

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

Череватова Н.К.

Органическая химия

Часть I

Учебное пособие для студентов вузов

Уральск – 2016

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

Сдыкова Г.Ж. – доцент, кандидат химических наук

Костарев А.С. – доцент, кандидат биологических наук

Череватова Н.К.

Ч 46 Органическая химия. Часть I: Учебное пособие для студентов вузов. – Уральск: Издательский центр и СМИ ЗКГУ им. М.Утемисова, 2016.- 358 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., 2016.
© ЗКГУ им. М. Утемисова, 2016.

Содержание

	Стр.
1. Введение	4
2. Теория химического строения А.М.Бутлерова	8
3. Электронная теория химической связи	9
4. Теория направленных валентностей	17
5. Конформационная изомерия	22
6. Конфигурационная изомерия	26
7. Электронные эффекты в органических соединениях	30
8. Классификация реакций	37
9. Классификация органических соединений	42
10. Ациклические соединения	48
11. Предельные углеводороды. Алканы	49
12. Непредельные углеводороды	65
13. Алкены	65
14. Алкины	95
15. Диеновые углеводороды (алкадиены)	107
16. Галогенопроизводные углеводородов. Галогеноалканы	118
17. Спирты. Одноатомные спирты	130
18. Двухатомные спирты	142
19. Тиолы и тиоэфиры	152
20. Альдегиды и кетоны	163
21. Карбоновые кислоты и их производные	187
22. Амины. Нитросоединения	224
23. Элементоорганические соединения	233
24. Оксикислоты	237
25. Оптическая изомерия. Асимметрический синтез	243
26. Альдегидо- и кетокислоты. Таутомерия	258
27. Аминокислоты	268
28. Углеводы	279
29. Алициклические соединения	316

Органическая химия

— это химия соединений углерода, а органические соединения – это вещества, содержащие углерод, за исключением CO, CO₂, соли угольной кислоты и т. д., которые изучаются в курсе неорганической химии.

На заре развития органической химии, то есть до середины XIX века органической химией называли науку, изучающую вещества, образующиеся в организмах растений и животных. От слова «организм» и произошло название «органическая химия». Это название сохранилось до сих пор, хотя смысл его коренным образом изменился.

Общепринято, что органическая химия – это наука об органических соединениях и законах, которым они подчиняются; она изучает методы получения, строение, превращение и пути практического применения органических веществ.

Органические соединения содержат в своём составе атомы углерода, связанные или между собой, или с иными элементами периодической системы Д.И. Менделеева.

Известно большое число органических соединений (более 5 млн.), число которых постоянно увеличивается, в то время как количество неорганических соединений составляет 850-900 тысяч.

Причина многообразия органических соединений:

- 1) способность углеродных атомов к образованию четырёх простых, а также кратных связей, как с атомами углерода, так и другими атомами;
- 2) склонность атомов углерода соединяться в прямые и разветвлённые цепи, состоящие из двух и более (до 1000) атомов углерода.
- 3) углеродные атомы в виде цепочек могут замыкаться в циклы, образуя карбоциклы или ароматические циклы. Если наряду с атомом углерода в цикле содержится гетероатом (S, O, P и т. д.), то образуется гетероцикл.

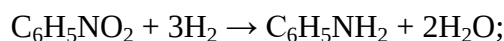
В основе большого числа органических соединений лежат цепочки углеродных атомов, связанные либо с атомами водорода

(CH₃ - CH₂-CH₃), либо с другими атомами периодической системы

(S, N, O, P, Si и т. д.), например: (CH₃ - CH = O, CH₃ - SH, CH₃ - NH₂). Происходит стремительное увеличение числа и возрастание значения элементоорганических соединений с открытой цепью и циклических, которые выделились в самостоятельные науки, например: *химия фторорганических соединений, химия азоторганических соединений, химия кремнийорганических соединений* и т. д.

Относительные признаки, характеризующие органические соединения:

- 1) химическая и термическая неустойчивость. Большинство органических соединений разрушается при температуре 300⁰-400⁰C, но *фторуглероды* устойчивы и при температуре более 500⁰C;
- 2) сложность строения, молекулярная масса достигает сотни тысяч;
- 3) скорость многих органических реакций меньше скорости неорганических реакций;
- 4) реакции органических соединений протекают часто не в одном, а в нескольких направлениях, образуются смеси различных продуктов, что затрудняет выделение нужных веществ и одновременно даёт возможность получать с наибольшим выходом главный продукт, изменяя скорости отдельных реакций; поэтому в уравнениях реакций ставится не знак «=», а «→»:



- 5) органические соединения имеют, в основном, ковалентную связь;
- 6) органические соединения являются носителями жизнедеятельности.

История органической химии

История органической химии имеет четыре периода:

- **Эмпирический** – начинается с середины XVII века, когда органические соединения стали отличать от неорганических. Этот период характерен накоплением органических веществ. Люди научились получать вещества и материалы, не существующие в природе, изучать механизмы химических процессов. Одним из первых методов переработки природных веществ была перегонка. С её помощью из уксуса была получена уксусная кислота (IX в.), из бродящих жидкостей был получен этиловый спирт (XI в.), а затем из спирта перегонкой с серной кислотой был получен этиловый эфир (XVI в.).
- **Аналитический** – начинается с конца XVIII в. с работ Лавуазье и Ломоносова М.В., установивших закон сохранения вещества и положивших начало количественным методам исследования в химии. С этого же времени в химию входит и химический анализ, то есть определение качественного и количественного состава веществ. В аналитический период начинает обособляться органическая химия.

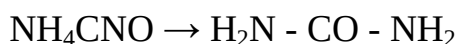
Лавуазье, изучая элементный состав органических соединений, обнаружил элементы: С, О, Н, N, S, P, которые позже стали называться органогенами. Например, состав организма человека, весом ≈ 70 кг: О – 45,5кг; Н – 7кг; С – 12,6кг; N – 2,1кг; P – 700г; К – 200г; Са – 1,5кг; Na – 150г; Fe – 60г; Al – 60г и другие почти все элементы периодической системы Д.И. Менделеева.

Первая классификация химических соединений была дана в учебнике Лемери в 1675 году. Лемери делил соединения по происхождению на минеральные, растительные и животные. Это не позволяло отделить органические вещества от неорганических, например, янтарная кислота относилась к группе минеральных веществ, так как её получали перегонкой ископаемого янтаря; поташ попадал в группу растительных веществ, а фосфат кальция попадал в группу животных веществ, так как их получали прокаливанием соответственно растительных (древесина) или животных материалов.

В XIX в. в химии господствовало виталистическое учение, сторонником которого был знаменитый шведский химик Берцелиус. Учёные полагали, что органические вещества возникают только в живом организме под влиянием особой «жизненной силы». Это учение тормозило развитие органической химии, а именно, синтез органических соединений. Однако витализм был вскоре опровергнут практикой. Так, немецкий химик Вёлер получил в 1824 г. из неорганических веществ щавелевую кислоту:



и получил мочевины в 1828 г. из циановокислого аммония:

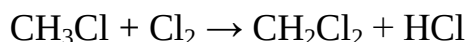


Вёлер писал своему учителю Берцелиусу: «Я должен Вам заявить, что могу делать мочевины, не нуждаясь при этом в почках и вообще в животном, будь то человек или собака».

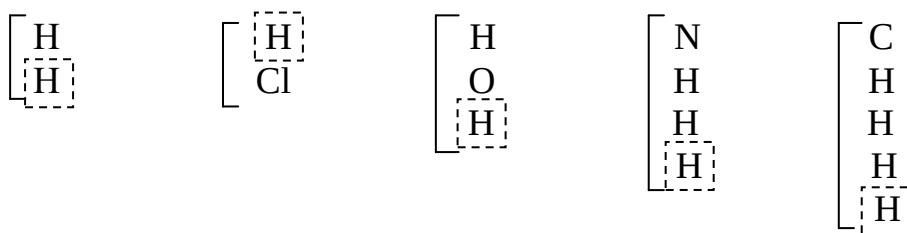
Русский учёный Н.Н. Зинин получил в 1842 г. анилин, который ранее получали из растительного сырья, в 1845 г. немецкий химик Кольбе синтезировал уксусную кислоту, а в 1854 г. французский учёный Бертло синтезировал жиры, в 1861 г. русский учёный А.М. Бутлеров получил первое синтетическое сахарное вещество. Гибель

витализму принёс успешно развивающийся в первой половине XIX в. основной метод органической химии – *метод органического синтеза*.

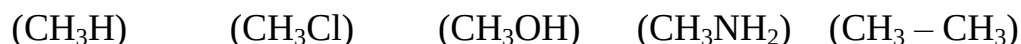
Сначала синтез органических веществ осуществлялся интуитивно. Однако подмечалось сходство многих веществ по свойствам, по реакциям, что дало возможность создать *теорию радикалов* – первой теории органической химии. Её авторами были Дюма, Либих, Берцелиус. Они полагали, что радикалы играют в органических превращениях роль атомов и не могут изменяться при химических реакциях. Однако практика показала, что в органических радикалах атомы водорода могут замещаться на другие атомы, например, на атомы хлора, и при этом тип химического соединения сохраняется:



Авторами были Лоран, Жерар, Дюма. Большинство сторонников этой теории были идеалистами-агностиками. Они исходили из того, что невозможно определить строение вещества опытным путём, можно только классифицировать органические вещества по типам превращений. При такой классификации одно и то же вещество можно было относить к разным типам. Выделялось 5 типов органических соединений: тип водорода, тип хлористого водорода, тип воды, тип аммиака и тип метана.

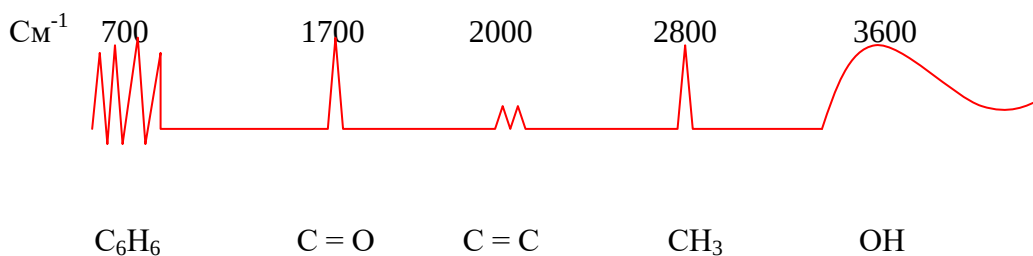


Заменив атом водорода на радикал, например, метил, можно соотнести то или иное органическое соединение к какому-либо типу соединений. Например:

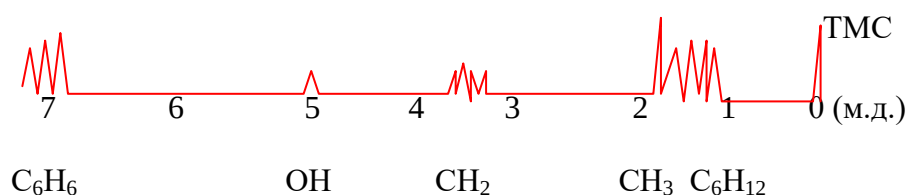


Теория типов искусственна, но она как-то классифицировала большой материал, накопившийся к середине XIX в.. Однако *предсказать* существование и пути синтеза органических соединений не известных классов она не могла. Органическая химия в то время представляла собой, по выражению Вёлера, «дремучий лес, полный чудесных вещей, огромную чашу без выхода, без конца, куда не осмеливаешься проникнуть ... Нужен был фонарь, маяк, чтобы выйти из этого леса». Таким фонарём и явилась теория Бутлерова.

- **Структурный период** начинается с середины XIX в.. Он характеризуется созданием структурной теории А.М. Бутлерова. В этот период бурно изучается строение, структура органических соединений, получают новые соединения, не существующие в природе, но предсказанные теорией Бутлерова. Сам А.М. Бутлеров синтезировал три изомера пентана, предсказанные структурной теорией.
- **Современный период** начинается в XX в.. Он характеризуется тесной связью между свойствами и структурой веществ. Для изучения структуры веществ применяются различные физические методы исследования: УФ - , ИК - , ЯМР – спектроскопия. Например, ИК – спектры (инфракрасные) показывают функциональные группы, двойные связи, ароматические кольца:



ЯМР – спектры (ядерный магнитный резонанс) показывают химические сдвиги от сигналов протонов (протонный магнитный резонанс), измеряется в миллионных долях (м.д.) или в МГц.



Органическая химия основана на материалистическом мировоззрении. Долгое время это была качественная наука. Сейчас она превратилась в количественную науку, построенную в соответствии с законами внутренней логики, в которой отдельные части объединены тесными внутренними генетическими связями. Она обладает фундаментальной теорией строения, опирающейся на результаты синтетических, физико-химических, квантовомеханических исследований. Огромное число органических соединений укладывается в рамки непрерывно развивающихся теоретических закономерностей.

Объективные законы диалектики убедительно раскрываются на конкретном материале органической химии, которая материалистична по своему существу. Органическая химия изучает реально существующие объекты – химические соединения, представляющие собой дискретные формы вещества: молекулы (мономеры и полимеры), свободные радикалы, ионы и комплексы, и отражает специфические закономерности, присущие данному этапу развития материи, способствуя познанию природы вещества. Химические соединения и их превращения являются одной из важнейших форм движения материи, переходной между неживой и живой природой. Законы диалектики: переход количества в качество, единства и борьбы противоположностей и отрицание отрицания, - лежат в основе органической химии и наглядно проявляются при её изучении, например, изучение гомологических рядов.

Органические соединения составляют основу многих отраслей химической промышленности (пластмассы, синтетические каучуки, резина, моторное топливо, смазочные материалы, растворители, лаки, краски и т. д.) и широко используются в производстве.

Органическая химия связана с биологией, медициной, физикой, математикой и т. д. О связи с медициной М.В. Ломоносов в 1871 г. говорил в труде «Слово о пользе химии»: «Медик без довольно познания химии совершенен быть не может».

Без знаний органической химии невозможно понять глубоко биологические процессы в организме.

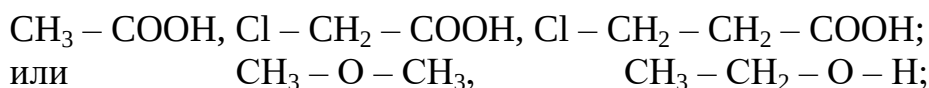
Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова (1828-1886 гг.)

19 сентября 1861 г. в Шпеере на XXXVI съезде немецких естествоиспытателей выступил с докладом русский учёный А.М. Бутлеров. Доклад назывался: «О химическом строении органических веществ». В своём докладе А.М. Бутлеров показал, что теория отстаёт от эксперимента. Он подверг резкой критике все ранее существующие теории и высказал свои предположения. В теории он опирался на достижения передовых учёных и на свои собственные эксперименты.

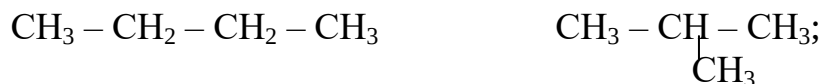
Во времена Бутлерова немецкие учёные Кекуле и Кольбе установили четырёхвалентность атома углерода, а Кекуле и Купер развили идею о способности углеродных атомов соединяться в длинные цепи. Купер предложил современную систему изображения связей в химических соединениях с помощью чёрточек. Однако эти учёные считали строение молекул непознаваемым и, выдвигая свои идеи, имели целью лишь систематику, классификацию и описание экспериментального материала. Бутлеров исходил из материалистических представлений, основанных на атомистическом учении Ломоносова и Дальтона. До Бутлерова считали, что молекула не имеет какого-либо определённого строения, а представляет собой неустойчивого сочетания молекулу. Бутлеров доказал, что молекула – это не механическая сумма атомов, а стройная система, что молекула – это принципиально новое, качественное образование, в котором исходные атомы изменились и оказывают влияние друг на друга.

Сущность теории:

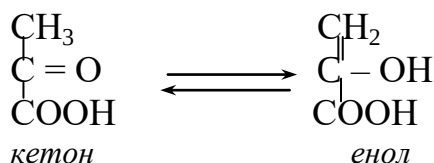
- 1) атомы в молекуле располагаются не беспорядочно, а соединены друг с другом в определённой последовательности, согласно их валентности; Бутлеров ввёл структурную формулу, являющуюся единственной для каждого вещества;
- 2) атомы и атомные группы внутри молекулы взаимно влияют друг на друга; о влиянии атомов друг на друга занимался ученик Бутлерова – Марковников В.В.:



- 3) свойства вещества зависят не только от природы и количества входящих в него атомов, но и от последовательности их расположения в молекуле, то есть от химического строения молекулы; Бутлеров на этом основании объяснил явление изомерии (1923 г.). Например,



- 4) молекула является не застывшим, а динамическим, с постоянным внутренним движением, образованием; с этим связано явление динамической изомерии – таутомерии:



Изучая свойства данного вещества, можно определить строение его молекулы и выразить в виде единственной формулы. Бутлеров впервые высказал мысль о *пространственном* строении молекулы.

Теория Бутлерова позволяла классифицировать весь накопившийся теоретический и экспериментальный материал, и, что самое важное, *предсказывать* возможное число органических соединений определённого состава и вероятные пути их синтеза. Она стала общей теорией органической химии как науки.

Теорию Бутлерова подтвердили его ученики синтезом предсказанных ею изобутана, изобутилена, третичных спиртов и т. д.

До середины XIX в. основным методом исследования был *анализ*. Бутлеров на первое место ставит *синтез* как метод. Этот новый путь в познании нашёл широкое применение.

Научное значение теории А.М. Бутлерова

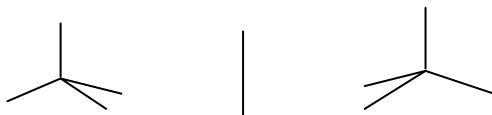
Теория Бутлерова является классической, фундаментальной теорией, на которой базируются все современные теории. Она вывела органическую химию из тупика и способствовала её бурному развитию. Теория Бутлерова позволила предсказать существование многих соединений, предвидеть их свойства, осуществить их синтез. Она указала путь *внутри* строения молекулы. Эта теория указала путь к *практике*. Бутлеров впервые охарактеризовал явление изомерии, предсказал существование изобутилена, третичного бутилового спирта и сам их синтезировал. В 1861 г. ему удалось синтезировать из формальдегида сахаристое вещество, позже получает он пластмассы. Впервые Бутлеров проводит реакцию гидратации этилена.

Высоко оценил труды А.М. Бутлерова Д.И. Менделеев. Он способствовал созданию так называемой Бутлеровской школы, представителями которой явились выдающиеся учёные: Марковников, Зайцев, Кучеров, Коновалов, Фаворский, Зелинский и другие.

Теории Бутлерова более 100 лет, но, и теперь, мы ею пользуемся, как классикой, и развиваем её дальше.

Дальнейшее развитие теории Бутлерова имеет два направления:

- 1) *стереохимическое*; было предсказано самим Бутлеровым. В 1874 г. Вант-Гофф и Ле-Бель предложили стереохимическую теорию, которая позволила объяснить строение молекулы в пространстве. Атомы углерода имеют в пространстве тетраэдрическое строение. В центре тетраэдра находится ядро, а к вершинам тетраэдра идут валентные связи под углом $109^{\circ}28'$;



- 2) *современное* направление, связанное с электронным строением атома. Оно связано с применением электронного учения строения веществ.

Электронная теория химической связи

В современной органической химии при объяснении реакционной способности органических соединений широко используются квантовомеханические представления о строении атомов и молекул. Из квантовой механики известно, что электроны в атоме располагаются, преимущественно, в пределах некоторых стационарных орбиталей, различающихся запасом энергии. Положение электрона не может быть точно определено. Квантовая механика позволяет находить только вероятность пребывания

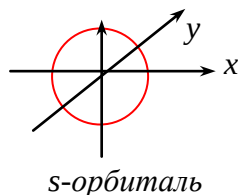
электрона в том или ином положении относительно ядра (плотность электронного облака).

В основе квантовой механики лежит волновое уравнение Шредингера, позволяющее определить волновую функцию электрона ψ , характеризующую его энергию. Точное решение уравнения Шредингера возможно только для атома водорода, для других атомов получают приближённые решения. Квадрату волновой функции ψ^2 придаётся физический смысл вероятности пребывания электрона в определённом месте пространства. Вычисляя ψ^2 по трём координатным осям относительно ядра атома, находят форму орбитали данного электрона. Функция ψ для каждого электрона по координатным осям может иметь положительный или отрицательный знак, что не имеет ни какого отношения к знаку заряда электрона. Квадрат этой функции ψ^2 всегда имеет положительный знак.

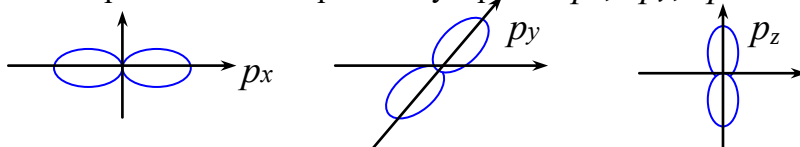
В органической химии рассматривается, преимущественно, семь низших типов энергетических уровней (орбиталей):

1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 3 d, 4 s

S-орбитали. Для s-орбиталей вероятность нахождения электронов на определённом расстоянии от ядра во всех направлениях одинакова, то есть s-орбитали – сферические

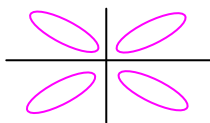


P-орбитали. Для p-электронов в атоме имеются три одинаковые по энергии орбитали, оси которых взаимно перпендикулярны: p_x , p_y , p_z :



Протяжённость p-орбитали относится к протяжённости s-орбитали, как $\sqrt{3}:1$. Электронные облака в p-состоянии имеют форму гантелей.

d-орбитали. Орбитали электронов в d-состоянии – более сложной формы



Вероятность нахождения электронов вблизи ядра для всех типов орбиталей равна нулю.

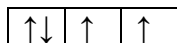
Электроны заполняют орбитали в соответствии с правилами:

- 1) на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, причём обязательно с противоположно направленными спинами – принцип Паули;



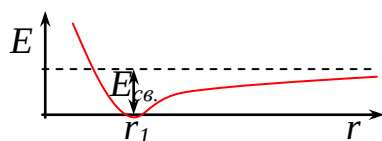
- 2) каждая новая орбиталь заполняется только после того, как будут заполнены все предыдущие, более устойчивые орбитали: сначала s-орбитали, потом p-орбитали, потом d-орбитали;

- 3) заполнение орбиталей равной энергии происходит в соответствии с правилом Хунда, согласно которому электроны заполняют эти орбитали возможно более равномерно:



Электроны отталкиваются друг от друга, так как заряжены одноимённо, поэтому они располагаются, по возможности, на разных орбиталях.

Для того, чтобы возникла химическая связь между атомами, они должны приблизиться друг к другу. При таком сближении на определённом расстоянии между атомами происходит «перекрывание» электронных оболочек: электроны попадают между ядрами, теряют энергию, атомы притягиваются, образуется химическая связь. При дальнейшем сближении ядер начинает сказываться отталкивание между ними и потенциальная энергия вновь возрастает. Минимум потенциальной энергии отвечает длине химической связи (r_1):



Природу химической связи описывают два квантовомеханических метода:

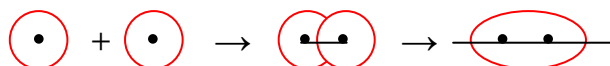
- 1) метод молекулярных орбиталей (Хюккель Э., Милликен Р. и др.) или ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей – это количественный метод;
- 2) метод валентных связей (Полинг Л.) – резонансный метод – это качественный метод.

Оба метода являются приближёнными, и при решении конкретной задачи используется метод, наиболее подходящий для данного случая.

Существует несколько типов химической связи.

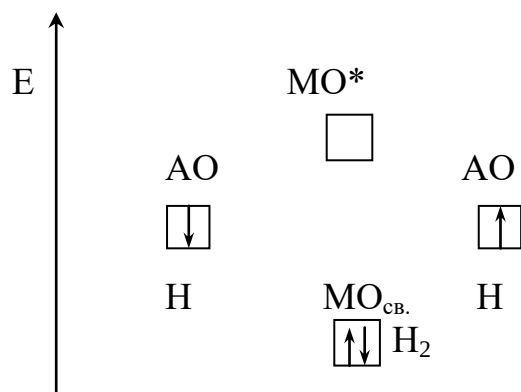
Ионная (гетерополярная) – возникает при переходе одного или нескольких наружных электронов от атома, участвующего в образовании связи, на другой атом. При этом один атом становится положительно заряженным ионом (катионом), а другой – отрицательно заряженным ионом (анионом). Ионная связь нетипична для органических соединений и встречается, преимущественно, в солях органических кислот или оснований.

Ковалентная (гомеополярная) связь имеет наибольшее значение в органической химии. Она образуется в результате перекрывания одноэлектронной орбитали одного атома с одноэлектронной орбиталью другого атома. Атомные орбитали объединяются с образованием общей молекулярной орбитали. При этом электроны должны иметь антипараллельные спины и одновременно принадлежать обоим атомным ядрам – происходит перекрывание атомных орбиталей, которое достигает максимума, и образуется химическая связь:



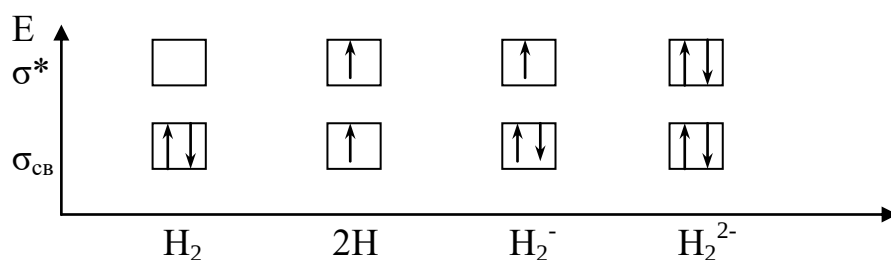
Химическая ковалентная связь называется двухцентровой химической связью.

По методу ЛКАО, на примере образования молекулы водорода, две атомные орбитали взаимодействуют, комбинируются с образованием двух молекулярных орбиталей, одна из которых энергетически более выгодна и называется связывающей орбиталью, а другая – энергетически менее выгодна и называется разрыхляющей орбиталью:



Ковалентная связь называется сигма-связью (σ), ординарной, простой связью. Она содержит два электрона с антипараллельными спинами и обладает наименьшим запасом энергии. Эти электроны располагаются на молекулярной связывающей орбитали – $\sigma_{св}$. На молекулярной разрыхляющей орбитали – σ^* – в стационарном состоянии нет электронов, так как уровень энергии на этой орбитали довольно высокий.

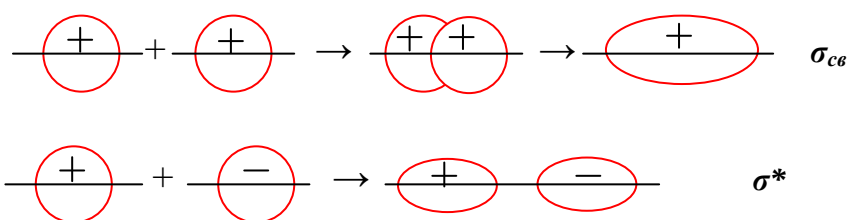
Электроны могут располагаться как на $\sigma_{св}$ -, так и на σ^* - орбиталях, причём молекулярные образования будут тем устойчивее, чем больше разница между числом электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях. Например, молекулярные образования: H_2 , H_2^- - устойчивые, а $2H$ и H_2^{2-} - неустойчивые и легко распадаются.



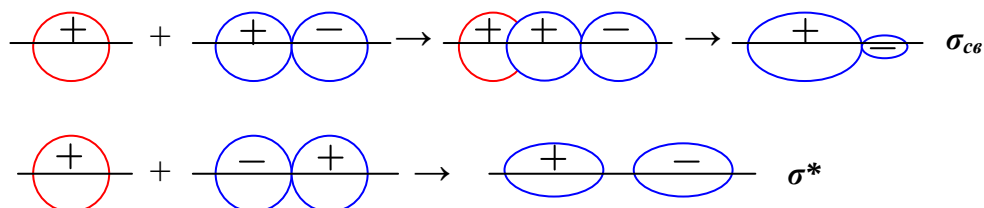
В зависимости от способов перекрывания орбиталей различают две разновидности ковалентной связи: σ - и π - связи. Если перекрывание происходит по линии, соединяющей центры двух атомов, то образуется σ -связь.

Различают три вида σ -связи.

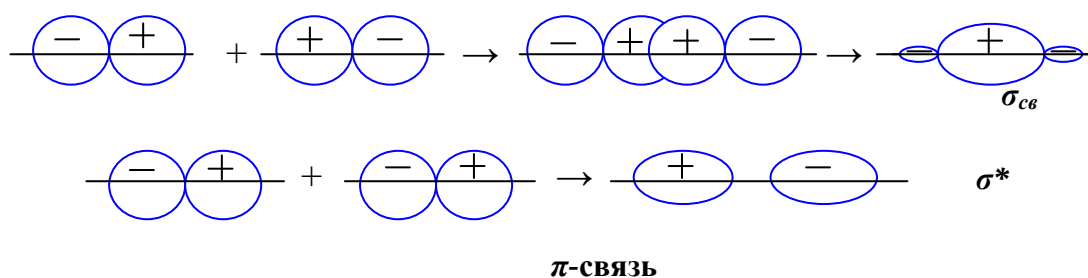
(s – s) - σ -связь



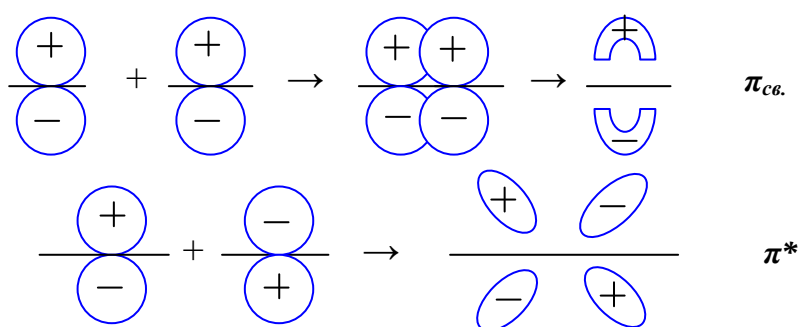
(s – p) - σ -связь



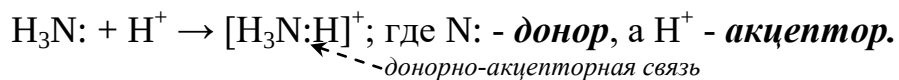
(p – p) - σ-связь



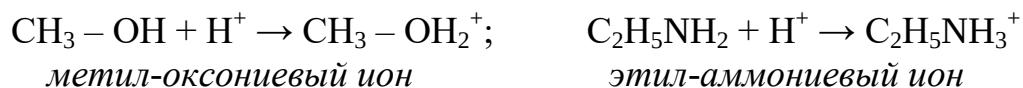
Боковое (латеральное) перекрывание (*p-p*) орбиталей приводит к образованию *π*-связи.



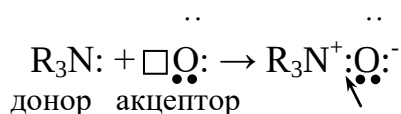
Разновидностью ковалентной связи является **донорно-акцепторная** связь:



Ковалентная связь, образованная за счёт электронной пары одной частицы (атома) – донора, называется донорно-акцепторной связью, например:

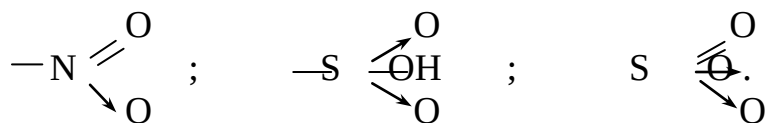


Разновидностью донорно-акцепторной связи является *септиполярная* связь (полуполярная). Эта связь возникает в результате взаимодействия неподелённой электронной пары *p-орбитали* одного атома с вакантной орбиталью другого атома, имеющего секстет электронов, например, атом кислорода. Вследствие обобществления неподелённой пары атом, отдающий её, заряжается положительно и является донором, а атом, принимающий неподелённую пару электронов, заряжается отрицательно и называется акцептором. Эту связь можно рассматривать как наложение ковалентной и ионной связи, откуда и название *семи-(полу)-полярная*. Например, образование оксида амина:



атомы связаны двояко, а именно и парой электронов, и ионами.

В написании формул *семиполярная связь* обозначается стрелкой, указывающей смещение электронного облака, например:



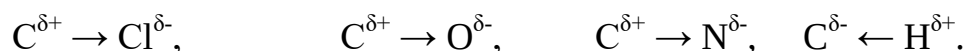
Характеристика ковалентной связи

Важнейшие критерии

К важнейшим критериям ковалентной связи относятся полярность, поляризуемость, энергия, длина, направленность.

Полярность – определяется электроотрицательностью атомов, образующих химическую связь, то есть способностью атомов притягивать к себе электроны. Электроотрицательность тем больше, чем выше и правее находится элемент в таблице Д. И. Менделеева.

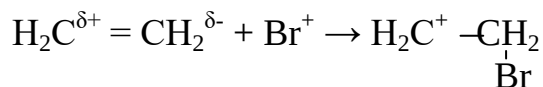
В молекуле, состоящей из атомов одного вида (H_2 , Cl_2 , O_2), полярность отсутствует, так как общая пара электронов принадлежит обоим атомам в равной степени. Если молекула образована атомами разного вида, то пара электронов смещается в сторону более электроотрицательного атома:



Величина полярности связи определяется дипольным моментом (μ). Дипольный момент равен произведению величины заряда (q) на расстояние (l) между центрами тяжести зарядов, выражается в дебаях:

$$\mu = q \cdot l$$

Поляризуемость связи – это способность связи к поляризации во внешнем электрическом поле под влиянием других факторов. Под их действием происходит сдвиг электронного облака, его деформация. Сигма- и пи- связи поляризуются различно, а именно, σ - очень слабо поляризуется, π - связь – очень легко:



В ряду $\text{C} - \text{F}$, $\text{C} - \text{Cl}$, $\text{C} - \text{Br}$, $\text{C} - \text{I}$ – легче поляризуется связь $\text{C} - \text{I}$, так как радиус атома йода всех больше по сравнению с другими галогенами, связь валентных электронов с ядром меньше.

Длина связи – это сумма ковалентных радиусов, характерных для каждого из ковалентно связанных атомов.

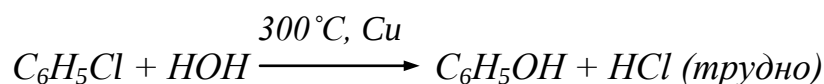
$$d_{AB} = r_A + r_B$$

Ковалентный радиус углерода зависит от его валентного состояния, длина измеряется в нанометрах.

$$\begin{array}{ll} Csp^3 = 0,077 \text{ нм}; & \text{Длина связи: } d_{C-C} = 0,077 + 0,077 = 0,154 \text{ (нм)} \\ Csp^2 = 0,067 \text{ нм}; & d_{C=C} = 0,067 + 0,067 = 0,134 \text{ (нм)} \\ Csp = 0,060 \text{ нм}; & d_{C\equiv C} = 0,060 + 0,060 = 0,120 \text{ (нм)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} d_{C-H} = 0,109 \text{ нм}; \\ d_{C-Cl} \text{ в } CH_3Cl = 0,177 \text{ нм}; \\ d_{C-Cl} \text{ в } C_6H_5Cl = 0,135 \text{ нм}; \\ d_{C-NO_2} \text{ в } CH_3NO_2 = 0,146 \text{ нм}; \\ d_{C-NO_2} \text{ в } C_6H_5NO_2 = 0,140 \text{ нм}. \end{array}$$

Изменение длины связи отражается на свойствах веществ, например, атом хлора в CH_3Cl легче вступает в реакцию замещения с водой, чем C_6H_5Cl . В последнем случае реакция идёт при нагревании в присутствии катализатора:

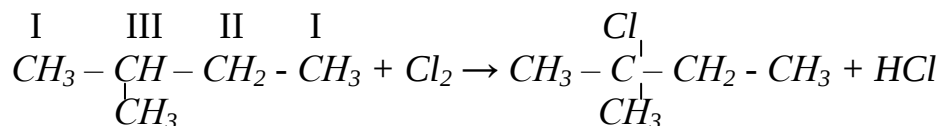


Энергия связи – это то количество энергии, которое нужно затратить, чтобы разрушить одну ковалентную связь в статическом состоянии, то есть это мера прочности связи, выражается в ккал/моль или кДж/моль.

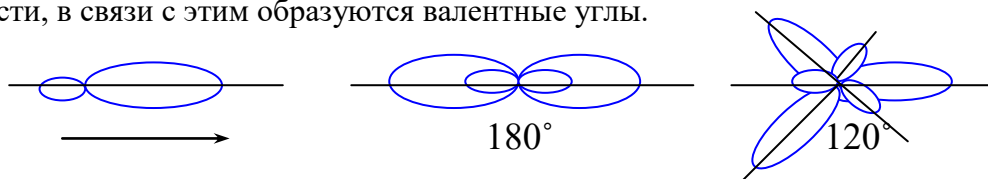
$$\begin{array}{l} E_{C-C} = 83,6 \text{ ккал/моль}; \\ E_{C=C} = 146,2 \text{ ккал/моль}; \\ E_{C\equiv C} = 198 \text{ ккал/моль}; \\ E_{C-H} = 98,7 \text{ ккал/моль}. \end{array}$$

Чем больше величина энергии, тем прочнее связь. Энергию связи определяют различными путями: спектроскопическими, термохимическими.

Энергия связи водорода с первичным атомом водорода гораздо больше, чем со вторичным атомом углерода и, тем более, с третичным. Отсюда активность третичного атома углерода выше, чем вторичного и первичного:



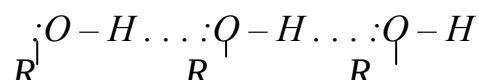
Направленность связи – это направление связи в сторону большей электронной плотности, в связи с этим образуются валентные углы.



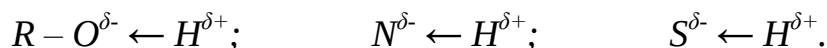
Направленности бывают тетраэдрические, тригональные, диагональные, то есть зависят от валентного состояния атома углерода.

Водородная связь

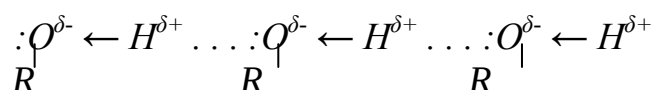
Водородная связь широко распространена как в неорганических, так и органических соединениях и имеет как теоретическое, так и практическое значение. Водородная связь осуществляется при участии электронодефицитного атома водорода, ковалентно связанного с электроотрицательным атомом (F, Cl, O, N и др.). Он способен к дополнительному электростатическому взаимодействию с другим атомом, имеющим неподелённую пару электронов:



Возникновение водородной связи обусловлено смещением электронной плотности от атома водорода, в результате чего на нём возникает частично положительный заряд. Это смещение различно и зависит от электроотрицательности атомов:



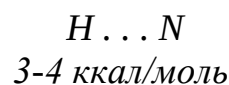
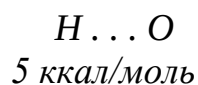
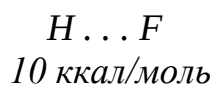
Чем больше величина положительного заряда на водороде, тем легче образуется водородная связь. Водородная связь образуется за счёт притяжения положительного заряда протона одной молекулы к свободной электронной паре другой молекулы:



Итак,

- 1) водородная связь образуется за счёт электростатического притяжения зарядов;
- 2) водородная связь – это донорно-акцепторная связь, энергия которой меньше энергии ковалентной связи.

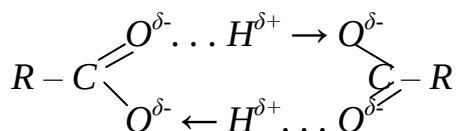
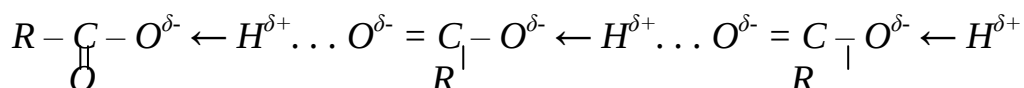
Энергия связи зависит как от вида партнёра, так и от того, с какой группой соединён партнёр:



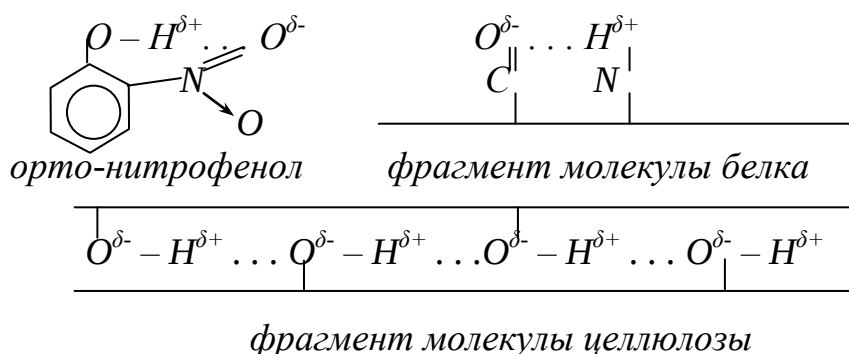
В зависимости от характера водородная связь делится на два вида:

- 1) межмолекулярная;
- 2) внутримолекулярная.

Межмолекулярная – образуется между различными молекулами, что приводит к образованию цепей или циклов:



Внутримолекулярная – образуется между атомами внутри одной молекулы при наличии доноров электронов, связанного с электроотрицательным атомом:



(целлюлоза состоит из остатков глюкозы, в которой имеется три OH – группы, за счёт водородных связей между гидроксильными группами образуется устойчивое соединение, плохо растворимое в воде, имеющее высокую температуру кипения, но обладающее большой механической плотностью).

Орто-нитрофенол, имеющий внутримолекулярную водородную связь, обладает низкой температурой кипения, летуч, поэтому легко отделяется в органическом синтезе от своего изомера (*пара-нитрофенола*), который имеет высокую температуру кипения.

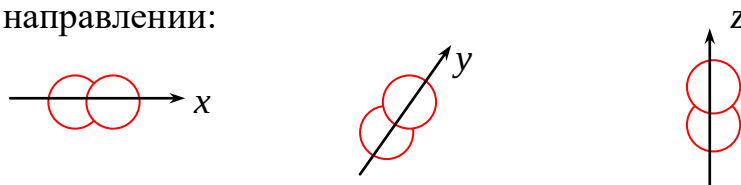
Теория направленных валентностей

Характерной особенностью ковалентной связи является её пространственная направленность. Если атом ковалентно связан с другими атомами или группами атомов, то между направленными ковалентными связями возникает определённый валентный угол. Валентные углы определяются рентгенографическими, электронными, спектроскопическими методами.

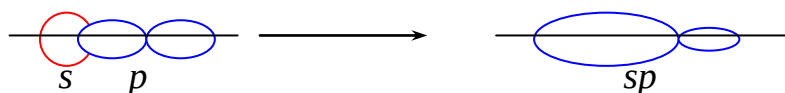
Пространственная направленность связи является основным фактором, определяющим пространственную конфигурацию молекулы. От формы электронной орбитали зависит направленность валентной связи.

Существуют s -, p -, d - и f - орбитали.

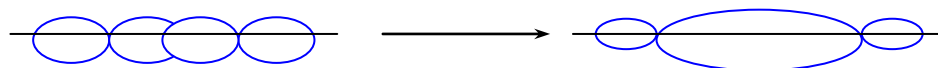
S-S – орбитали могут образовывать ковалентную связь одинаковой прочности в любом направлении:



S-P – орбитали имеют направленность:



P-P – орбитали имеют наибольшее перекрывание облаков в направлении оси гантели:

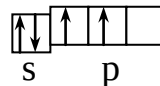


d - и f - орбитали – более сложной конфигурации.

