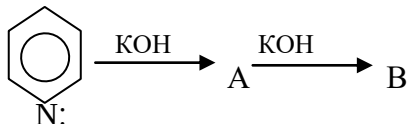
18. Основные свойства уменьшается в ряду:

- А) пиперидин>пиридин>пиррол
 В) пиридин>пиррол> пиперидин
 С) пиперидин>пиррол> пиридин
 Д) пиррол> пиридин> пиперидин

19. Реакции S_{E2} по скорости уменьшается в ряду:

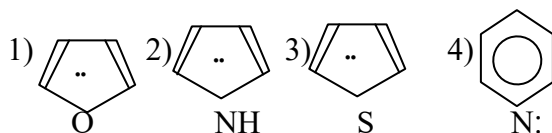
- A) пиррол > бензол > пиридин
- B) пиррол > пиридин > бензол
- C) пиридин > бензол > пиррол
- D) пиридин > пиррол > бензол

20. Назвать продукты и механизмы реакций в цепочке превращений:



- A) A-2-оксипиридин, S_N ; B-2,6-диоксипиридин, S_N
- B) A-3-оксипиридин, S_N ; B-3,5-диоксипиридин, S_N
- C) A-4-оксипиридин, S_{E2} ; B-2,4-диоксипиридин, S_{E2}
- D) A-5-оксипиридин, S_{E2} ; B-5,6-диоксипиридин, S_{E2}

21. В указанных соединениях:



- A) 1,2,3- ориентант 1 рода; 4- ориентант 2- рода
- B) 1,2, ориентант 1 рода; 3, 4- ориентант 2- рода
- C) 1- ориентант 1 рода; 2,3, 4- ориентант 2- рода
- D) 1,2,3 - ориентант 2 рода; 4- ориентант 1- рода

22. Фуран, пиррол, тиофен являются:

- A) ароматическими соединениями, подчиняются правилу Хюккеля;
- B) неароматическими соединениями, правилу Хюккеля не подчиняются;
- C) плоскими, несопряженными соединениями;
- D) неплоскими, сопряженными соединениями

23. Пиридин по своему отношению к электрофильным реагентам более всего напоминает

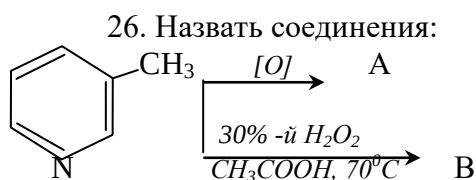
- A) нитробензол;
- B) фенол;
- C) пиррол;
- D) бензол

24. Устойчивость радикалов увеличивается в ряду:

- A) $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} < (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$
- B) $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} > (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$
- C) $\text{CH}_3\text{CH}_2 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$
- D) $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$

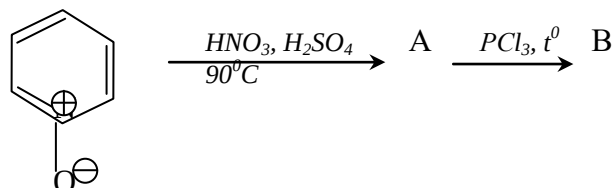
25. Реакции S_{E2} легче идут в ряду:

- A) пиррол > фуран > тиофен > нафталин > бензол > пиридин
- B) фуран > пиррол > тиофен > бензол > нафталин > пиридин
- C) пиррол > фуран > тиофен > нафталин > пиридин > бензол
- D) фуран > тиофен > пиррол > бензол > нафталин > пиридин



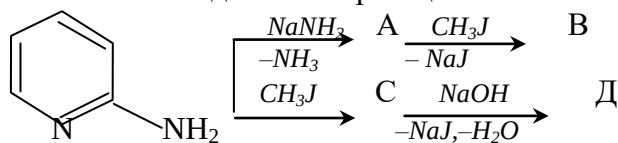
- А) А- никотиновая кислота, В-3-метилпиридин-N-оксид;
 В) А-3-метилпиридин-N-оксид, В- никотиновая кислота;
 С) А-1-метилпиридин-N-оксид, В- никотиновая кислота;
 Д) А-2-метилпиридин-N-оксид, В- β –пиколин.

27. Назвать соединения:

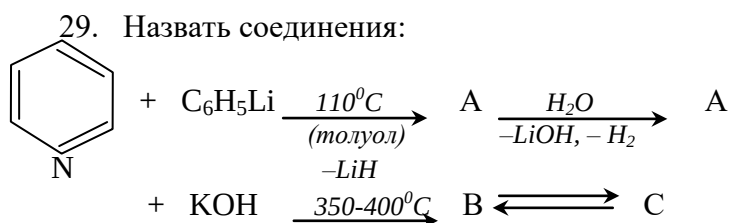


- А) А-4-нитропиридин-N-оксид, В-4-нитропиридин;
 В) А- пиридин-N-оксид, В-2-нитропиридин;
 С) А-2-нитропиридин-N-оксид, В-4-нитропиридин;
 Д) А-3-нитропиридин-N-оксид, В-3-нитропиридин.