Квантовомеханические представления атома углерода

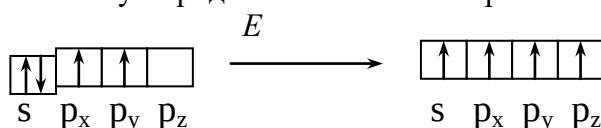
Атом углерода находится в основном и в валентном состояниях.

В изолированном атоме углерода в его основном состоянии L – оболочка (валентная) имеет строение: $2s^2 2p_x 2p_y$

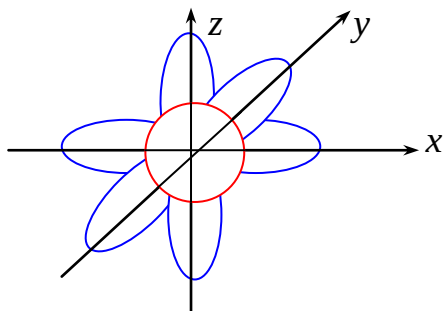


Поэтому атом углерода должен быть двухвалентным элементом, так как он имеет только два неспаренных электрона.

Если предположить, что один электрон с орбитали $2s$ поднят с затратой энергии на свободную орбиталь $2p_z$, то углеродный атом должен преобрести электронную структуру $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ с одним неспаренным электроном на каждой орбитали L -оболочки, то есть атом углерода становится четырёхвалентным, как в органических соединениях:

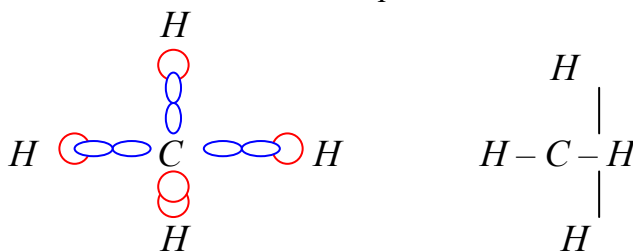


В трёхмерном пространстве в системе координат p -орбитали располагаются перпендикулярно друг к другу:



При образовании ковалентной связи с четырьмя другими атомами, например, атомами водорода, получилось бы три равноценные и одна неравноценная ковалентная связь, то есть три $2p$ -орбитали не могут перекрываться достаточно хорошо с

$1s$ -орбиталями трёх атомов водорода. Перекрывание же $2s$ -орбитали с $1s$ -орбиталью четвёртого атома водорода не может быть достаточно полным по пространственным условиям. В результате этого должны образоваться три прочные $C-H$ – связи и одна слабая. Согласно квантовомеханической теории такая молекула образоваться не может. Все четыре связи $C-H$ должны быть равноценными.



Теория гибридизации

В органической химии атом углерода находится в трёх валентных состояниях: первом, втором и третьем.

На валентной оболочке атом углерода имеет четыре неспаренных электрона (один s и три p). По энергии s – и p – электроны различаются, то есть их орбитали неэквивалентны. Экспериментально доказано, что все четыре связи углерода

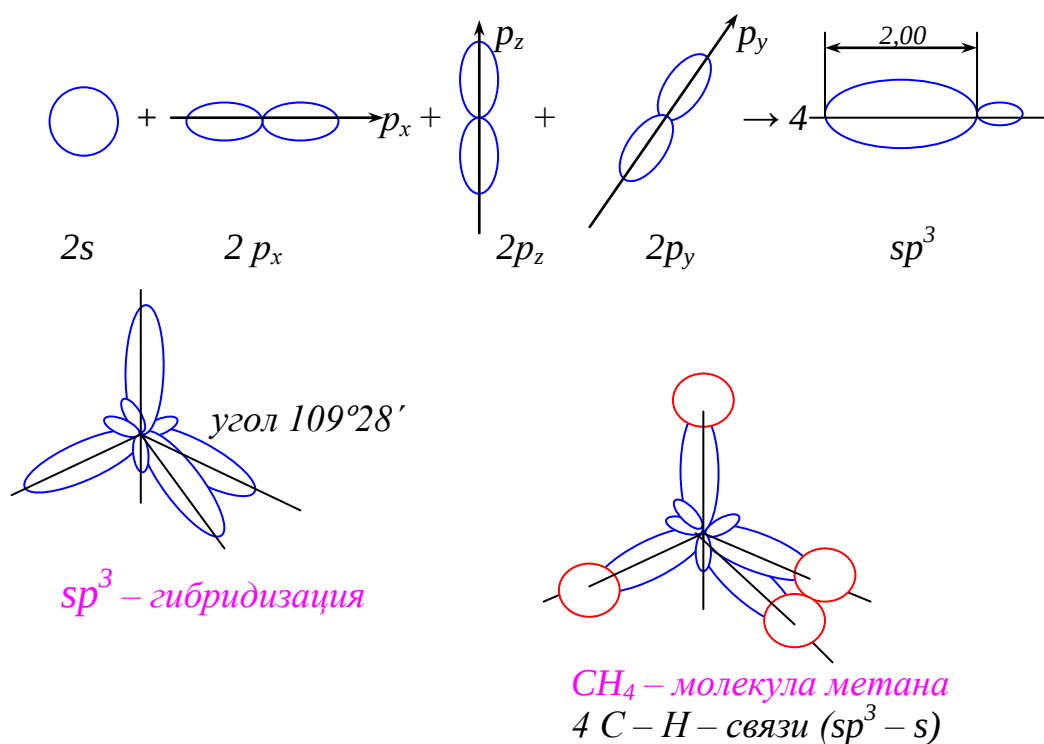
равноценны. Эти факторы привели Полинга Л. в 1931 г. к созданию теории гибридизации. Согласно этой теории в валентных состояниях углеродных атомов электроны оказываются распределёнными не на чистых s – и p – орбиталях, а на смешанных, так называемых гибридных орбиталях. Гибридные орбитали имеют более высокую энергию, чем чистые s – и p – орбитали, но они выгоднее геометрически для образования связи, так как эффективнее перекрываются с орбиталями других атомов и, следовательно, образуют более прочные связи. Поскольку химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание орбиталей, ковалентная связь всегда имеет такое направление в пространстве, которое наиболее способствует перекрыванию орбиталей при данном межъядерном расстоянии. Процесс образования гибридных орбиталей называется *гибридизацией*.

Существуют sp^3 – , sp^2 – и sp – гибридизации.

Тетраэдрическая гибридизация – sp^3

Первое валентное состояние атома углерода

Если атом углерода связан с четырьмя заместителями, то говорят, что он находится в первом валентном состоянии. sp^3 – Гибридизация состоит в том, что в момент образования связей возбуждённый атом углерода предоставляет свои четыре валентные орбитали (один s и три p) таким образом, что получаются четыре эквивалентные гибридные орбитали в виде неправильной восьмёрки, причём эти орбитали имеют равную энергию. Эти орбитали имеют концентрацию электронного облака вдоль некоторых осей, направленных к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Они имеют цилиндрическую симметрию относительно этих осей.

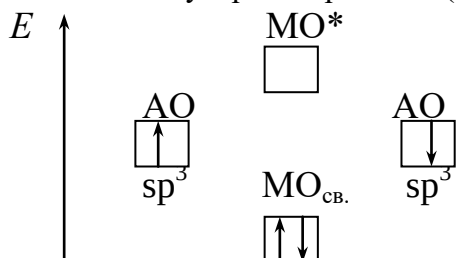


Каждая гибридная орбиталь представляет собой продукт смешивания s – и p – орбиталей: $\frac{1}{4} s$ (25%) и $\frac{3}{4} p$ (75%).

Энергия, необходимая для перемещения электронов углеродного атома с чисто атомных орбиталей (основного состояния) на гибридные орбитали, с избытком компенсируется энергией образования более прочных связей ($413,7 \cdot 4 = 1654,8$ кДж/моль).

sp^3 – Гибридизация характерна для предельных (насыщенных) углеводородов.

$C - C$ – связь образуется перекрыванием гибридной атомной орбитали (АО) sp^3 одного атома углерода с АО sp^3 другого атома углерода. При взаимодействии двух АО возникают две молекулярные орбитали (МО): связывающая и разрыхляющая.



МО связывающая образуется при перекрывании одноимённых частей функций (сложение sp^3 – орбиталей). При этом электроны значительное время проводят в области перекрывания между ядрами углерода, где

создаётся повышенная электронная плотность. Сила притяжения между ядрами и электронами становится значительной и возникает МО связывающая (охватывает два ядра). Такая орбиталь обладает низкой энергией, молекула становится более устойчивой. Простая связь называется σ – связью. МО* (разрыхляющая) возникает при перекрывании разноимённых частей функций (вычитание атомных sp^3 – орбиталей друг от друга). При этом электроны никогда не будут находиться между ядрами углерода. Электронная плотность будет располагаться, преимущественно, вне области перекрывания, она понижена, а в середине равна нулю. Энергия между ядрами более высокая, чем у исходных АО. Электроны на МО* будут менее устойчивыми, чем на МО_{св.} и АО sp^3 изолированного атома углерода.

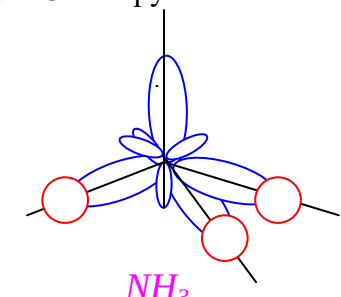
Итак, связь, образованная при максимальном перекрывании электронной плотности по линиям, соединяющей центры двух атомов, называется σ – связью, а электроны, образующие σ – связь – σ – электронами.

Существует шесть видов σ – связи:

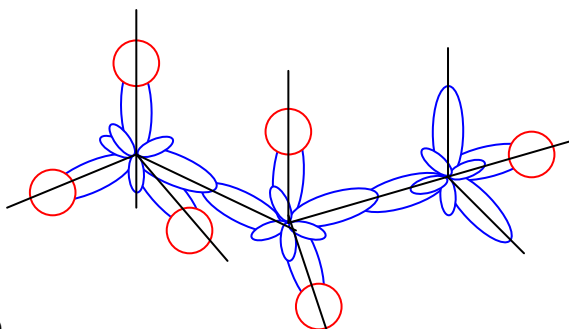
- 1) $s - s$ $H - H$;
- 2) $s - p$ $H - Cl$;
- 3) $p - p$ $Cl - Cl$;
- 4) $sp^m - s$,
 где $m = 1, 2, 3$ $C - H$;
- 5) $sp^m - p$ $C - Cl$;
- 6) $sp^m - sp^m$ $C - C$.

σ – Связь – прочная связь, а σ – электроны движутся в строго определённой зоне. Они локализуются вокруг оси, проходящей через центры двух атомов. Их электронное облако имеет цилиндрическую симметрию. Электронное облако этих атомов с трудом поддаются воздействию внешних факторов.

В sp^3 – гибридном состоянии находятся атомы других элементов, например, N в NH_3 , O в OH – группе:



3 σ – N – H связей ($sp^3 - s$)



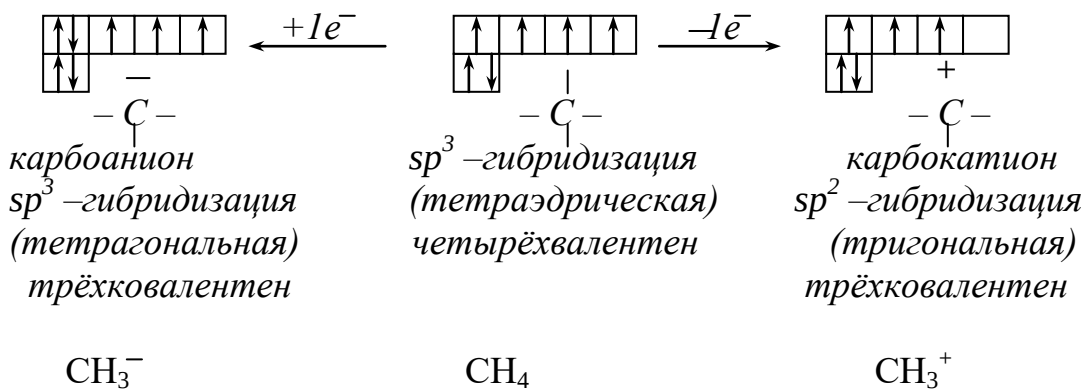
C_2H_5OH

8 σ – связей: 5 C – H ($sp^3 - s$);
1 C – C ($sp^3 - sp^3$);
1 C – O ($sp^3 - sp^3$);
1 O – H ($sp^3 - s$).

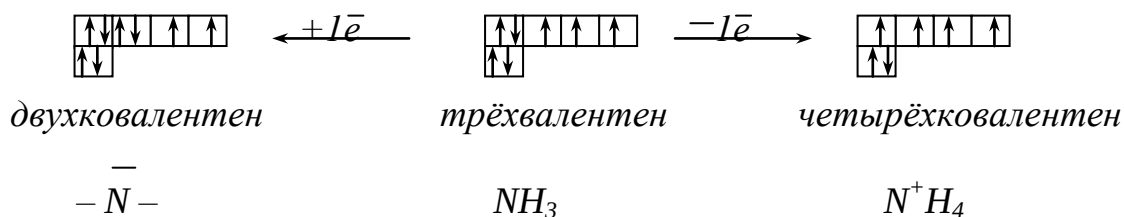
Понятие об изоэлектронных структурах

Валентное состояние некоторых элементов могут быть изоэлектронными, то есть иметь одинаковое строение внешних электронных оболочек.

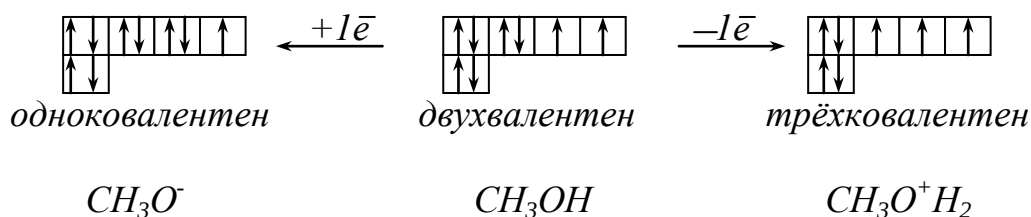
Атом углерода



Атом азота



Атом кислорода



Четырёхвалентный углерод изoeлектронен четырёхковалентному азоту, а трёхвалентный азот изoeлектронен трёхковалентному карбоаниону и трёхковалентному кислороду.

Конформационная изомерия

Конформационная изомерия – это вид стерео - (пространственной) изомерии. Возникновение конформационного анализа относят к 1950 г., в изучении которого большую роль сыграли учёные Бартон и Хасель. Эти учёные за открытие конформационного анализа органических соединений удостоены Нобелевской премии в 1969 г.

Простая σ – связь допускает свободное вращение окружающих её атомных группировок. Молекулы органических соединений благодаря тепловому движению непрерывно меняют свою форму. Отдельные состояния, через которые проходят эти молекулы, называются конформациями, то есть конформация – это расположение атомов в пространстве, которое получается в результате вращения атомов вокруг σ – связей. Изомеры, возникающие при заторможенном вращении атомных группировок вокруг σ – связи, называются *поворотными изомерами* или *конформерами*.

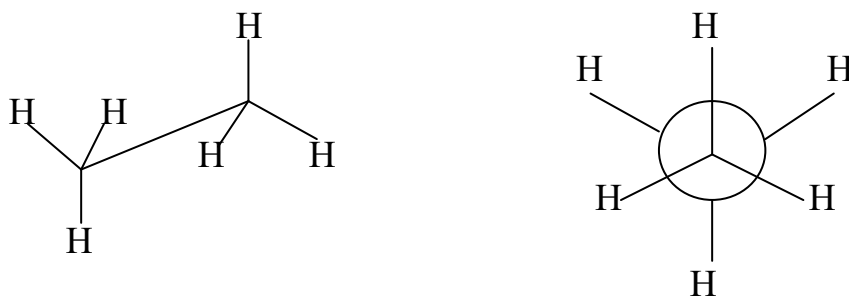
В отличие от изомеров конформеры – это пространственные формы одной молекулы с различным запасом энергии, которые находятся в динамическом равновесии в результате поворотов вокруг $\text{C} - \text{C}$ связей и не могут быть выделены в индивидуальном состоянии (у низкомолекулярных соединений). Конформеры имеют неодинаковую устойчивость, то есть в действительности мы наблюдаем не вполне свободное вращение: оно оказывается заторможенным в предпочтительных состояниях.

Для газообразного этана возможны среди бесконечного количества других следующие два крайние положения метильных групп: заслоненное и заторможенное.

Для изображения конформеров в пространстве пользуются перспективными формулами – «козлы» и проекционными формулами Ньюмена (вид формулы с торца).



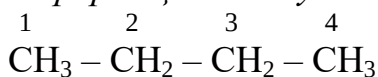
заслоненная конформация



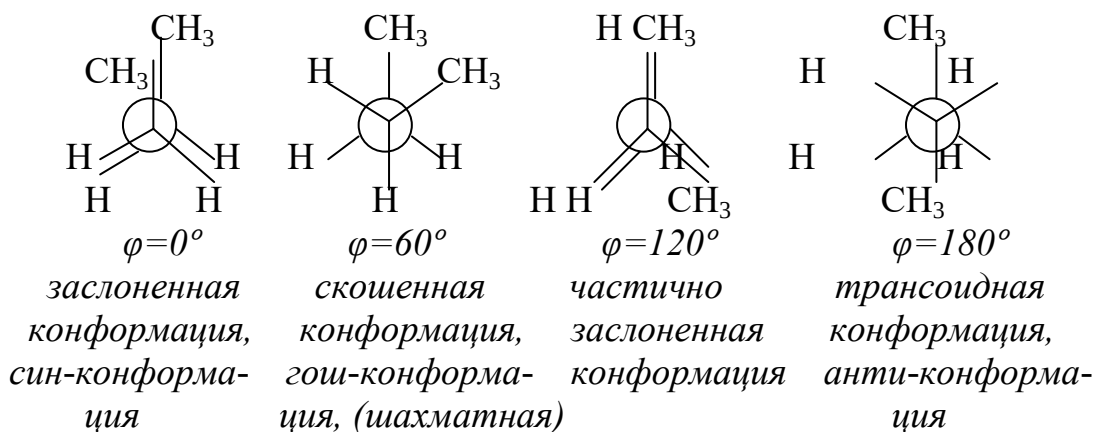
заторможенная конформация

Заторможенная конформация для этана энергетически более выгодна, так как электронные оболочки атомов водорода взаимно отталкиваются. Однако переход заторможенной конформации в заслоненную требует всего приблизительно 12,6 кДж/моль энергии, что находится на уровне энергии теплового движения. Наиболее устойчивая заторможенная информация, в таком виде молекула находится вне реакции. В условиях химической реакции соединение может временно принять одну из неустойчивых конформаций, а именно, для течения реакции необходимо, чтобы атомы были сближены, заслонены. Поэтому заслоненная конформация участвует в реакции и называется реакционной конформацией.

Конформации для бутана

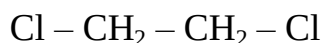


Выберем σ – связь $\text{C}_2 - \text{C}_3$.

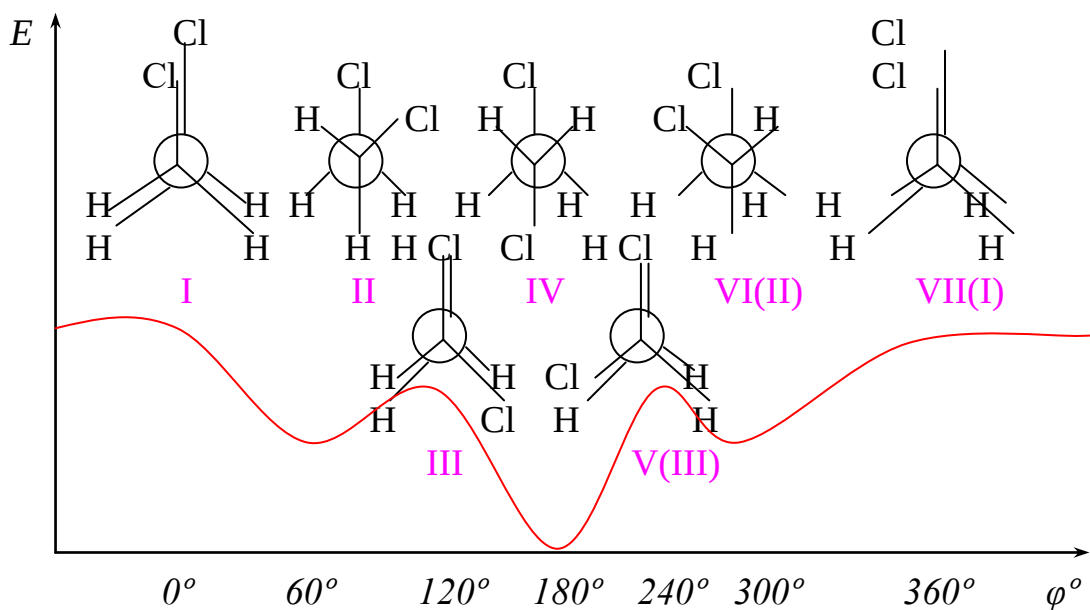


Самая неустойчивая конформация – заслоненная, а самая устойчивая – трансоидная (анти) конформация.

Конформация для дихлорэтана

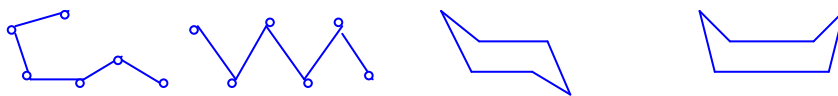


В этой молекуле различия между атомными группами большие, что влечёт за собой изменения в устойчивости конформаций.



Максимальная энергия соответствует конформации I ($\varphi=0^\circ$) и конформации VII ($\varphi=360^\circ$) – это заслоненная конформация. Здесь действуют пространственные эффекты и электростатические силы отталкивания. Несколько ниже на энергетической кривой располагаются конформации II и VI ($\varphi=60^\circ$, $\varphi=300^\circ$) – это скошенная или гош-конформация. Частично заслоненные конформации III и V ($\varphi=120^\circ$, $\varphi=240^\circ$) – менее устойчивые. Самой низкой энергией обладает анти-конформация (трансоидная) – IV ($\varphi=180^\circ$).

В соединениях с несколькими углеродными атомами благодаря вращению вокруг σ – связи возникают конформации:



Число предпочтительных конформаций растёт с понижением температуры.

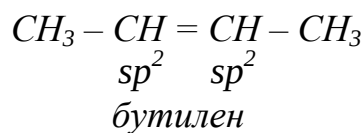
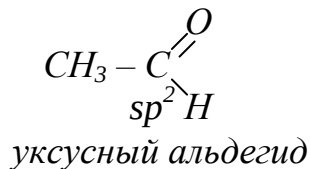
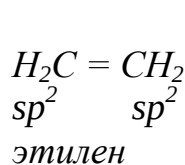
Изучение особенностей и условий существования поворотных изомеров (конформеров) называется конформационным анализом. Итак, вращение атомов вокруг σ – связи связано с цилиндрической симметрией электронного облака σ – связи.

Конформационная изомерия имеет большое значение в природе. Природные полимеры – белки, ферменты, углеводы – находятся в определённой конформации, которая влияет на строение и свойства соединений. Конформационная изомерия используется для определения термодинамических свойств веществ, расчёта параметров химических реакций, при изучении механизмов реакций, скоростей реакций. Конформационная изомерия имеет широкие перспективы как для неорганической химии, так и химии комплексных соединений.

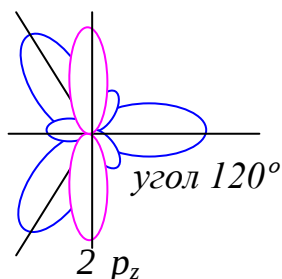
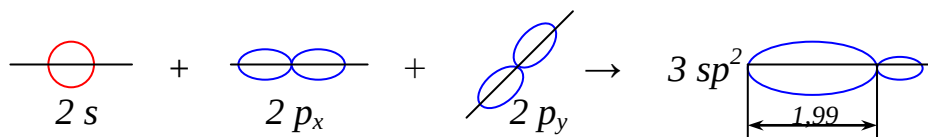
Тригональная гибридизация – sp^2

Второе валентное состояние атома углерода

sp^2 – Гибридизация характерна для углерода, который связан только с тремя заместителями:



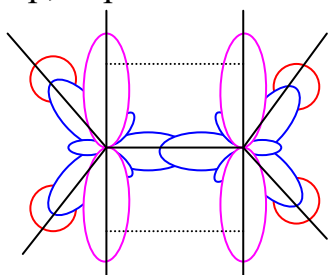
При sp^2 – гибридизации происходит смешивание одной $2s$ – и двух $2p$ – орбиталей.



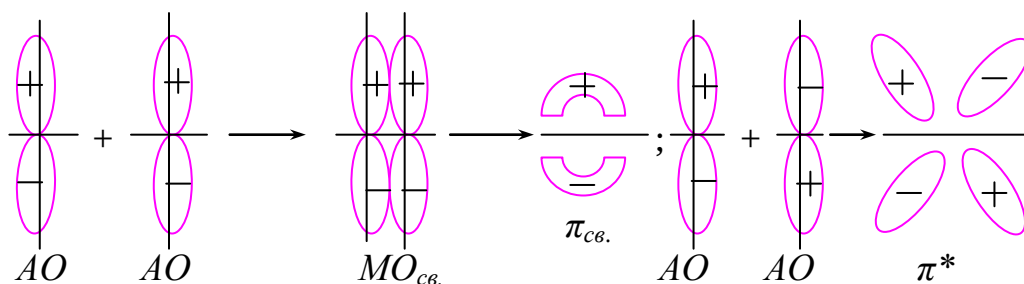
Эти все три гибридные орбитали эквивалентны, то есть равноценны. Каждая гибридная орбиталь образована $\frac{1}{3}s$ – орбиталью и $\frac{2}{3}p$ – орбиталью, то есть sp^2 – орбиталь более сферична. Эти три гиб –

ридные орбитали располагаются в одной плоскости и направлены к вершинам треугольника под углом 120° , то есть направленность тригональная. Третья негибридная орбиталь ($2p_z$) располагается перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей. Атом углерода во втором валентном состоянии образует три σ – связи и одну π – связь за счёт p_z – орбитали.

Например, образование молекулы этилена $H_2C = CH_2$



1 σ – связь $C - C$ ($sp^2 - sp^2$);
4 σ – связи $C - H$ ($sp^2 - s$);
1 π – связь $C - C$ ($2p_z - 2p_z$).



π – Связь – это перекрывание электронной плотности над и под плоскостью молекулы. π – Связь образуется только тогда, когда оси p – орбиталей параллельны.

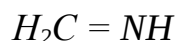
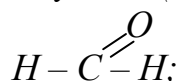
В молекуле этилена σ – и π – связи отличаются по механизму образования, по свойствам и по конфигурации:

- 1) π – связь менее прочная, чем σ – связь, так как перекрывание орбиталей в случае образования π – связи меньше, оно латеральное (боковое);
- 2) зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем в случае σ – связи, и слабее к ним притягиваются. Электронная плотность убывает от центра к периферии;
- 3) расположение π – связи вне плоскости молекулы объясняет её большую реакционную способность по сравнению с σ – связью;
- 4) π – связь легче поляризуется, чем σ – связь.

Критерии $C = C$ – связи

Длина (l) – 0,134 нм; энергия ($C = C$) – 146,2 ккал/моль; в то время как энергия ($C - C$) – 83,6 ккал/моль, то энергия π – связи – 62,6 ккал/моль. Таким образом, двойная связь – это не сумма двух простых σ – связей. Направленность связей – тригональная, поляризуемость – легче, чем одинарной связи.

π – Связь возникает не только между атомами углерода, но и между C и O ($C = O$) и между N и C ($C = N -$), например,

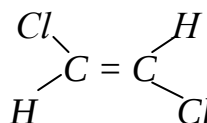
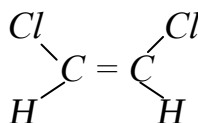
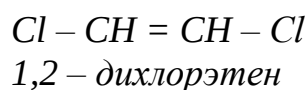


Конфигурационная изомерия

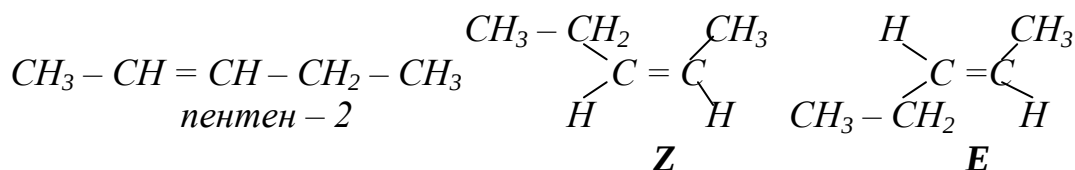
Геометрическая, цис -, транс – изомерия

π – Связь в отличие от σ – связи не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей центры двух атомов углерода. Поэтому поворот одного из атомов вокруг данной оси приведёт к изменению конфигурации электронных облаков, а при повороте на 90° π – связь разрывается. Для её разрыва необходимо затратить очень большое количество энергии, то есть свободного вращения вокруг $C = C$ – связи в молекуле этилена невозможно, как в случае σ – связи. Поэтому при наличии π – связи появляется новый вид пространственной изомерии – геометрической изомерии, обусловленной различным расположением заместителей у углеродных атомов относительно плоскости двойной связи.

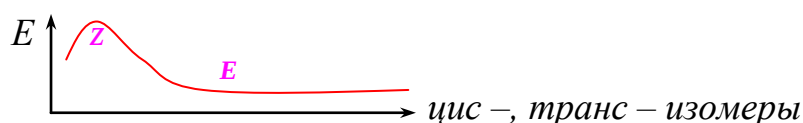
Если заместители располагаются по одну сторону от двойной связи – это цис – изомер (Z), если заместители располагаются по разные стороны от двойной связи – это транс – изомер (E), например,



Главным признаком отнесения к геометрической изомерии является расположение заместителей относительно плоскости двойной связи. Природа атомов, их одинаковость или различие значения не имеют, например,



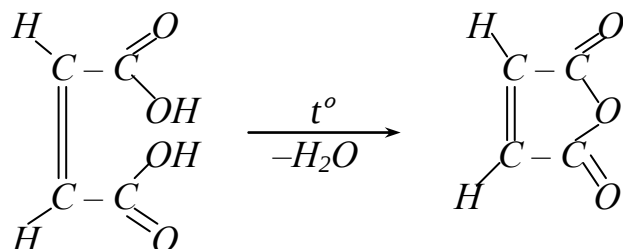
Конфигурация *цис* – и *транс* – изомеров влияет на физико-химические свойства, что связано с расстоянием заместителей относительно двойной связи. Более устойчив – *транс* – изомер, так как заместители удалены друг от друга на большое расстояние и их взаимное отталкивание или взаимодействие будет минимальным.



По химическим свойствам *цис* – и *транс* – формы отличаются друг от друга, например, дикарбоновая кислота: бутен – 2 – диовая:



При нагревании до 160°C maleиновая кислота образует maleиновый ангидрид:



Фумаровая кислота не даёт ангидрида.

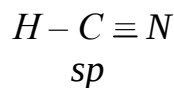
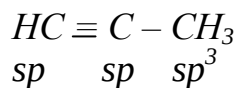
Геометрическая изомерия имеет место в природных органических соединениях. Каучук эластичен и находится в *цис* – конфигурации, гутаперча – это *транс* – изомер каучука, твёрдая, хрупкая.

Конфигурационная изомерия отличается от конформационной не только отсутствием свободного вращения вокруг углерод – углеродной связи, но и возможностью выделения изомеров: в случае конформационной изомерии выделить конформеры практически невозможно, а в случае конфигурационной изомерии *цис* – и *транс* – изомеры можно свободно выделить и отделить друг от друга в результате различных физических и химических свойств.

Диагональная (линейная) гибридизация sp

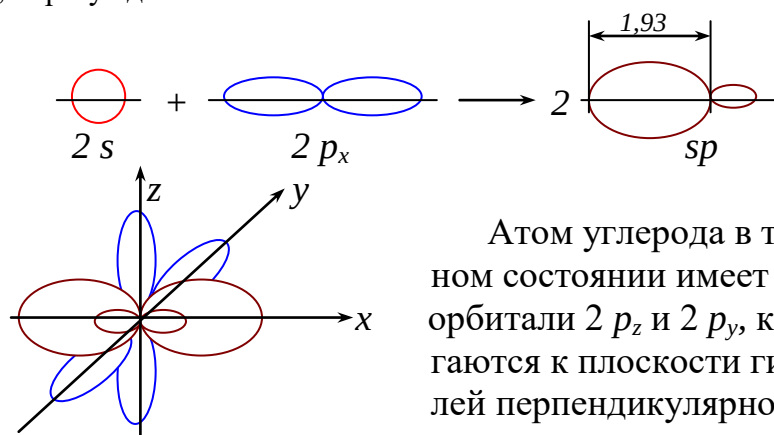
Третье валентное состояние атома углерода

Третье валентное состояние атома углерода – это такое, когда атом углерода соединяется только с двумя заместителями:



sp – Гибридизация – это смешивание двух орбиталей: $2s$ и $2p_x$.

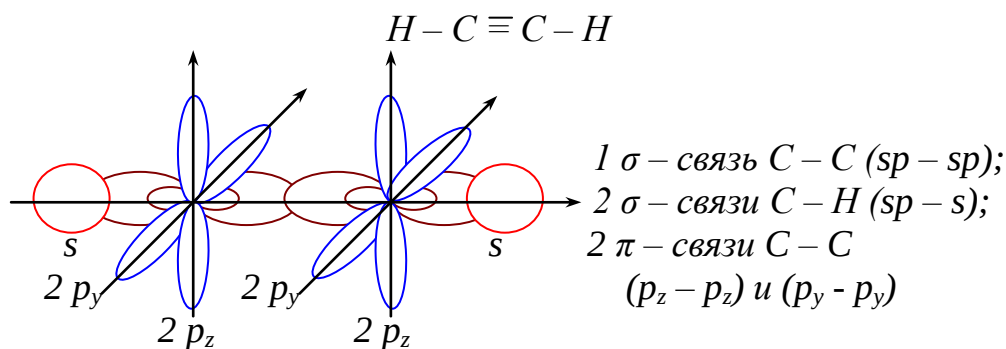
В результате образуется две гибридные орбитали, равноценные между собой. Каждая гибридная орбиталь образована $\frac{1}{2}s$ – и $\frac{1}{2}p$ – орбиталями, то есть доля s – облака составляет 50%, что влияет на форму электронного облака: оно становится более сферичным. Две гибридные орбитали располагаются на плоскости под углом 180° , образуя диагональ или линию.



Атом углерода в третьем валентном состоянии имеет две негибридные орбитали $2p_z$ и $2p_y$, которые располагаются к плоскости гибридных орбиталей перпендикулярно и по отношению друг к другу под углом 90° , в результате

чего образуются одна σ – связь и две π – связи.

Схема конфигурации молекулы ацетилена



Критерии тройной связи:

длина связи – $0,120$ нм;

энергия связи – 198 ккал/моль – это не сумма трёх простых связей, а именно: $E \pi_1 = 62,6$ ккал/моль;

$E \pi_2 = 51,8$ ккал/моль; $E \sigma = 83,6$ ккал/моль.

Тройная связь очень реакционноспособная, ей свойственны реакции присоединения (по π – связи) и реакции замещения (по σ – связи $C - H$).

Связь $C - H$ при тройной связи обладает отличительными свойствами:

- 1) в зависимости от гибридизации атома углерода в этане, этилене и ацетилене происходит уменьшение межъядерного расстояния $C-H$ в ряду:

$H-CH_2-CH_3$	$0,109 \text{ нм};$
$H-CH=CH_2$	$0,108 \text{ нм};$
$H-C\equiv CH$	$0,106 \text{ нм};$

- 2) увеличивается полярность связи $C-H$:

$H-C-C-$	$0,309 \text{ Д}$	для C_2H_6 ;
$H-C=C-$	$0,629 \text{ Д}$	для C_2H_4 ;
$H-C\equiv C-$	$1,05 \text{ Д}$	для C_2H_2 ;

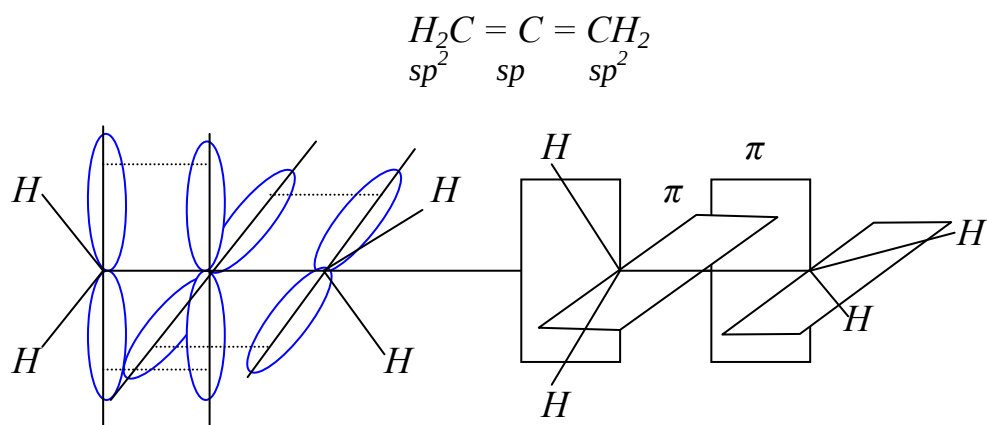
- 3) подвижность атома водорода увеличивается от этана к ацетилену. У ацетилена атом водорода проявляет кислотные свойства и может замещаться на атомы металлы (Cu, Ag, Na и др.), образуя солеподобные соединения – ацетилениды. Поскольку гибридные орбитали более сферичные, почти вся электронная плотность концентрируется между ядрами углеродных атомов, в результате чего связь $C-H$ становится очень полярной, и водород приобретает подвижность;
- 4) электроотрицательность атома углерода увеличивается от sp^3 – к sp – гибридизации:

$$sp^3 < sp^2 < sp;$$

- 5) в зависимости от валентного состояния изменяется ковалентный радиус атома углерода:

$$\begin{aligned} sp^3 &- 0,077 \text{ нм}; \\ sp^2 &- 0,067 \text{ нм}; \\ sp &- 0,060 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Диагональная гибридизация имеется и у аллена:



Подобное строение имеет молекула оксида углерода (IV).

Электронные эффекты в органических соединениях

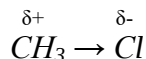
Индуктивный (индукционный) и мезомерный эффекты

Одним из положений теории А.М. Бутлерова является взаимное влияние атомов друг на друга, как непосредственно связанных между собой, так и связанных опосредованно.

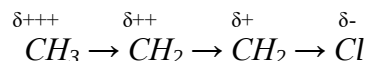
Индуктивный (индукционный) эффект – это эффект, вызванный влиянием атомов в молекуле за счёт смещения электронной плотности по σ – связи. Обозначается $I_{эф.}$.

С понятием индуктивного эффекта тесно связано понятие электроотрицательности атомов и дипольного момента.

В молекулах, подобных CH_4 , CCl_4 и др., все связи равноценны и, следовательно, распределение электронной плотности симметрично. В молекуле CH_3Cl в ковалентной связи $C - Cl$ электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому хлора, в результате чего создаётся электрический диполь с частичным отрицательным зарядом на атоме хлора (δ^-) и с частичным положительным зарядом на атоме углерода (δ^+):



В сложной молекуле, например, хлористом пропилене поляризация связи $C - Cl$ оказывает влияние на состояние соседних связей. Дипольный момент, возникший здесь, индуцирует другие дипольные моменты на соседних связях, но значительно меньшие по величине, то есть с удлинением углеродной цепочки индуктивный эффект затухает и, как правило, через три – четыре связи исчезает:

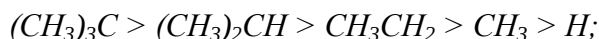


Атомы и группы атомов могут вызывать различное смещение электрических центров валентных электронов.

Различают группы, вызывающие положительный индуктивный эффект (+I) и отрицательный индуктивный эффект (-I). Принято, что индуктивный эффект атома водорода равен нулю.

Атомные группировки и атомы, отталкивающие от себя электронную плотность и обогащающие ею соседние атомы, проявляют (+I). Это:

1) алкильные группы, причём (+I) уменьшается в ряду:



2) элементы, менее электроотрицательные, чем углерод, например, щелочные металлы:



3) группы с полным отрицательным зарядом:



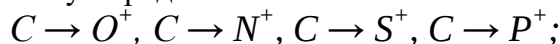
Например, этилат – анион: $CH_3 \leftarrow CH_2 \leftarrow O^- (+I)$.

Положительный индуктивный эффект больше у элементов, которые расположены в периодической системе левее и ниже.

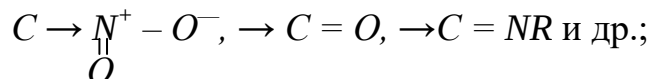
Атомы и группы атомов, которые притягивают к себе электронную плотность от соседних атомов, обладают отрицательным индуктивным эффектом. Чем выше и правее в таблице Д.И. Менделеева расположены элементы, тем ярче проявляется отрицательный индуктивный эффект (-I):

- 1) $F > O > N$;
- 2) $F > Cl > Br$;
- 3) $NO_2 > \underset{\substack{| \\ O-R}}{C=O} > F > Cl > Br > OH > H$;

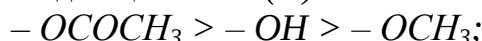
- 4) $(-I)$ проявляют группы с полным положительным зарядом на элементе, связанном с атомом углерода:



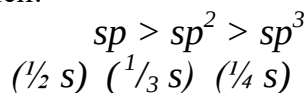
- 5) $(-I)$ обнаруживают группы с семиполярной связью и группы с кратными связями:



- 6) в случае сложных нейтральных заместителей $(-I)$ зависит от природы атомов, составляющих заместитель. Например, $(-I)$ атома кислорода возрастает, если он связан с группой, обладающей своим $(-I)$:



- 7) $(-I)$ – эффект зависит от характера гибридизации атома углерода. Например, электроотрицательность атома углерода повышается при увеличении s - характера его орбиталей:

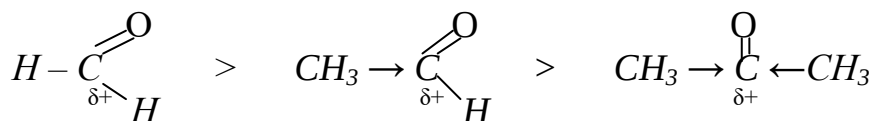


Группы, обладающие различным $I_{эф.}$, влияют на химические свойства веществ, например, сила кислот уменьшается в ряду:



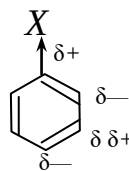
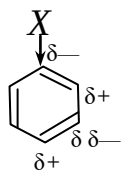
что объясняется уменьшением силы индуктивного эффекта атома хлора на подвижность атома водорода карбоксильной группы.

Или другой пример, $I_{эф.}$, влияет на реакционную способность карбонильных соединений, а именно:



Частично положительный заряд (δ^+) самый большой у муравьиного альдегида, так как индуктивный эффект водорода равен нулю. У уксусного альдегида (δ^+) меньше вследствие $(+I)$ метильной группы, который гасит (δ^+) карбонильного углерода с одной стороны. Наименьшей активностью обладает ацетон, у которого (δ^+) карбонильного углерода гасится метильными группами с обеих сторон; а чем больше (δ^+) карбонильного углерода, тем активнее соединение.