28. Назвать соединения в реакции Чичибабина:

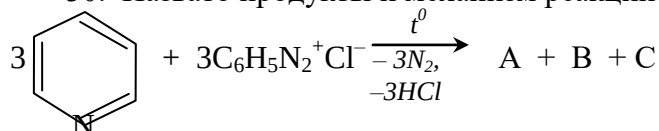


- А) А- натриевая соль 2-аминопиридина, В-2-метиламинопиридин,
 С- N-метилйодпиридонаммоний, Д- N-метилпиридонимин;
 В) А- натриевая соль 2-аминопиридина, В- N-метилпиридонимин,
 С- N-метилйодпиридонаммоний, Д- 2-метиламинопиридин;
 С) А- N-метилйодпиридонаммоний, В-2-метиламинопиридин,
 С- натриевая соль 2-аминопиридина, Д- N-метилпиридонимин;
 Д) А- натриевая соль 2-аминопиридина, В- N-метилйодпиридонаммоний,
 С- 2-метиламинопиридин, Д- N-метилпиридонимин.



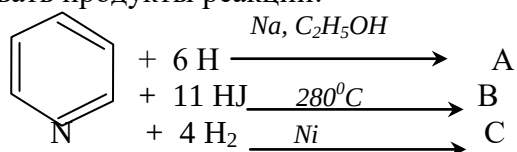
- А) А-2-фенилпиридин, В-2-гидроксипиридин, С-2-пиридон;
 В) А-2-фенилпиридин, В-2- пиридон, С-2- гидроксипиридин;
 С) А-3-фенилпиридин, В-3-гидроксипиридин, С-3-пиридон;
 Д) А-4-фенилпиридин, В-4-гидроксипиридин, С-4-пиридон.

30. Назвать продукты и механизм реакции:



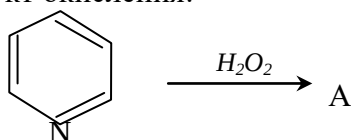
- А) А- α-фенилпиридин, S_R, В- β-фенилпиридин S_R, С- γ-фенилпиридин, S_R;
 В) А- α-фенилпиридин, S_N, В- β-фенилпиридин S_N, С- γ-фенилпиридин, S_N;
 С) А- α-фенилпиридин, S_E, В- β-фенилпиридин S_E, С- γ-фенилпиридин, S_E;
 Д) А- α-фенилпиридин, A_R, В- β-фенилпиридин A_R, С- γ-фенилпиридин, A_R.

31. Назвать продукты реакций:



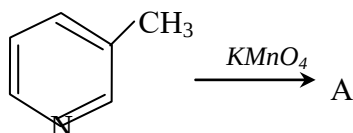
- А) А- пиперидин, В- пентан, С- пентиламин;
 В) А- пиримидин, В- циклопентан, С- пентиламин;
 С) А- пиперидин, В- циклопентан, С- пентиламин;
 Д) А- пиперидин, В- пентанон, С- пентиламин.

32. Назвать продукт окисления:



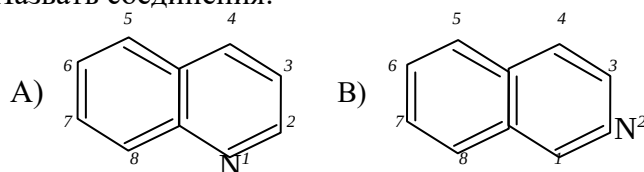
- А) А- N-оксид пиридина,
 В) А- 2-оксипиридин,
 С) А- 3-оксипиридин,
 Д) А- 4-оксипиридин.

33. Назвать соединение:



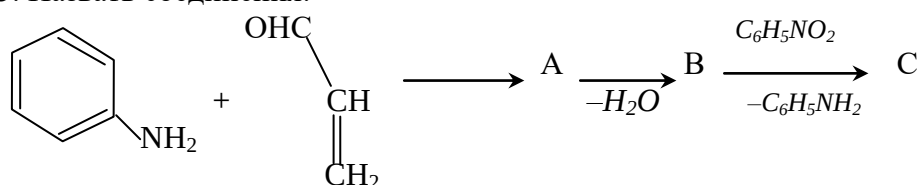
- А) А- никотиновая кислота,
 В) А- β – пиколин,
 С) А-бензойная кислота,
 Д) А-бензойный альдегид.

34. Назвать соединения:



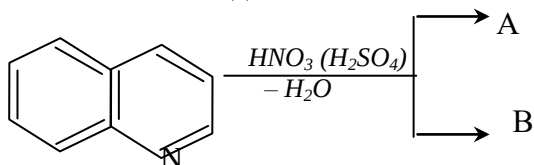
- А) А-хинолин, В-изохинолин,
 В) А- изохинолин, В- хинолин,
 С) А- нафталин, В-антрацен,
 Д) А- фенантрен, В- нафтохинон.

35. Назвать соединения:



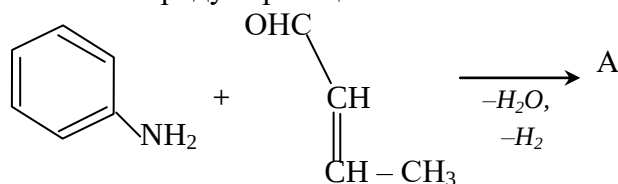
- А) А-3- N- фениламинопропаналь, В- дигидрохиолин, С- хиолин;
 В) А-3- N- фениламинопропаналь, В- хиолин, С- дигидрохиолин;
 С) А- дигидрохиолин, В- 3- N- фениламинопропаналь, С- хиолин;
 Д) А- хиолин, В- дигидрохиолин, С-3- N- фениламинопропаналь.

36. Назвать соединения:



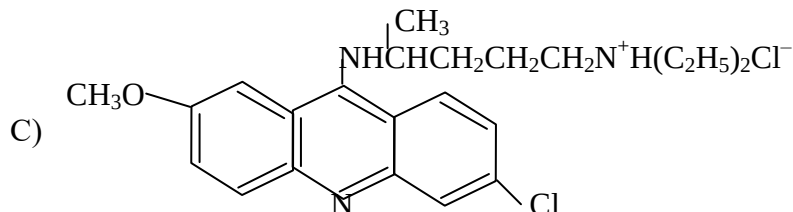
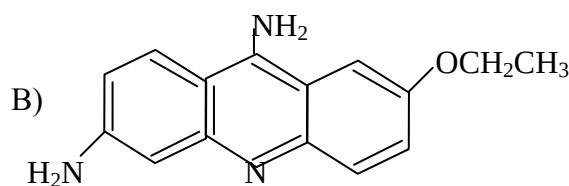
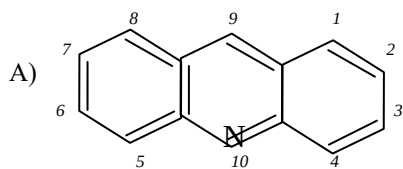
- А) А-5-нитрохиолин, В-8-нитрохиолин,
 В) 8-нитрохиолин, В-4-нитрохиолин,
 С) 2-нитрохиолин, В-8-нитрохиолин,
 Д) 5-нитрохиолин, В-6-нитрохиолин.

37. Назвать продукт реакции:



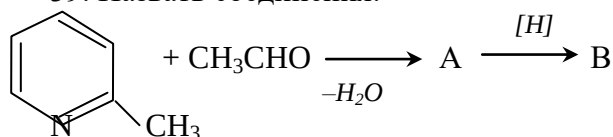
- А) А-хинальдин,
 В) А-хиолин,
 С) А-нафталин,
 Д) А- антрацен.

38. Назвать соединения:



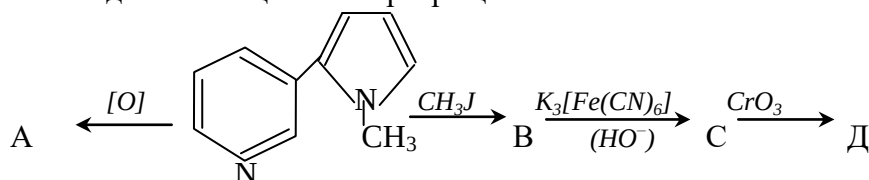
- А) А- акридин, В- риванол, С- акрихин,
 В) А-риванол, В-акридин, С- акрихин,
 С) А- хиолин, В- антрацен, С-акрихин,
 Д) А- акрихин, В- хиолин, С-риванол.

39. Назвать соединения:



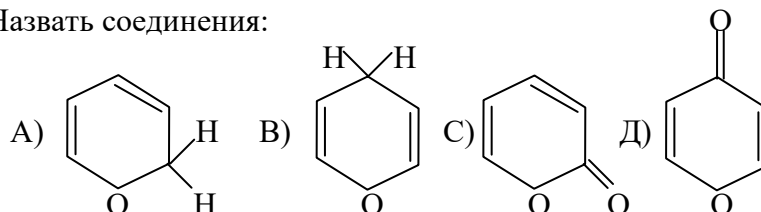
- А) А- α-пропенилпиридин, В- α-пропилпиперидин,
 В) А- α-пропилпиридин, В- α-пропенилпиридин,
 С) А- α-пропенилпиперидин, В- α-пропенилпиридин,
 Д) А- α-пропилпиридин, В- α-пропенилпириимидин.

40. Назвать соединения в цепочке превращений:



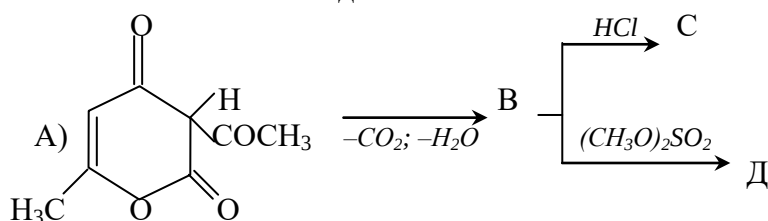
- А) А- никотиновая кислота, В- N-иодметилат никотина, С- N-метилникотин, Д- гистриновая кислота,
 В) А- N-иодметилат никотина, В- никотиновая кислота, С- N-метилникотин, Д- гистриновая кислота,
 С) А- гистриновая кислота, В- N-иодметилат никотина, С- N-метилникотин, Д- никотиновая кислота,
 Д) А- никотиновая кислота, В- N-метилникотин, С- N-иодметилат никотина, Д- гистриновая кислота.