Помимо индуктивного эффекта σ – связи существует индуктивный эффект π – связи. Этот эффект проявляется тогда, когда полярный заместитель «X» находится при кратной связи и поляризует соседний углеродный атом, создавая на нём частичный заряд. Он отличается от $(I \sigma)$ тем, что $(I \pi)$ – эффект затухает медленнее и вызывает альтернирующее (чередующееся) по знаку и величине изменение заряда на атомах. Направление $(I \sigma)$ – и $(I \pi)$ – эффектов часто противоположно. $(I \pi)$ – Эффект рассматривается как часть мезомерного эффекта:



Мезомерный эффект

Наличие заместителя со свободной парой электронов или вакантной p – орбитали, присоединенного к системе, содержащей π – электроны, приводит к возможности смешивания p – орбиталей заместителя (занятой или вакантной) с π – орбиталями системы и перераспределения электронной плотности в соединениях в основном состоянии, такой эффект называется мезомерным (М).

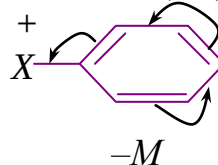
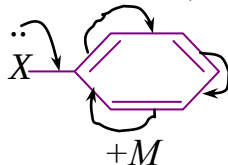
Мезомерный эффект связан с наличием π – связей, который находятся в сопряжении с p – и n – электронами при обязательном существовании всей системы в одной плоскости.

Различие между индуктивным и мезомерным эффектами заключается в следующем:

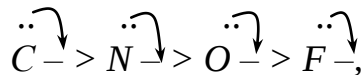
- 1) индуктивный эффект характеризуется, главным образом, для насыщенных систем, а мезомерный – для ненасыщенных;
- 2) индуктивный эффект связан с электронами σ – связи, а мезомерный – с электронами π – связи;
- 3) индуктивный эффект оказывает влияние на небольшое расстояние, а мезомерный эффект передаёт влияние от одного конца молекулы к другому, почти не затухая.

Мезомерный эффект называют иначе эффектом сопряжения (С).

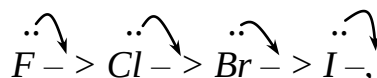
В зависимости от направления смещения электронного облака мезомерный эффект может быть положительным (+М) или отрицательным (–М):



Положительный мезомерный эффект проявляют атомы и группы атомов, обладающие свободной парой электронов. (+М) уменьшается при увеличении электроотрицательности атома, несущего электронную пару, вследствие снижения тенденции отдавать эту пару, например:

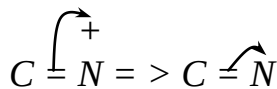
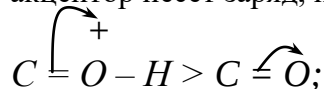


а также при увеличении объёма атома, несущего электронную пару, например:

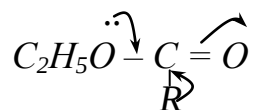


трёхвалентный фосфор практически не обладает мезомерным эффектом.

Отрицательный мезомерный эффект проявляют ненасыщенные функциональные группы: CO, NO₂, SO₃ и т. д. Эти эффекты возрастают с увеличением электроотрицательности атома-акцептора и достигают максимальных значений, если атом-акцептор несёт заряд, например:



Уменьшение отрицательного мезомерного эффекта отмечается, если группа – акцептор сопряжена с донорной группой:

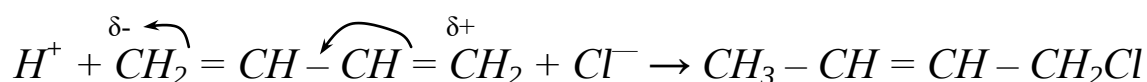


Различают несколько видов сопряжения в зависимости от того, электроны каких связей вступают во взаимодействие. Это:

- 1) $\pi - \pi$ – сопряжение;
- 2) $p - \pi$ – сопряжение;
- 3) $\sigma - \pi$ – сопряжение.

Сопряжённые системы – это системы, где π – электроны взаимодействуют с электронами других связей (π , σ) или атомов p – элементов.

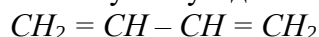
Эффекты сопряжения в нереагирующей молекуле называются статическими эффектами или мезомерными. Если вещество вступает в реакцию, то наряду со статическим фактором проявляется и динамическое сопряжение. Оно выражается в перераспределении электронной плотности в системе в момент химической реакции под влиянием атакующего реагента:



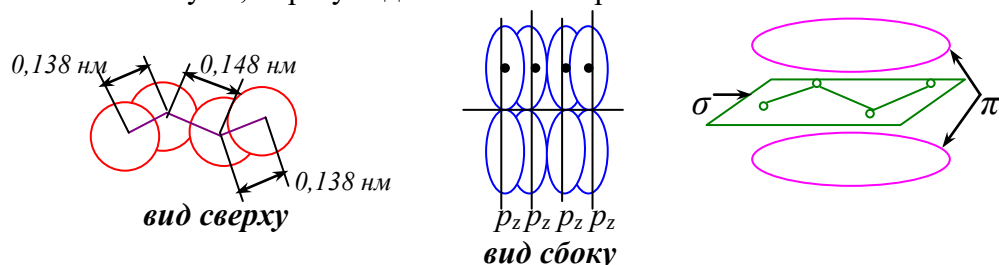
Статический эффект сопряжения определяет строение и свойства отдельной молекулы. Динамический эффект сопряжения оказывает влияние на реакционную способность молекулы.

$\pi - \pi$ – Сопряжение

Рассмотрим пример строения молекулы бутадиена – 1,3.



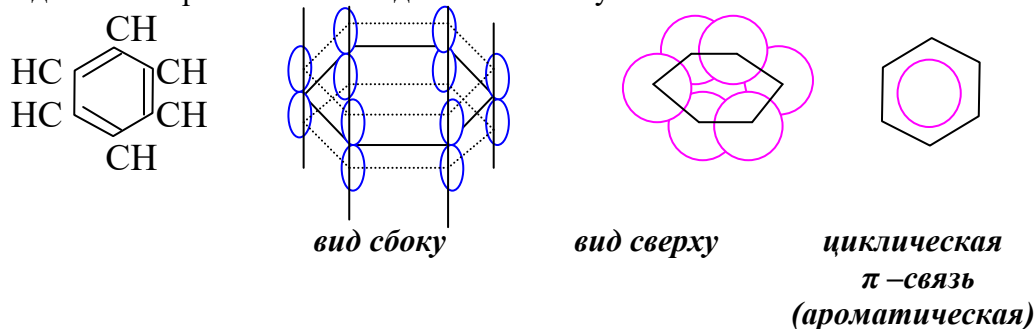
Каждый атом углерода находится во втором валентном состоянии, то есть в sp^2 – гибридизации. Гибридные орбитали образуют σ – связи, а негибридные орбитали, находясь перпендикулярно к плоскости молекулы, перекрываются над и под плоскостью молекулы, образуя единое π – электронное облако.



Четыре негибридные p_z – орбитали взаимодействуют между собой, вступают в сопряжение, в результате чего образуется общее электронное облако над и под плоскостью молекулы. В результате $\pi - \pi$ – сопряжения происходит выравнивание связей в молекуле, где нет ни чистых двойных, ни чистых одинарных связей. $l_{C-C} = 0,154$ нм, $l_{C=C} = 0,134$ нм. Длина связей между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода равна 0,138 нм, то есть отличается от двойной связи, а длина связи между вторым и третьим атомами углерода укорачивается и становится равной 0,148 нм.

Энергия мезомерии для бутадиена – 1,3 равна 3,6 ккал/моль. Сопряжение ведёт к уменьшению энергии системы.

Подобное сопряжение наблюдается в молекуле бензола.

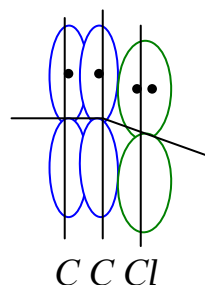
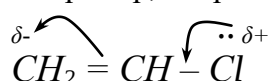


В результате этого сопряжения создаётся единая π – электронное облако над и под плоскостью молекулы, то есть молекула действует как «сверхпроводник».

$p - \pi$ – Сопряжение

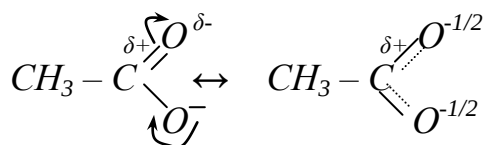
Это сопряжение p – орбитали с π – электронами, причём p – орбиталь может быть как вакантной, так и иметь пару электронов. Чаще в $p - \pi$ – сопряжение вступают p – элементы: азот, кислород, сера и др.

Например, хлористый винил

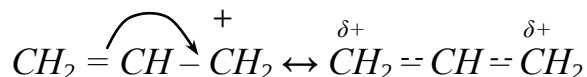


В результате $p - \pi$ – сопряжения образуется общая π – электронная плотность над и под плоскостью молекулы, в результате чего молекула выступает как «сверхпроводник». Активными становятся крайние атомы, о чём свидетельствуют частичные заряды.

Второй пример, ацетат-анион:



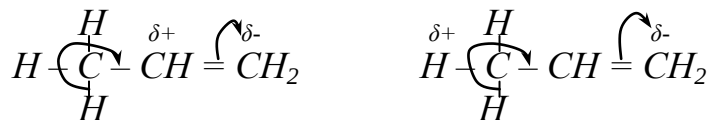
Третий пример, аллильный катион:



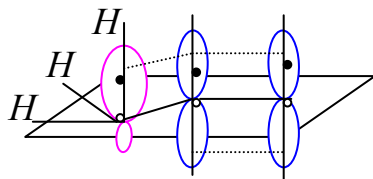
Благодаря мезомерному эффекту положительный заряд аллильного катиона не локализован на предельном атоме углерода, а частично гасится передвижением электронов π – связи, в результате чего образуются частичные заряды на крайних атомах углерода.

$\sigma - \pi$ – Сопряжение

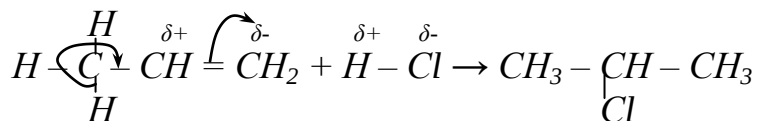
$\sigma - \pi$ – Сопряжение – это взаимодействие $\beta - C - H - \sigma$ – связи с π – электронами двойной связи. Например, в молекуле пропилена взаимодействуют электроны метильной группы с ненасыщенной группой, что приводит к укорачиванию связи $CH_3 - CH$ на 0,008 нм, к уменьшению теплоты гидрирования и т. д.



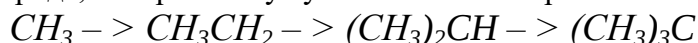
В рамках квантовомеханической модели $\sigma - \pi$ – сопряжение или сверхсопряжение, или гиперконъюгация описывается как слабое перекрывание орбиталей $\beta - C - H - \sigma$ – связей с p – орбиталями кратной связи:



Исходя из $\sigma - \pi$ – сопряжения, можно объяснить реакцию присоединения галогеноводородов к несимметричным этиленовым углеводородам по правилу Марковникова: водород от галогеноводорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи:



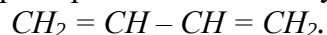
Способность к гиперконъюгации для алкильных групп снижается с уменьшением числа атомов водорода, которые могут участвовать в сопряжении:



Сопряжённые системы устойчивы, так как внутренняя их энергия меньше, чем энергия родственных несопряжённых систем.

Разность между энергией гипотетического состояния и экспериментальным значением энергии называется энергией мезомерии, энергией резонанса или энергией сопряжения.

Например, определение энергии резонанса в молекуле бутадиена – 1,3:



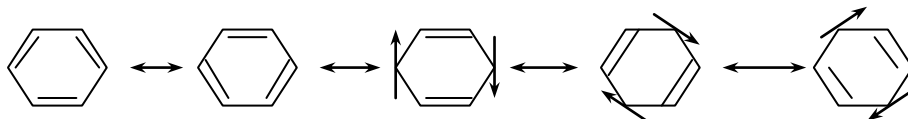
Энергию мезомерии чаще всего определяют по теплоте гидрирования:



Поскольку в молекуле бутадиена – 1,3 присутствует два фрагмента этилена, то всего при гидрировании должно выделяться 60 ккал/моль (гипотетически). Практически выделяется 56,4 ккал/моль. Разность 3,6 ккал/моль есть энергия мезомерии или энергия резонанса.

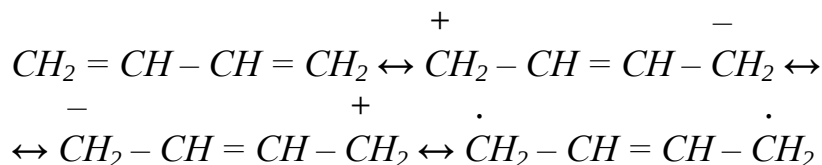
Существует несколько способов наглядного изображения эффектов сопряжения, например, с помощью резонансных валентных схем, позволяющих описать многочисленные специфические свойства сопряжённых систем. Слово «мезомерный» предложил Ингольд, это означает, что истинная структура вещества является

промежуточной между классическими ковалентными или ионными структурами. Например, бензол:



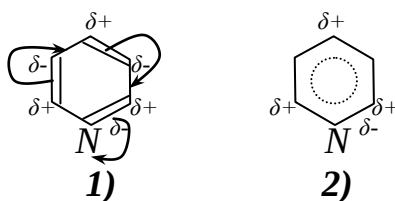
Это граничные, резонансные или предельные структуры, результатом взаимодействия которых может быть строение истинной молекулы. Молекула или ион, для которых можно написать несколько электронных формул без изменения взаимного расположения атомов в молекуле, называются граничными, резонансными или предельными структурами.

Граничные структуры для бутадиена – 1,3:



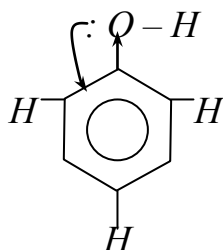
Набор резонансных структур выражается одной мезо-формулой. Существует два способа изображения мезо-формул:

- 1) с изогнутыми стрелками;
- 2) с выравненными связями.



пиридин

Индуктивные и мезомерные эффекты оказывают влияние на физические и химические свойства веществ. Объясняя эти электронные эффекты в молекуле, можно предсказать свойства данного вещества. Например, молекула фенола C_6H_5OH наглядно отображает взаимное влияние атомов друг на друга, а именно, OH – группа обладает отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектами, в результате чего, влияя на бензольное кольцо, делает очень подвижными атомы водорода, находящиеся в орто – и пара – положениях. Эти атомы водорода легко замещаются на атомы брома при бромировании. В свою очередь, бензольное кольцо влияет на гидроксильную группу через $p - \pi$ – сопряжение, в результате чего кислые свойства OH – группы возрастают.



Классификация органических реакций

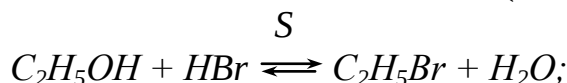
Органические реакции протекают медленнее неорганических реакций и являются многостадийными.

Классификация органических реакций многообразная. В данное время органические реакции классифицируются по 4 моментам.

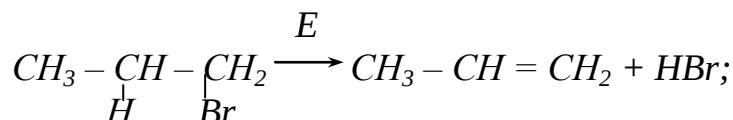
I. Классификация по направлению реакции или по конечным продуктам реакции

Сюда относят четыре типа реакций:

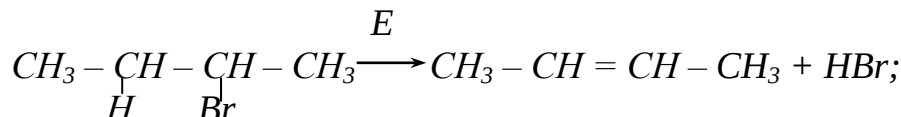
- 1) *реакции замещения (обмена)*, при которых несколько атомов замещаются на другой атом или группу атомов. Обозначают символом «S» (S – substitution – *замещаю*):



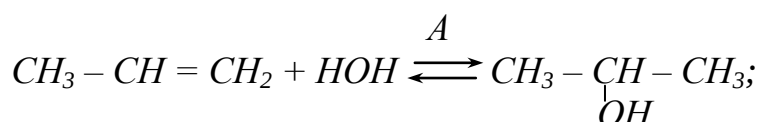
- 2) *реакции отщепления (элиминирования)*. Обозначается символом «E» (E – eliminate – *удалять*):



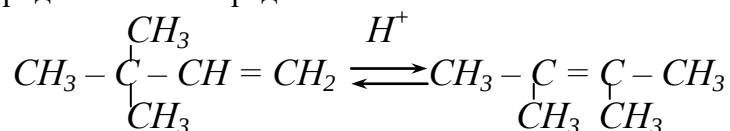
Реакция отщепления протекает по правилу Зайцева, (противоположное правилу Марковникова): водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода, находящегося рядом с углеродом, несущего функциональную группу или заместитель:



- 3) *реакции присоединения*. Обозначается символом «A»:



- 4) *перегруппировки* – это реакции, сопровождающиеся изменением порядка связывания атомов в молекуле, например, перегруппировка ненасыщенных углеводородов в кислой среде:



Все реакции протекают по различным механизмам. Под *механизмом* реакции понимают ту последовательность стадий, которая приводит к превращению исходных веществ в конечные продукты реакции.

Изучение механизма реакций имеет большое мировоззренческое значение. Оно даёт возможность выяснить сложность химических явлений на основе современных электронных представлений. Установление того или иного механизма реакции

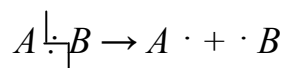
позволяет найти пути управления химическими процессами, то есть синтезировать вещества с заранее заданными свойствами.

II. Классификация органических реакций по типу разрыва ковалентной связи

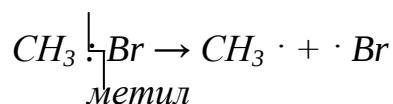
Ковалентная связь разрывается двумя способами:

- 1) гомолитически,
- 2) гетеролитически.

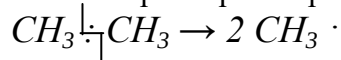
Гомолитический разрыв происходит с образованием радикалов. В этом случае химическая связь разрывается таким образом, что каждый партнёр получает по одному неспаренному электрону:



Реагирующая частица с одним неспаренным электроном называется радикалом:

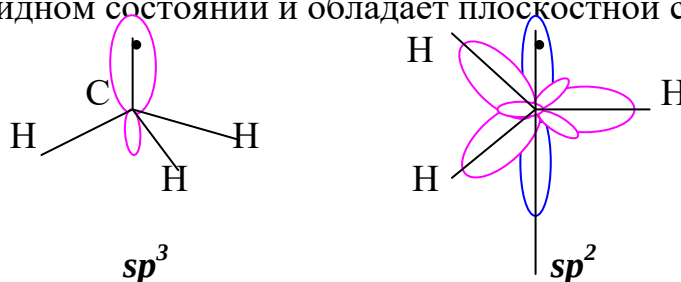


Гомолитический разрыв связи происходит при нагревании, освещении, действии других радикалов и протекает в фазе неполярных растворителей:



Радикал – метил существует $8 \cdot 10^{-13}$ сек.

В радикалах атом углерода находится либо в sp^3 – гибридном состоянии и обладает тетраэдрической или пирамидальной структурой, либо в sp^2 – гибридном состоянии и обладает плоскостной структурой:



Чаще всего радикалы встречаются в sp^2 – гибридном состоянии, реже (пирамидальный) встречается, например, в голове моста мостиковых соединений (при распаде альдегидов бициклического ряда).

Свободные радикалы существуют очень мало в свободном состоянии.

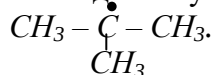
Различают *первичные*, *вторичные* и *третичные* радикалы, устойчивость которых различна.

Первичным называется такой радикал, у которого неспаренный электрон находится на углеродном атоме, связанном с одним соседним углеродным атомом: $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$;

вторичным называется такой радикал, у которого неспаренный электрон находится на углеродном атоме, связанном с двумя соседними углеродными атомами:



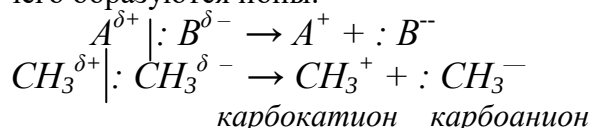
третичным называется такой радикал, у которого неспаренный электрон находится на углеродном атоме, связанном с тремя соседними углеродными атомами:



Более устойчив третичный радикал, так как электрон распределяется между σ – связями трёх радикалов, или неспаренный электрон вступает в сопряжение с σ – связями трёх радикалов. Энергия образования третичных радикалов меньше, чем вторичных и первичных. Третичные радикалы образуются гораздо легче.

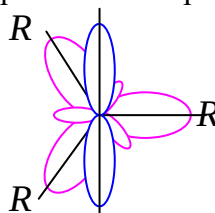
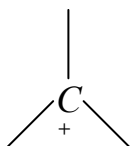
Гетеролитический разрыв ковалентной связи.

Ковалентная связь разрывается таким образом, что один партнёр получает полностью электронную пару и заряжается отрицательно, а второй заряжается положительно, в результате чего образуются ионы:



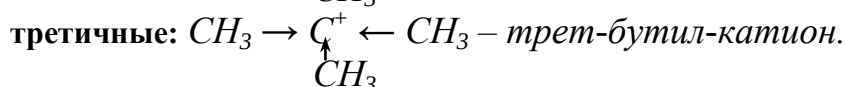
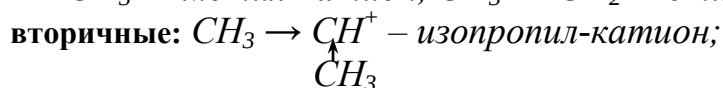
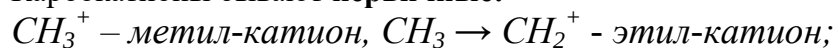
Гетеролитический разрыв связи осуществляется в полярном растворителе в присутствии катализаторов.

Карбокатион – это реагирующая частица с положительным зарядом на атоме углерода. Строение карбокатиона отвечает состоянию sp^2 – гибридизации атома углерода с одной вакантной p – орбиталью и тремя копланарными (плоскими) связями.



Карбокатионы тем устойчивее, чем в большей степени компенсирован их электронный дефицит положительными индуктивными эффектами алкильных радикалов.

Карбокатионы бывают **первичные**:



Третичные катионы самые устойчивые, так как положительный заряд на атоме углерода нейтрализуется тремя метильными группами.

Устойчивость третичных карбониевых ионов обеспечивают следующие факторы:

- 1) возрастанием положительных индуктивных эффектов алкильных радикалов;
- 2) стерическими факторами. Образование карбониевого иона сопровождается переходом углерода из тетраэдрического sp^3 состояния в плоскостное sp^2 состояние. Валентный угол при переходе увеличивается от $109^\circ 28'$ до 120° . Переходу карбокатиона в тригональную конфигурацию способствует взаимное отталкивание объёмных алкильных радикалов, которые стремятся раздвинуться. Таким образом, пространственный фактор в наибольшей степени сказывается на устойчивости третичных карбониевых ионов, содержащих три радикала.

Карбоанион – это реагирующая частица с отрицательным зарядом на атоме углерода, который находится в sp^3 гибридном состоянии и имеет тетрагональную

конфигурацию, где на одной из гибридных орбиталей находится пара электронов, а также может находиться в sp^2 – гибридном состоянии:

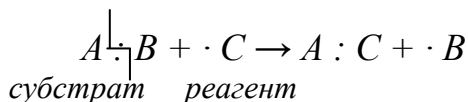


Устойчивость карбоанионов зависит от состояния гибридизации, индуктивных и мезомерных эффектов и других факторов.

В зависимости от типа разрыва ковалентной связи органические реакции бывают радикальные и ионные.

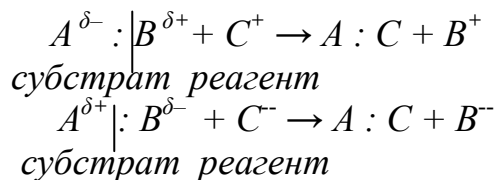
Реакции, протекающие с образованием радикалов, называются *радикальными* и протекают по радикальному механизму.

В общем виде:



Реакции, протекающие с образованием ионов, называются *ионными* и протекают по ионному механизму.

В общем виде:

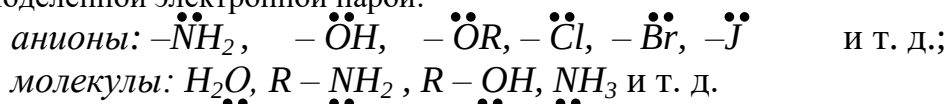


III. Классификация органических реакций по природе реагента

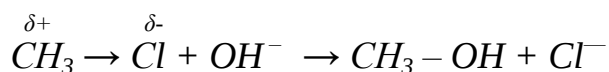
Реагенты бывают:

- 1) нуклеофильные – N^- ;
- 2) электрофильные – E^+ .

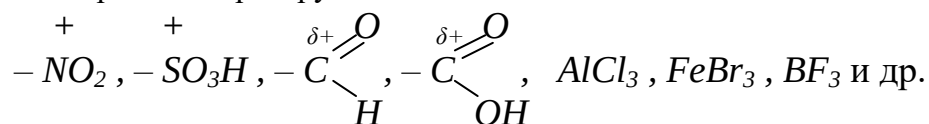
Нуклеофильные реагенты – это анионы или молекулы, содержащие атомы с неподелённой электронной парой:



Нуклеофилы – это электронодоноры, которые атакуют положительный центр на субстрате и образуют химическую связь за счёт своей электронной пары:

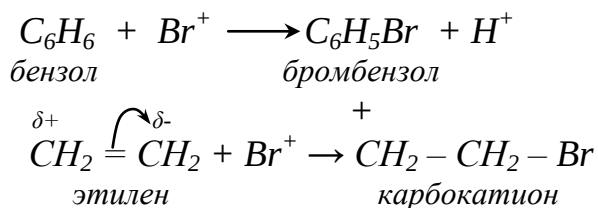
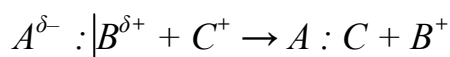


Электрофильные реагенты – это катионы или вещества, в молекуле которых имеются атомы с незаполненными (вакантными) орбиталями. Это электроноакцепторы, которые атакуют в субстрате отрицательный центр и образуют химическую связь за счёт электронной пары другой частицы. К ним относятся:

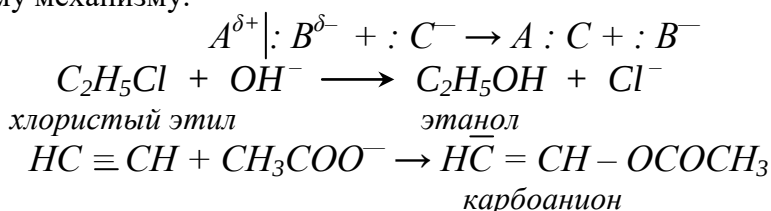


В зависимости от природы реагента ионные реакции могут быть нуклеофильные и электрофильные.

Если на первой стадии реакции субстрат атакует электрофил, то реакция протекает по электрофильному механизму:



Если на первой стадии субстрат атакует нуклеофил, то реакция протекает по нуклеофильному механизму:



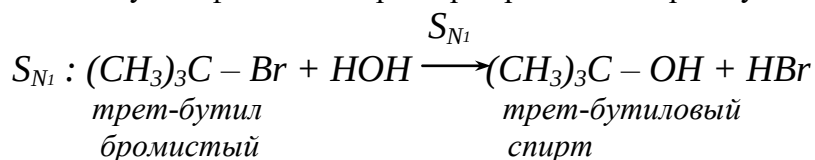
Реакции замещения, протекающие по радикальному механизму, обозначаются S_R , протекающие по электрофильному механизму – S_E , а по нуклеофильному механизму – S_N .

Реакции присоединения обозначаются соответственно: A_R , A_E и A_N .

IV. Классификация органических реакций по количеству молекул, участвующих в стадии определения скорости реакции

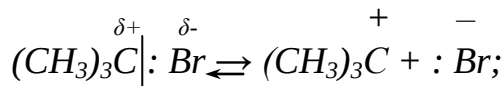
Органические реакции классифицируются по количеству молекул, участвующих в стадии определения скорости реакции и делятся на мономолекулярные, бимолекулярные и полимолекулярные. Последние можно разбить по стадиям мономолекулярных и бимолекулярных реакций.

Мономолекулярные реакции – это реакции первого порядка, на скорость которой влияет концентрация только одного вещества. Примером может служить реакция замещения нуклеофильного характера бромистого трет-бутила с водой:

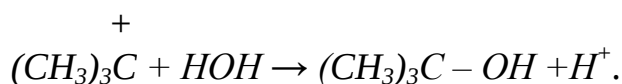


Мономолекулярные реакции протекают в две стадии. На первой медленной стадии происходит ионизация реагирующего вещества с образованием карбониевого иона. На второй стадии карбониевый ион быстро взаимодействует с нуклеофильным реагентом.

Первая стадия:

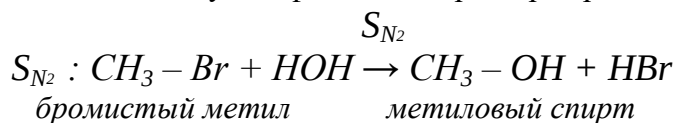


Вторая стадия:

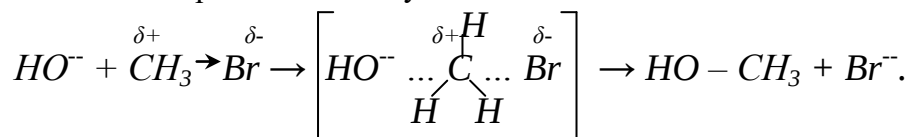


По мономолекулярному механизму протекает и реакция замещения или реакция элиминирования – E_1 .

Бимолекулярные реакции – это реакции второго порядка, на скорость которой оказывает влияние концентрация двух реагирующих веществ: и субстрата, и реагента. Протекает бимолекулярная реакция в одну стадию. Если мономолекулярные реакции характерны для соединений с третичными радикалами, то бимолекулярные реакции свойственны для соединений с первичными радикалами. Примером может служить реакция замещения нуклеофильного характера бромистого метила с водой:



Нуклеофил атакует частично положительно заряженный атом углерода. Этот заряд самый большой у первичных радикалов. Реакция идёт через образование промежуточного гипотетического состояния, в котором атакуемый атом углерода уплощается и переходит из sp^3 – гибридизации в sp^2 – гибридизацию, становясь как бы пятивалентным. Атака нуклеофилом происходит с противоположной стороны атома углерода, где находится атом брома (атака «с тыла»). В результате происходит вальденовское обращение молекулы:

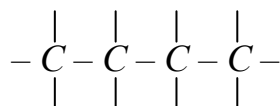


По бимолекулярному механизму протекают и реакции элиминирования – E_2 , которые идут, обычно, синхронно с реакциями замещения.

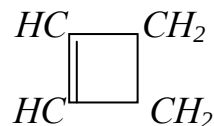
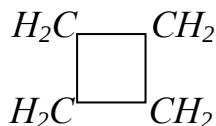
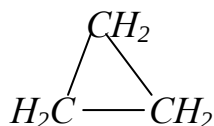
Классификация органических соединений

Все органические соединения делятся на три большие группы:

- 1) *ациклические* соединения, или алифатические, или соединения жирного ряда. Сюда относятся соединения с открытой углеродной цепью:



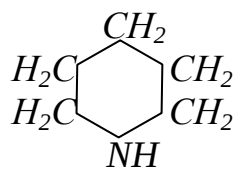
- 2) *карбоциклические* соединения – это соединения, в которых атомы углерода образуют циклы. Эта группа делится на две подгруппы: а) *алициклические* соединения, в которых атомы углерода могут соединяться друг с другом как одинарными, так и двойными и тройными связями:



- б) *ароматические* соединения, молекула которых содержит бензольное ядро:



- 3) *гетероциклические* соединения – это вещества, молекула которых содержит помимо атомов углерода гетероатомы, например, N, S, O и т. д.:



пиперидин

Каждая группа соединений делится на классы. Отнесение соединений к определённому классу способствует наличие *функциональной* группы. *Функциональная* группа – это группа атомов, обуславливающая основные (характерные) свойства соединений данного класса.

Классы соединений:

- углеводороды $R - H$;
- галогенопроизводные углеводородов $R - G$;
- спирты $R - OH$;
- альдегиды и кетоны $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$, $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$;
- карбоновые кислоты $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$;
- амины $R - NH_2$;
- нитросоединения $R - NO_2$;
- соединения с несколькими функциональными группами.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Ковалентная связь. Электронные эфеты»

1. Ковалентная связь образуется между атомами за счет обобщения электронов:

- A) двух
- B) одного
- C) трех
- D) четырех

2. Сигма связь образуется при перекрывании орбиталей

- A) $p_z - p_z$
- B) $p_y - p_y$
- C) $p_x - p_x$
- D) $p_x - p_z$

3. π -связь образуется при перекрывании орбиталей.

- A) $p_z - p_z$
- B) $p_x - p_x$
- C) $s - p_x$
- D) $s - p_y$

4. Семиполярная связь присутствует в следующих группах атомов:

- A) $-N(CH_3)_2$, $-S(CH_3)$
- B) $-NH_2$, $-SH$
- C) $-OH$, $-OCH_3$
- D) $-NO_2$, $-SO_3H$

5. Донорно-акцепторная связь присутствует в следующих группах атомов:

- A) NH_4^+ , -OH
- B) NH_2 , -OH
- C) NH_4^+ , -OH_2^+
- D) SR , -OR

6. Гибридизация орбиталей- это:

- A) перекрывание
- B) притягивание
- C) отталкивание
- D) смешивание

7. Первое валентное состояние атома углерода, это гибридизация.

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

8. Второе валентное состояние атома углерода, это гибридизация.

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

9. Третье валентное состояние атома углерода, это гибридизация.

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

10. Для C-C связи характерна гибридизация атомов углерода.

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

11. Для C=C связи характерна гибридизация атомов углерода:

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

12. Для $\text{C} \equiv \text{C}$ связи характерна гибридизация атомов углерода:

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

13. Электроотрицательность атома углерода увеличивается в ряду:

- A) $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$
- B) $\text{sp}^3 < \text{sp} < \text{sp}^2$
- C) $\text{sp} < \text{sp}^2 < \text{sp}^3$
- D) $\text{sp}^2 < \text{sp} < \text{sp}^3$

14. Большею поляризуемостью обладает связь.

- A) $C=O$
- B) $C-O$
- C) $C=C$
- D) $C-C$

15. Для сигма-связи характерны реакции:

- A) присоединения
- B) замещения
- C) восстановления
- D) окисления

16. Для π -связи характерны реакции:

- A) присоединения
- B) замещения
- C) восстановления
- D) окисления

17. Гомолитический разрыв ковалентной связи способствует образованию.

- A) атомов
- B) ионов
- C) радикалов
- D) молекул

18. Гетеролитический разрыв связи способствует образованию.

- A) ионов
- B) атомов
- C) радикалов
- D) молекул

19. Органогенами являются следующие атомы:

- A) C, H, N, O, S, P
- B) C, H, Cl, Na, Ca, Mg
- C) C, H, Mg, Ca, P, K
- D) C, H, Fe, Mg, I, N

20. Водородная связь является:

- A) взаимодействием атомов через пространство
- B) ионной
- C) ковалентной
- D) ван-дер-ваальсовым взаимодействием

Электронные эффекты

21. Индуктивным эффектом является.

- A) смещение электронной плотности по σ -связи в сторону более электроотрицательных атомов
- B) выравнивание π -электронной плотности по всей молекуле
- C) смещение σ -электронов к менее электроотрицательному атому
- D) выравнивание π -электронов на участке молекулы

22. Мезомерным эффектом является:

- A) смещение σ - электронов в сторону менее электроотрицательного атома
- B) смещение σ -электронов в сторону более электроотрицательного атома
- C) выравнивание π - электронной плотности по всей молекуле
- D) выравнивание π - электронов между двумя атомами

23. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$ обладает

- A) отрицательным индуктивным эффектом
- B) положительным индуктивным эффектом
- C) нулевым индуктивным эффектом
- D) мезомерным эффектом

24. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Na}$ обладает

- A) отрицательным индуктивным эффектом
- B) положительным индуктивным эффектом
- C) нулевым индуктивным эффектом
- D) мезомерным эффектом

25. $\text{CH}_3\text{—CH=O}$ обладает

- A) σ – π –сопряжением
- B) индуктивным эффектом
- C) π – π – сопряжением
- D) p – π – сопряжения

26. $\text{CH}_2=\text{CH—Cl}$ обладает эффектом:

- A) M (p – π)
- B) M (σ – π)
- C) M (π – π)
- D) I

27. $\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$ обладает эффектом:

- A) M (π – π)
- B) M (σ – π)
- C) I
- D) M (p – π)

28. J эффект по цепи.

- A) затухает
- B) не затухает
- C) чередуется
- D) усиливается

29. M эффект по цепи.

- A) не затухает
- B) затухает
- C) чередуется
- D) усиливается

30. Нуклеофилы- это:

- A) доноры электронов
- B) акцепторы электронов
- C) радикалы
- D) атомы

31. Электрофилы -это
А)доноры электронов
В)акцепторы электронов
С)радикалы
D)атомы

32.Отрицательно заряженные частицы являются.
А)нуклеофилами
В)электрофилами
С)радикалами
D)атомами

33. Положительно заряженные частицы являются.
А)электрофилами
В)нуклеофилами
С)радикалами
D)атомами

34. Реакция $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{Br}_2\rightarrow\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ относится к:
А) S
В) E
С) A
D) перегруппировке

35. Реакция $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2\rightarrow\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ относится к:

А)перегруппировке
В)A
С) S
D)E

36.Реакция $\text{CH}_3-\overset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3\rightarrow\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr}$ относится к:

А)E
В) S
С)A
D)перегруппировке

37. Реакция $\text{CH}_4+\text{Cl}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ относится к:
А) S
В)A
С)E
D)перегруппировка

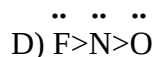
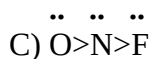
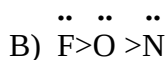
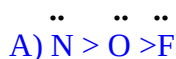
38. Для бимолекулярной реакции характерны:

- A) одна стадия; R-первичный
- B) одна стадия, R-третичный
- C) две стадии, R-первичный
- D) две стадии, R-третичный

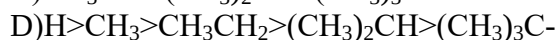
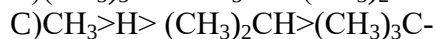
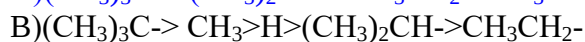
39. Для мономолекулярных реакций характерны:

- A) одна стадия, R-третичный
- B) одна стадия; R-первичный
- C) две стадии, R-первичный
- D) две стадии, R-третичный

40. В каком ряду мезомерный эффект постепенно убывает:



41. Устойчивость радикалов уменьшается в ряду:



42. Максимальным отрицательным индуктивным эффектом обладает.

- A) C-J
- B) C-N
- C) C-O
- D) C-P

Ациклические соединения

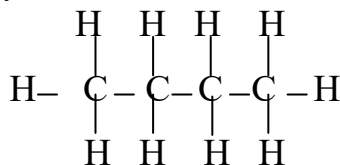
Ациклические соединения были известны до начала XIX века, именно их изучали в первой половине XIX века. Знания о них послужили основой для создания всех доструктурных теорий, классической теорией химического строения органических веществ, а затем и стереохимии. Важные объекты в биохимии — это ациклические соединения, например, белки, ферменты. В XX веке ациклические углеводороды и их производные приобрели исключительно важное значение в качестве моторного топлива, смазочных, моющих средств, мономеров в химии полимеров, пластмасс, волокон и других.

Углеводороды

Углеводородами называются органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода. Они делятся на предельные, непредельные и ароматические.

Предельные углеводороды. Алканы

Предельными углеводородами называются вещества, в молекулах которых углеродные атомы соединены друг с другом простыми сигма-связями, а другие валентности углеродных атомов, неучаствующие в их взаимном соединении, образуют связи с атомами водорода, поэтому их называют насыщенными:



бутан

Родоначальником предельных углеводородов является метан CH_4 . Он и его гомологи образуют гомологический ряд метана. Состав их можно выразить общей формулой: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

CH_4 — метан

C_2H_6 — этан

C_3H_8 — пропан

C_4H_{10} — бутан

C_5H_{12} — пентан

C_6H_{14} — гексан

C_7H_{16} — гептан

C_8H_{18} — октан

C_9H_{20} — нонан

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — декан

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ — ундекан

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ — додекан

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — тридекан

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ — тетрадекан

.....

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — эйкозан

$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ — триаконтан

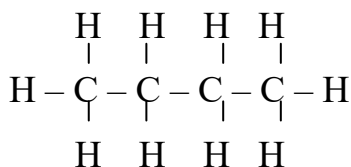
$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ — гектан

— CH_2 — гомологическая
разность.

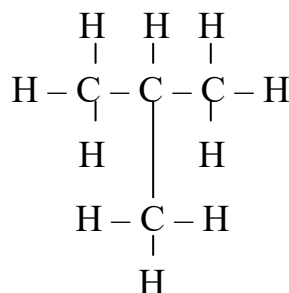
Все гомологи отличаются на гомологическую разность.

Изомерия предельных углеводородов

Для алканов характерны как структурная, так и конформационная изомерия. Структурная изомерия зависит от различия в порядке связей углеродных атомов, образующих углеродную цепь, то есть представляет изомерию углеродного скелета. Изомерия начинается с бутана. Число изомеров для бутана — 2, пентана — 3, гексана — 5, гептана — 9, эйкозана — 366319. Число изомеров резко возрастает с увеличением числа атомов углерода.



бутан

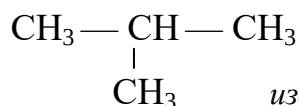


изобутан

Изображенные выше формулы называются структурные. Чаще пользуются полуструктурными формулами:

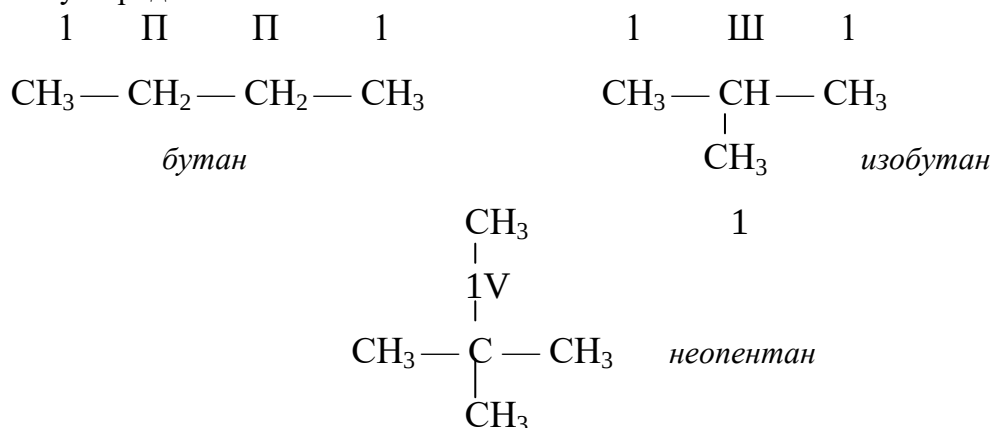


бутан



изобутан

Различают первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Первичным называют тот атом углерода, который соединяется с одним соседним углеродным атомом, вторичным – с двумя соседними углеродными атомами, третичным – с тремя соседними атомами углерода, четвертичным – с четырьмя атомами углерода.