41. Назвать соединения:



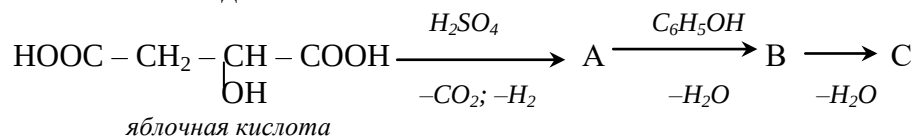
- А) А- α-пиран, В- γ-пиран, С- α-пирон, Д- γ-пирон,
 В) А- γ-пиран, В- α-пиран, С- α-пирон, Д- γ-пирон,
 С) А- α-пиран, В- γ-пиран, С- α-пирон, Д- γ-α-пирон,
 Д) А- α-пирон, В- γ-пиран, С- α-пиран, Д- γ-пирон.

42. Назвать соединения:



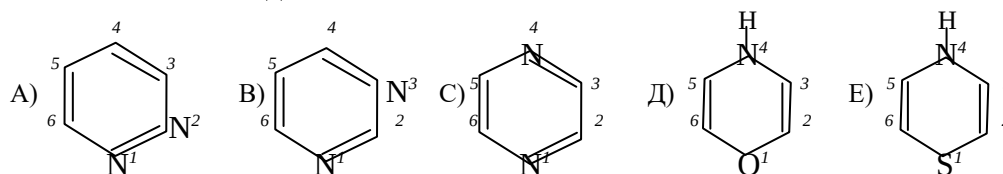
- А) А- дегидроацетовая кислота, В-2,6-диметил-γ-пирон, С- хлорид 2,6-диметил-4-оксипирилия, Д-метилсульфат 2,6-диметил-4-метоксипирилия;
 В) А-2,6-диметил-γ-пирон, В- дегидроацетовая кислота, С- хлорид 2,6-диметил-4-оксипирилия, Д-метилсульфат 2,6-диметил-4-метоксипирилия;
 С) А- дегидроацетовая кислота, В- хлорид 2,6-диметил-4-оксипирилия, С- 2,6-диметил-γ-пирон, Д-метилсульфат 2,6-диметил-4-метоксипирилия;
 Д) А- дегидроацетовая кислота, В-2,6-диметил-γ-пирон, С- метилсульфат 2,6-диметил-4-метоксипирилия, Д- хлорид 2,6-диметил-4-оксипирилия.

43. Назвать соединения:



- А) А- формилуксусная кислота, В- фениловый эфир формилуксусной кислоты, С- кумарин;
 В) А- фениловый эфир формилуксусной кислоты, В- формилуксусная кислота, С- кумарин;
 С) А- кумарин, В- фениловый эфир формилуксусной кислоты, С- формилуксусная кислота;
 Д) А- формилуксусная кислота, В- кумарин, С- фениловый эфир формилуксусной кислоты.

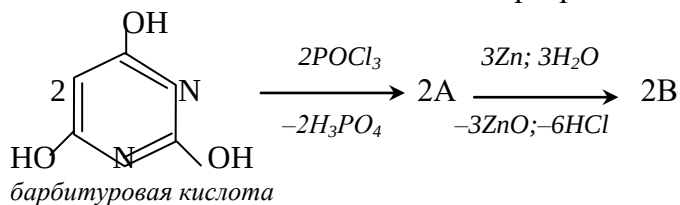
44. Назвать соединения:



(1,2-дiazин) (1,3-дiazин) (1,4-дiazин)

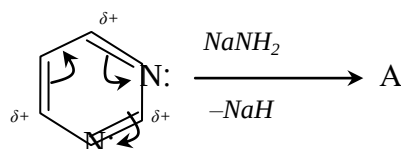
- А) А- пиридазин, В- пиримидин, С- пиразин, Д- оксазин, Е- тиазин;
 В) А- пиримидин, В- пиридазин, С- пиразин, Д- оксазин, Е- тиазин;
 С) А- пиридазин, В- пиримидин, С- оксазин, Д- пиразин, Е- тиазин;
 Д) А- пиридазин, В- пиримидин, С- пиразин, Д- тиазин, Е- оксазин.

45. Назвать соединения в цепочке превращений:



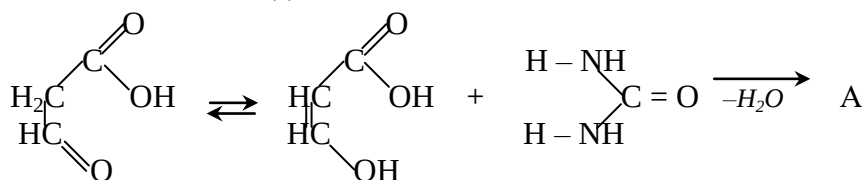
- А) А-2,4,6-трихлорпиримидин, В- пиримидин;
 В) А-2,4,5-трихлорпиримидин, В- пиримидин;
 С) А-пиримидин, В- 2,4,6-трихлорпиримидин;
 Д) А-пиримидин, В- 2,4,5-трихлорпиримидин.

46. Назвать продукт реакции:



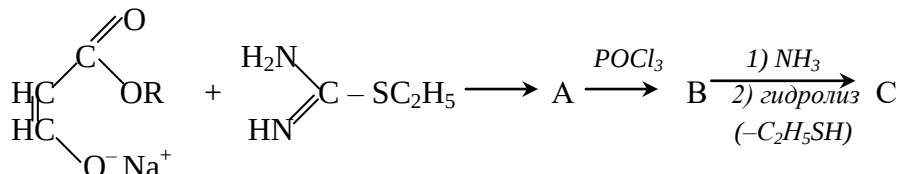
- А) А-4-аминопиримидин,
 В) А-2-аминопиримидин,
 С) А-5-аминопиримидин,
 Д) А-6-аминопиримидин.

47. Назвать соединение А:



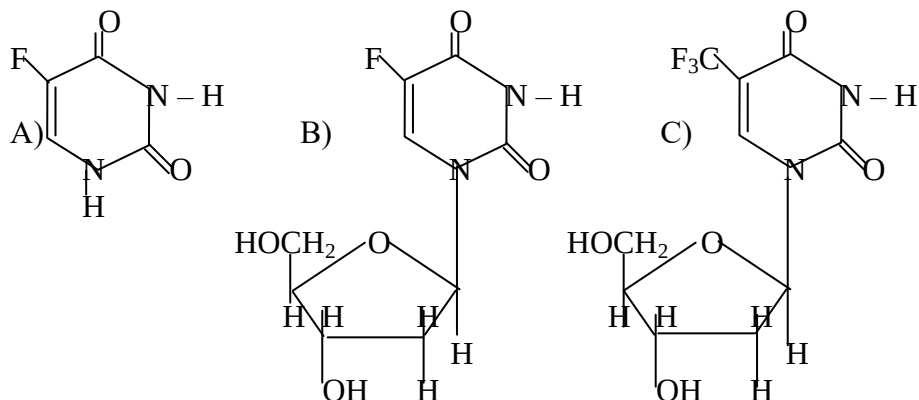
- А) А-урацил,
В) А- тимин,
С) А- цитозин,
Д) А-карбазид.

48. Назвать продукты реакций:



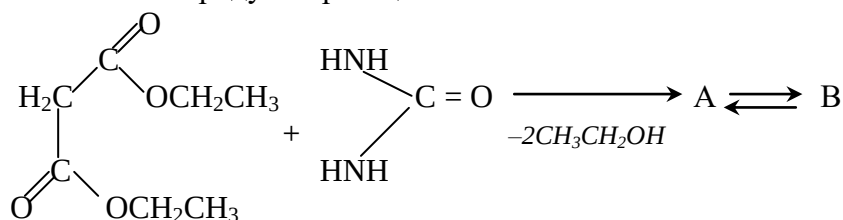
- А) А-2-этилтио-4-оксипиримидин, В-2-этилтио-4-хлорпиримидин, С- цитозин;
В) А-2-этилтио-4-хлорпиримидин, В-2-этилтио-4-оксипиримидин, С- цитозин;
С) А-цитози, В-2-этилтио-4-хлорпиримидин, С-2-этилтио-4-оксипиримидин н;
Д) А-2-этилтио-4-оксипиримидин, В- цитозин, С-2-этилтио-4-хлорпиримидин.

49. Фторпроизводные урацила и тимина оказались действенными при лечении злокачественных опухолей желудочно-кишечного тракта. Назвать указанные соединения:



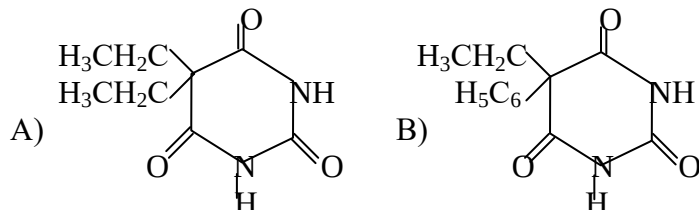
- А) А-5-фторурацил, В-1-(1-дезоксирiboфуранозил)-5-фторурацил, С- 1-(1-дезоксирiboфуранозил)- 5-трифторметилурацил;
В) А-1-(1-дезоксирiboфуранозил)-5-фторурацил, В-5-фторурацил, С- 1-(1-дезоксирiboфуранозил)- 5-трифторметилурацил;
С) А-1-(1-дезоксирiboфуранозил)- 5-трифторметилурацил, В-1-(1-дезоксирiboфуранозил)-5-фторурацил, С- 5-фторурацил;
Д) А-5-фторурацил, В-1-(1-дезоксирiboфуранозил)- 5-трифторметилурацил, С- 1-(1-дезоксирiboфуранозил)-5-фторурацил.