Соединения, которые не имеют ответвления, называются нормальные, а соединения, имеющие ответвления, называются изосоединениями. Высоко-симметричные структуры называются неоструктурами или неосоединениями.

Конформационная изомерия, связанная с поворотом атомов вокруг сигма-связи, рассмотрена в первой части.

Номенклатура предельных углеводородов

Существует три вида номенклатур органических соединений: историческая или тривиальная, рациональная и систематическая или современная.

Историческая номенклатура называется по случайным признакам соединения. Она не имеет прочной основы. Например, метан называется болотным газом, так как встречается в больших количествах на болотах.

Рациональная номенклатура или метановая, или заместительная, по которой соединение рассматривается как производное метана, в молекуле которого атомы водорода замещены углеводородными радикалами. Эта номенклатура появилась в 60-х годах прошлого века.

Углеводородным радикалом называется часть молекулы, лишённая одного или нескольких атомов водорода. Радикалы называются от наименования предельного углеводорода, где окончание *-ан* заменяется на окончание *-ил*:

CH_3 – метил, C_2H_5 – этил, C_3H_7 – пропил, C_4H_9 – бутил, C_5H_{11} – амил (пентил).

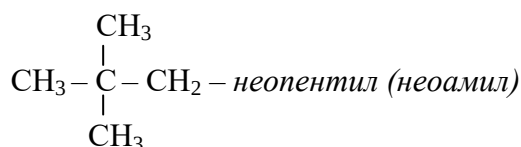
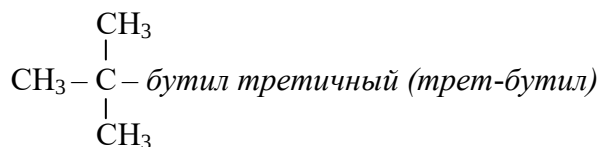
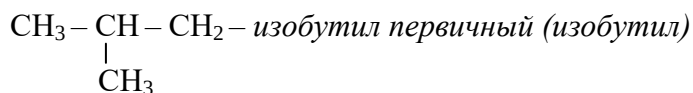
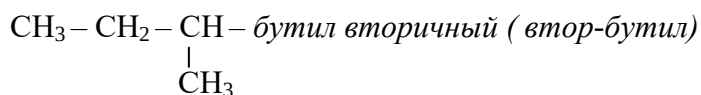
Существует понятие первичный, вторичный и третичный радикал. Первичный называется такой радикал, свободная валентность которого отходит от углерода, соединённого с одним соседним атомом углерода; вторичный называется такой радикал, свободная валентность которого отходит от углерода, соединённого с двумя соседними углеродными атомами, третичный радикал – это такой радикал, свободная валентность которого отходит от углерода, соединённого с тремя соседними атомами углерода:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ этил (первичный)

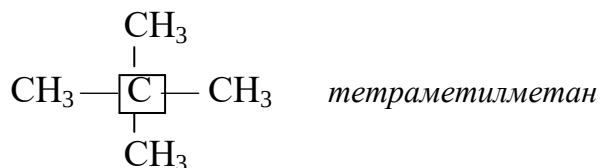
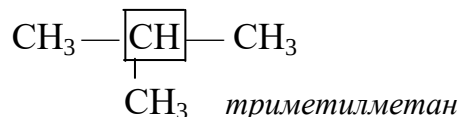
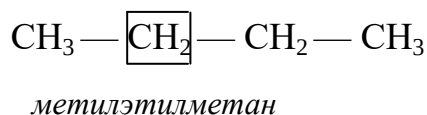
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ пропил (первичный)

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$ изопропил (пропил вторичный, втор-пропил)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ бутил (н-бутил, первичный)

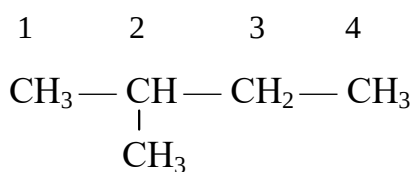


По рациональной номенклатуре в соединении выбирается атом углерода с наименьшим числом атомов водорода и принимается за основу, как метановый. Отходящие от него радикалы называются по старшинству, считая старшим метил, потом этил и так далее. В качестве упражнений за основу можно принимать и другие углеродные атомы. После названий радикалов обозначают слово «метан». Например:

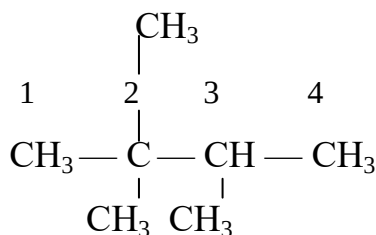


Рациональная номенклатура несовершенна и применяется для таких соединений, где число атомов углерода в молекуле не превышает 10.

Систематическая (современная) номенклатура. В 1892 г. в Женеве на международном съезде химиков по выработке новой номенклатуры для органических соединений были утверждены основные принципы названий органических веществ. Номенклатура была названа женовской. Позже эта номенклатура была усовершенствована на X конгрессе химиков в г. Льеже в 1930 г. и названа льежская номенклатура. В 1960 г. на IX конгрессе международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) (ИЮПАК) были разработаны новые принципы номенклатуры, которая в 1965 г. в г. Париже была дополнена на международном съезде химиков. Эта номенклатура стала называться систематической, научной, международной, современной. По этой номенклатуре предельные углеводороды называются алканы. Для сложного соединения название складывается следующим образом: выбирается самая длинная углеродная цепочка, которая считается главной, и номеруется с того конца, где ближе ответвление. В случае одинаковых ответвлений номеруют главную цепочку с того конца, где ответвлений больше. Ответвления или радикалы называются по старшинству и их место положения обозначается цифрой. Если радикалы одинаковые, они суммируются. Число радикалов должно равняться числу цифр в названии. На последнем месте называется алкан главной углеродной цепи. Например:



2-метилбутан



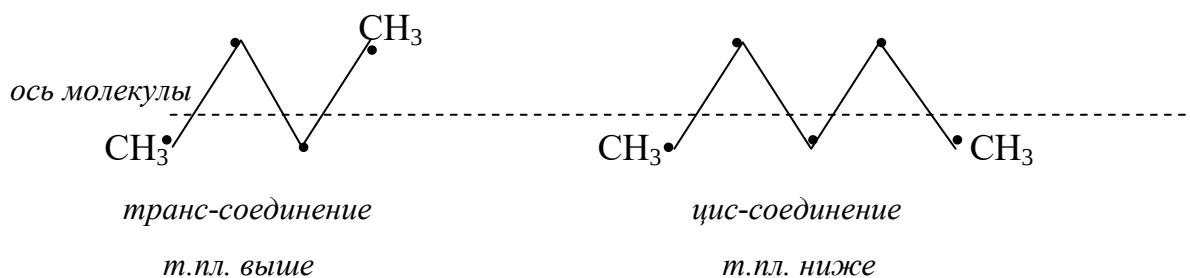
2,2,3-триметилбутан

Физические свойства алканов

Физические свойства определяются строением и составом алканов. Первые четыре гомолога – газы, почти не имеют запаха. От C_5 до C_{16} – жидкости с бензиновым запахом, начиная с C_{16} – это твердые вещества. Алканы почти не растворимы в воде. Алканы – вещества неполярные и слабо поляризуются. Температура кипения в гомологическом ряду возрастает с увеличением молекулярной массы, причем разность температур кипения ближайших гомологов все время уменьшается. Изомеры нормального строения (неразветвленного) кипят при более высокой температуре, чем разветвленного строения. Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью в жидком состоянии: ответвления от главной цепи создают пространственные препятствия для сближения молекул. Углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию, например, с мочевиной. Поэтому нормальные изомеры можно отделять от изомеров с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной, что находит применение в промышленности.

В последнее время большое значение в промышленности приобрел метод разделение алканов нормального и изостроения с помощью клатратов – соединений включения. Эти методы основаны на различной способности молекул, отличающихся по форме и величине, размещаться между молекулами некоторых твердых веществ, имеющих слоистую или сетчатую кристаллическую структуру. Извлеченные в виде клатратов вещества легко освобождаются от «хозяина». В качестве клатратообразователей кроме мочевины могут быть тиомочевина, некоторые комплексные соли металлов, цеолиты и другие.

Температура плавления медленно возрастает с увеличением молекулярной массы, причем температура плавления четных гомологов выше нечетных. Это объясняется различным пространственным расположением конечных метильных групп относительно оси молекулы.



Благодаря более симметричному строению молекулы с четным числом углеродных атомов атомы сильнее взаимодействуют между собой в кристаллической решетке и ее труднее разрушить при нагревании. Плотность предельных углеводородов меньше 1.

Гомологический ряд алканов хорошо иллюстрирует диалектические законы: закон перехода количественных изменений в качественные, закон отрицание отрицания, закон единства и борьбы противоположностей. Действительно, добавление гомологической разницы – CH_2 – ведет к появлению нового углеводорода. Ф. Энгельс

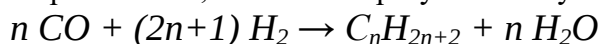
говорил: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава».

Методы синтеза алканов

Промышленные методы:

1. *разгонка нефти*
2. *гидрирование углей*
3. *из оксидов углерода и водорода (синтез-газа)(метод Фишера)*

Смесь СО и Н₂ (синтез – газ) при температуре 160 – 200°С и атмосферном давлении в присутствии катализаторов никеля, кобальта образует смесь углеводородов по схеме:

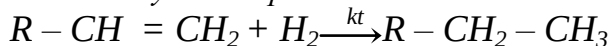


Если катализатором является железо, то побочным продуктом будет и CO_2 . Добавками различных веществ и катализаторов можно регулировать длину цепи образующихся углеводородов и количество соединений изостроения.

Синтетические методы:

I. Методы синтеза алканов без изменения углеродного скелета:

- 1) гидрирование этиленовых углеводородов:



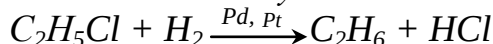
kt – Pt, Pd, Ni – Реня.

- 2) из алкилгалогенидов:

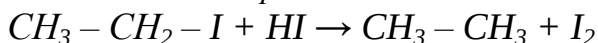
- а) восстановление водородом в момент выделения:



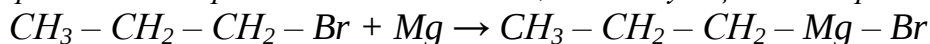
- б) восстановление каталитически возбужденным водородом:



- в) восстановление йодистым водородом:

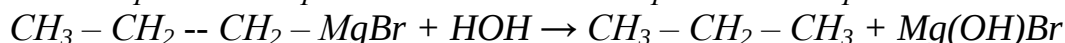


- г) через магний – органические соединения, с последующим их гидролизом:



бромистый пропи́л

пропилмагнийбромид



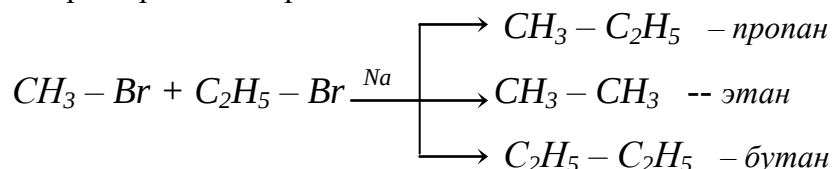
II. Методы синтеза алканов с увеличением углеродного скелета:

- 1) реакция Вюрца – действие на галогеноалкан металлическим натрием:

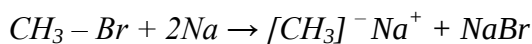


пропан

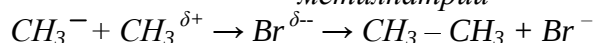
Если в реакции были использованы разные галогеноалканы, то в результате получают смесь продуктов, которую трудно разделить. Поэтому смесь галогеноалканов в реакции Вюрца применяют редко:



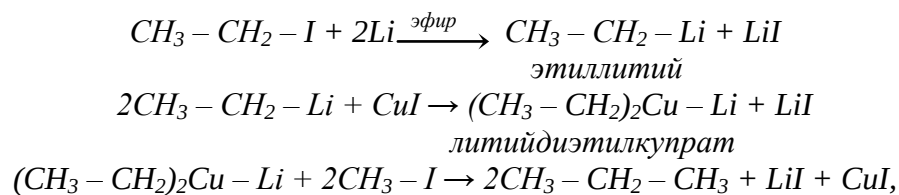
Механизм реакции изучен П.П. Шорыгиным – это нуклеофильное замещение второго порядка:



метилнатрий



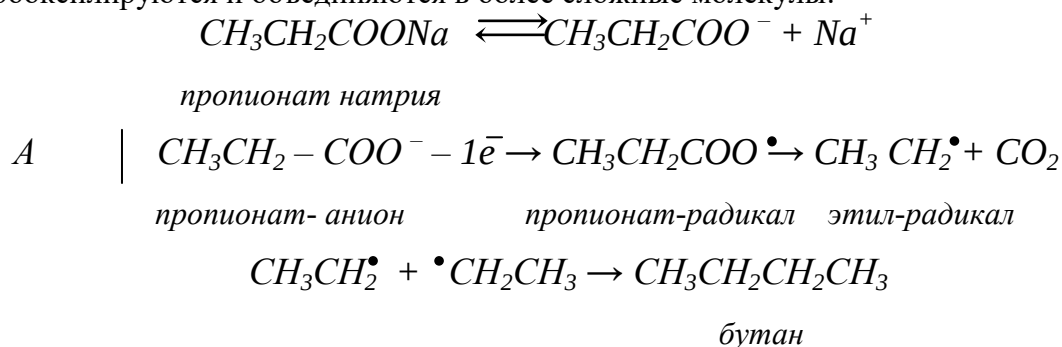
2) реакция Кори – Хауса – использование литий – органических соединений и солей меди:



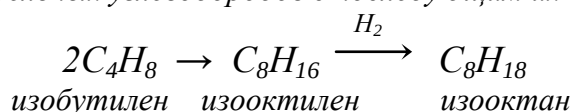
в случае первичных алкилов выход продуктов реакции достигает 100 %, а в случае вторичных и третичных алкилов выходы колеблются от 30 % до 50 %.

3) реакция Кольбе – электролиз солей карбоновых кислот.

При электролизе солей карбоновых кислот последние диссоциируют на ионы. Анионы кислот на аноде распадаются с образованием свободных радикалов, которые декарбоксилируются и объединяются в более сложные молекулы:



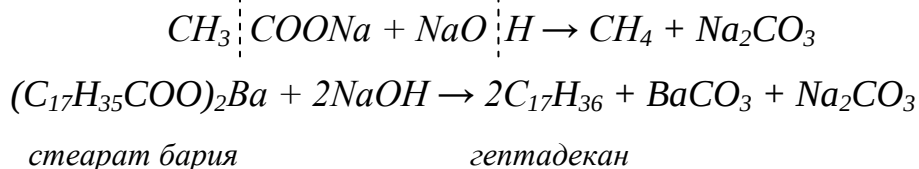
4) соединение непредельных углеводородов с последующим их восстановлением:



Реакции этого типа лежат в основе утилизации отходящих газов крекинг – процесса.

III. Методы синтеза алканов с уменьшением углеродного скелета.

1) реакция Дюма – щелочное плавление солей органических кислот или плавление с натронной известью:



По этой реакции устанавливают строение высших жирных кислот.

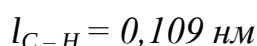
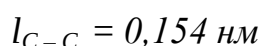
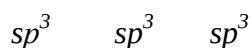
2) крекинг – процесс или расщепление.

При большой температуре и большом давлении молекулы с большой молекулярной массы дают молекулы предельных и непредельных углеводородов с небольшой молекулярной массой:



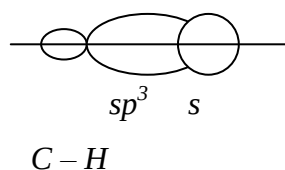
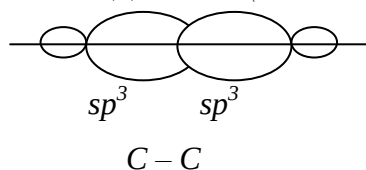
Электронное строение алканов

Каждый атом углерода в молекуле алканов находится в sp^3 – гибридном состоянии или первом валентном состоянии. Направленность – тетраэдрическая.



$$E_{C-C} = 350 \text{ кДж/моль (83,6 ккал/моль)},$$

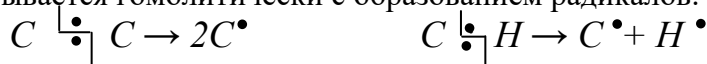
$$E_{C-H} = 414 \text{ кДж/моль (98,7 ккал/моль)}.$$



Связи в алканах насыщены другими атомами, либо атомами углерода, либо атомами водорода, поэтому для алканов характерны реакции расщепления по $C - C$ – связи или замещения по $C - H$ – связи. Поскольку энергия связи $C - C$ меньше, чем связи $C - H$, то на первый взгляд в первую очередь должны идти реакции по связи $C - C$. Но связь $C - H$ стерически более доступна (пространственный фактор), поэтому реакции в большей степени идут по связи $C - H$.

Химические свойства алканов

Химические свойства алканов неразрывно связаны с их электронным строением. Для одинарных или сигма-связи идут реакции только замещения или расщеления. Так как связи в алканах неполярные или малополярные, то электронная плотность сдвигается с трудом под действием внешних агентов, поэтому ковалентная связь в большей степени разрывается гомолитически с образованием радикалов:



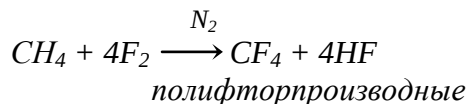
Парафины – неактивные соединения, они не взаимодействуют с концентрированными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3), с окислителями при обычных условиях.

Реакции замещения

1) Галогенирование

Замещение водородных атомов галогенами – одна из наиболее характерных реакций предельных углеводородов. Предельные углеводороды вступают в реакцию со всеми галогенами.

Фтор реагирует с алканами со взрывом, причем расщепляется связь не только $C - H$, но и $C - C$. Реакция сильно экзотермичная, но в присутствии азота или растворителей она протекает более спокойно:



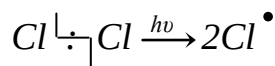
Скорость галогенирования резко снижается в ряду: $F > Cl > Br > I$. Наиболее практическое значение имеет фторирование и хлорирование алканов.

Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, температуры $300^\circ C$ или в присутствии катализатора. **Механизм реакции хлорирования радикальный – S_R** , если присутствует катализатор, то механизм реакции ионный – S_E .

Реакция S_R идет в три этапа:

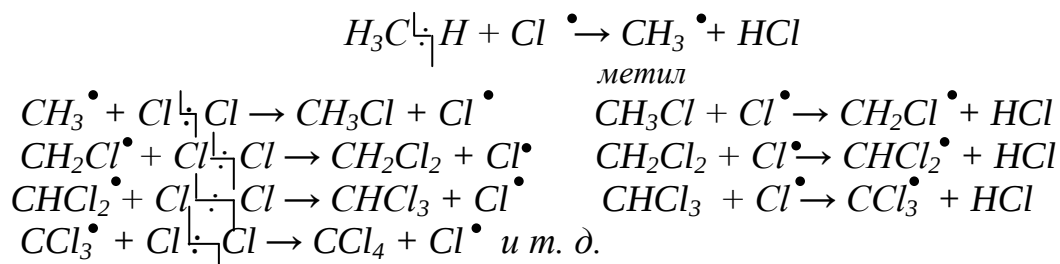
- ♦ *зарождение цепи.*

Под действием света происходит гомолитический разрыв ковалентной связи в молекуле хлора:



♦ *рост цепи.*

Радикал хлора $Cl^\bullet$ атакует связь $C-H$, вызывая ее гомолитический разрыв:



CH_3Cl – хлористый метил (хлорметан), CH_2Cl_2 – хлористый метилен (дихлорметан), $CHCl_3$ – хлористый метин (хлороформ, трихлорметан), CCl_4 – четыреххлористый углерод (тетрахлорметан).

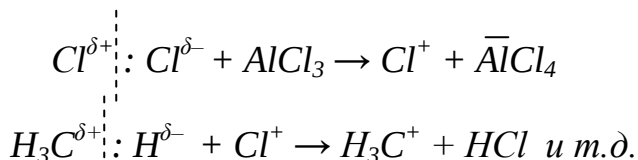
Управлять этой стадией реакции очень трудно, селективности или избирательности процесса почти не наблюдается.

♦ *обрыв цепи* – встреча двух радикалов:

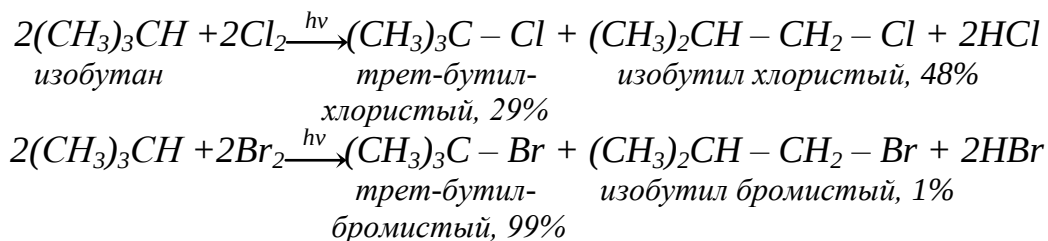


Хотя избирательность процесса проследить трудно, тем не менее наблюдается селективность, а именно, при хлорировании наиболее легко замещается атом водорода у третичного углеродного атома. Соотношение между скоростями замещения при 300°C водородных атомов при первичном, вторичном и третичном атомах углерода равно 1 : 3,25 : 4,3. В результате этого можно подобрать оптимальную температуру, при которой монохлорзамещенные получаются с небольшим выходом. Для их увеличения надо брать большой избыток углеводородов.

В присутствии катализаторов наблюдается другой механизм реакции – S_E . Катализаторами хлорирования являются: S, I_2 , $CuCl$ (I), $SbCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$ и т.д. Эти способствуют образованию полихлорпроизводных соединений. Механизм реакции ионный:



Бром реагирует с алканами избирательно, реакция протекает слабо и медленно, поэтому селективность процесса высокая. Механизм реакции – S_R :

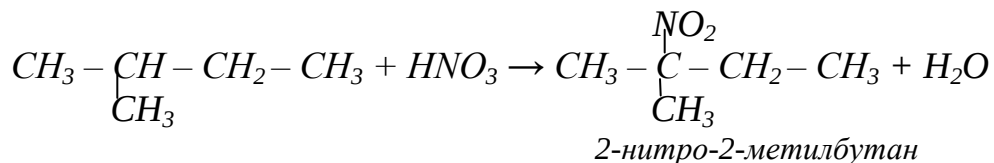


Йод реагирует с алканами при очень большой температуре, что делает реакцию иодирования практически неосуществимой.

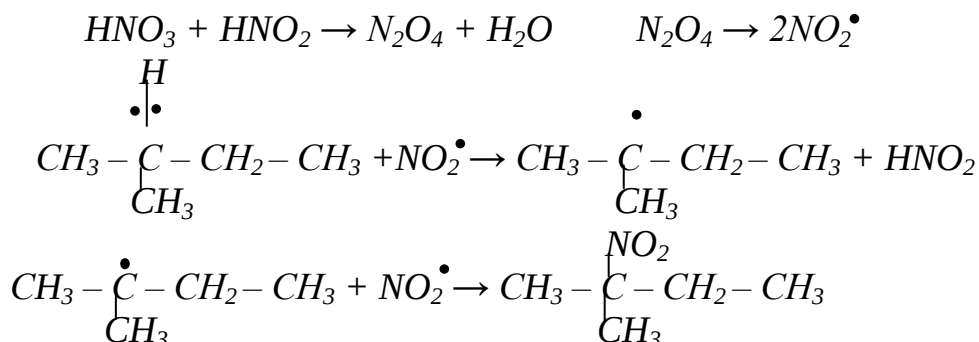
Энергия разрыва связи в молекулах галогенов снижается от фтора к йоду: $F > Cl > Br > I$, но не она определяет скорость галогенирования алканов. Фторирование, хлорирование и бромирование – это экзотермические процессы. Энергия, выделяемая при фторировании, равна 435 кДж/моль, при хлорировании – 108,8 кДж/моль, при бромировании – 39,8 кДж/моль. Иодирование – эндотермический процесс.

2) Нитрование – реакция Коновалова

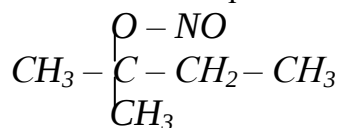
Реакция нитрования была изучена в 1888 г. М.И. Коноваловым. Она протекает при температуре 140°– 190°С и при действии разбавленной HNO₃. Реакция избирательная: сначала замещаются атомы водорода у третичного, потом у вторичного и, наконец, у первичного атома углерода, например, нитрование 2 – метилбутана:



Реакция протекает по радикальному механизму. Начальной стадией реакции является взаимодействие диоксида азота с алканом, приводящее к возникновению свободных радикалов:



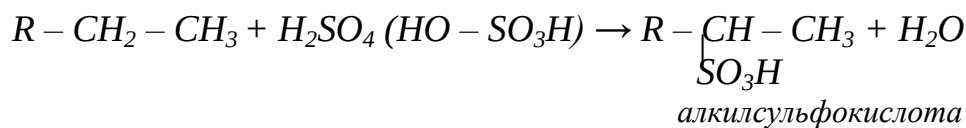
Побочной реакцией нитрования является образование эфира азотистой кислоты:



Побочные реакции дают выход на получение кислородсодержащих соединений.

3) Реакция сульфирования

При обычной температуре серная кислота на алканы не действует. При нагревании серная кислота действует на парафины как окислитель. Однако дымящая серная кислота с высшими парафинами дает сульфокислоты:



Сульфоокисление:

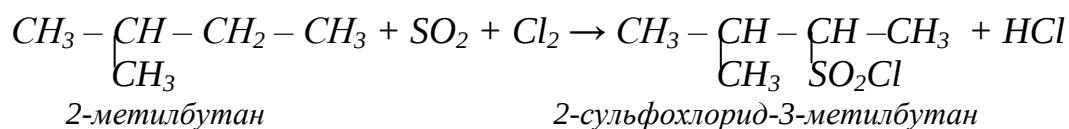


Для реакций сульфирования также характерна зависимость: легкость замещения атомов водорода у третичного атома углерода по сравнению со вторичным и третичным углеродным атомом.

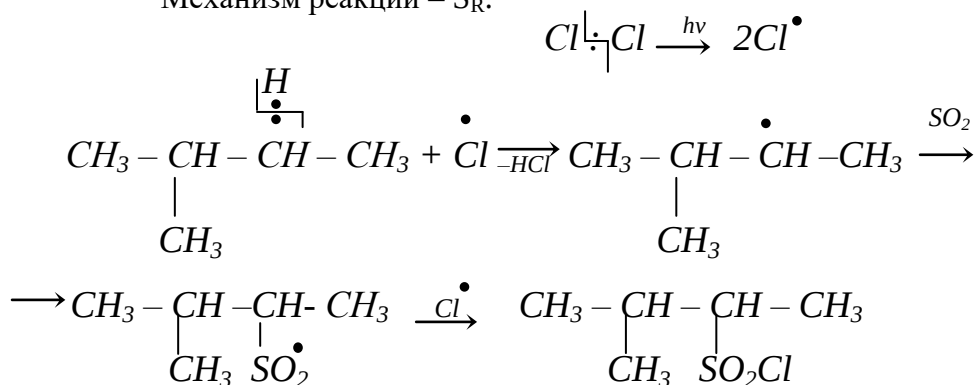
4) Реакция сульфохлорирования

Реакция имеет большое значение, так как продукты реакции от C₈ до C₂₀ применяются в качестве детергентов – синтетических моющих средств. Реакция идет по радикальному механизму, вторичные атомы углерода легче сульфохлорируются,

чем первичные. Третичные углеродные атомы не сульфохлорируются из-за пространственных затруднений (стерический фактор).

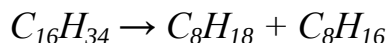


Механизм реакции – S_R:



Реакции расщепления

При нагревании высших углеводородов до температуры 500°C они расщепляются с разрывом C – C – связи и образуют предельные и непредельные углеводороды с небольшой молекулярной массой:

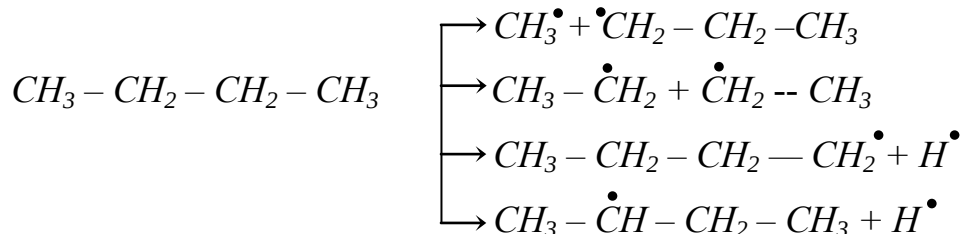


Процесс расщепления C – C – связи называется крекинг – процессом. Основными реакциями при крекинге являются реакции расщепления, изомеризации и циклизации. Разложение углеводородов при температуре 650°–750°C приводит к образованию ароматических углеводородов и непредельных газообразных соединений. Этот процесс называется пиролизом.

Крекинг бывает термический и каталитический. Термический крекинг протекает по радикальному механизму, а каталитический – по ионному.

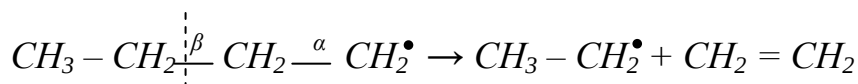
Термический крекинг

Термический крекинг протекает при температуре 470° – 550°C и давлении несколько мега паскалей, чтобы было больше получено жидких углеводородов. При термическом крекинге углеводороды распадаются на различные радикалы, которые живут тысячные доли секунды. Например, бутан:



Результатом крекинга являются продукты, полученные в результате превращения радикалов:

1) **распад радикалов по β-связям (β-расщепление).** Разрывается β-связь по отношению к атомам со свободным электроном (β-связь разрывается вследствие взаимодействия ее электронов с неспаренным электроном – сверхсопряжение).

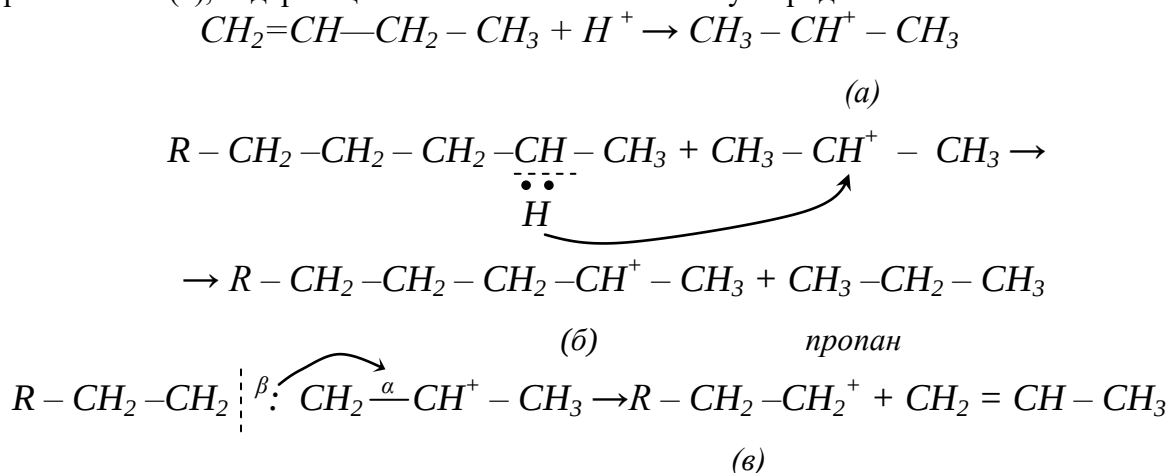


$$CH_3-CH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \cdot \overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowright}{CH_2-CH_2^{\bullet}}} \rightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{этен}}{CH_2=CH_2}$$
$$\bullet C_4H_9 + \bullet C_4H_9 \rightarrow C_8H_{18}$$

октан

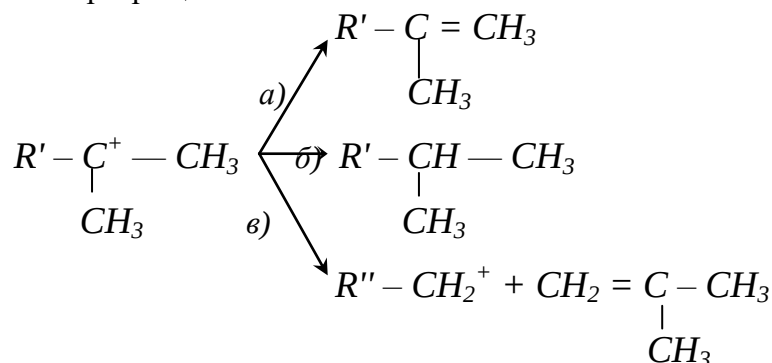
Каталитический крекинг

Механизм реакции – ионный. В виде примесей в алкане всегда присутствует олефин. Он при участии кислотного катализатора превращается в карбокатион (а). Последний отщепляет гидрид-ион от молекулы углеводорода и образует карбокатион (б). Карбокатион (б) расщепляется с разрывом $C - C$ - связи в β -положении к катионному атому углерода с образованием непредельного углеводорода и первичного карбокатиона (в), содержащего меньшее число атомов углерода:


$$\begin{array}{ccc}
 R-CH_2-CH_2^+ & \rightleftharpoons & R-CH^+-CH_3 \rightleftharpoons R'-\overset{\overset{+}{|}}{C}-CH_3 \\
 (6) & & \underset{\underset{CH_3}{|}}{(2)}
 \end{array}$$

59

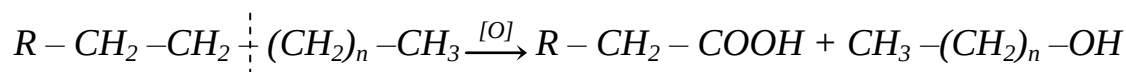
б)присоединять гидрид-ион от молекулы исходного углеводорода и образовывать новый предельный углеводород
в)подвергаться β -распаду на алкен и новый карбокатион, который вновь может претерпевать химические превращения:



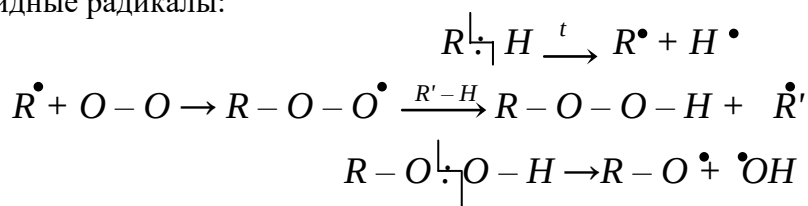
Окисление парафинов

При действии низких температур парафины устойчивы к действию сильных окислителей: $KMnO_4$, хромовая смесь. При высоких температурах алканы сгорают с выделением углекислого газа, воды и большого количества тепла.

Наибольшее применение имеет окисление высших парафинов нефти с целью получения синтетических высших жирных кислот для мыловаренной промышленности. Окисление парафинов идет при температуре $150^\circ C$ и в присутствии катализаторов – соединений марганца. В результате получают смесь кислот с различной длиной цепи, оксикислоты, кетокислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны и т.д.

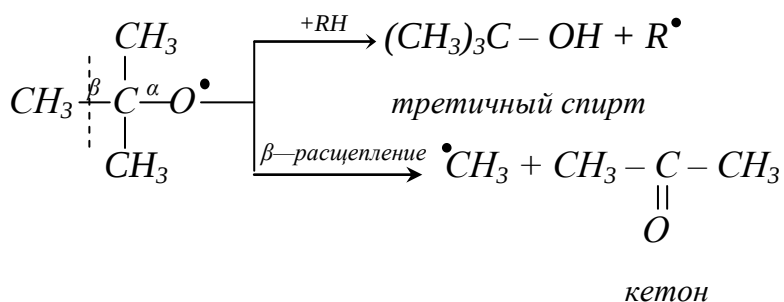


Окисление алканов идет по радикальному механизму. В результате действия больших температур алканы образуют радикалы, которые соединяются с молекулой кислорода и образуют пероксидные радикалы. Последние взаимодействуют с новым алканом, образуя гидроперекиси. Гидроперекись диссоциирует по связи $O - O$, образуя оксидные радикалы:

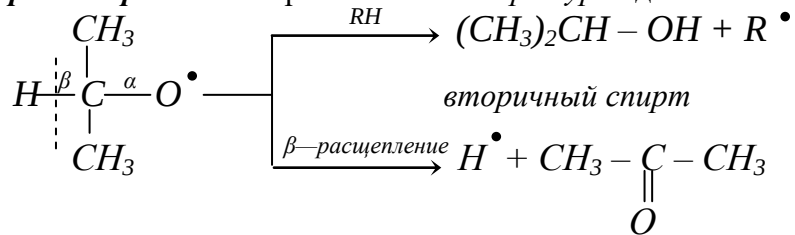


Дальнейшая судьба кислородных радикалов (оксидных) зависит от их строения:

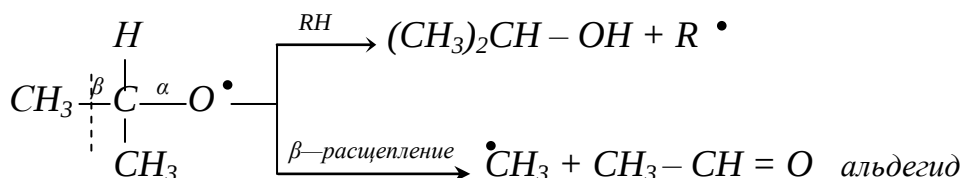
Третичные радикалы, как более устойчивые, могут быть и конечными продуктами реакции или распадаться по схеме:



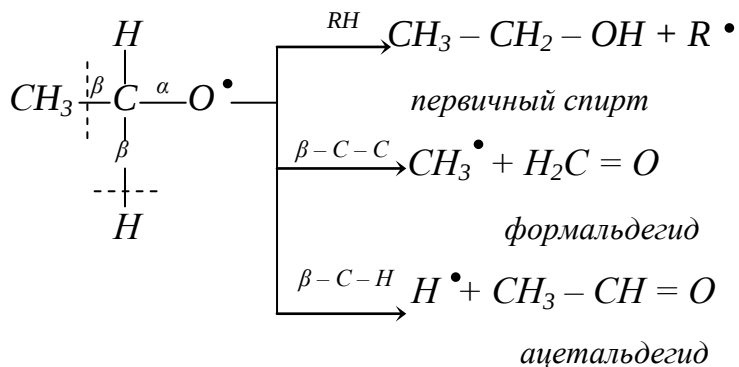
Вторичные радикалы при низких температурах дают кетоны и спирты:



при высоких температурах вторичные радикалы дают альдегиды и спирты:



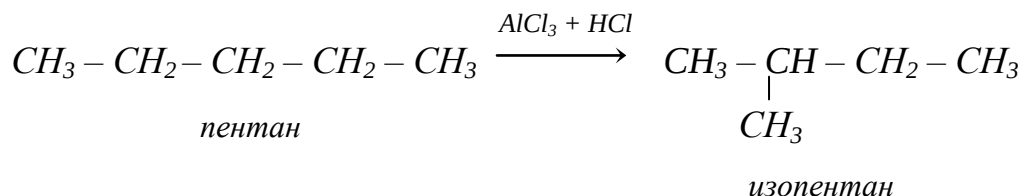
Первичные радикалы распадаются аналогично вторичным:



Последующее окисление спиртов и альдегидов дает кислоты.

Изомеризация

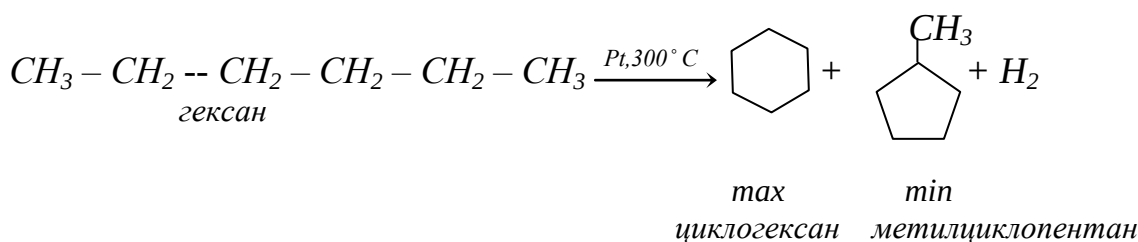
Углеводороды нормального строения под влиянием катализаторов, например, AlCl_3 , при нагревании изомеризуются в углеводороды разветвленного строения:



Реакция изомеризация применяется для получения изосоединений, применяемых в качестве ценных топливных материалов.

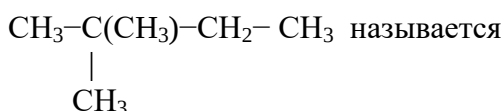
Циклизация

Процесс циклизации алканов происходит при их нагревании до температуры $300^\circ - 350^\circ\text{C}$. При этой температуре крекинг – процесс еще не идет. Происходит реакция дегидрирования с образованием наряду с алкенами циклических продуктов:



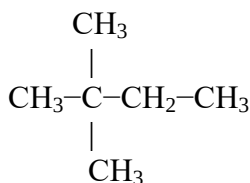
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Алканы»

1. По систематической номенклатуре соединение



- называется
- A) 2,2-диметилбутан
 - В) триметилэтилметан
 - С) 3,3- диметилбутан
 - Д) изогексан

2. По рациональной номенклатуре соединение называется



- A) триметилэтилметан
- В) 2,2-диметилбутан
- С) 3,3- диметилбутан
- Д) изогексан

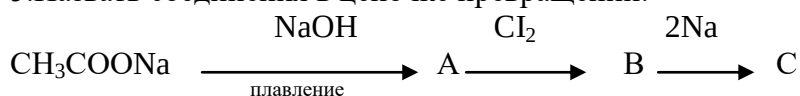
3. Реакция получения алканов с уменьшением углеродного скелета- это реакция

- A) Кольбе
- В) Дюма
- С) Вюрца
- Д) Шорыгина

4. Реакция получения алканов с увеличением углеродного скелета- это реакция

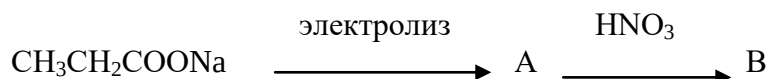
- A) Кольбе
- В) Дюма
- С) Зинина
- Д) Коновалова

5. Назвать соединения в цепочке превращений:



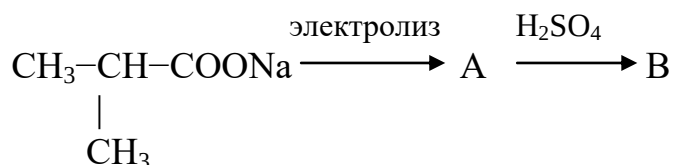
- A) А- метан, В- хлористый метил, С- этан
- В) А- этан, В- хлористый этил, С- бутан
- С) А- метан, В- хлорметан, С- пропан
- Д) А- этан, В- хлорэтан, С- метан

6. Назвать соединения в цепочке превращений:



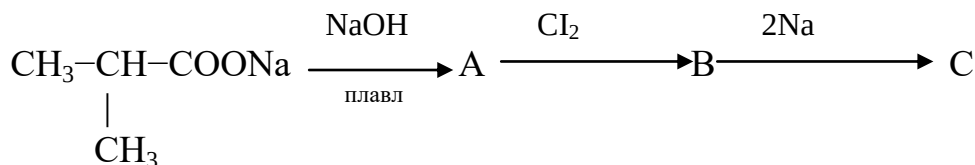
- А) А- бутан, В- 1- нитробутан
В) А- пропан, В-2- нитропропан
С) А- бутан, В-2- нитробутан
D) А- пропан, В-1- нитропропан

7. Назвать соединения в цепочке превращений:



- А) А- 2,3- диметилбутан, В- 2-сульфо-2,3- диметилбутан
В) А-2,3- диметилбутан, В-2,3- диметил-3- сульфобутан
С) А-2,4- диметилгексан, В-2-сульфо-2,4-диметилгексан
D) А-2,4- диметилгексан, в-2,4- диметил-4- сульфогексан

8. Назвать соединения в цепочке превращений:



- А) А- пропан, В-2- хлорпропан, С-2,3- диметилбутан
В) А- изобутан, В-2- хлор-2- метипропан, С- 2,4- диметилгексан
С) А- 2,4- диметилгексан, В-2- хлор-2,4-диметилгексан, С-2- натрий-2,4-
-диметилгексан
D) А-2,4-диметилгексан, В-3-3 хлор-2,4-диметилгексаан, С-4- хлор-2,4- диметилгексан

9. Крекинг- это реакция

- А) обмена
В) замещения
С) присоединения
D) расщепления

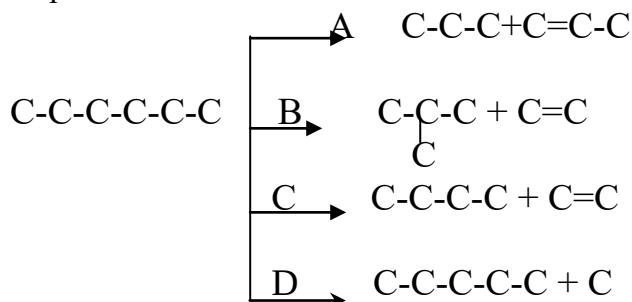
10. При крекинге в основном образуются

- А) алканы и алкены
В) алканы и арены
С) алкены и арены
D) арены и циклогексаны

11. При каталитическом крекинге преобладают процессы.

- А) изомеризации
В) окисления
С) ароматизации
D) восстановления

12. В цепочке превращений определить термический и каталитический крекинг.



А) А- термический крекинг, В- каталитический крекинг

В) С- терический крекинг, Д- каталитический крекинг

С) А- каталитический крекинг, В- термический крекинг

Д) С- каталитический крекинг, Д- термический крекинг

13. При окислении третичных радикалов алканов $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^\bullet$ образуется.

А) вторичные спирты и кетоны

В) третичные спирты и альдегиды

С) третичные спирты и кетоны

Д) первичный спирт и формальдегид

14. При окислении вторичных радикалов алканов $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}^\bullet$ образуются

А) вторичные спирты, альдегиды, кетоны

В) вторичные спирты, кетоны, формальдегид

С) первичные спирты, формальдегид, ацетон

Д) третичные спирты, альдегиды, кетоны

15. При окислении первичных радикалов алканов $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^\bullet$ образуются.

А) первичные спирты, ацетальдегид, формальдегид

В) первичные спирты, ацетальдегид, ацетон

С) первичные спирты, формальдегид, ацетон

Д) вторичные спирты, альдегиды, кетоны

16. В алканах атом углерода находится в гибридизации.

А) sp^3

В) sp^2

С) sp

Д) sp^d

17. Для алканов характерно наличие только

А) σ -связи

В) π -связи

С) τ -связи

Д) банановой связи

18. Для алканов характерны механизмы реакций.

А) S_E

В) S_R

С) S_N

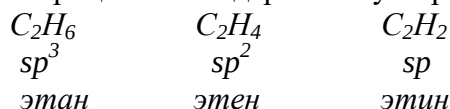
Д) E

19. Для алканов характерна общая формула.

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

Непредельные углеводороды

Непредельными углеводородами называются соединения, элементарный состав которых характеризуется меньшим содержанием атомов водорода по сравнению с соответствующим алканом, но процентное содержание углерода возрастает:

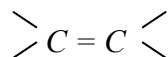


В непредельных углеводородах атом углерода проявляет валентность, равную четырем, и в соединениях образует связи либо двойные, либо тройные между углеродными атомами.

По строению непредельные углеводороды делятся на этиленовые, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, ацетиленовые, содержащие тройную связь между углеродными атомами и диеновые углеводороды, содержащие две двойные связи, находящиеся между атомами углерода.

Этиленовые углеводороды. Алкены. Олефины

Олефинами называются соединения, в молекуле которых между атомами углерода содержится одна двойная связь:



Этиленовые углеводороды называются и oleфинами потому, что газообразные члены этого ряда, соединенные с атомами хлора или бора, давали маслообразные продукты. Слово «олефины» в переводе означает маслообразующий. Голландские химики называли этилен-газ – oleфиантом, то есть маслообразным газом.

Общая формула этиленовых углеводородов: C_nH_{2n} .

Гомологический ряд начинается с родоначальника oleфинов – этилена: C_2H_4 .

Следующий гомолог – пропилен: C_3H_6 , затем бутилен: C_4H_8 и т.д.

Полуструктурными формулами гомологический ряд можно изобразить следующим образом:

$CH_2=CH_2$ – этилен, $CH_3-CH=CH_2$ – пропилен, $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ – бутилен, $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ – пентилен или амилен и т.д.

Углеводородные радикалы oleфинов называют, добавляя суффикс – *енил*:

$CH_2=CH-$ этенил или винил (эмпирическое название),

$CH_3-CH=CH-$ пропенил,

$CH_2=CH-CH_2-$ аллил,

$CH_2=\underset{|}{C}-CH_3$ – изопропенил,

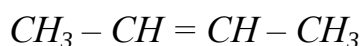
$CH_3-CH=CH-CH_2-$ кротил

Изомерия

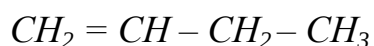
Среди олефинов характерны два вида изомерии:

- 1) *структурная*,
- 2) *пространственная (геометрическая, конфигурационная, цис-, транс-изомерия)*.

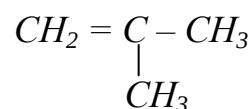
1) **Структурная изомерия** начинается с гомологического члена C_4 , но по сравнению с алканами число изомеров значительно больше. Это связано как с изомерией углеродного скелета, так и различным положением двойной связи. Например, у бутана – 2 изомера, у бутена – 3; у пентана – 3 изомера, у пентена – 5.



бутен-2



бутен-1

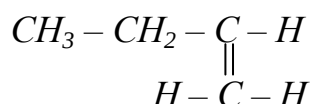
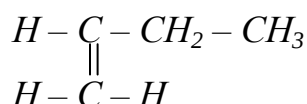


изобутилен

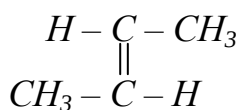
2) **Пространственная изомерия** – стереоизомерия. Этиленовые углеводороды в отличие от тетраэдрически построенных алканов имеют плоское строение. Двойная связь исключает возможность свободного вращения атомов углерода, ею связанных. В этом смысле она является «жесткой». Для разрыва двойной связи нужна значительная затрата энергии. Замещение атомов водорода в этилене другими радикалами приводит к стереоизомерам, которые отличаются друг от друга различным расположением у атомов углерода относительно двойной связи.

Изомеры, в которых заместители расположены по одну сторону от плоскости двойной связи, называются *цис-* изомерами, а такие изомеры, у которых заместители расположены по разные стороны от плоскости двойной связи, называются *транс-* изомерами. Расстояние между заместителями у *транс-* изомеров больше, чем у *цис-* изомеров. Они отличаются физическими, химическими и физиологическими свойствами. Обычно *транс-* изомеры устойчивее *цис-* изомеров.

Бутен – 1: $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$, не имеет *цис-*, *транс-* изомеров, так как расстояние между атомами одинаковое и формулы идентичные:

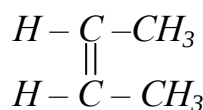


Бутен – 2: $CH_3 - CH = CH - CH_3$, существует уже в виде двух геометрических изомеров:



транс- изомер (E)

т. пл. – 105 °C



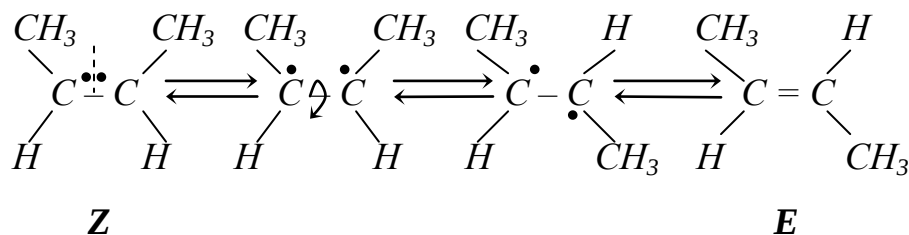
цис- изомер (Z)

т. пл. – 139 °C

Порядок атомов в этих формулах один и тот же, только они имеют разное пространственное расположение атомов, в частности, метильных групп относительно плоскости двойной связи. Эти соединения имеют разную конфигурацию молекул, поэтому изомерия называется конфигурационной или *цис-*, *транс-* изомерией. Конфигурация характеризуется постоянным расположением групп в пространстве в отличие от конформации, где группы атомов постоянно меняют свое пространственное расположение в результате вращения вокруг сигма-связи. Отсюда конформация легко переходит из одной в другую, поэтому конформеры выделить невозможно, в то время

как конфигурационные изомеры, не переходящие друг в друга из-за «жесткой» двойной связи, можно выделить из реакционной смеси.

При жестком облучении, когда энергии достаточно для разрыва π – связи, возможен переход *цис*- изомера в *транс*- изомер и наоборот:



Номенклатура

Для этиленовых углеводородов существует такая же номенклатура, как и для предельных углеводородов:

- 1) историческая или тривиальная,
- 2) рациональная,
- 3) систематическая.

1) **Тривиальная номенклатура** образуется заменой в названии соответствующего предельного углеводорода суффикса *-ан*, на суффикс *-илен*:

этан – этилен,
пропан – пропилен,
бутан – бутилен,
пентан – пентилен, амилен и т.д.

2) **Рациональная номенклатура** складывается как **производная этилена**, то есть за основу берется этилен, атомы водорода которого замещены на различные углеводородные радикалы. В названии радикалы указывают по старшинству, начиная с CH_3 , потом C_2H_5 и т.д.:

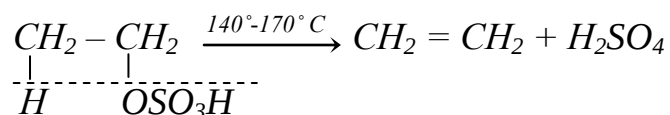
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ – метилэтилен,
 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ – метилэтилэтилен.

Для дизамещенных олефинов указывается еще слово «**симметричный**» и «**несимметричный**». Симметричным называется такой олефин, если радикалы располагаются у каждого атома углерода при двойной связи. Несимметричным называется такой олефин, когда радикалы расположены у одного и того же атома углерода при двойной связи:

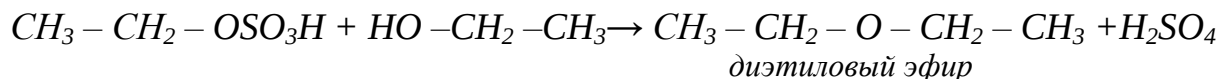
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ – диметилэтилен симметричный,
 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$ – диметилэтилен несимметричный.

3) **Систематическое (июпаковское) номенклатура** называет олефины алкенами, суффикс *-ан* у алканов меняется на *-ен*. Например, C_2H_4 – этен, C_3H_6 – пропен, C_4H_8 – бутен и т.д. Для названия сложного соединения выделяют главную углеродную цепочку с наибольшим числом атомов углерода, имеющую двойную связь. Эту цепочку нумеруют с того конца, к которому ближе находится двойная связь. В случае нахождения двойной связи в центре молекулы преимуществом начала нумерации обладает та углеродная цепочка, где ближе разветвление, то есть где ближе и больше к концу молекулы находятся радикалы. Местоположение двойной связи указывается цифрой того атома углерода, после которого находится двойная связь. Положение радикалов обозначается цифрами, в случае одинаковых радикалов они суммируются, причем число радикалов и цифр должны равняться друг другу. Например:



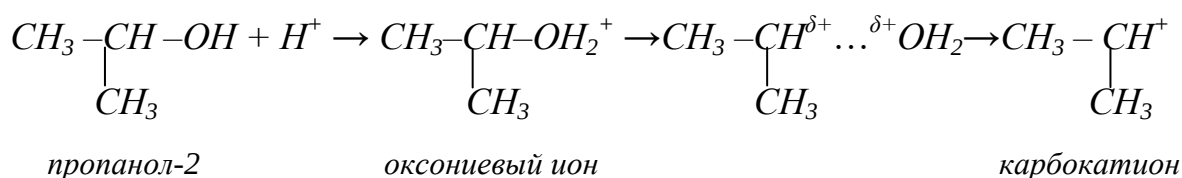


Побочным продуктом реакции является простой эфир, который получается при взаимодействии этилсерной кислоты с избытком спирта:

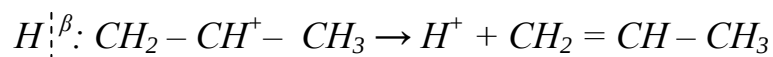


Механизм реакции кислотной дегидратации в случае вторичных и третичных спиртов – мономолекулярный и протекает в две стадии. На первой стадии к атому кислорода спирта присоединяется протон кислоты (катализатора), образуя оксониевый ион. Затем связь между атомами углерода и кислорода ослабевает и положительный заряд распределяется между атомами углерода и кислорода. Концевая группа в виде H_2O отщепляется и образуется карбониевый ион. Именно, образованием карбокатиона и заканчивается первая стадия реакции. Вторая стадия протекает очень быстро, в которой осуществляется выброс протона от соседнего атома углерода, то есть разрывается $\beta - \text{C} - \text{H}$ – связь вследствие своей разрыхленности, и образуется олефин:

Первая стадия:

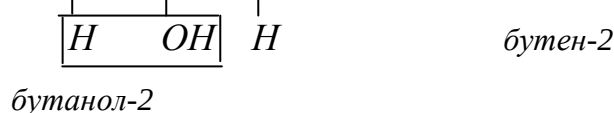
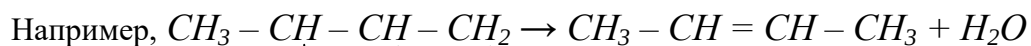


Вторая стадия:

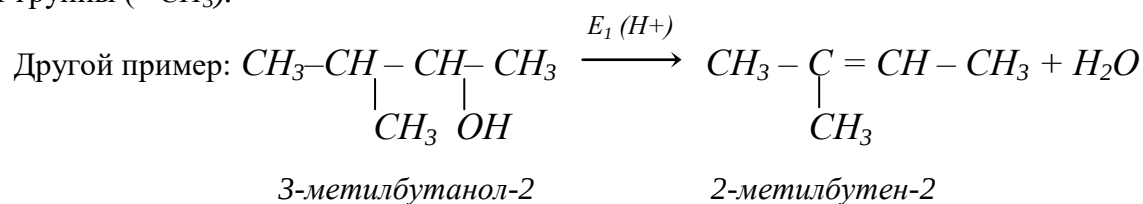


Третичные спирты подвергаются дегидратации легче, чем вторичные, а вторичные спирты дегидратируются легче, чем первичные. Это объясняется большей устойчивостью третичного карбокатиона, чем вторичного и первичного, так как энергии на его образование затрачивается всех меньше.

Направление реакции отщепления воды от спиртов протекает по правилу А.М. Зайцева (1875 г.). Правило Зайцева звучит следующим образом: *при дегидратации спиртов атом водорода отщепляется предпочтительно от того из соседних атомов углерода, которые беднее водородом.*

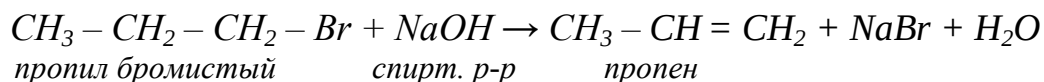


Атом водорода отщепляется от соседней с гидроксидом - CH_2 – группы атомов, а не от группы ($-\text{CH}_3$).

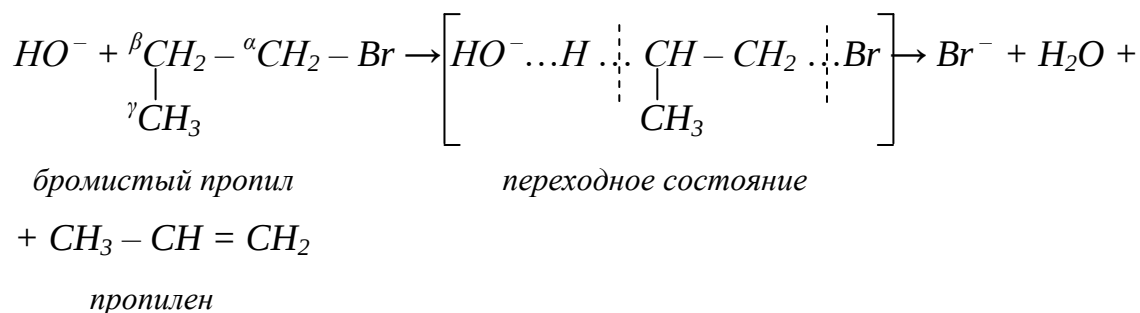


2) дегидрогалогенирование галогеноалканов – отщепление галогеноводорода от галоидных алкилов.

Эта реакция идет в присутствии спиртового раствора щелочи. Если алкил первичный, то механизм реакции – бимолекулярный (E₂):

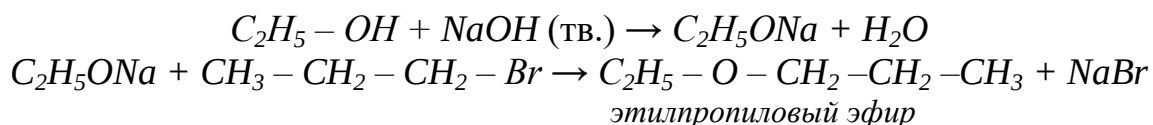


Английский химик Ингольд с сотрудниками установил, что первичные галоидные алкилы вступают в реакцию отщепления по бимолекулярному механизму. Эта реакция протекает в одну стадию через переходное состояние. Реакция начинается с атаки гидроксид-ионом β – углеродного атома в молекуле галоидного алкила. Образуется переходное состояние, в котором ослабляется связь между C – H β – углеродного атома и связь C – Br α – углеродного атома галогеноалкана:



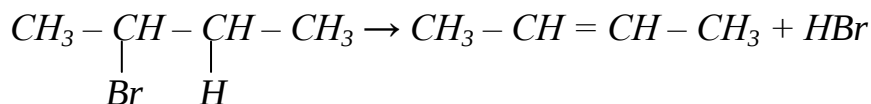
Синхронно (одновременно) происходит отщепление протона от β – углеродного атома и уход галогена от α – углеродного атома.

Наряду с главной реакцией идет побочная реакция с образованием простого эфира – взаимодействие спирта с твердой щелочью:



Поэтому иногда отщепляют галогеноводород с помощью твердых щелочей или органических оснований (диметиланилина или хинолина).

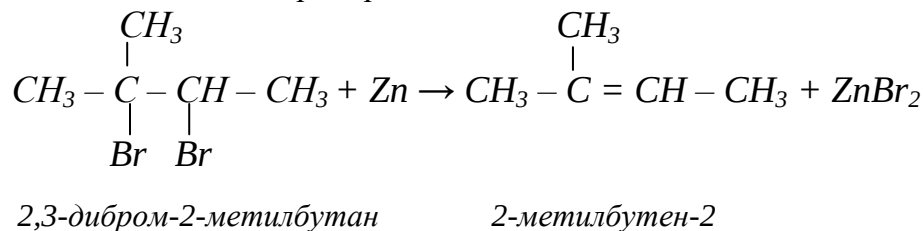
Направление дегидрогалогенирования соответствует правилу Зайцева: атом водорода уходит от менее гидрогенизированного атома углерода, находящегося по соседству с атомом галогена:



Вторичные алкилы идут по «пограничному» механизму, то есть как по E₂, так и по E₁. Третичные алкилы отщепляют галогеноводороды только по механизму E₁.

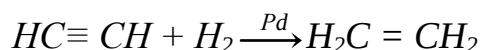
3) дегалогенирование 1,2-дигалогеноалканов

Реакция осуществляется нагреванием 1,2-дигалогеноалканов с мелко раздробленными металлами, например, цинковой пылью:



Образующийся олефин под влиянием галогенидоцинка может изомеризоваться, что ограничивает применение данной реакции. Но эта реакция важна, как метод, позволяющий временно «защищать» двойную связь: алкен может быть насыщен бромом, а затем регенерирован.

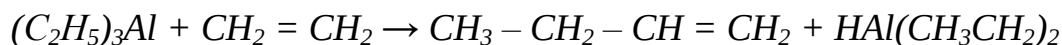
4) селективное (частичное) гидрирование ацетиленовых углеводородов



Палладиевые катализаторы являются избирательными, которые гидрируют тройные связи до двойной.

5) металлоорганический синтез – метод Циглера

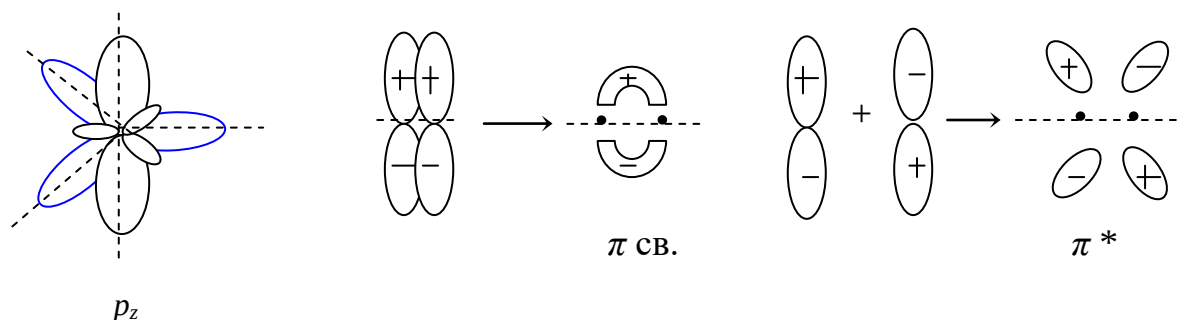
Метод Циглера – перспективный промышленный метод получения олефинов. Это взаимодействие триэтилалюминия с простейшими алкенами при нагревании:



6) каталитический крекинг (рассмотрен в теме: «Алканы»)

Электронное строение алкенов

Атом углерода у алкенов находится в sp^2 -гибридизации, то есть во втором валентном состоянии. Направленность – тригональная, то есть под углом 120° . У каждого атома углерода находится по одному негибридному p_z -облаку, находящегося перпендикулярно плоскости молекулы. При перекрывании p_z -облаков образуется π -связь (связывающая и разрыхляющая).

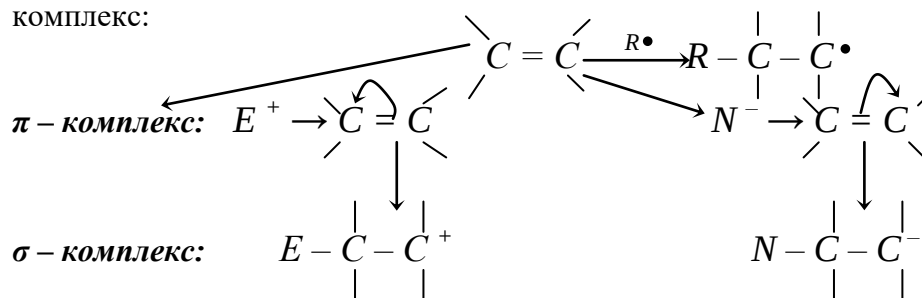


Факт расположения π -связи вне плоскости молекулы объясняет ее большую реакционную способность по сравнению с обычной σ -связью, то есть π -связь – это существование области отрицательного заряда над и под плоскостью молекулы, следовательно π -связь является нуклеофилом. Нуклеофильность – это способность связи предоставлять свои электроны на образование химической связи положительно заряженным частицам.

$$l_{C=C} = 0,134 \text{ нм}, E_{C=C} = 614 \text{ кДж/моль} (143 \text{ ккал/моль}).$$

π -Связь менее прочная, чем σ -связь, так как она образуется боковым перекрыванием p_z -облаков. Степень перекрывания будет максимальной, если два атома углерода и четыре атома водорода лежат строго в одной плоскости, то есть они копланарны. Только в этом случае p_z -орбитали параллельны друг другу.

π – Связь, находясь вне плоскости молекулы, легко поляризуется под действием атакующего агента. Сначала образуется π – комплекс, затем более устойчивый σ – комплекс:



E – электрофил, N – нуклеофил, R – радикал

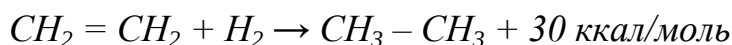
Химические свойства

Для олефинов характерны, в основном, реакции присоединения электрофильного характера – A_E , реже реакции замещения, а также реакции окисления.

Реакции присоединения

1) Гидрирование олефинов

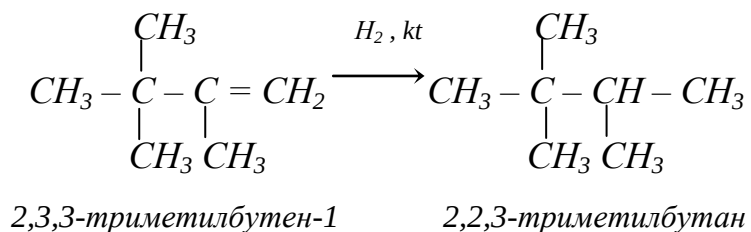
Гидрирование олефинов – это присоединение атомов водорода по месту разрыва π – связи. Реакция идет с выделением тепла, называемого теплотой гидрирования:



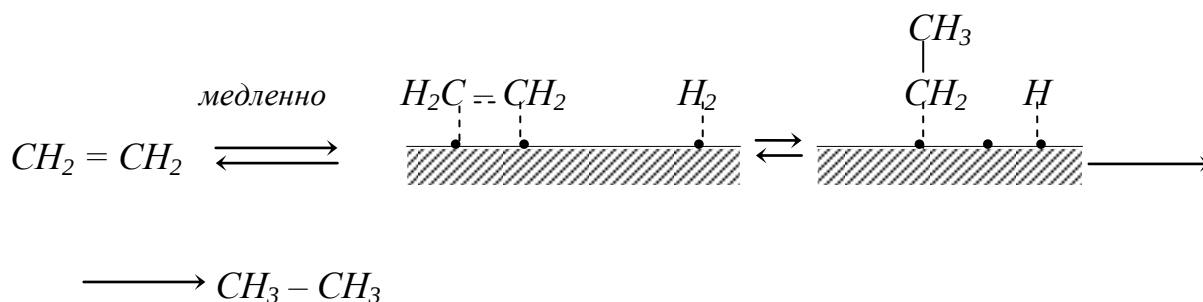
Для разрыва π – связи требуется 41 ккал/моль, а для разрыва $H-H$ – связи – 103 ккал/моль. Всего требуется для разрыва связей 144 ккал/моль. При реакции гидрирования образуется две новые $C-H$ – связи и выделяется 174 ккал/моль. Разница в энергиях образования и разрыва связей составляет 30 ккал/моль. Это и есть теплота гидрирования.

Гидрирование бывает гетерогенное и гомогенное.

Гетерогенное гидрирование идет при повышенной температуре и при участии твердого катализатора, например, никеля Ренея. Эту реакцию используют при синтезе моторных топлив, обладающих высокими октановыми числами. Например:



Механизм гидрирования заключается во взаимодействии хемсорбированного алкена, приводящего к ослаблению двойной связи, с водородом, адсорбированным ван-дер-Ваальсовыми силами на активных поверхностях катализатора (2 – 8% их поверхности). Скорость реакции зависит от строения олефина. Чем он разветвленнее, тем меньше адсорбционная способность и тем хуже идет реакция:



Гомогенное гидрирование алкенов молекулярным водородом

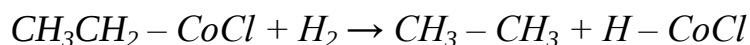
Катализаторами гомогенного гидрирования являются комплексные металлоорганические соединения переходных металлов типа MX_n , где M – Ni, Co, Cu, Fe, а $n = 2, 3$, X – галоген, с металлоорганическими восстановителями, например, $(\text{Alk})_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{B}$. Условия реакции мягкие, температура колеблется от 30° до 50°C , регенерация катализатора легкая. Реакция высокоэффективная, так как и катализатор, и гидрируемое соединение находятся в растворе. Процесс состоит из двух этапов:

Первый этап: активация молекулярного водорода

Активация молекулярного водорода заключается в разрыве связи $\text{H} - \text{H}$ в результате взаимодействия молекулы водорода с металлоорганическим соединением и образованием гидридного комплекса:



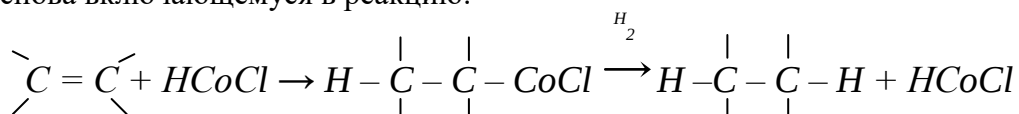
этилкобальтхлорид



гидридный комплекс

Второй этап: гидрирование

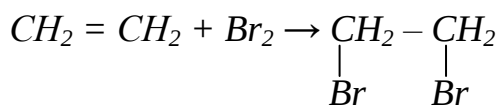
Второй этап заключается в непосредственном гидрировании алкена, при котором гидридный комплекс присоединяется к алкену и образует связь металл-углерод. Гидрогенолиз этой связи приводит к конечному продукту и гидриду переходного металла, снова включающемуся в реакцию:



Катализатор увеличивает скорость реакции во много раз без расхода энергии, направляет его в сторону образования одного целевого соединения из многих возможных.

2) Галогенирование олефинов

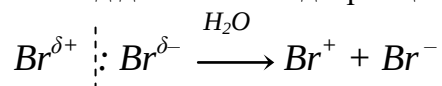
Ингольд с сотрудниками установил, что реакция присоединения галогенов не является одновременным процессом разрыва π – связи и присоединения галогенов к двум соседним атомам углерода, а что эта реакция идет в две стадии. Механизм реакции электрофильный – A_E .



1,2-дибромэтан

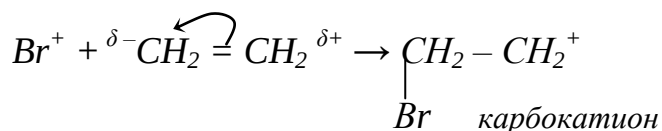
Классический механизм реакции

Молекула брома под действием воды расщепляется гетеролитически на два иона:

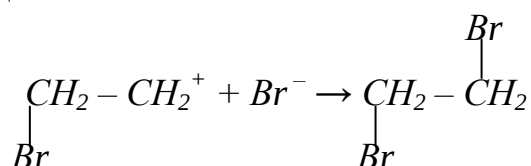


Br^+ – электрофил, Br^- – нуклеофил.

Первая стадия заключается в атаке электрофилом алкена, а именно, катионом брома на этилен:

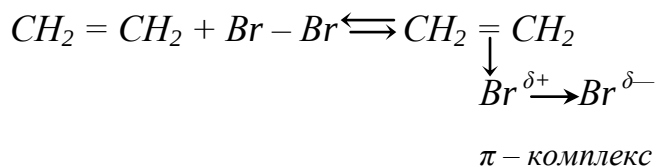


Вторая стадия заключается в быстром взаимодействии карбокатиона с нуклеофилом, причем присоединение Br^- идет с противоположной стороны, то есть происходит транс – присоединение:

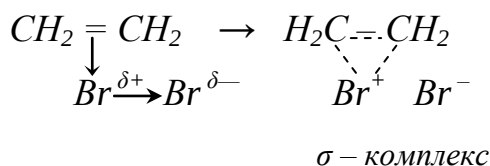


Современный механизм реакции

Более детальное изучение реакции показало, что в начале образуется π – комплекс – неустойчивое соединение:

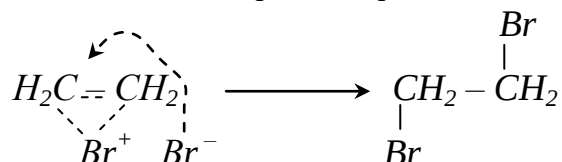


π – Комплекс превращается в σ – комплекс, представляющий собой карбокатион мостикового типа:



Рассмотренная стадия является первой, происходит медленно и заканчивается образованием σ – комплекса через π – комплекс.

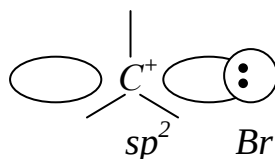
Вторая стадия происходит быстро, и, очевидно, что нуклеофил Br^- может атаковать σ – комплекс только с противоположной стороны, то есть продукт присоединения имеет транс – строение.



1,2-дибромэтан

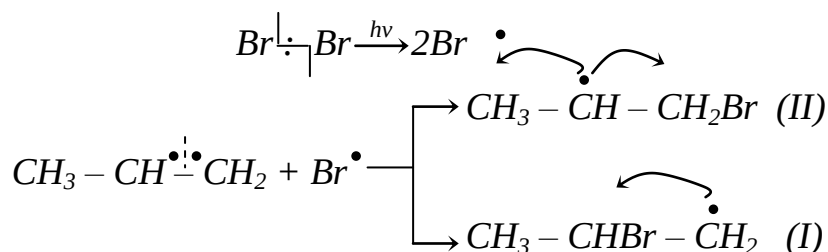
π – Комплекс называют комплексом переноса заряда (КПЗ), образующийся в результате взаимодействия донора электронов – алкена и акцептора электронов – галогена. Поэтому КПЗ – это донорно-акцепторный комплекс и находится в равновесии

с исходными компонентами. Расчет показал, что мостиковый карбокатион, образующийся в результате перекрывания свободной орбитали карбокатиона (C^+) с неподеленной парой электронов атома брома, стабильнее классического карбокатиона, и на атоме брома в карбокатионе мостикового типа сосредоточено 30 – 40% единичного положительного заряда:

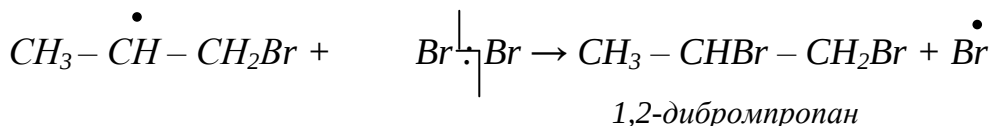


Присоединение галогенов к олефинам может происходить и по радикальному механизму.

В молекуле Br_2 под действием света происходит гомолитический разрыв связи:



Наибольшей устойчивостью обладает вторичный радикал (II), так как в нем свободный электрон вступает в сопряжение с пятью $\beta - C - H$ – связями. В первичном радикале (I) свободный электрон вступает в сопряжение только с одной $\beta - C - H$ – связью. Поэтому реакция идет в большей степени в сторону образования вторичного радикала. Далее карборадикал присоединяет второй радикал брома, либо взаимодействует с молекулой брома, разрывая ее связь гомолитически:



Скорость реакции галогенирования зависит от строения олефина и от природы галогена. Относительная скорость присоединения галогена падает от хлора к йоду: $Cl > Br > I$. $V_{Br} : V_I = 10^4 : 1$. Это связано с уменьшением энергии образования связи $C - X$:

$C - F$	102 ккал/моль,
$C - Cl$	79 ккал/моль,
$C - Br$	67 ккал/моль,
$C - I$	52 ккал/моль.

Пропилен присоединяет бром в два раза, а тетраметилэтилен – в 14 раз быстрее, чем этилен, так как метилы увеличивают электроотрицательность углеродных атомов при двойной связи, что увеличивает возможность атаки электрофилом. Хлор и бром хорошо присоединяются к двойной связи, а фтор с воспламенением.

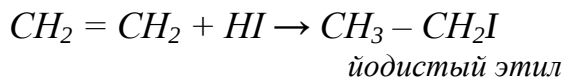
Реакция олефинов с галогенами служит для качественного и количественного определения алкенов в смеси углеводородов. По количеству поглощенного брома можно установить содержание олефина. По обесцвечиванию бромной воды судят о наличии в смеси олефина, то есть реакция олефина с галогенами – это качественная реакция на π – связь.

3) Присоединение галогеноводородов к олефинам

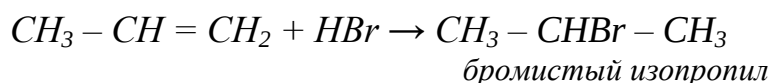
Относительная скорость присоединения галогеноводородов к олефинам связана с величиной разрыва связи $H-X$:

$H-I$ (71,4 ккал/моль), $H-Br$ (87,3 ккал/моль), $H-Cl$ (103 ккал/моль), поэтому HI легче присоединяется, чем HCl : $HI > HBr > HCl$

Если олефин симметричный, то присоединение галогеноводорода идет с равной вероятностью к обоим атомам углерода:

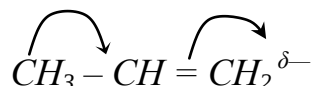


Если олефин несимметричный, то присоединение галогеноводорода идет **по правилу Марковникова**, а именно, **водород от галогеноводорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи олефина, а галоген – к соседнему атому углерода при двойной связи**:



Правило Марковникова объясняют следующие два фактора.

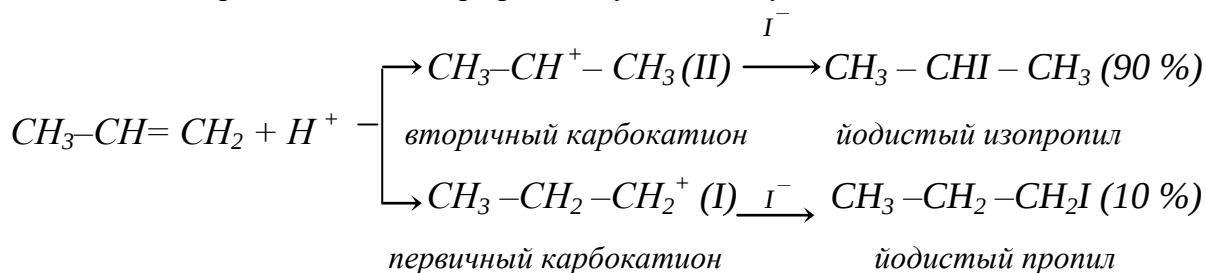
- ♦ **Статический фактор** – это рассмотрение распределения электронной плотности в реагирующей молекуле. В пропилене имеет место $\sigma - \pi$ – сопряжение:



Помимо сопряжения смещение электронной плотности можно объяснить, исходя из разных электроотрицательностей атомов углерода в пропилене, а именно, атом углерода при одинарной связи находится в sp^3 – гибридизации (CH_3-), а атом углерода при двойной связи – в sp^2 – гибридизации ($CH=$), являющийся более электроотрицательным и смещающий к себе электронную плотность от CH_3 . Электроны π – связи, как очень подвижной, смещаются на конец молекулы, локализуя на нем частично отрицательный заряд

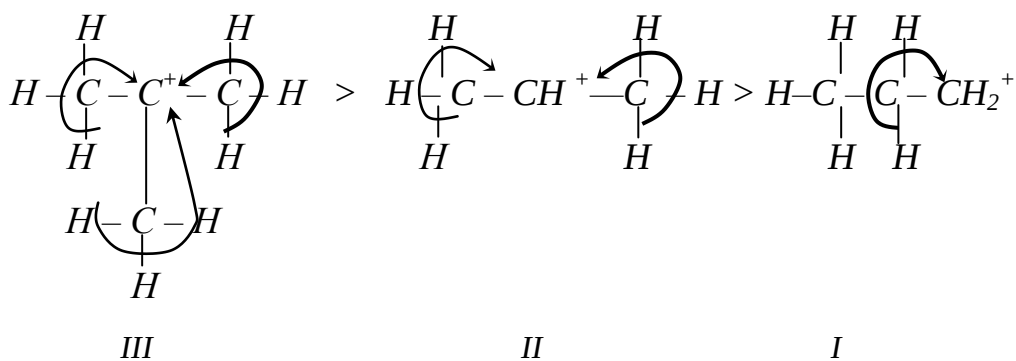
- ♦ **Динамический фактор** – это рассмотрение устойчивости образующегося в момент реакции σ – комплекса. Этот фактор проявляется в момент реакции, которая направлена в сторону образования наиболее устойчивой частицы.

Реакция протекает по электрофильному механизму – A_E :



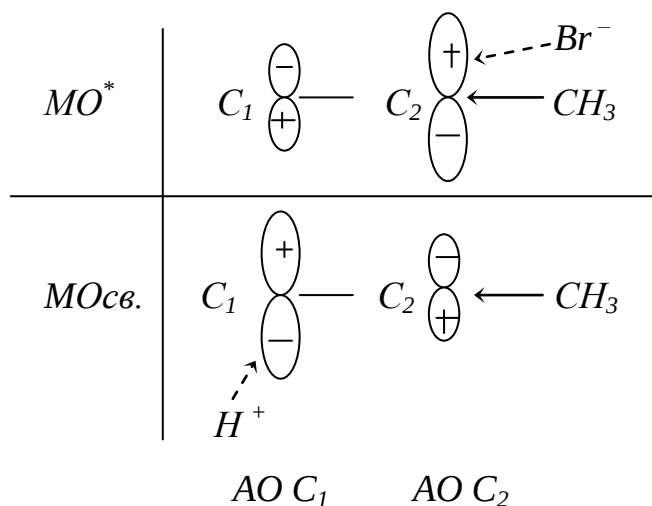
Устойчивость карбокатионов уменьшается в ряду:





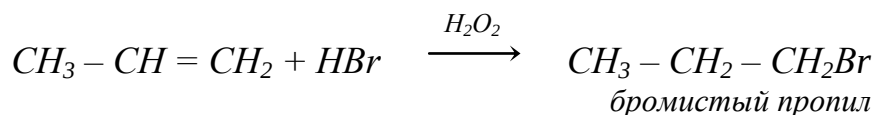
Вторичный карбокатион (II) более устойчив, чем первичный карбокатион (I), потому что в первом случае имеет место сопряжение карбониевого иона с шестью $\beta - C - H$ - связями, а во втором случае только с двумя $\beta - C - H$ - связями.

Механизм реакции гидрогалогенирования объясняется методом молекулярных орбиталей: заместитель при двойной связи изменяется соотношение атомных орбиталей, участвующих в образовании π - связывающей молекулярной орбитали (МОсв.) и π - разрыхляющей молекулярной орбитали (МО*). Например, в пропилене CH_3 - группа с положительным индуктивным эффектом увеличивает долю участия атомной орбитали (АО) C_1 по сравнению с атомной орбиталью (АО) C_2 в МОсв., и одновременно увеличивает участие АО C_2 и уменьшает участие АО C_1 в МО*.



Как видно из рисунка H^+ (электрофил) будет стремиться занять положение, наиболее близкое к месту наибольшей концентрации заряда на связывающей молекулярной орбитали, и атаковать C_1 . Br^- (Нуклеофил) будет взаимодействовать с разрыхляющей орбиталью АО C_2 и атаковать C_2 .