50. Назвать продукты реакций:



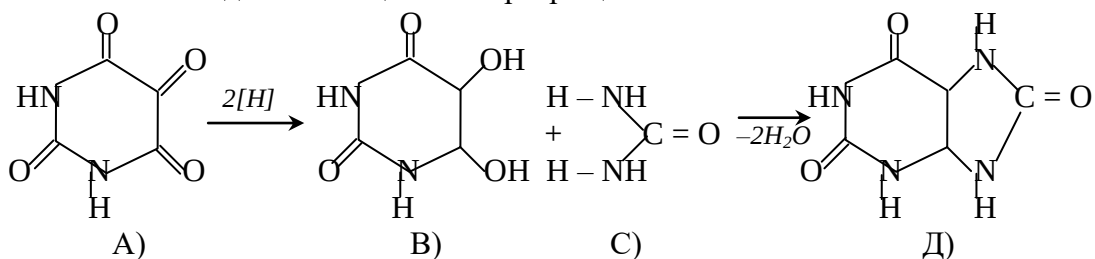
- А) А-2,4,6-трикетогексагидропиримидин, В-2,4,6-триоксипиримидин,
 В) А-2,4,6-триоксипиримидин, В-2,4,6-трикетогексагидропиримидин,
 С) А-2,4,5-трикетогексагидропиримидин, В-2,4,5-триоксипиримидин,
 Д) А-2,4,5-триоксипиримидин, В-2,4,5-трикетогексагидропиримидин.

51. В качестве снотворных получили С-алкильные и С-арильные производные барбитуровой кислоты. Назвать эти соединения:



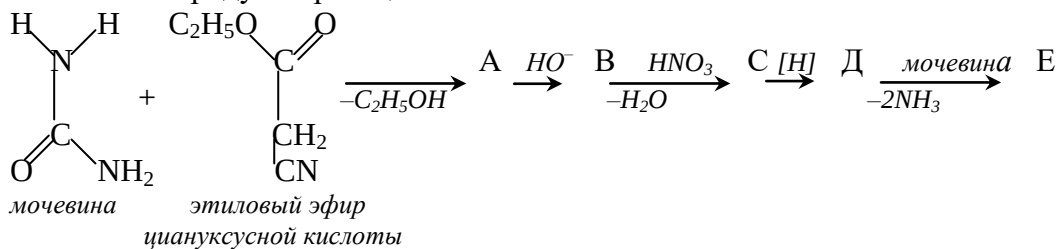
- А) А-5,5-диэтилбарбитуровая кислота, В-5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота,
 В) А-5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота, В-5,5-диэтилбарбитуровая кислота,
 С) А- люминал, В-веронал,
 Д) А-аллоксан, В-аллантаин.

52. Назвать соединения в цепочке превращений:



- А) А- аллоксан, В- изодиагуровая кислота, С- мочевина, Д- моченая кислота;
 В) А- изодиагуровая кислота, В- аллоксан, С- мочевина, Д- моченая кислота;
 С) А- мочевина, В- изодиагуровая кислота, С- аллоксан, Д- моченая кислота;
 Д) А- аллоксан, В- моченая кислота, С- мочевина, Д- изодиагуровая кислота.

53. Назвать продукты реакций:



- А) А- цианэтилмочевина, В-4-аминоурацил, С-5-нитро-4-аминоурацил,
 Д- 4,5-диаминоурацил, Е- моченая кислота;
 В) А- моченая кислота, В-4-аминоурацил, С-5-нитро-4-аминоурацил,
 Д- 4,5-диаминоурацил, Е- цианэтилмочевина;
 С) А-4-аминоурацил, В- цианэтилмочевина, С-5-нитро-4-аминоурацил,
 Д- 4,5-диаминоурацил, Е- моченая кислота;
 Д) А- цианэтилмочевина, В- моченая кислота, С-5-нитро-4-аминоурацил,
 Д- 4,5-диаминоурацил, Е-4-аминоурацил.

54. В молекуле 2,6,8-трихлорпурина подвижность атомов галогена увеличивается в порядке:

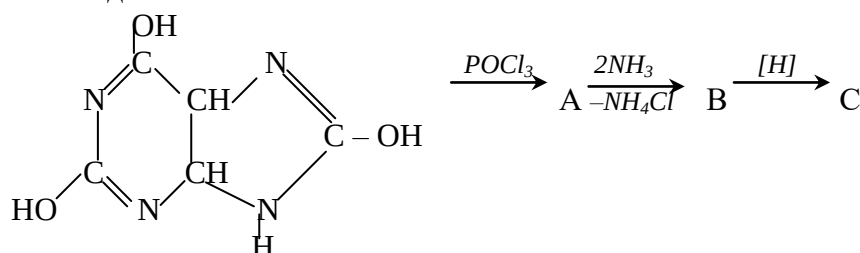
- А) 8 < 2 < 6
 В) 6 < 2 < 8

- С) $2 < 8 < 6$
 Д) $8 < 6 < 2$

55. При аминировании 2,6,8-трихлорпурина замещается на аминогруппу самый подвижный атом хлора при С:

- А) C_6
 В) C_2
 С) C_8
 Д) C_8 и C_2

56. Назвать соединения:



- А) А-2,6,8-трихлорпурин, В-2,8-дихлор-6-аминопурин, С- аденин;
 В) А-2,8-дихлор-6-аминопурин, В-2,6,8-трихлорпурин, С- аденин;
 С) А- аденин, В-2,8-дихлор-6-аминопурин, С-2,6,8-трихлорпурин;
 Д) А-2,6,8-трихлорпурин, В-аденин, С- 2,8-дихлор-6-аминопурин.

57. Пурин (а) и пиримидин (б) относятся к системам:

- А) а-ароматической, б- ароматической;
 В) а-неароматической, б- ароматической;
 С) а-ароматической, б- неароматической;
 Д) а-неароматической, б- неароматической.

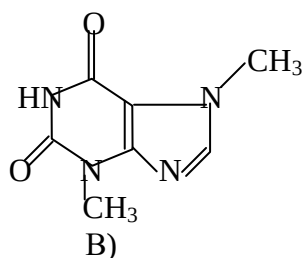
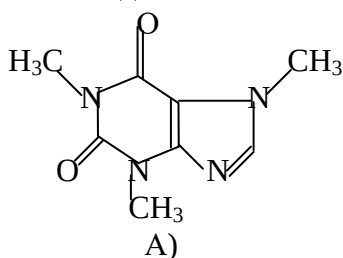
58. Основные свойства пурина (а) и пиримидина (б) находятся в зависимости:

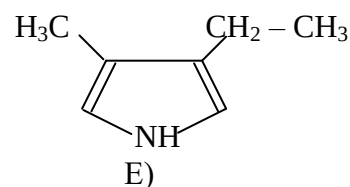
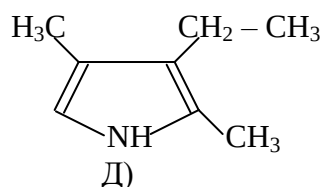
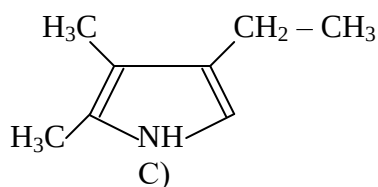
- А) $a = б$,
 В) $a > б$,
 С) $a < б$,
 Д) $a : б = 2 : 1$.

59. Основные свойства пиридина (а) и пиримидина (б) находятся в зависимости:

- А) $a > б$,
 В) $a < б$,
 С) $a = б$,
 Д) $a : б = 1 : 2$.

60. Назвать соединения:



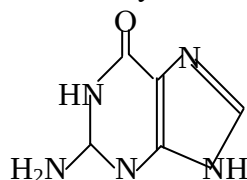


- А) А- кофеин, В- теобромин, С- хемопиррол, Д- криптопиррол, Е- опсопиррол;
 В) А- теобромин, В- кофеин, С- хемопиррол, Д- криптопиррол, Е- опсопиррол;
 С) А- кофеин, В- теобромин, С- криптопиррол, Д- хемопиррол, Е- опсопиррол;
 Д) А- кофеин, В- теобромин, С- хемопиррол, Д- опсопиррол, Е- криптопиррол.

61. При специфическом спаривании оснований, предложенном Уотсоном и Криком, возможно образование (а) водородных связей между аденином и тимином, (б) водородных связей между гуанином и цитозином:

- А) а = 2, б = 3;
 В) а = 3, б = 2;
 С) а = 2, б = 4;
 Д) а = 4, б = 2.

62. Какому основанию соответствует нижеприведенная формула



- А) гуанину,
 В) тимину,
 С) аденину,
 Д) гипоксантину.

63. В нуклеозидах между основанием и углеводом образуется:

- А) нуклеозидная связь
 В) нуклеотидная связь
 С) сложноэфирная связь
 Д) ангидридная связь

64. В нуклеотидах между углеводом и фосфорной кислотой образуется:

- А) сложноэфирная связь
 В) ангидрид
 С) нуклеозидная
 Д) макроэргическая

65. В нуклеотидах между остатками фосфорных кислот образуется:

- А) ангидридная связь
 В) нуклеотидная связь
 С) нуклеозидная связь
 Д) сложноэфирная

66. В нуклеотидах макроэргическая связь- это:

- А) ангидридная связь
 В) сложноэфирная
 С) нуклеозидная
 Д) нуклеотидная

67. Азотистые основания ДНК – это:

- A) АГЦТ
- B) АГЦУ
- C) АЦУТ
- D) ГЦУТ

68. Азотистое основание РНК- это:

- A) АГЦУ
- B) АГЦТ
- C) АТУЦ
- D) ТГУЦ

69. К нуклеотиду РНК относится только:

- A) АМФ
- B) дАМФ
- C) дЦМФ
- D) ТМФ

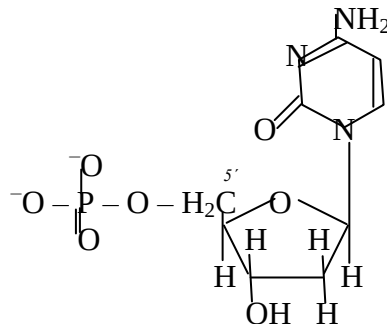
70. К нуклеотиду РНК относится только:

- A) УТФ
- B) ТТФ
- C) ТДФ
- D) ТМФ

71. К нуклеотиду ДНК относится только:

- A) ТТФ
- B) УТФ
- C) УФФ
- D) УМФ

72. Назовите нижеприведенный нуклеотид:



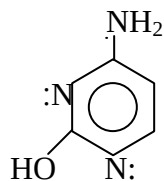
- A) дезоксицитидин-5' - монофосфат,
- B) дезокситимидин-5' - монофосфат,
- C) цитидин-5' - монофосфат,
- D) уридин-5' - монофосфат.