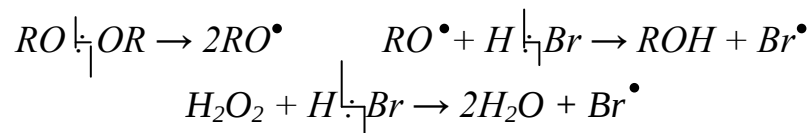
Реакция присоединения галогеноводородов к олефинам не всегда протекает по правилу Марковникова. В 1938 г. М.Хараш обнаружил, что в присутствии пероксидов – источников свободных радикалов – галогеноводородные кислоты присоединяются не по правилу Марковникова, и эта реакция получила название – **перекисный эффект Хараша**. Причина изменения механизма реакции лежит в изменении условий реакции, который в присутствии пероксидов становится радикальным. Конечные продукты реакции в процентном соотношении становятся противоположными по отношению к реакции, протекающей по правилу Марковникова: то есть атом водорода от галогеноводорода присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи:



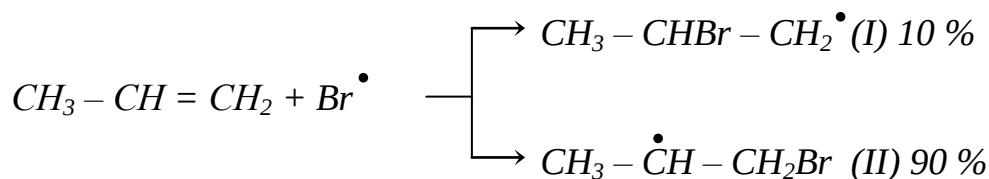
Часто вместо H_2O_2 применяют другие пероксиды или кислород.

Механизм реакции – A_R состоит из трех стадий:

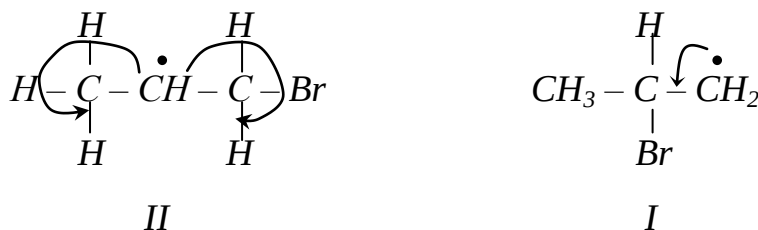
■ *Инициация*



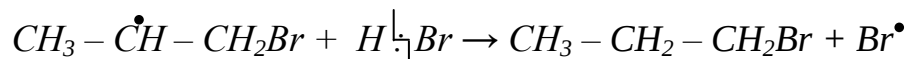
■ *Рост цепи*



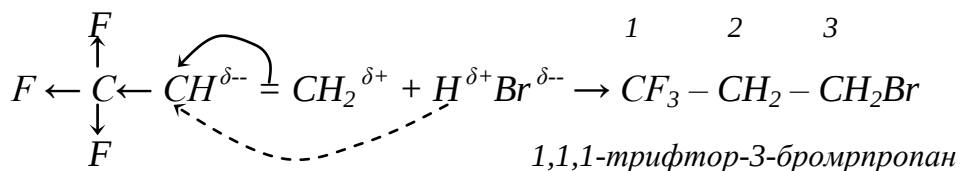
Вторичный карборадикал (II) более устойчив, чем первичный (I), потому что у радикала (II) наблюдается сопряжение электрона с шестью $\beta - C - H -$ связями, в то время как у радикала (I) электрон сопрягается с одной $\beta - C - H -$ связью, то есть происходит его делокализация.



■ *Обрыв цепи*



Не по правилу Марковникова идет реакция присоединения галогеноводорода к трифторпропилену, потому что атомы фтора, как сильно электроотрицательные атомы, притягивают к себе электронную плотность от атома углерода, вызывая смещение к себе электроны подвижной $\pi -$ связи. Таким образом, на более гидрогенизированном атоме углерода при двойной связи локализуется частично положительный заряд:

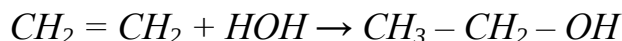


Поэтому атом водорода от HBr присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

4) Реакция гидратации

В обычных условиях олефины не присоединяют воду, но при нагревании и в присутствии катализаторов начинается реакция гидратации с образованием спиртов. Из

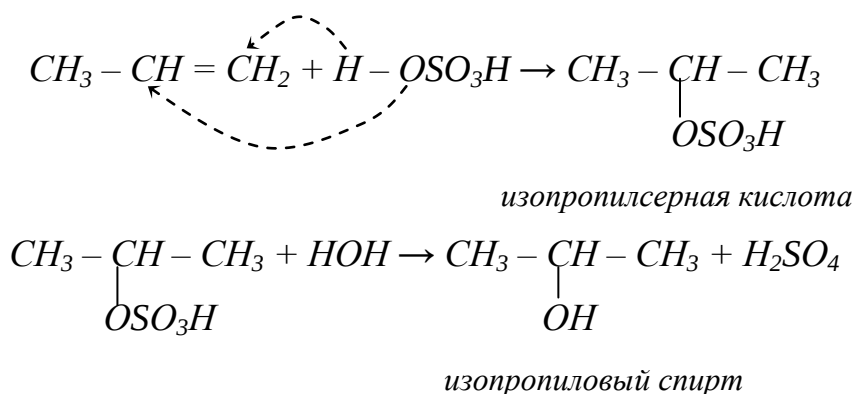
этилена получают этанол, первичный спирт, из гомологов этилена – вторичные и третичные спирты:



Реакция гидратации идет по правилу Марковникова у несимметричных олефинов. Механизм реакции – A_E :

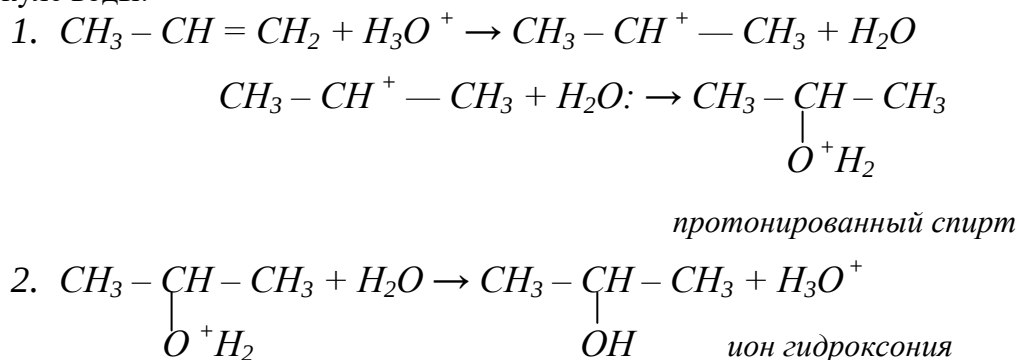


Катализаторы бывают кислотные, и в качестве катализатора может выступать концентрированная серная кислота. H_2SO_4 присоединяется к олефинам также по правилу Марковникова:



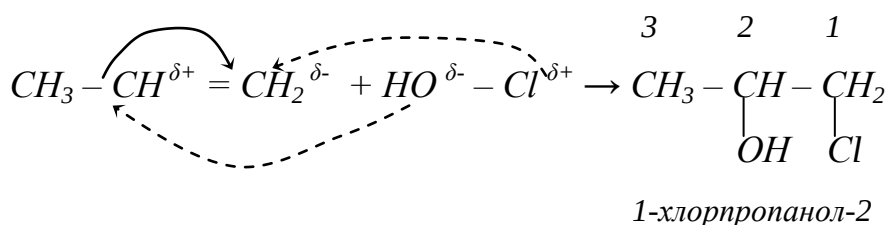
Олефины поглощают серную кислоту тем легче, чем полярнее двойная связь. Реакцию двустадийной гидратации алкенов в присутствии кислых катализаторов используют для промышленного синтеза спиртов из пищевого сырья.

Механизм реакции включает присоединение на первой стадии иона гидроксония с образованием карбокатиона. Источником аниона является вода. При этом образуется протонированный спирт, который на второй стадии отдает ион водорода другой молекуле воды:



5) Реакция гипохлорирования

При обработке алкенов разбавленным водным раствором хлора образуются галогеногидрины. Реагентом реакции является хлорноватистая кислота:



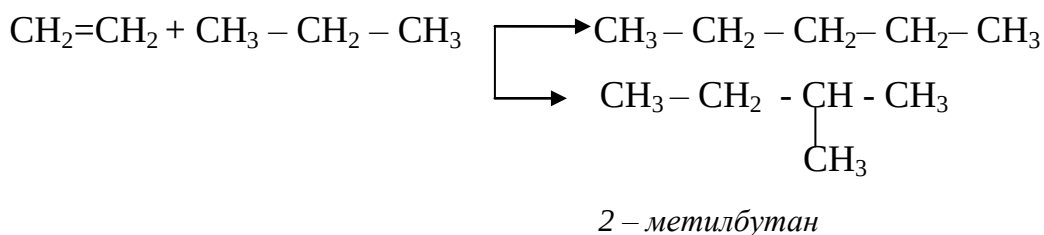
При этой реакции также соблюдается **правило Марковникова**, имеющее **общий характер**: **анион присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода, а катион – к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.**

6) Реакция присоединения с усложнением углеродной цепи:

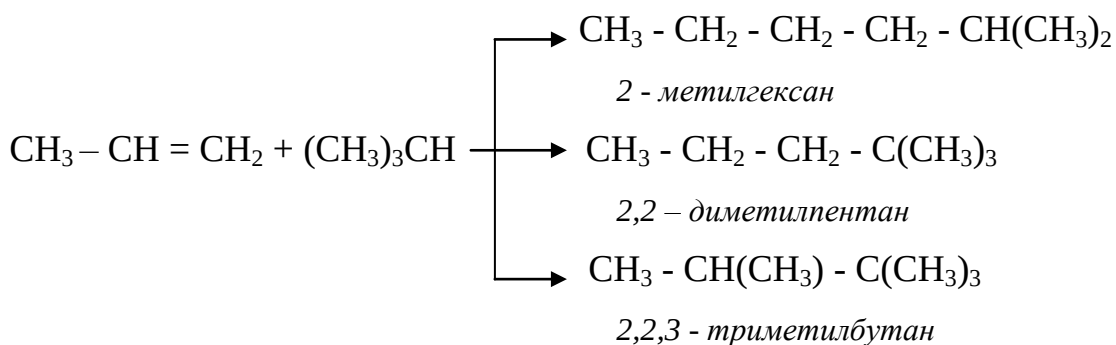
а) алкилирование алкенов предельными углеводородами

Алкилирование – это производственный метод синтеза алканов, преимущественно изостроения, используемых в качестве высокооктановых моторных топлив.

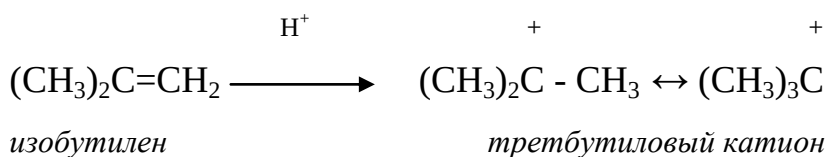
Алкилирование бывает термическим и каталитическим. При термическом алкилировании образуются алканы нормального строения, а при каталитическом – алканы изостроения. Катализаторами являются апротонные кислоты: BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 и сильные протонные кислоты: H_2SO_4 и HF .



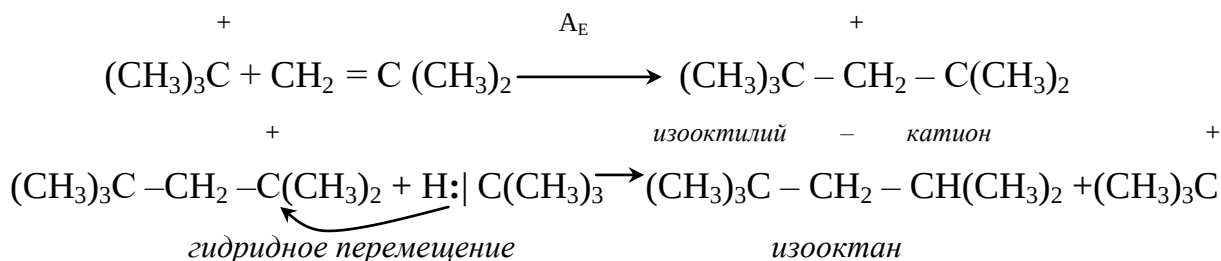
Пропилен и изобутан реагируют с образованием смеси изогептанов:



Изобутилен с изобутаном даёт смесь изомерных октанов. Механизм реакции A_E начинается с образования карбокатиона:

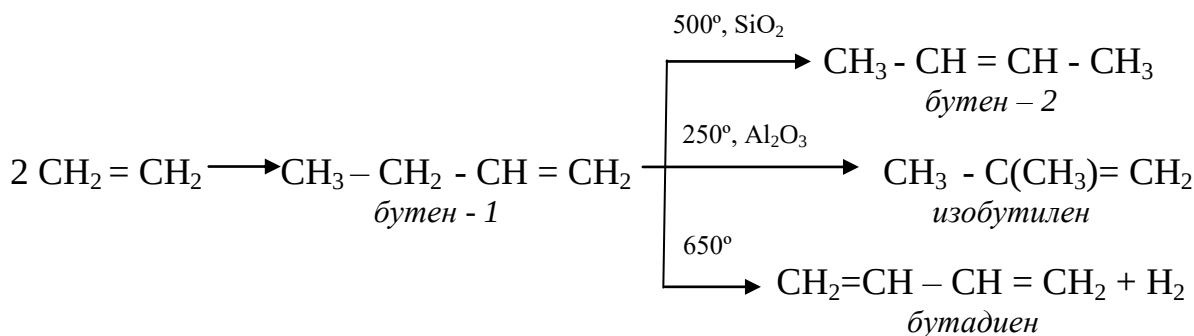


Далее электрофильное присоединение этого карбокатиона к алкену даёт новый карбокатион, который при взаимодействии с предельным углеводородом за счёт гидридного перемещения стабилизируется в продукт присоединения, а карбокатион предельного углеводорода продолжает цепную реакцию, присоединяясь к молекуле алкена:



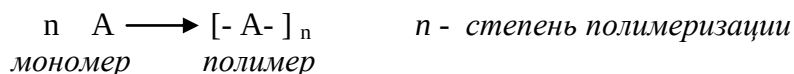
б) Взаимное алкилирование алкенов

Под влиянием катализаторов и при большой температуре этилен превращается в бутен – 1, который даёт следующие продукты реакции:

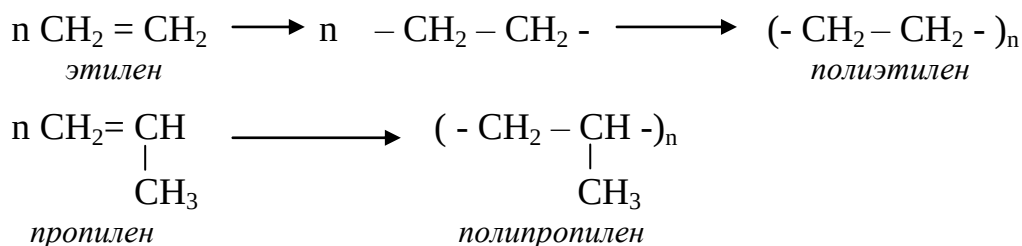


7) Реакция полимеризации

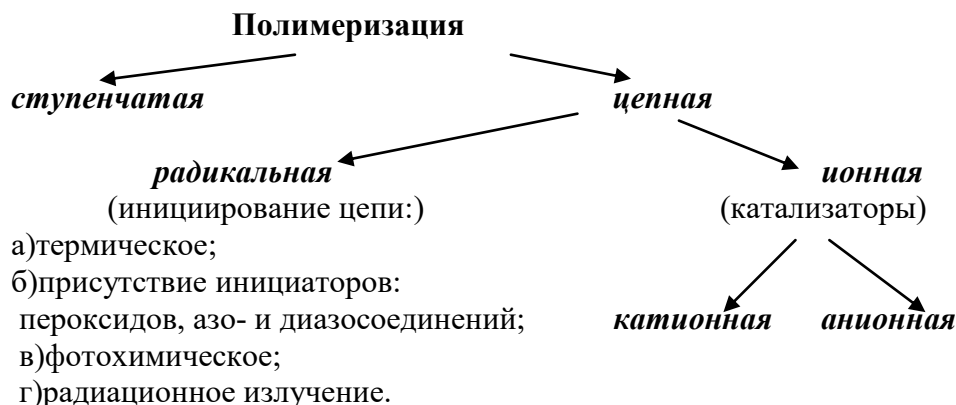
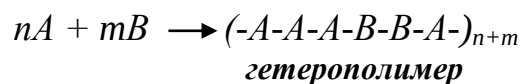
Полимеризация – это химический процесс, при котором молекулы мономера присоединяются друг к другу без выделения каких-либо побочных продуктов и образуют полимер – высокомолекулярное вещество.



Гомополимеры:



При взаимодействии двух и более различных мономеров образуется сополимер:

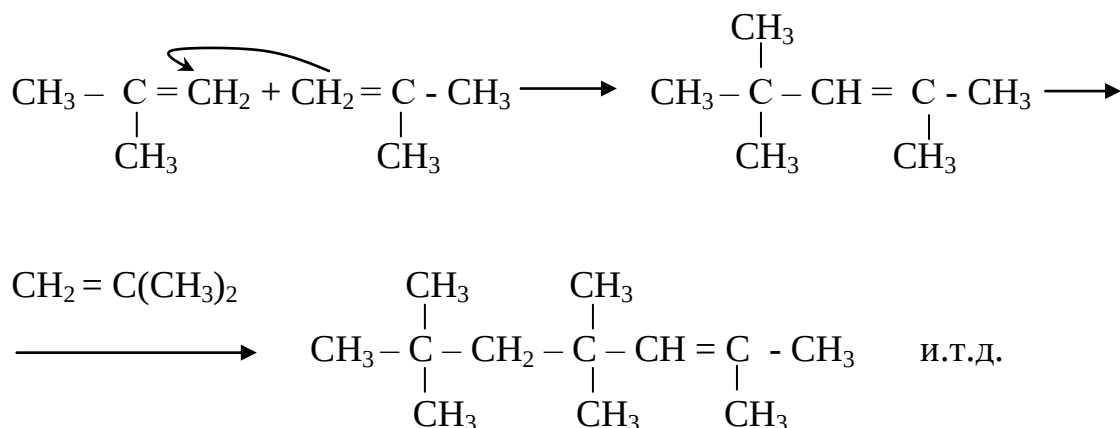


Полимеры обладают ценными техническими свойствами.

Широко распространены в природе биополимеры, например: белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, клетчатка, каучук и др.

Ступенчатая полимеризация

При ступенчатой полимеризации процесс идёт ступенчато. В результате реакции образуются ди-, три-, тетра-, полимеры (низкомолекулярные) с заданными свойствами. А. М. Бутлеров изучал полимеризацию изобутилена:



Цепная (линейная) полимеризация

Наибольшее значение имеет цепная или линейная полимеризация, которой получены большинство полимеров. Механизм реакции открыт и изучен Н.Н.Семеновым. Цепная полимеризация бывает радикальной и ионной.

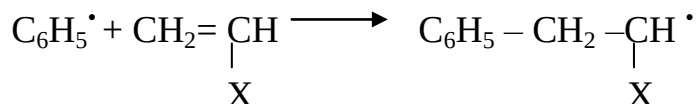
Радикальный механизм цепной полимеризации - A_E

Радикальный механизм цепной полимеризации имеет три стадии и начинается с первой стадии: инициирования цепи, появления свободного радикала, который образуется за счёт либо присутствия пероксидов (инициаторов полимеризации), либо

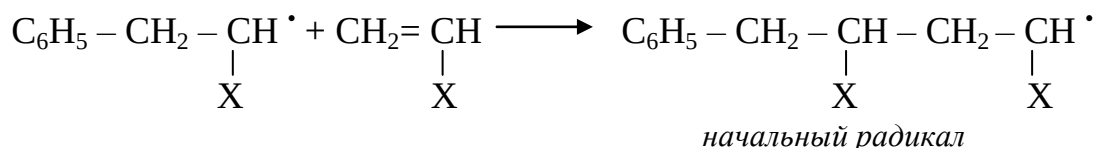
действием тепла, света, жёсткого излучения. Например, в качестве пероксида часто используют перекись бензоила:



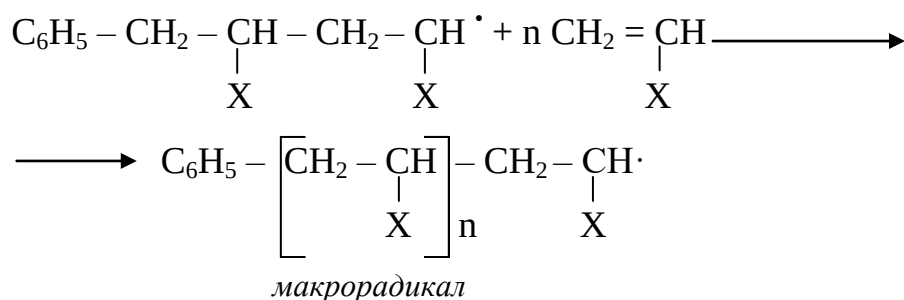
Этот радикал действует на олефин с образованием радикала мономера:



Вторая стадия - рост цепи:

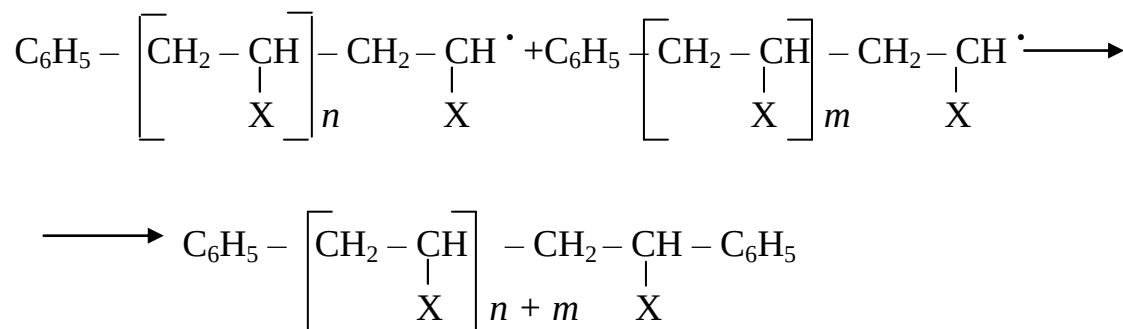


Цепь растёт с постоянной скоростью до тех пор, пока сохраняется радикальное строение. Энергия активации равна 15,5 кДж/моль:



Третья стадия – обрыв цепи

Обрыв цепи происходит за счёт нарушения радикального строения либо вследствие взаимодействия двух макрорадикалов (рекомбинация), либо за счёт превращения макрорадикала в предельное и непредельное соединение (диспропорционирование), либо присоединение к макрорадикалу инициатора полимеризации:

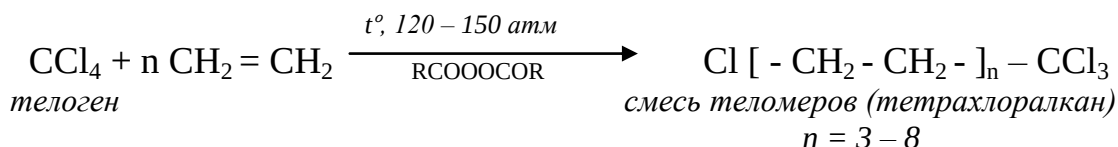


Инициирование и рост цепи - это эндотермический процесс, а обрыв цепи – экзотермический процесс. Инициаторы в отличие от катализаторов расходуются в процессе полимеризации.

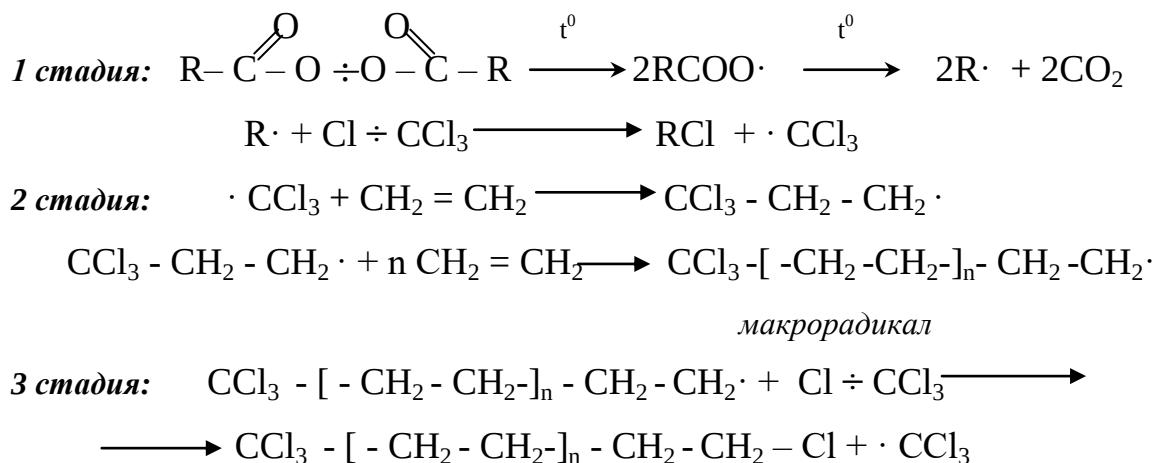
Разновидностью полимеризации является **теломеризация**.

Это радикальная полимеризация непредельных мономеров в присутствии галогенопроизводных предельных углеводородов или других насыщенных соединений, способных присоединяться к молекулам полимера, обрывая рост цепи. Они называются телогенами. Эта реакция открыта в 1945 г. М.Карашем.

Например, теломеризация этилена в присутствии четыреххлористого углерода, как телогена. Иницируют реакцию пероксиды.

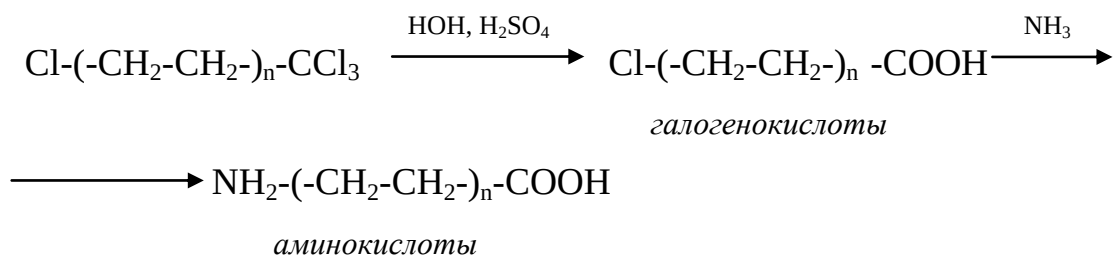


Механизм реакции - A_R : при нагревании в интервале температур $60^\circ - 150^\circ \text{C}$ и давлении 120-150 атмосфер в присутствии пероксидов в молекуле CCl_4 связь $\text{C} - \text{Cl}$ гомолитически разрывается:



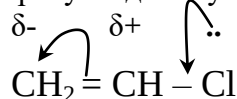
В результате теломеризации молекула CCl_4 распадается и заканчивает процесс полимеризации.

Реакция теломеризации имеет большое значение, так как позволяет получить сложные соединения путем гидролиза продуктов теломеризации, например: полимерные спирты, амины, аминокислоты и так далее:



Ионная полимеризация

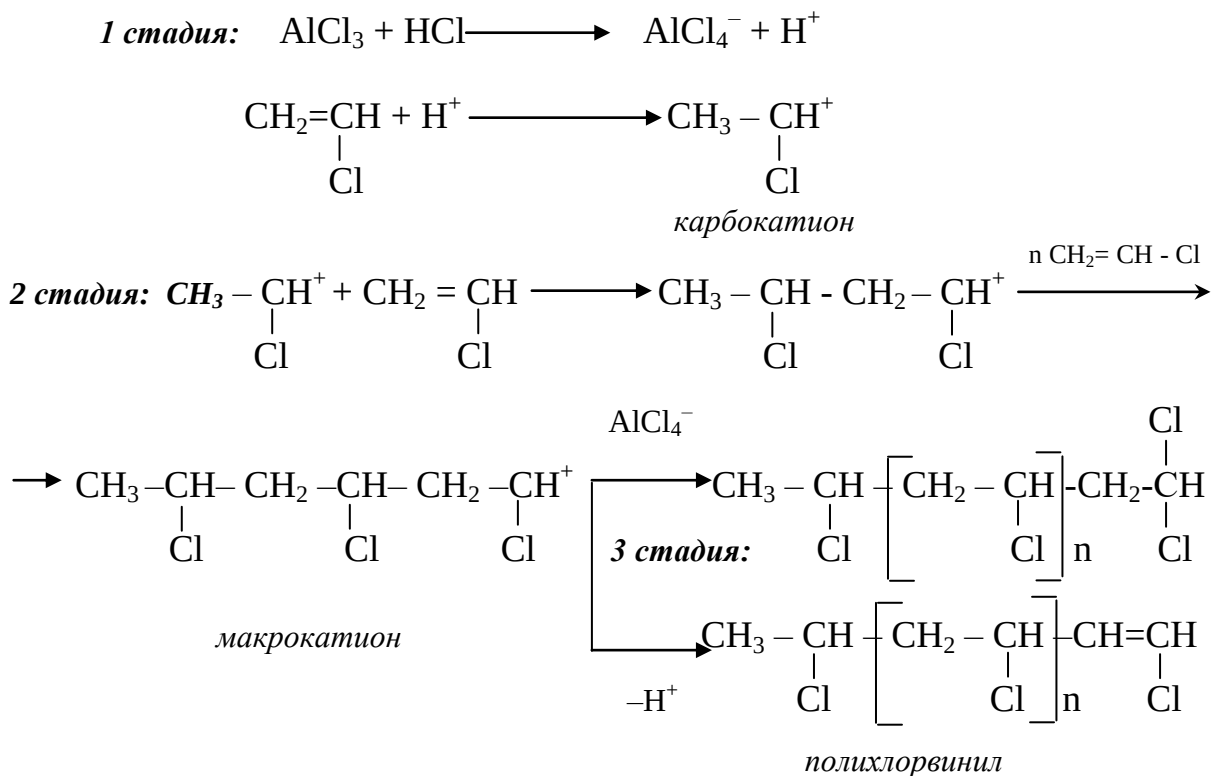
В зависимости от заряда иона полимеризация бывает катионная и анионная. Активные мономеры – винильные соединения, содержащие заместители, которые поляризуют двойную связь, например: хлористый винил



Катионная полимеризация - A_E

Катионная полимеризация осуществляется при участии кислых катализаторов: H_2SO_4 , HCl , AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 и др. Они являются электроноакцепторами и легко превращают мономер в карбокатион. Температура реакции: -50°C , -70°C .

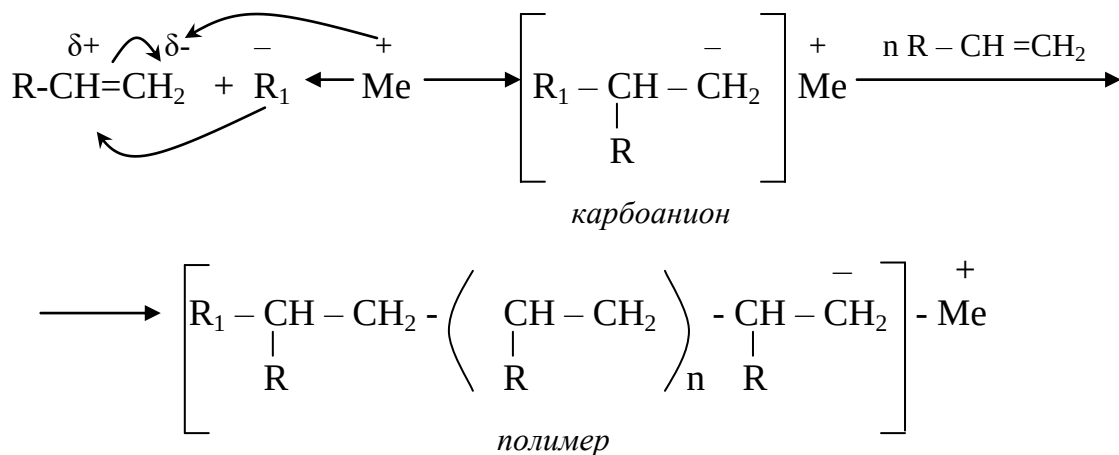
Например, полимеризация хлористого винила. Катализатор— $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$.



В третьей стадии происходит либо присоединение катализатора AlCl_4^- , либо идет выброс протона, в результате чего образуется полимер. Присутствие в конце огромной молекулы одной двойной связи или двух атомов хлора не оказывает влияния на свойства полимера.

Анионная полимеризация- A_N

При анионной полимеризации применяются катализаторы основного характера, например: амиды щелочных металлов, металлоорганические соединения. Мономер превращается в карбоанион, в котором основным активным центром является электронная пара. Она возникает в результате поляризации связи C-Me:



При анионной полимеризации реакция идет только в две стадии, что является энергетически выгодным. Так получают бутадиеновый полимер при участии металлического натрия или магниорганических соединений.

Ионная полимеризация приводит к образованию полимеров упорядоченного или стереоспецифического строения, у которых механические свойства (прочность, эластичность) значительно выше, чем у полимеров неупорядоченного строения, полученных при радикальной полимеризации.

Реакция окисления олефинов

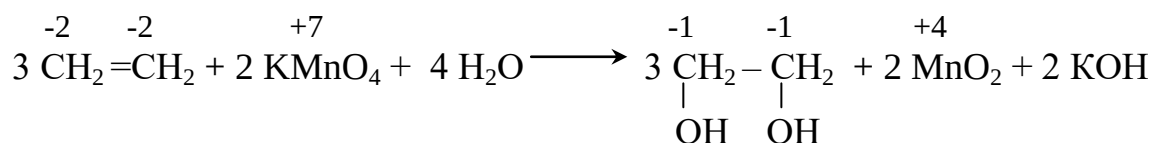
В отличие от алканов олефины легко окисляются. Направление окисления зависит от условий реакции и выбора окислителя.

I. Окисление олефинов без разрыва С-С-связи

1) Реакция Вагнера

Окислителем является водный раствор перманганата калия при комнатной температуре. В результате реакции олефины превращаются в гликоли, а перманганат калия восстанавливается в щелочном растворе до MnO_2 , а в кислой среде – до Mn^{2+} , и раствор обесцвечивается.

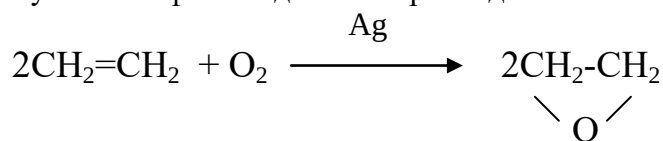
$KMnO_4$ – реактив на π -связь, то есть обесцвечивание раствора перманганата калия есть качественная реакция на π -связь.



этиленгликоль

2) Окисление олефинов кислородом воздуха в присутствии катализаторов (Ag, Au, Cu)

При окислении олефинов кислородом воздуха в присутствии катализаторов образуются альфа-оксиды или пероксиды:



окись этилена (эпоксид)

Эпоксиды широко используются в органическом синтезе для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, пластмасс, моющих средств и т.д.

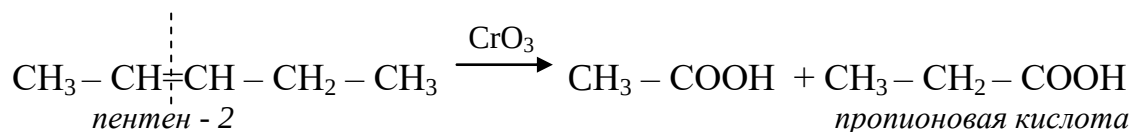
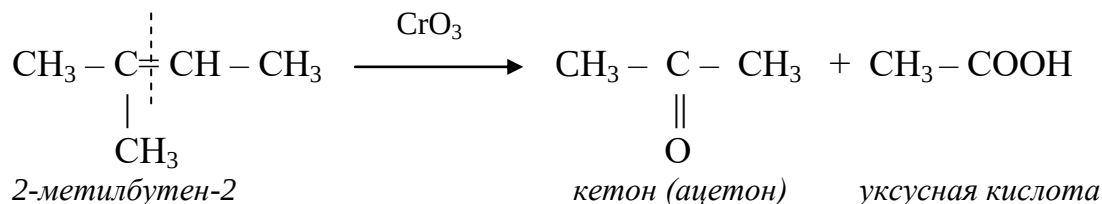
Ацетальдегид получают путем изомеризации окиси этилена:



II. Окисление олефинов с разрывом C–C–связи

1) Действие сильных окислителей

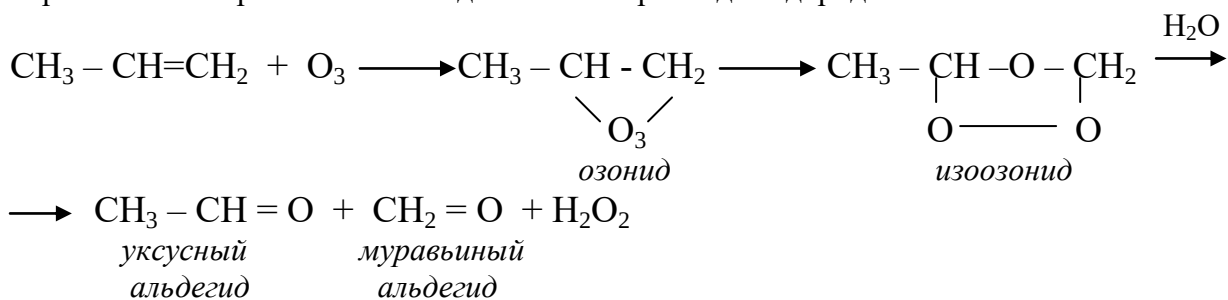
При действии сильных окислителей, например, концентрированного раствора перманганата калия при нагревании, или хромовой смеси, или азотной кислоты молекула олефина разрывается по месту двойной связи, образуя кетоны или кислоты:



Реакция имеет большое значение для установления структуры олефина, то есть по образовавшимся продуктам можно установить положение двойной связи в исходном соединении, его строение. Например, при решении задачи: какое строение имел олефин, если при окислении он образовал уксусную и пропионовую кислоты? При ответе на этот вопрос показывают, что двойная связь могла быть только между вторым и третьим атомами углерода в исходном олефине.

2) Реакция озонирования Гарриеса

Окислителем является озон, который присоединяется по месту двойной связи, образуя нестойкие, взрывчатые озониды. При обработке водой они разлагаются с образованием карбонильных соединений и пероксида водорода:

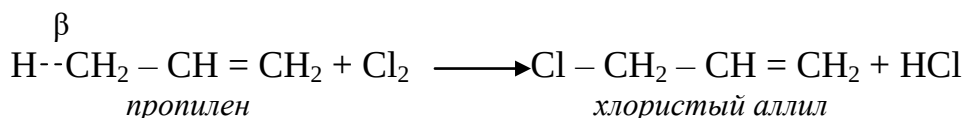


Полученные альдегиды могут окисляться дальше пероксидом водорода до кислот. Эта реакция используется также для установления строения исходного соединения. Так было установлено строение натурального каучука.

При сгорании все олефины образуют углекислый газ и воду.

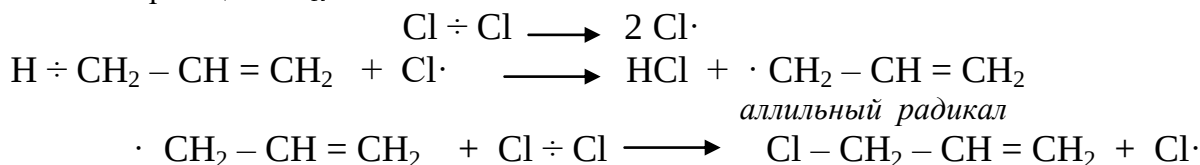
Реакции замещения олефинов

Наиболее легко подвергаются замещению атомы водорода у α – углеродного атома по отношению к двойной связи. В молекуле происходит $\sigma - \pi$ – сопряжение, в результате чего ослабляется β – связь. Реакция идёт при очень большой температуре 450° - 500° С. Реакция называется *реакцией Львова*.



Механизм реакции – S_R объясняют два фактора:

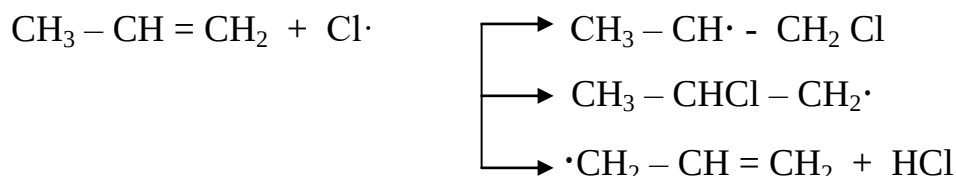
1). Статический фактор. Энергия связи C-H в метильном радикале составляет 77 ккал/моль, а в винильном радикале – 100 ккал/моль, то есть с энергетической точки зрения реакция замещения легче идет в метильном радикале. Механизм реакции – S_R .



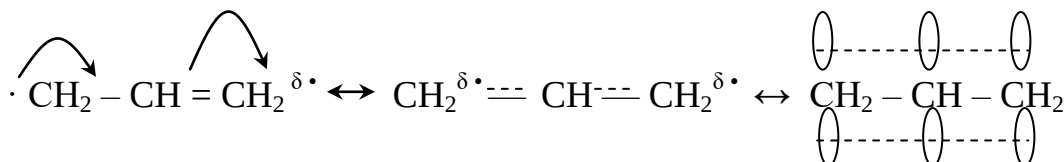
2). Динамический фактор

Динамический фактор рассматривает устойчивость сигма – комплекса (промежуточного радикала), который получается во время реакции. Чем устойчивее промежуточная частица, тем легче в этом направлении идет реакция.

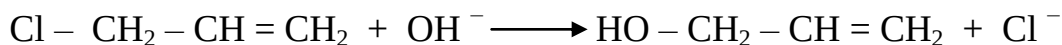
Рассмотрим три случая взаимодействия пропилена с радикалом хлора:



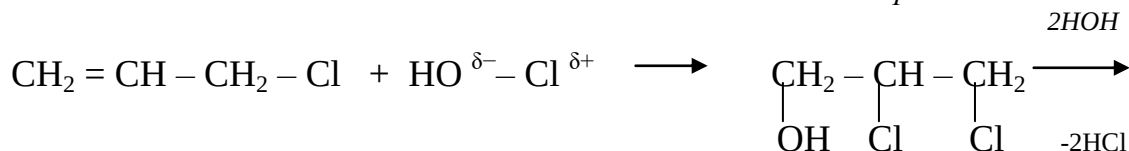
Из трех радикалов самым устойчивым будет являться аллильный радикал, так как у него присутствует $p - \pi$ – сопряжение, вследствие чего неспаренный электрон распределяется между всеми тремя атомами углерода.



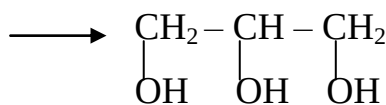
Хлористый аллил имеет большое значение для получения аллилового спирта и глицерина:



аллиловый спирт

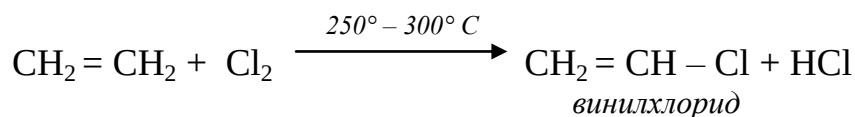


дихлоргидрин
(2,3-дихлорпропанол-1)



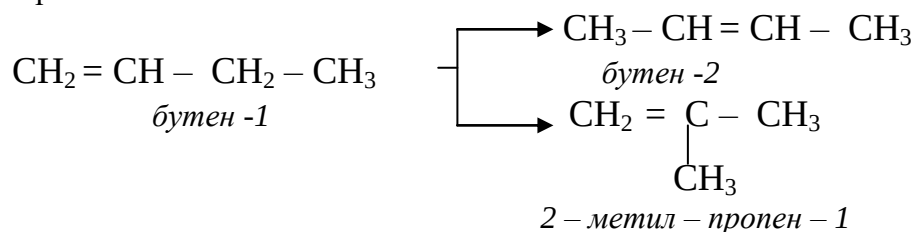
глицерин

Реакция замещения применяется и для получения хлористого винила, являющегося мономером в реакции полимеризации. Процесс идёт в присутствии кислорода воздуха при температуре $250^{\circ} - 300^{\circ} \text{C}$.