73. Какими химическими связями соединены между собой нуклеотиды в первичной структуре нуклеиновой кислоты?

- A) фосфодиэфирными,
- B) дисульфидными,
- C) пептидными,
- D) ионными.

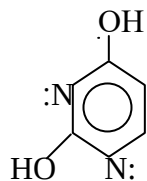
74. Какая из пар оснований комплементарна друг другу?
А) А...Т
В) А...А
С) С...С
Д) G...G
75. Как образована двойная спираль молекулы ДНК по Уотсону и Крику?
А) две полинуклеотидные цепи антипараллельны, одна цепь направлена от 5'-конца к 3'-, а другая от 3'-конца к 5'-,
В) две полинуклеотидные цепи антипараллельны, обе цепи направлены от 3'-конца к 3'-,
С) две полинуклеотидные цепи замкнуты в кольцо,
Д) две полинуклеотидные цепи параллельны друг другу.
76. Какова преобладающая вторичная структура мРНК?
А) клеверный лист,
В) двуспиральная,
С) кольцевая,
Д) спирализованная.
77. Какое соотношение оснований в молекуле ДНК соответствует правилу Э. Чаргаффа?
А) А=Т, G=C,
В) А=G, C=C,
С) А=Т, G=G,
Д) А=А, Т=Т.
78. Какую роль выполняет акцепторный конец тРНК?
А) связывает активированную аминокислоту и переносит ее к месту синтеза белка,
В) служит для связывания с рибосомой,
С) участвует в формировании конформации тРНК,
Д) служит для связывания с ферментом.
79. Какую функцию выполняет в клетке мРНК?
А) служит матрицей при синтезе белка на рибосомах,
В) транспортирует активированные аминокислоты,
С) участвует в образовании хромосом,
Д) стимулирует суперспирализацию молекулы ДНК.
80. В пиримидиновых основаниях нуклеиновых кислот присутствует таутомерия:
А) лактим - лактамная
В) кето - енольная
С) цикло - оксо-таутомерия
Д) кольчато - цепная

81. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



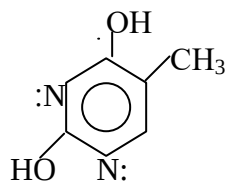
- A) 2-окси-4-аминопиримидин
- B) 3-окси-1-аминопиримидин
- C) 4-амино -6- оксипиримидин
- D) цитозин

82. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



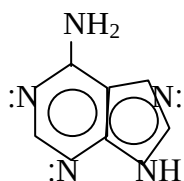
- A) 2,4-диоксипиримидин
- B) 1,3-диоксипиримидин
- C) урацил
- D) 4,6-диоксипиримидин

83. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



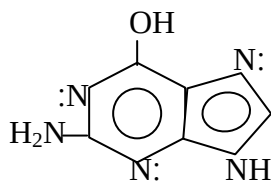
- A) 2,4- диокси- 5- метилпиримидин
- B) 1,3-диокси -6- метилпиримидин
- C) 1-метил-2,4-диоксипиримидин
- D) 3-метил-4,6-диоксипиримидин

84. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 4-аминопурин
- B) аденин
- C) 1-аминопурин
- D) гуанин

85. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 2-амино-4-оксипурин
- B) 1- амино-3-оксипурин

С) 3-амино-5-оксипурин

Д) 2-окси-4-аминопурин

86. Соотношения пуриновых и пиримидиновых оснований в нуклеиновых кислотах таковы:

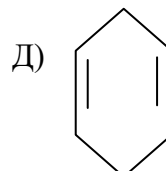
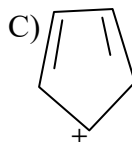
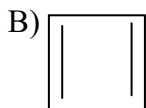
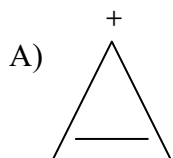
А) пур=пир

В) пур>пир

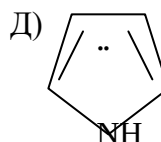
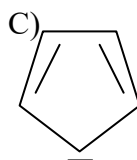
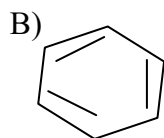
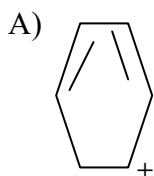
С) пир>пур

Д) пир> пур

87. Указать ароматические соединения в ряду:



88. Указать неароматические соединения в ряду:



89. Ароматическими являются следующие небензоидные соединения:

а) катион циклопропенилия, б) анион цикlopentadiена, в) азулен,

г) анулен [18], д) порфин, е) цикlopentadiен, ж) циклогексан.

А) а,б,в,г,д

В) а,б,в,д,е

С) а,б,д,е,ж

Д) а,б,в,г,е

90. Катион циклопропенилия является соединением

А) ароматическим,

В) неароматическим,

С) диенового характера,

Д) склонным к реакциям циклоприсоединения.

Череватова Н.К.
Органическая химия
Часть II

Объем 48,5 п.л. Тираж 100 экз. Бумага офсетная.

*Сверстано и отпечатано в Редакционно-издательском центре
Западно-Казахстанского государственного университета
им. М. Утемисова
г. Уральск, пр-т Достык, 162*