Изомеризация олефинов

При высоких температурах или в присутствии катализаторов олефины изомеризуются, при этом происходит либо перемещение двойной связи (обычно в центр молекулы), либо происходит изменение углеродного скелета, или то и другое одновременно:



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Алкены»

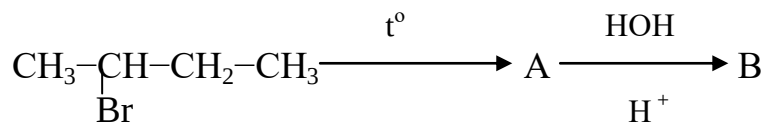
1. Для алкенов характерна общая формула.

- A) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- B) C_nH_{2n}
- C) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
- D) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

2. В алкенах атом углерода находится в гибридизации.

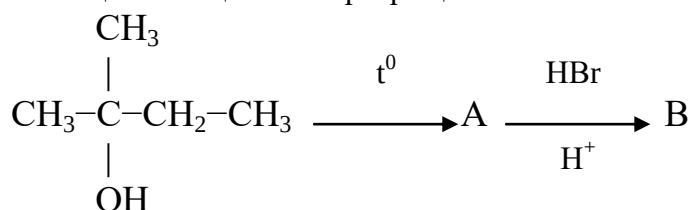
- A) sp^2
- B) sp^3
- C) sp
- D) spd

3. Определить вещества в цепочке превращений:



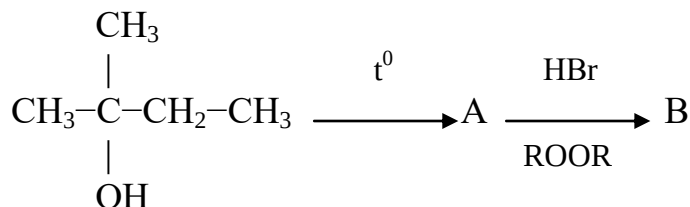
- A) А- бутен-2, В-бутанол-2
- B) А- бутен-1, В- бутанол-1
- C) А- бутен-3, В- бутанол-3
- D) А- бутадиен-2,3, В-бутадиол-2,3

3. Определить вещества в цепочке превращений:



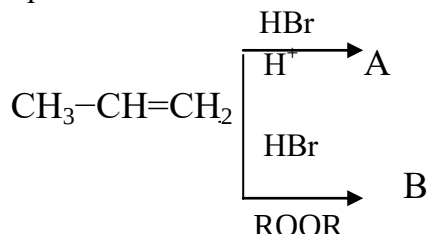
- A) А-2-метилбутен-2, В-2- бром-2- метилбутан
 В) А-2- метилбутен-2, В-2- бром-3- метилбутан
 С) А-3- метилбутен-1, В-3- бром-2- метилбутан
 D) А-2- метилбутен-1, В-1- бром-2- метилбутан

5. Определить вещества в цепочке превращений:



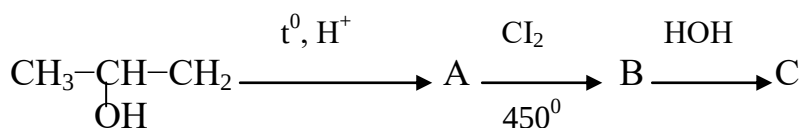
- A) А-2-метилбутен-2, В-2- бром-3- метилбутан
 В) А-2- метилбутен-2, В-3- бром-2- метилбутан
 С) А-2- метилбутен-1, В-2- бром-2- метилбутан
 D) А-2- метилбутен-1, В-1- бром-2- метилбутан

6. Определить вещества в цепочке превращений:



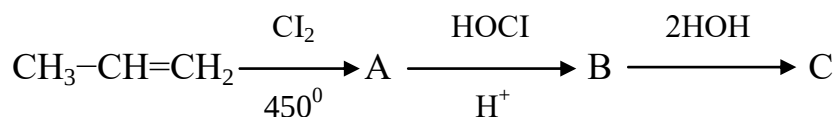
- A) А-2- бромпропан, В-1- бромпропан
 В) А-1- бромпропан, В-2- бромпропан
 С) А-1- бромпропен-2, В-2- бромпропен-1
 D) А-3- бромпропен-1, В-1- бромпропен-3

7. Определить вещества в цепочке превращений:



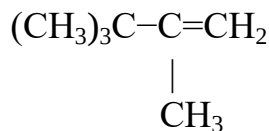
- A) А- пропилен, В-хлористый аллил, С-аллиловый спирт
 В) А- этилен, В- хлористый аллил, С-1-хлорпропанол-2
 С) А- пропилен, В-1,2- дихлорпропен, С-1- хлорпропанол-2
 D) А- пропилен, В-1,2- дихлорпропан, С- пропандиол-1,2

8. Определить вещества в цепочке превращений:



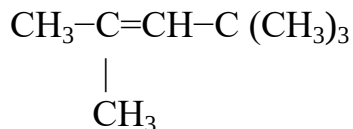
- A) А-хлористый аллил, В-2,3-дихлорпропанол-1; С-глицерин
 В) А-хлористый аллил, В- хлор-1,2-дигидрин, С-этиленгликоль
 С) А-1,2-дихлорпропан, В-1- хлор-2,3-пропандиол, С-бутандиол-1,2,3
 D) А- 2,3- дихлорпропан, В-2,3,4-триоксипропан, С-2,3,4- триоксидбутан

9. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



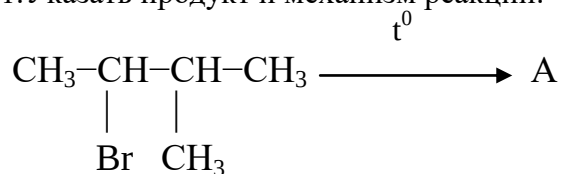
- A) 2,2,3-триметилбутен-3
B) 2,3,3-триметилбутен-1
C) метилтретбутил этилен несимм
D) метилтретбутилэтилен симм

10. Назвать соединение по рациональной номенклатуре:



- A) диметилтретбутилэтилен
B) 2,4,4-триметилпентен-2
C) 2,2,4-триметилпентен-3
D) диметилвторбутилэтилен

11. Указать продукт и механизм реакции:



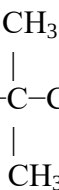
- A) $\text{A}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, E_1
B) $\text{A}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$, E_2



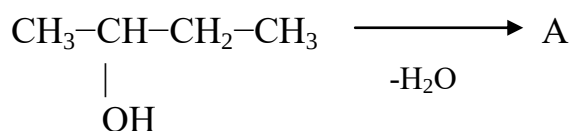
- C) $\text{A}-\text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, перегруппировка



- D) $\text{A}-\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$, перегруппировка

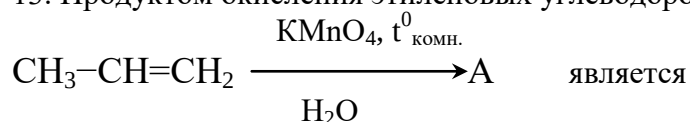


12. Отщепление воды у спирта образует продукт А и идет по правилу:



- A) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, Зайцева
B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, Львова
C) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, Марковникова
D) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, Эльтекова

13. Продуктом окисления этиленовых углеводородов в реакции

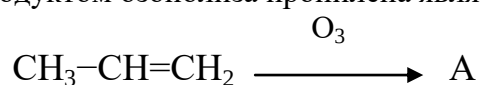


- A) пропандиол-2,3
- B) пропандиол-1,2**
- C) муравьиная кислота, уксусная кислота
- D) пропионовая кислота

14. Продуктом окисления пропилена в жестких условиях является:

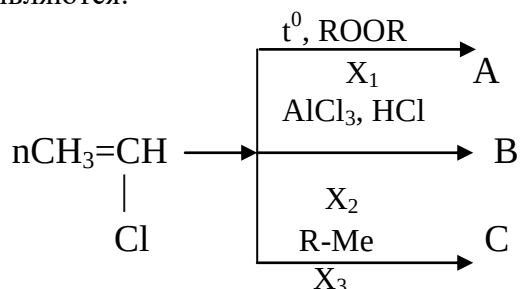
- A) муравьиная и уксусная кислота**
- B) пропионовая кислота
- C) пропиленгликоль
- D) пропаналь

15. Продуктом озонлиза пропилена является:

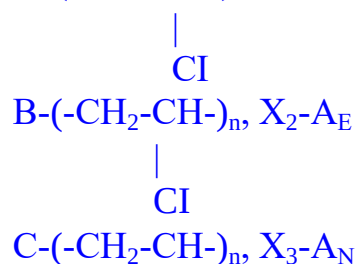


- A) пропаналь
- B) пропиленгликоль
- C) этаналь и метаналь**
- D) пропиленгликоль

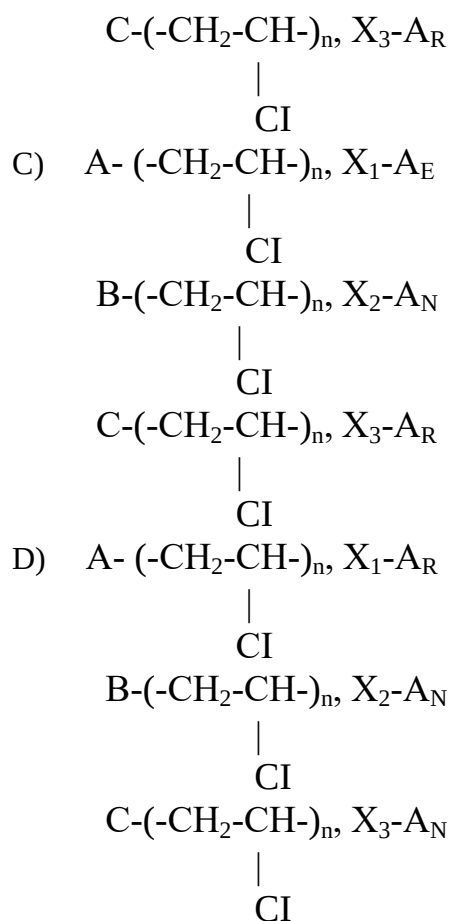
16. Механизмом реакции полимеризации и продуктом реакции в цепочке превращений являются:



- A) A- (-CH₂-CH-) _n, X₁-A_R**



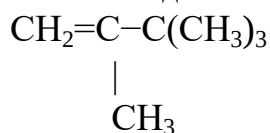
- B) A- (-CH₂-CH-) _n, X₁-A_N**
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \\ \text{B-(-CH}_2\text{-CH-)}_n, \text{X}_2\text{-A}_\text{R} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$



17.Теломеризация- это

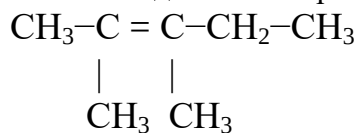
- A) радикальная полимеризация в присутствии аммиака
- B) катионная полимеризация в присутствии телогенов и пероксидов
- C) анионная полимеризация в присутствии телогенов и пероксидов
- D) радикальная полимеризация в присутствии телогенов и пероксидов

18.Назвать соединения по систематической номенклатуре.



- A) 2,3,3- триметил бутен-1
- B) 2,2,3-триметилд-бутен-3
- C) метилтретбутилэтилен несимм
- D) метилтретбутилэтилен симм

19. Назвать соединение по рациональной номенклатуре:

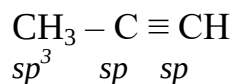
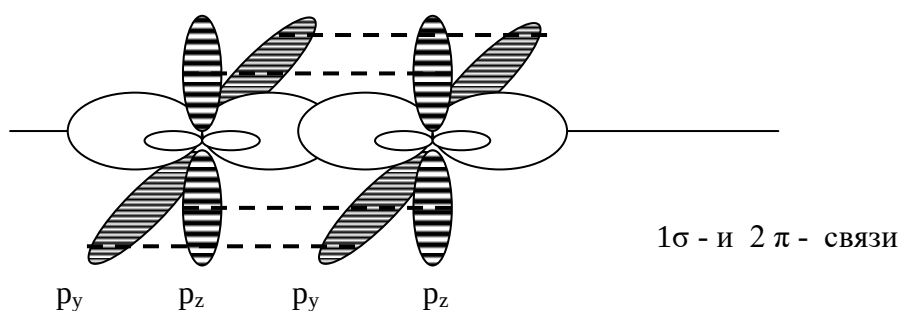


- A) триметилэтил этилен
- B) тетраметилпропилен
- C) 2,3- димтилпентен-2
- D) 3,4- диметилпентен-3

Ацетиленовые углеводороды. Алкины

Ацетиленовые углеводороды – это такие, в которых атомы углерода затрачивают на соединение с соседним атомом углерода три валентности, то есть образуют тройную связь. Атом углерода находится в sp – гибридизации:

$-C \equiv C-$ Гибридные орбитали находятся под углом в 180° друг к другу
 $sp \quad sp$



Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой изомеров : $C_n H_{2n-2}$.

Родоначальником гомологического ряда является ацетилен $C_2 H_2$.

Для ацетиленовых углеводородов существует три вида номенклатур: **историческая** (тривиальная или случайная); **рациональная**, которая рассматривает углеводороды, как производные ацетилена, с добавлением названия радикала; и **систематическая** (международная, современная), в которой углеводород рассматривается, как алкан, где выбирается длинная углеродная цепочка с тройной связью. Эта цепочка нумеруется с того конца, где ближе находится тройная связь, окончание “ан” в алканах заменяется на окончание “ин”, цифрой указывается тот атом углерода, после которого находится тройная связь. Общее название ацетиленовых углеводородов – **алкины**.

Эмпирическая формула	Структурная формула	Историческая	Рациональная	Систематическая
C_2H_2	$HC \equiv CH$	ацетилен	ацетилен	этин
C_3H_4	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3 - C \equiv CH \end{array}$	аллилен	метил - ацетилен	пропин
C_4H_6	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ HC \equiv C - CH_2 - CH_3 \end{array}$	крото-нилен	этилаце – тилен	бутин – 1
— . . . —	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ CH_3 - C \equiv C - CH_3 \end{array}$		диметил – ацетилен	бутин - 2

C_5H_8	$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ HC \equiv C & - & CH_2 & - & CH_2 - & CH_3 \end{array}$	вале - рилен	пропил – ацетилен	пентин – 1
— . . . —	$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ H_3C - C & \equiv & C - & CH_2 - & CH_3 \end{array}$		метилэтил – ацетилен	пентин – 2
— . . . —	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - & CH - & C \equiv & CH \\ & & & \\ & CH_3 & & \end{array}$		изопропил – ацетилен	3 – метил– бутин - 1

Изомерия

Изомерия начинается с C_4 (бутина). Характерна изомерия положения тройной связи. Начиная с C_5 характерна изомерия как положения тройной связи, так и углеродной цепи. Число изомеров по сравнению с олефинами меньше, и по числу изомеров ацетиленовые углеводороды занимают среднее положение между предельными углеводородными и олефинами.

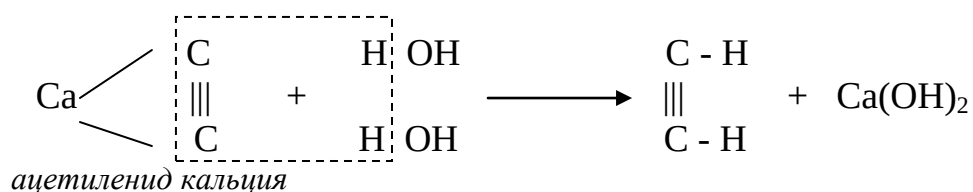
Например, C_6 : Число структурных изомеров

алканов	алкенов	алкинов
5	13	7

Способы получения

Ацетилен в природе не встречается. Ацетилен впервые получил в лабораторных условиях Дэви в 1831 году из карбида калия (K_2C_2), а из карбида кальция (CaC_2) получен Велером в 1862 году.

1) Карбидный метод получения ацетилена

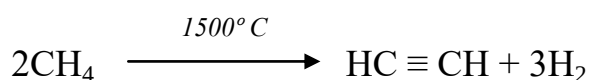


Из 1 кг CaC_2 получают 300 л ацетилена, что требует значительной затраты электроэнергии.

2) Пиролиз углеводородов

Источником служат природный газ и нефть. Реакция сопровождается образованием большого числа побочных продуктов.

Крекинг метана (пиролиз):



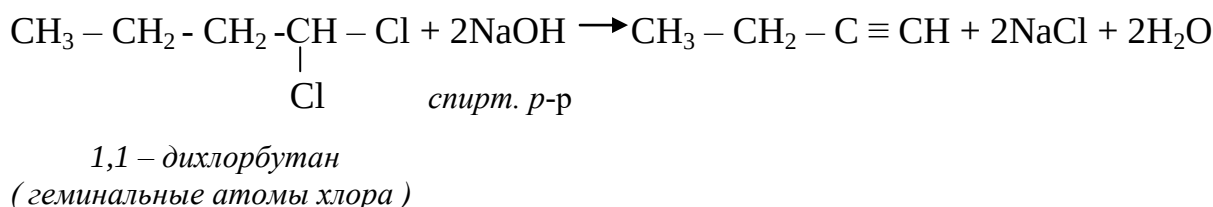
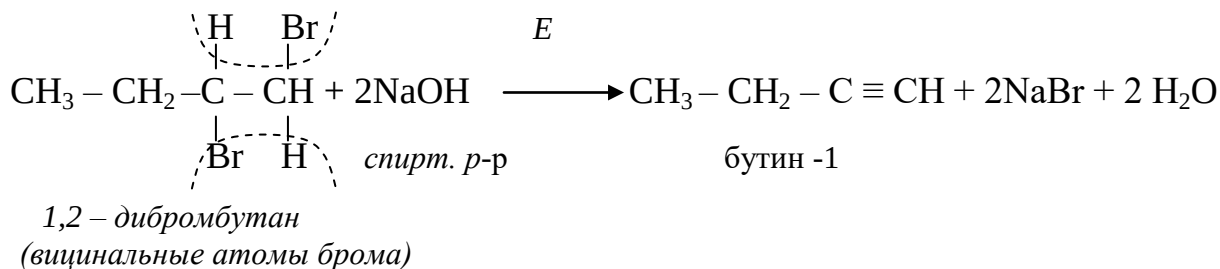
Окислительный пиролиз метана:



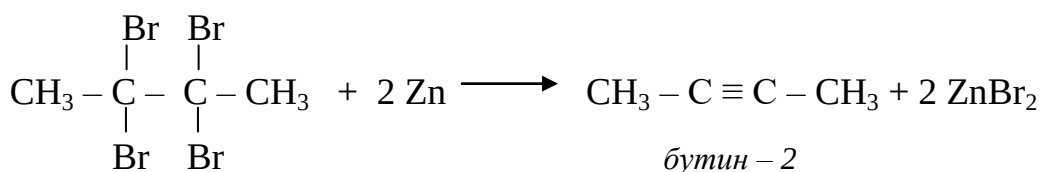
Получение гомологов ацетилена

1) Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных алканов

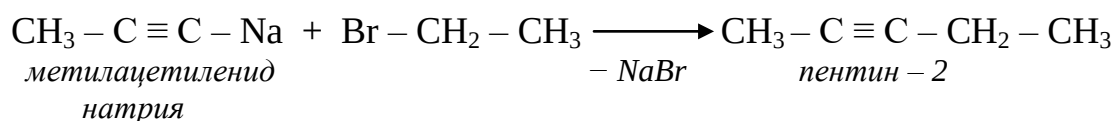
Реакция проходит в спиртовом растворе щелочи. Галогены, стоящие у соседних атомов углеродов, называются вицинальные, а у одного и того же – геминальные. Кроме спиртового раствора щёлочи применяют порошкообразный KOH и NaNH₂ (амид натрия) :



2) Из тетрабромалканов под действием цинковой стружки



3) Алкилирование металлических производных ацетилена (ацетиленидов)



Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов обусловлены наличием тройной связи. Большая степень связывания атомов углерода тройной связью по сравнению с двойной приводит к ее упрочнению и укорачиванию. Вследствие этого π – электроны в большей степени сконцентрированы в пространстве между ядрами, и поэтому внешние области ядра оказываются относительно обедненными электронной плотностью. Этим объясняется меньшая активность ацетиленовой связи по сравнению с этиленовой к реакциям электрофильного присоединения и большая склонность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

Изменение характера гибридизации атома углерода в ряду:

этан – этилен – ацетилен

приводит к возрастанию его электроотрицательности: $sp^3 < sp^2 < sp$. Поэтому sp -гибридизация обуславливает большее смещение σ -электронной плотности связи $C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ к углероду и поляризацию связи. Вследствие этого уменьшается межъядерное расстояние (0,154 нм – 0,134 нм – 0,120 нм), увеличивается дипольный момент связи (0,3 Д – 0,6 Д – 1,05 Д) и усиливается способность водорода отрываться в виде протона, то есть ацетилен проявляет кислотные свойства. Константы кислотности у ацетилена 10^{-22} , этилена 10^{-40} , этана $< 10^{-40}$, то есть у ацетилена константа кислотности наибольшая.

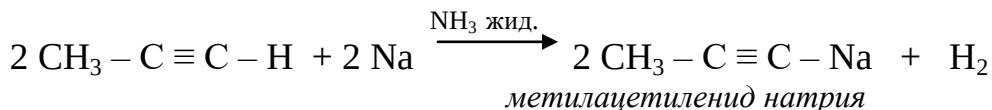
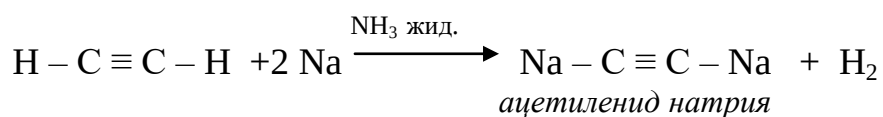
$E_{C-C} = 83,6$ ккал/моль, $E_{C=C} = 146,2$ ккал/моль, $E_{C \equiv C} = 198$ ккал/моль,

$E_{\pi 1} = 62,6$ ккал/моль, $E_{\pi 2} = 57,8$ ккал/моль.

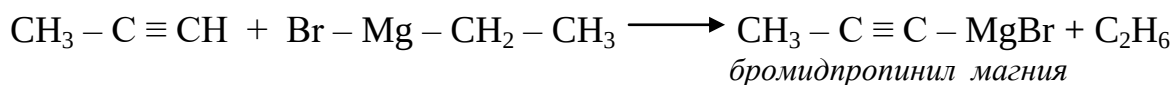
Реакция замещения

Вследствие большой подвижности атомов водорода у тройной связи $C \equiv C$ он может замещаться на металлы, образуя солеподобные вещества – ацетилениды, то есть здесь проявляются кислотные свойства ацетилена:

1) *Взаимодействие с металлическим натрием:*

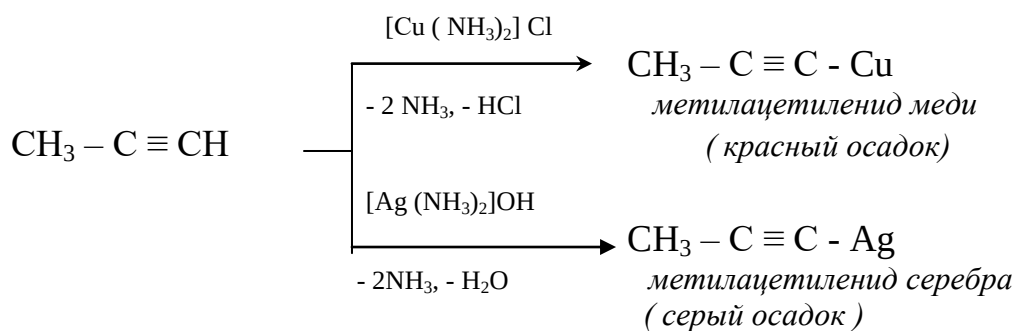


2) *Реакция Июичи – это взаимодействие ацетилена и его гомологов с магниейорганическими веществами*



3) *Взаимодействие с аммиачными комплексами металлов*

Весьма чувствительна и специфична реакция ацетилена и его однозамещенных с аммиачными растворами солей одновалентной меди и гидроксида серебра:



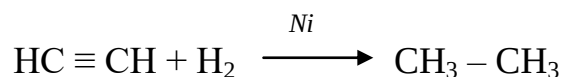
Реакция присоединения

Алкины способны к реакциям присоединения

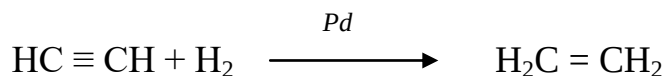
Реакции электрофильного присоединения

1) Гидрирование алкинов

Алкины присоединяют водород, и в зависимости от природы катализатора гидрирование идет либо до двойной связи, либо до одинарной. В присутствии катализатора никеля-Ренея гидрирование идет до образования алканов:



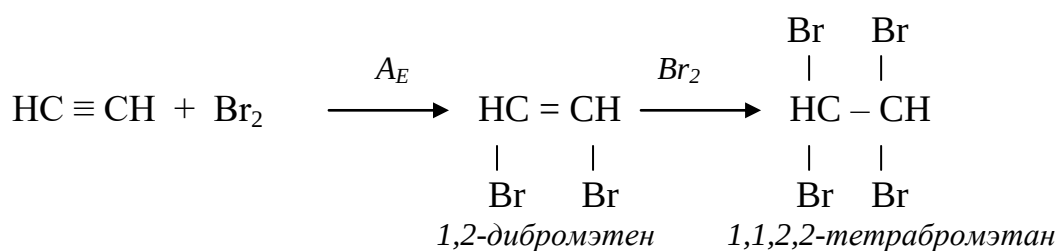
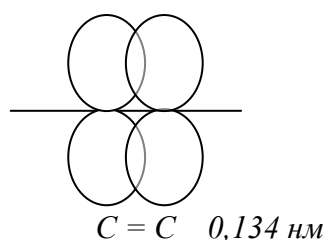
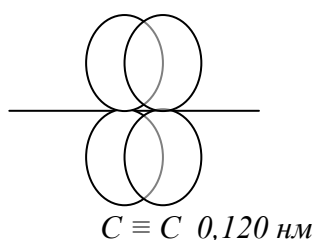
Если катализатор палладий, то реакция идёт до получения олефина:



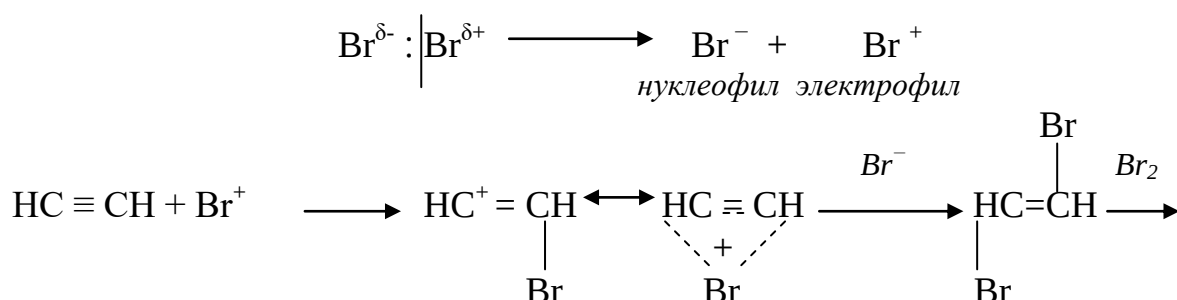
Реакция гидрирования ацетиленов идет медленнее, чем у олефинов, но в смеси ацетилена с олефином в первую очередь гидрируется ацетилен, так как он легче адсорбируется на поверхности катализатора и не допускает на нее молекулы этилена. Поэтому можно проводить частичное или селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов до этиленовых. При гидрировании ацетиленов могут быть получены цис- и транс- алкенов в зависимости от условий проведения реакции. Гидрирование на палладии, отравленном соединениями свинца, приводит к образованию цис-алкенов. Гидрирование действием лития в жидком аммиаке или аминах дает транс-алкены.

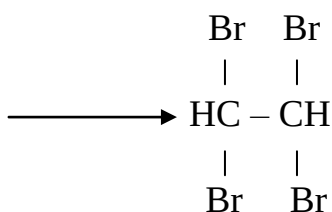
2) Галогенирование алкенов

Ацетиленовые углеводороды присоединяют галогены по электрофильному механизму, но реакция идет менее энергично, чем у этиленовых. Это объясняется электронным строением ацетиленовых соединений. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в sp -гибридном состоянии. Доля s -облака составляет 50%, а чем больше доля s -облака, тем ближе электроны находятся к ядру, тем труднее они вовлекаются в химические превращения с участием электрофилов.



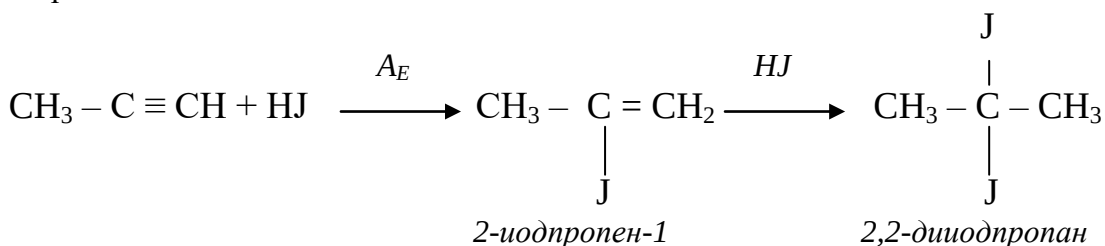
Присоединение идет по транс-механизму с обеих сторон от π – связи, как и в случае олефинов. Разрыв связи в молекуле брома идет гетеролитически в присутствии полярных растворителей и катализаторов:





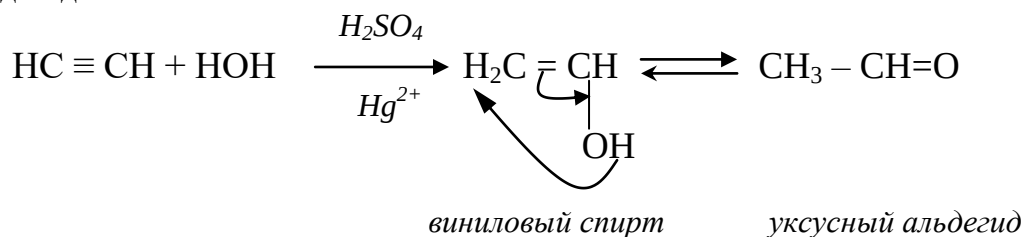
3) Присоединение галогеноводородов

Присоединение галогеноводородов происходит в соответствии с правилом Марковникова:



4) Реакция гидратации

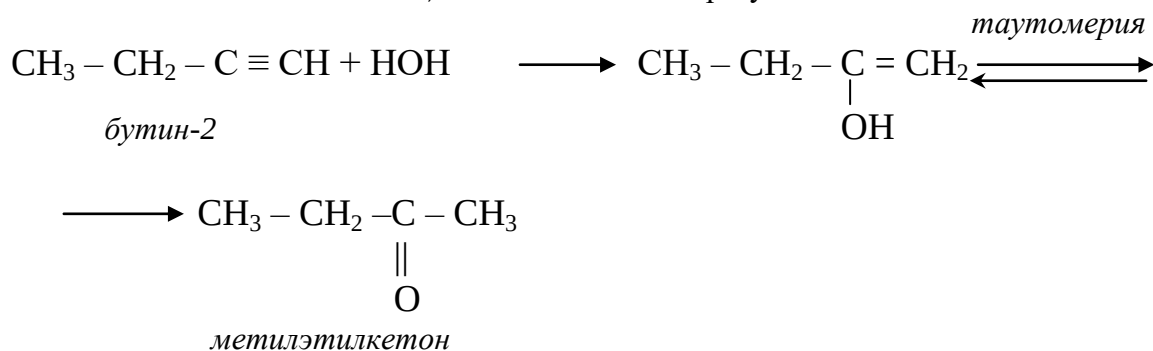
Реакция гидратации идет в сернокислой среде (10% водная H_2SO_4 и 5% HgSO_4). Реакция изучена в 1881 году Михаилом Григорьевичем Кучеровым и стала называться **реакцией Кучерова**. Это промышленный способ получения уксусной кислоты. Реакция идет через образование винилового спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:



А.М.Эльтековым было доказано, что соединения, содержащие гидроксильную группу при двойной связи, являются неустойчивыми и перегруппировываются в более стабильные карбонильные соединения: атом водорода от гидроксильной группы идет к соседнему атому углерода при двойной связи, а π – связь перемещается к кислородному атому. Это было установлено в 1887 году и известно, как правило Эльтекова.

Так как соли ртути ядовиты, в настоящее время ацетилен превращают в уксусный альдегид способом паровфазной гидратации, а именно, пропускают смесь ацетилена с перегретым водяным паром в соотношении 1:10 по объему, температуре 400°C и над катализатором CaHPO_4 или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

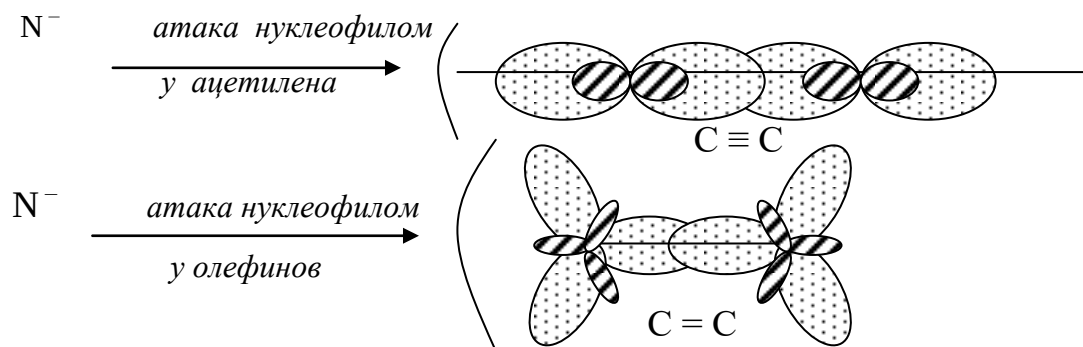
Гомологи ацетилена с водой образуют кетоны:



Таутомерия – это перемещение связей и протона без изменения углеродного скелета.

Реакции нуклеофильного присоединения

Ацетиленовым углеводородам свойственны реакции и нуклеофильного присоединения, так как благодаря линейному строению молекулы ацетилена ядра углерода в ней становятся более доступными для нуклеофильной атаки, чем в случае олефинов.

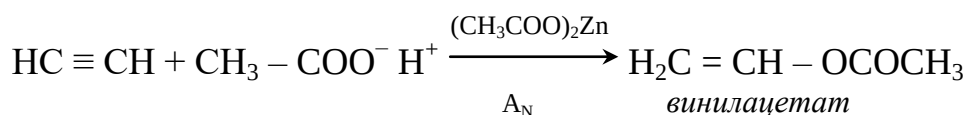


Атаке нуклеофилом одного из ядер молекулы ацетилена по линии фронта противодействует только одно электронное облако, а в случае этилена – два электронных облака, вследствие чего ядро у ацетилена более доступно для нуклеофилов, чем у этилена.

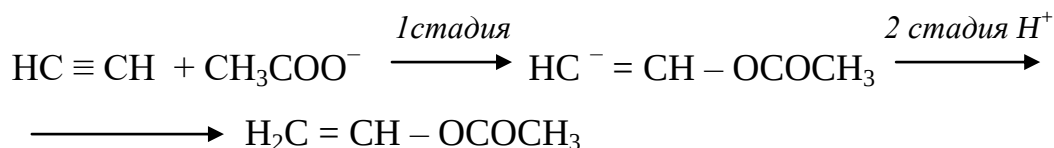
Например, **присоединение кислородсодержащих соединений** (реакции изучены А.Е.Фаворским).

1) Присоединение уксусной кислоты:

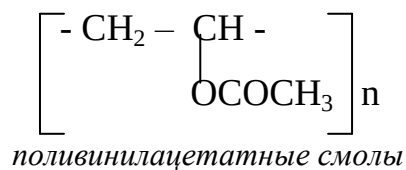
Присоединение уксусной кислоты в присутствии катализатора ацетата цинка или ацетата кальция и при температуре 180° С :



Механизм реакции нуклеофильный:



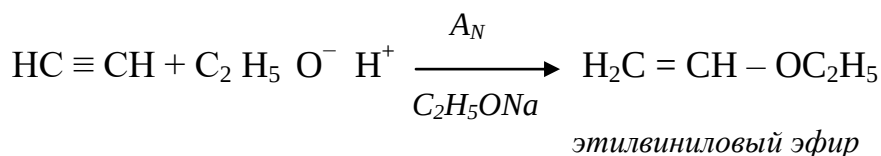
Винилацетат легко полимеризуется и образует винилацетатные смолы:



Поливинилацетатные смолы используются для получения различных органических соединений, поливинилацетатных эмульсий (клеев).

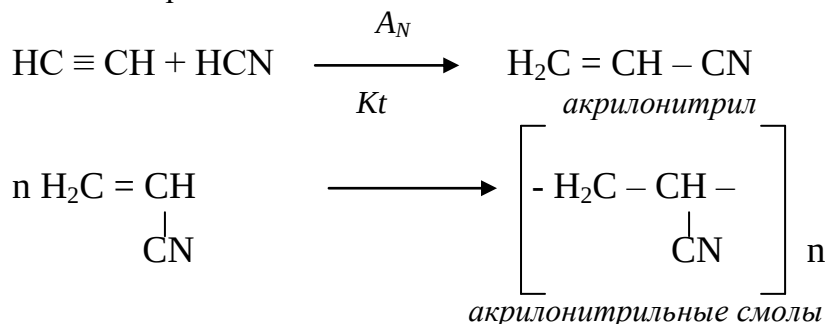
2) Присоединение спирта в присутствии алкоголятов

Катализатором реакции является этилат натрия – C_2H_5ONa



3) Присоединение синильной кислоты

Катализаторами являются соли меди

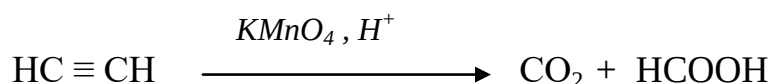


Акрилонитрильные смолы используются для получения синтетического волокна – нитрона, а также для получения синтетического каучука. Введение в молекулу винильного остатка называется винилированием и используется для синтеза мономеров в реакциях полимеризации.

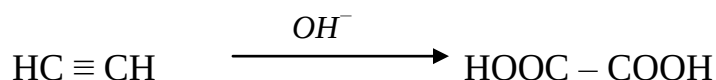
Реакция окисления

Реакция окисления ацетилена в кислой и щелочной средах дает разные продукты реакции. Обесцвечивание раствора перманганата калия при окислении ацетиленовых углеводородов является качественной реакцией на π – связь.

В кислой и нейтральной средах под действием $KMnO_4$ ацетилен превращается в углекислый газ и муравьиную кислоту:



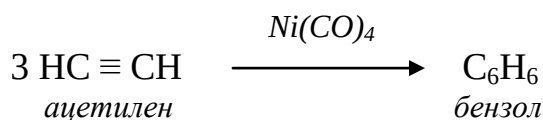
В щелочной среде ацетилен при окислении превращается в щавелевую кислоту:



Реакция полимеризации

а) Циклическая полимеризация

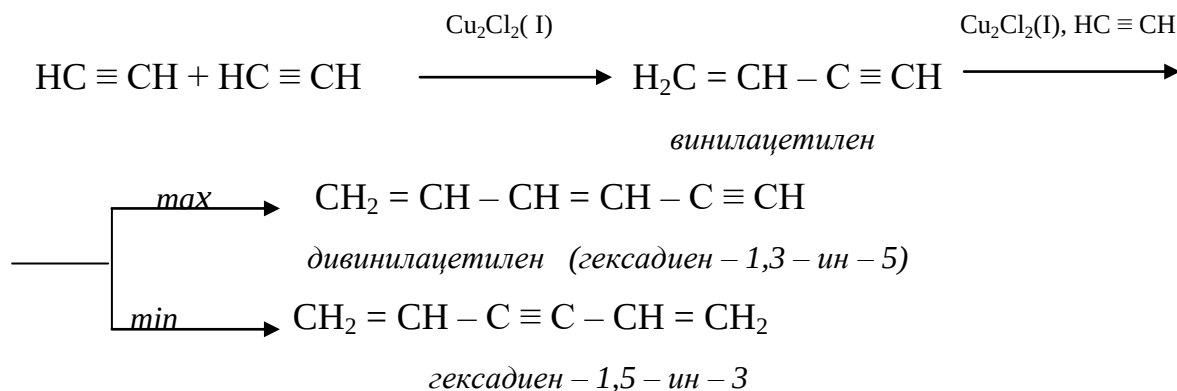
При циклической полимеризации образуются ароматические углеводороды. При пропускании ацетилена через трубку с активированным углем получают бензол (метод Зелинского). Реппе применил в качестве катализатора карбонил никеля, что позволило увеличить выход реакции:



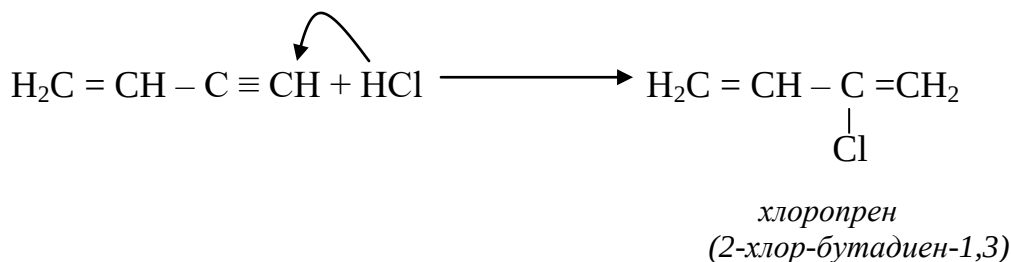
Гомологи ацетилена дают при полимеризации гомологи бензола

б) Линейная полимеризация

Для получения линейной полимеризации используют в качестве катализаторов комплексные соли меди. В результате реакции образуются ди- и тримеры:



Эта реакция имеет большое значение для получения хлоропренового каучука :



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Алкины»

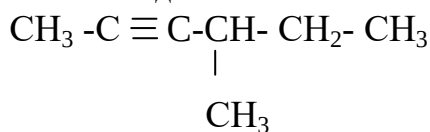
1. Общей формулой алкинов является:

- A) $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$
- B) $\text{C}_n \text{H}_{2n}$
- C) $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$
- D) $\text{C}_n \text{H}_{2n-6}$

2. Назвать соединения по систематической номенклатуре: $\text{HC} \equiv \text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

- A) 3,3 диметилбутин -1
- B) 2,2 диметилбутин - 3
- C) третбутилацетилен
- D) 1,1,1 – триметилпропин -2

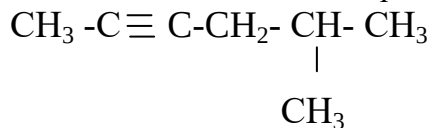
3. Назвать соединение по систематической номенклатуре:



- A) 4 метилгексин - 2
- B) 3-метилгексин-4

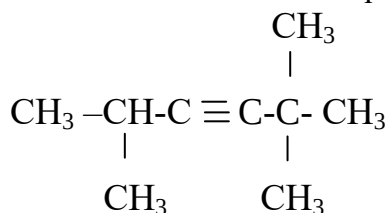
- С) метилвторбутилацетилен
 Д) метилизобутилацетилен

4. Назвать соединение по рациональной номенклатуре:



- А) метилвторбутилацетилен
 В) метилизобутилацетилен
 С) 2 метилгексин - 4
 Д) 5-метилгексин-2

5. Назвать соединение по рациональной номенклатуре:



- А) изопропилтретбутилацетилен
 В) изопропилизобутилацетилен
 С) пропилбутилацетилен
 Д) 2,2,5-триметилгексин-3

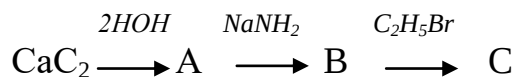
6. Наибольшей электроотрицательностью обладает атом углерода при связи

- А) двойной
 В) тройной
 С) одинарной
 Д) ароматической

7. Электроотрицательность атома углерода уменьшается в ряду:

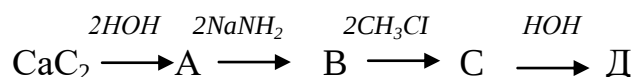
- А) $sp > sp^2 > sp^3$
 В) $sp > sp^3 > sp^2$
 С) $sp^3 > sp^2 > sp$
 Д) $sp^2 > sp > sp^3$

8. Назвать продукты реакции в цепочке превращений:



- А) А-ацетилен, В-ацетиленид натрия однозамещенный, С-этилацетилен
 В) А-ацетилен, В-ацетиленид натрия двузамещенный, С-диэтилацетилен
 С) А-этин, В-динатрийэтилен, С-диэтилэтилен
 Д) А-этилен, В-этиленнатрия, С- этилэтилен

9. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А-ацетилен, В-ацетиленид натрия двузамещенный, С-диметилацетилен, Д-метилэтилкетон
 В) А-ацетилен, В-диацетиленид натрия, С-диметилдиацетилен, Д-дикетон
 С) А-ацетилен, В-динатрийэтилен, С-диметилэтилен, Д-бутанол-2
 Д) А-ацетилен, В- ацетиленид натрия двузамещенный, С-метилацетилен, Д-пропаналь

10. Механизмом и продуктом А в реакции $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{Na} \longrightarrow \text{A} + \dots$ является

- А) S_{E} , А-ацетиленид натрия
 В) S_{R} , А-ацетиленид натрия
 С) A_{E} , А-натрийэтилен
 Д) A_{R} , А-натрийэтилен

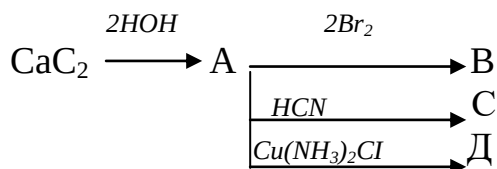
11. Качественной реакцией на π -связь является взаимодействие с

- А) бромной водой, перманганатом калия
 В) аммиачным раствором гидроксида серебра
 С) FeCl_3
 Д) NaOH

12. Качественной реакцией на тройную связь является взаимодействие с

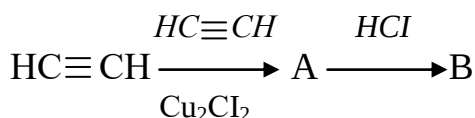
- А) FeCl_3
 В) бромной водой, перманганатом калия
 С) аммиачным раствором гидроксида серебра
 Д) NaOH

13. В цепочке превращений назвать продукты и механизмы реакций:



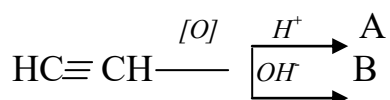
- А) А-ацетилен, S_{E} ; В-1,1,2,2-тетрабромэтан, A_{E} ; С-акрилонитрил, A_{N} ; Д-ацетиленид меди, S_{E}
 В) А-ацетилен, S_{E} ; В-1,2-дибромэтен, A_{E} ; С-акрилонитрил, S_{E} ; Д-ацетиленид меди, S_{N}
 С) А- ацетилен, A_{E} ; В-1,1,2,2-тетрабромэтан, A_{R} ; С-цианидацетилен, S_{E} ; Д-ацетиленидаммияна, S_{N}
 Д) А-ацетилен, A_{R} ; В-1,1-дибромэтилен, A_{E} ; С-акрилонитрил, S_{E} ; Д-ацетиленид хлорид, S_{N} .

14. Назвать продукты в цепочке превращений:



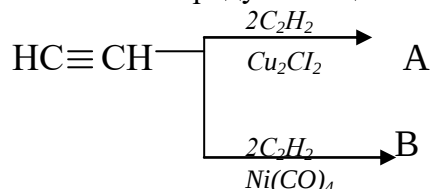
- А) А-винилацетилен, В-хлоропрен
 В) А-винилэтилен, В-2-хлорбутен-2
 С) А-винилацетилен, В-1-хлорбутдиен-2,3
 Д) А-винилэтилен, В-1-хлорбутен-1

15. Назвать продукты окисления ацетилена:



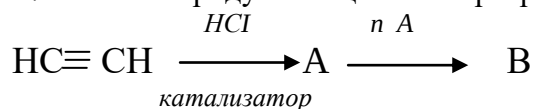
- А) А- щавелевая кислота, В- муравьиная кислота и углекислый газ
 В) А-углекислый газ и щавелевая кислота, в-муравьиная кислота
 С) А-муравьиная кислота и углекислый газ, В- щавелевая кислота
 Д) А- муравьиная кислота и щавелевая кислота, В- углекислый газ

16. Назвать продукты в цепочке превращений:



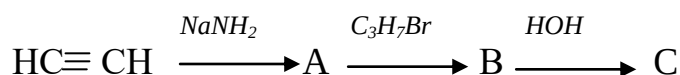
- А) А-гексадиен-1,3-ин-5; В-бензол
 В) А-винилацетилен; В-бензол
 С) А-бензол, В-винилацетилен
 Д) А-бензол, В-гексадиен-1,3-ин-5

17. Назвать продукты в цепочке превращений:



- А) А- дихлорэтан, в- полихлорэтан
 В) А-хлористый винил, В-поливинилхлорид
 С) А- хлорвинил, В-полихлорэтан
 Д) А-дихлорэтан, В-тетрахлорэтан

18. Назвать продукты в цепочке превращений:



- А) С-ацетиленид натрия, В-пропилацетилен, С-пропилэтаналь
 В) А-ацетиленид натрия, в-дипропилацетилен, С-октандион-2,7
 С) А-ацетиленид натрия, В- пентин-1, С-пентанон-2
 Д) А-ацетиленид натрия, В-дипропилацетилен, С- октандиаль

Диеновые углеводороды (алкадиены)

Диеновые углеводороды – это непредельные соединения, имеющие две двойные связи в молекуле и отвечающие общей формуле: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды делятся на **три основных типа**:

1) Углеводороды с **кумулярованными** (примыкающими к одному углеродному атому) двойными связями - $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -, например, аллен и его гомологи;

2) Углеводороды с **сопряженными** (конъюгированными) двойными связями - $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -, например дивинил и его гомологи;

3) Углеводороды с **изолированными** двойными связями, обладающие свойствами отдельных олефинов. Двойные связи могут быть разделены двумя и более простыми связями, например, $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ - .

Номенклатура: часто применяют систематическую номенклатуру по названию алкана с добавлением окончания – “диен”, цифрами указывают положение двойных связей, а именно, тех атомов углерода, после которых двойные связи находятся. Для некоторых диенов сохраняются старые эмпирические или рациональные названия:

Формула диенов	историческая номенклатура	систематическая номенклатура
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	аллен	пропадиен
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	метилаллен	бутадиен – 1,2
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	дивинил	бутадиен – 1,3
$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопрен	2 – метилбутадиен – 1,3

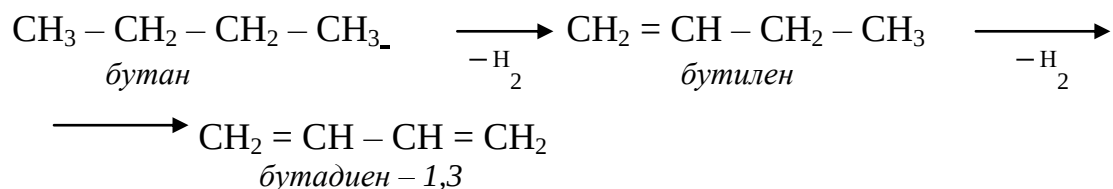
Диеновые углеводороды первых двух типов проявляют своеобразные свойства, а для третьего типа характерны обычные реакции этиленовых углеводородов.

Наибольший интерес представляют сопряженные диеновые углеводороды. Родоначальником этого ряда является дивинил.

Дивинил или бутадиен – 1,3 – это газ, впервые обнаружен в 1862 году при разложении сивушного масла. В 1868 году Бертло обнаружил бутадиен – 1,3 в продуктах, полученных при пропускании смеси этилена и ацетилена через раскаленные трубки. В 1873 году его обнаружили в каменноугольной смоле, а в 1878 году – в нефтяных продуктах.

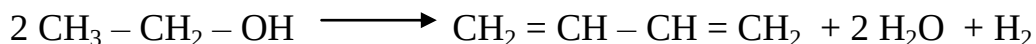
Получение

1) В промышленности бутадиен – 1,3 получают из бутан – бутиленовых фракций реакцией дегидрирования над катализатором CrO_3 :

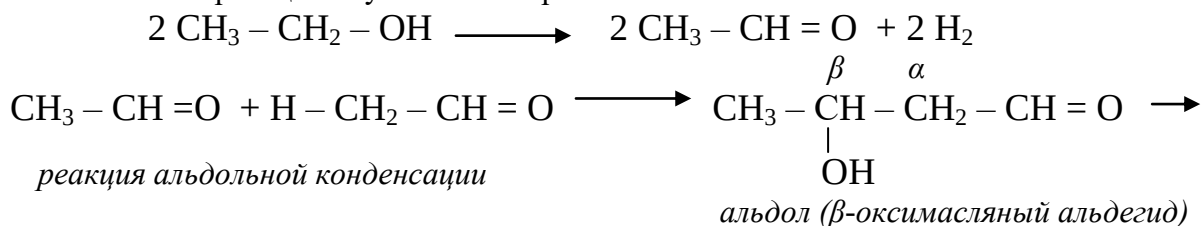


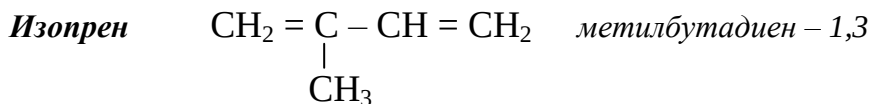
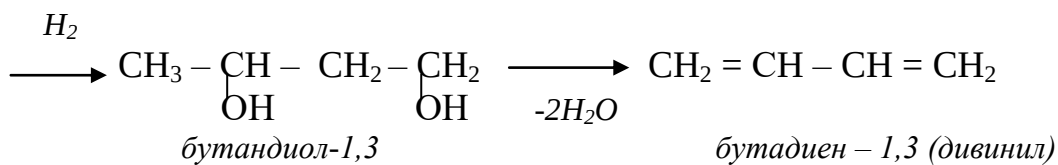
2) Получение способом С.В.Лебедева

В 1932 году С.В.Лебедев предложил получение **бутадиена** из этилового спирта при участии смешанных катализаторов, которые осуществляют процессы дегидрирования и дегидратации. Выход продукта составляет ~ 70%:



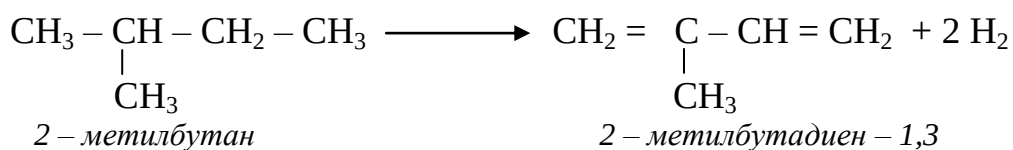
Механизм реакции изучен Ю.А.Гориным:



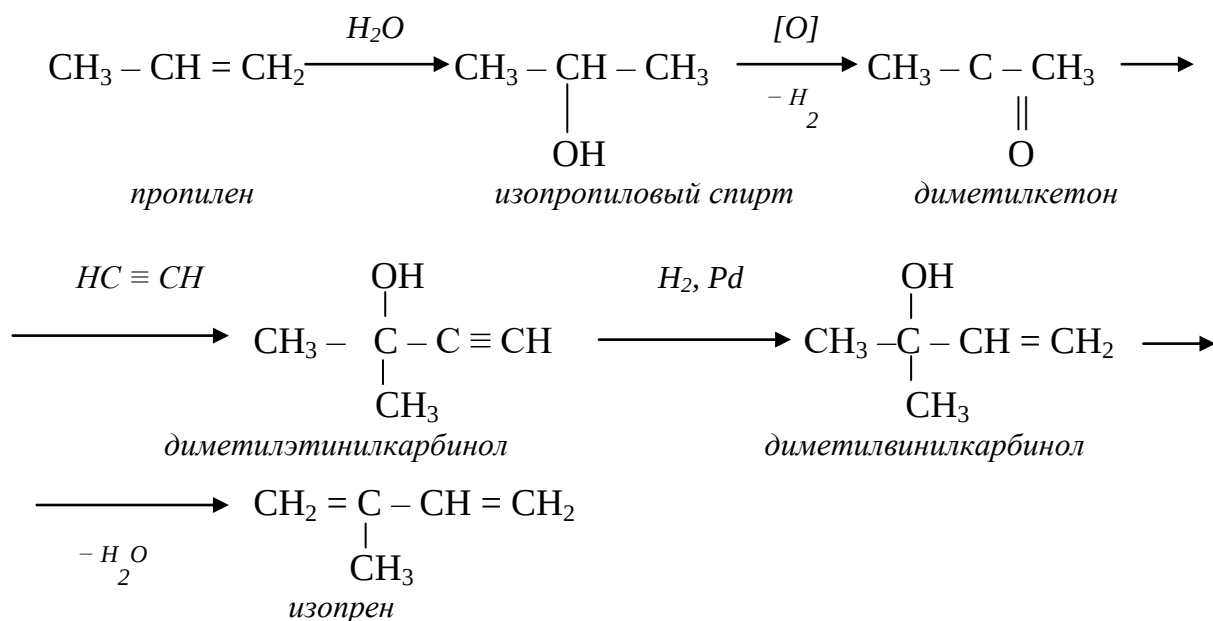


Получение

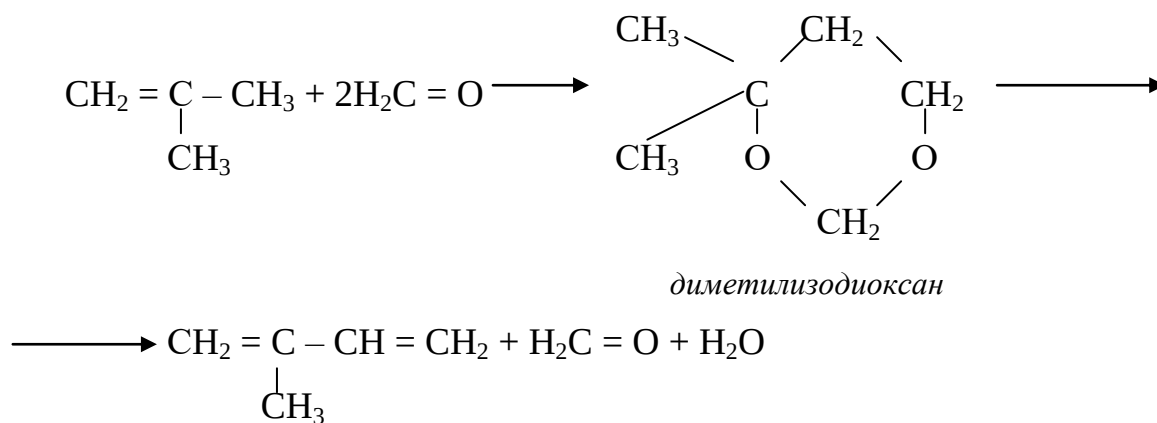
1) Дегидрирование изопентана



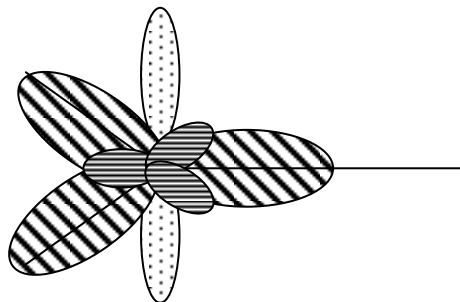
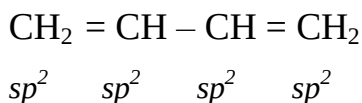
2) Из пропилена по реакции Фаворского



3) Из изобутилена и формальдегида



Электронное строение бутадиена – 1,3

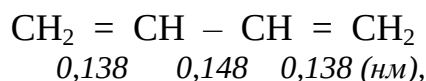


Каждый атом углерода находится в sp^2 – гибридном состоянии, где гибридные орбитали участвуют в образовании σ – связей, а негибридные p_z орбитали по одной у каждого атома углерода располагаются перпендикулярно к плоскости σ – связей, расположенных копланарно.

4 р электрона вступают в π – π - сопряжение и образуют общую электронную плотность над и под плоскостью σ – связей.

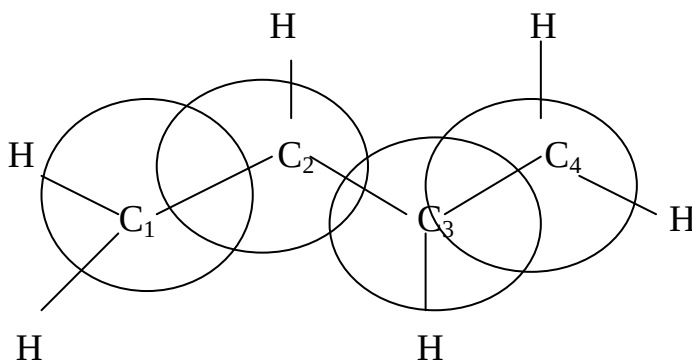
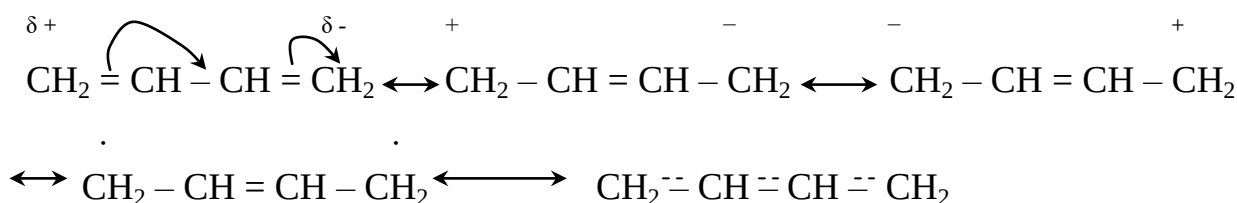
$$l_{\text{C}-\text{C}} = 0,154 \text{ нм}; \quad l_{\text{C}=\text{C}} = 0,134 \text{ нм}.$$

У бутадиена – 1,3 связи отличаются от ординарных и двойных:

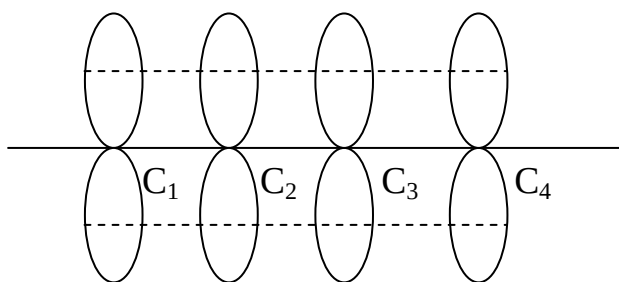


то есть в молекуле бутадиена – 1,3 нет чистых одинарных и двойных связей. Вследствие π – π – сопряжения происходит уменьшение энергии системы.

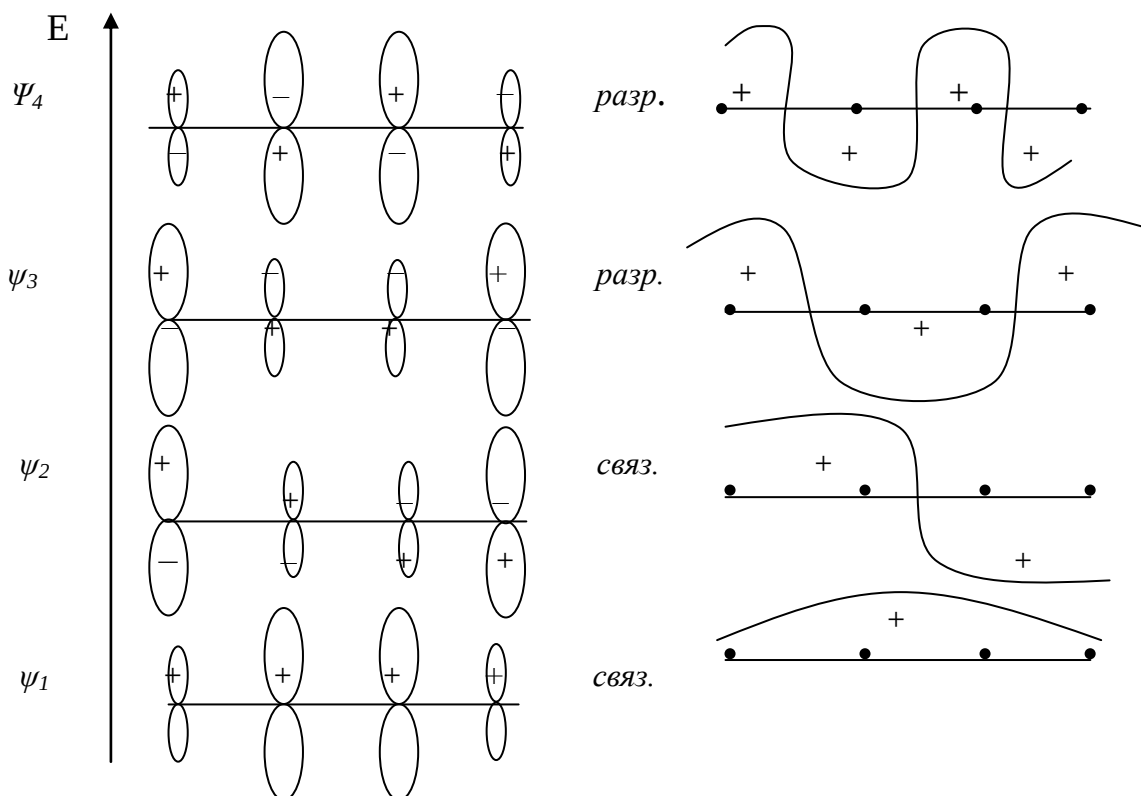
Предельные или резонансные структуры:



Вид молекулы бутадиена – 1,3 сверху



Вид молекулы бутадиена – 1,3 сбоку



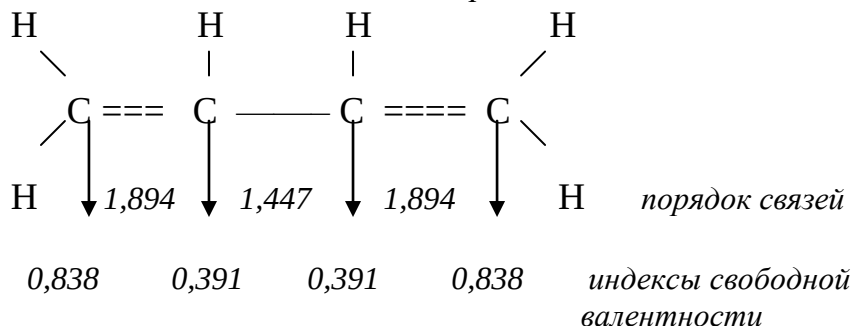
Метод МО дает возможность вычислить π – электронную плотность на данном атоме. Для бутадиена она равна 1. π – Электронная плотность, которая рассматривается, как вероятность пребывания электрона в данной области молекулы, имеет большое значение в реакциях, протекающих по ионному механизму. У бутадиена – 1,3 имеется 4 р электронных атомных орбитали, которые образуют 4 молекулярных орбитали: ψ_1, ψ_2, ψ_3 и ψ_4 и являются линейной комбинацией атомных орбиталей.

Как видно из рисунка, в основном состоянии ψ_1 вся электронная плотность рассредоточена между атомами углерода и в большей степени сосредоточена между $C_2 - C_3$. Электронная плотность почти полностью делокализована вокруг четырех атомов углерода, энергия этой системы всех меньше. ψ_2 – МО имеет один узел электронной плотности, то есть больше электронной плотности сосредоточено между $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$.

ψ_3 МО имеет два узла электронной плотности, здесь усиливается связь $C_2 - C_3$ и ослабляются связи $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$. ψ_4 МО имеет три узла электронной плотности, в этом случае ослабляются все связи.

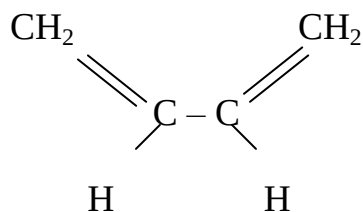
Электронное строение бутадиена -1,3 выражается молекулярной диаграммой, в которой показан порядок связи, а именно, степень отклонения данной связи от простой. Принято, что порядок связи у $C - C = 1$ (этан), у $C = C = 2$ (этилен),

у $C \equiv C = 3$ (ацетилен). Эти цифры прямо пропорциональны значениям электронной плотности посередине расстояния между атомами. Порядок связей изменяется соответственно изменению значения межъядерного расстояния, то есть появляется различная степень связанности атома углерода. Из этой величины находится относительная ненасыщенность атома углерода, или индекс свободной валентности, играющий большую роль при установлении характера реагирования бутадиена и других органических соединений со свободными радикалами:

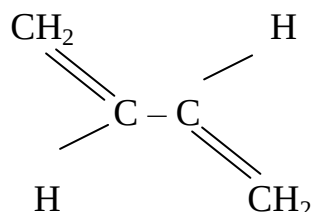


Таким образом, в бутадиене – 1,3 двойные связи отклоняются к ординарным, а ординарные связи приближаются к двойным связям. Крайние атомы углерода более ненасыщенны, чем средние, что объясняет склонность диенов к радикальному 1,4 – присоединению.

Вследствие частичной двоевязанности центральной связи бутадиен – 1,3 может существовать в так называемой *s* – цис - и *s* – транс - формах (символ “*s*” означает, что эта цис -, транс – изомерия возникает с участием простой (single) связи). Эти формы довольно легко переходят друг в друга, их считают скорее конформерами с высотой энергетического барьера 2,6 ккал/моль. Более стабильна *s* – транс – форма:



s – цис – бутадиен – 1,3



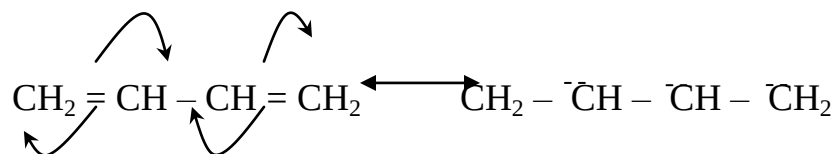
s – транс – бутадиен – 1,3

Свойства диеновых углеводородов

Реакции диенов отличаются от олефинов. Наибольший интерес представляют реакции присоединения.

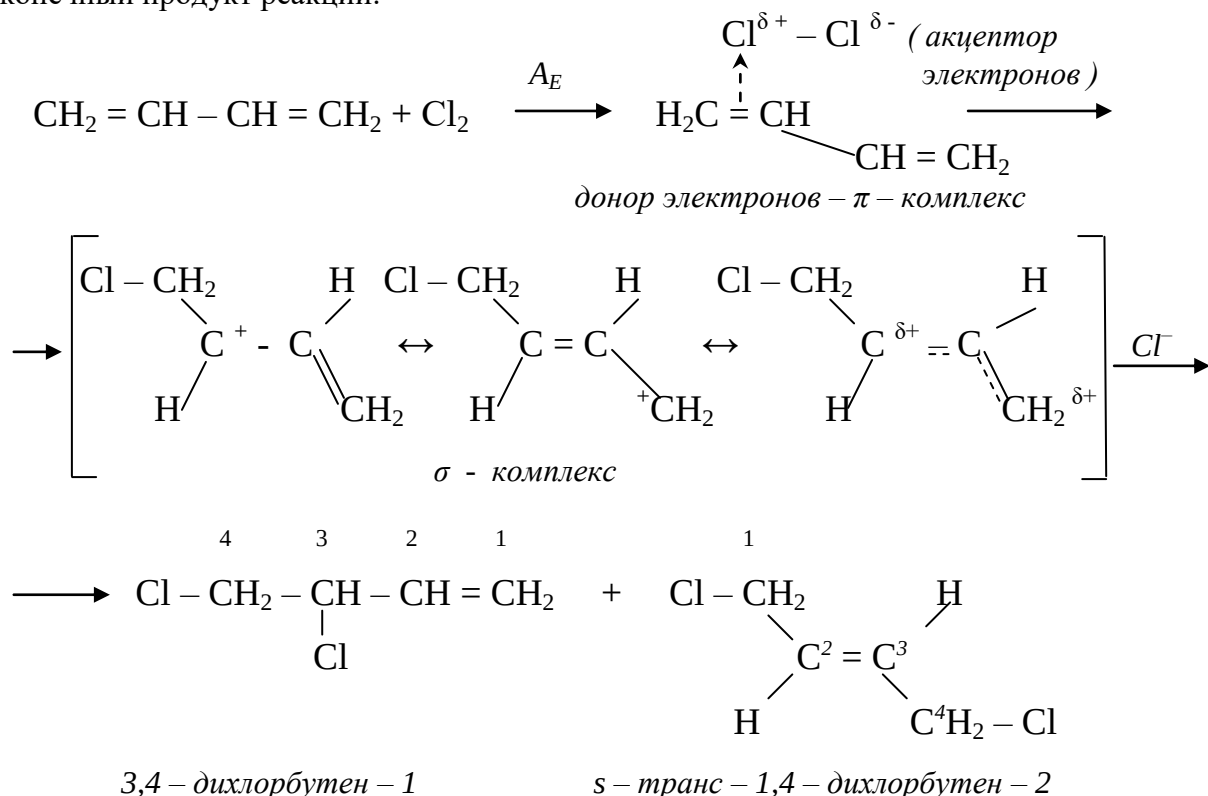
1) Галогенирование

Сопряжение π – связей в нереагирующей молекуле характеризуется как статический эффект сопряжения:



Под влиянием реагентов сопряжение усиливается и возникает динамический эффект сопряжения. Атака электрофилом или нуклеофилом вызывает

перераспределение электронной плотности, поляризацию молекулы диена и приводит к образованию сопряженных карбокатионов и карбоанионов. Воздействие свободных радикалов превращает диен в непредельный радикал, далее эти частицы превращаются в конечный продукт реакции:



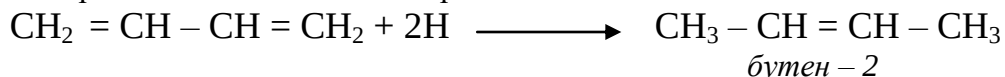
π – Комплекс в результате действия катиона хлора на крайний атом углерода превращается в σ – комплекс – сопряженный карбокатион. В этом карбокатионе положительный заряд распределен между вторым и четвертым атомом углерода в результате сопряжения π – связи со свободной р – орбиталью катионоидного атома углерода (C^+). Далее каждый из катионоидных атомов углерода (C_2 или C_4) может быть атакован анионом хлора. В результате реакции образуются два изомера.

Температура, природа растворителя и время реакции существенно влияют на соотношение выделяющихся продуктов реакции, а именно, при низкой температуре получается равное количество изомеров 1,2 – и 1,4 – присоединения; при повышенной температуре и при переходе от хлора к йоду увеличивается количество продуктов реакции 1,4 – присоединения.

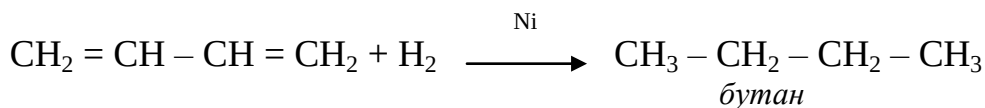
Галогены могут присоединяться и по радикальному механизму.

2) Гидрирование

Водород в момент выделения присоединяется в основном в положение 1,4:



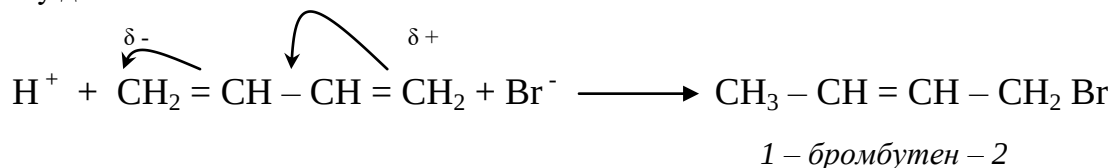
Газообразный водород над никелем Ренея и платиной присоединяется ко всем четырем атомам углерода и образует насыщенное соединение:



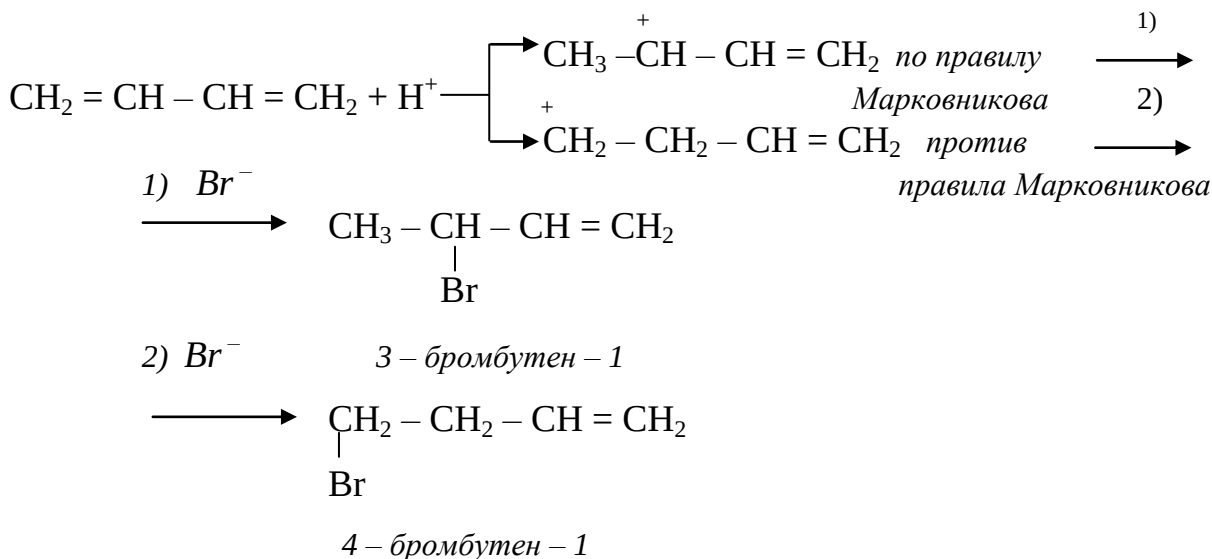
3) Гидрогалогенирование

Присоединение галогеноводорода происходит в положение 1,4. Механизм реакции A_E :

Под действием полярной молекулы галогеноводорода происходит поляризация π – связи у диена:



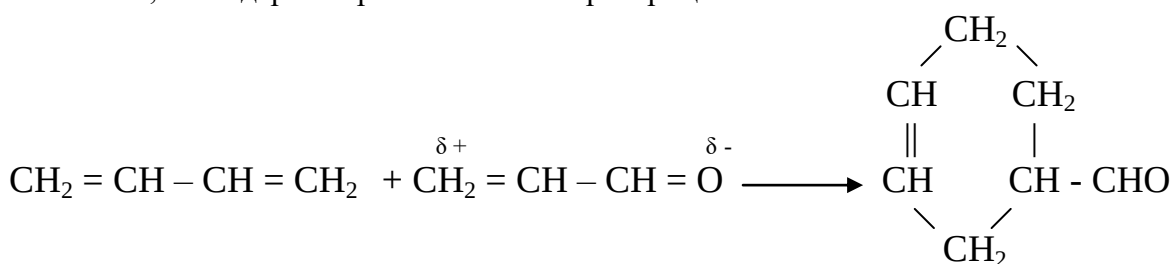
В случае **присоединения 1,2** наблюдается присоединение по правилу Марковникова и против правила Марковникова. Это явление объясняет динамический фактор, а именно, образование устойчивого σ – комплекса: чем устойчивее σ – комплекс, тем лучше в этом направлении идет реакция.



Галогеноводороды могут присоединяться и по радикальному механизму.

4) Диеновый синтез – реакция Дильса – Альдера

При взаимодействии диенов цис – конфигурации с диенофилами, то есть с молекулами, имеющими активированную двойную связь, электрофильность которой повышена, благодаря сопряжению с электроотрицательным атомом.

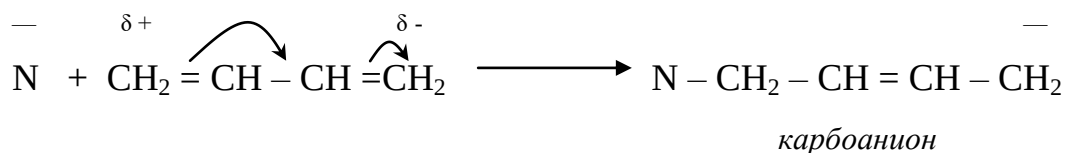


Полученное циклическое соединение называется тетрагидробензойный альдегид. Эта реакция широко используется для качественного и количественного определения диеновых углеводородов, а также для синтеза шестичленных циклов.

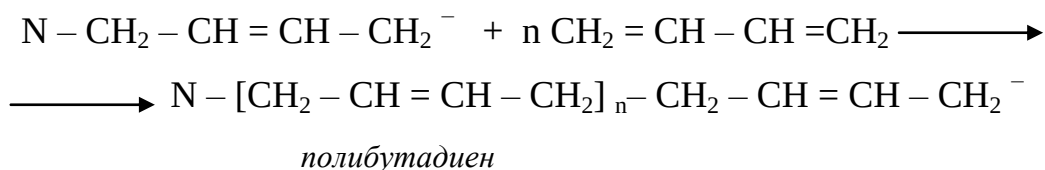
5) Реакция полимеризации

Важной особенностью диенов является способность к реакции полимеризации, в результате которой образуются каучукоподобные вещества. Скорость полимеризации зависит от строения диенов и внешних условий. Замещение в середине молекулы облегчает, а на конце молекулы затрудняет полимеризацию, например, изопрен полимеризуется быстрее дивинила. При нагревании и под давлением полимеризация ускоряется.

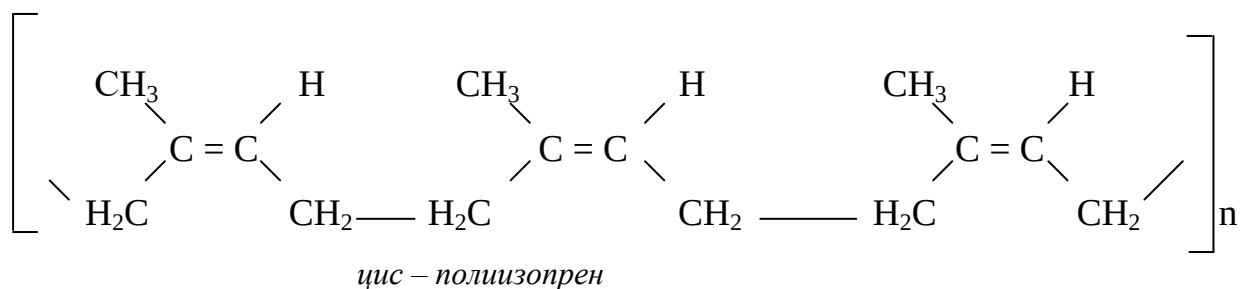
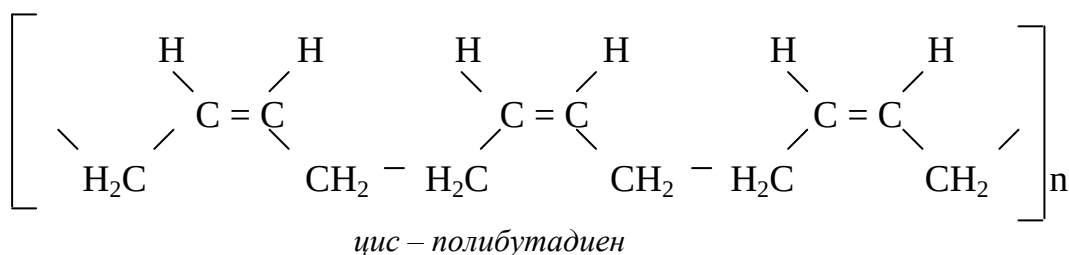
Промышленный интерес представляет цепная полимеризация диеновых углеводородов под влиянием катализаторов, таких как щелочные металлы или магниорганические соединения, или в присутствии инициаторов реакции – пероксидов. Катализаторы являются донорами электронов, то есть нуклеофилами. Под влиянием нуклеофилов диен превращается в карбоанион:



К этому аниону присоединяются новые молекулы бутадиена и образуется полимер:



Присоединение может быть в 1,2 – и в 1,4 – положения. Наиболее ценные продукты получаются при стереорегулярной (пространственно упорядоченной) полимеризации в 1,4 – положение с образованием *цис*-конфигурации каждого остатка.



Большое практическое значение имеет сополимеризация с другими мономерами.

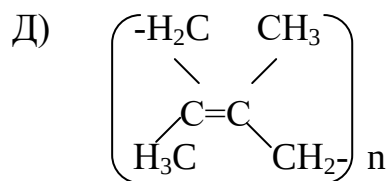
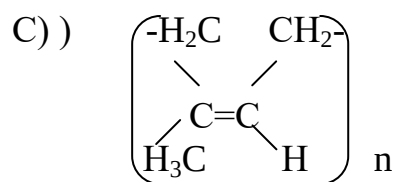
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Диены»

1. Общая формула диенов

- A) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
- B) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- C) C_nH_{2n}
- D) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

2. Атом углерода в диенах находится в гибридизации

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



9. Резина от каучука отличается наличием

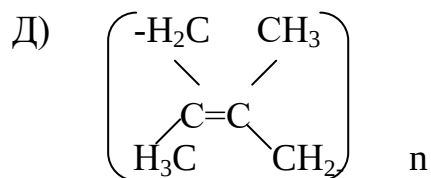
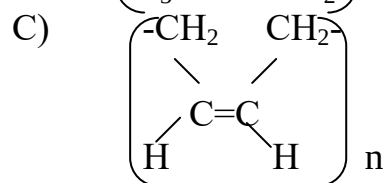
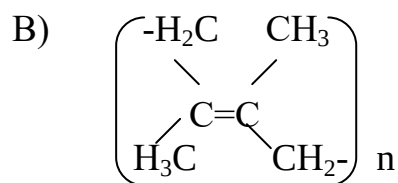
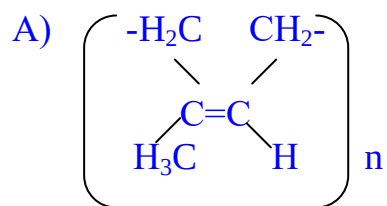
А) дисульфидных мостиков

В) многочисленностью π - связей

С) оптической активности

Д) геометрической изомерии

10. Мономером изопренового каучука является



11. Каучук получают реакцией

А) полимеризации

В) поликонденсации

С) теломеризации

Д) окисления- восстановления

Галогенопроизводные углеводородов

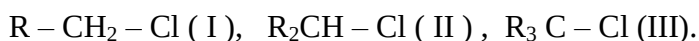
Углеводороды, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогена называются галогенопроизводными углеводородов. В зависимости от природы галогена различают фторо-, хлоро-, бром- и иодопроизводные углеводородов. В зависимости от числа галогенов различают моно-, ди- и полигалогенопроизводные. В зависимости от строения углеводородного скелета различают предельные углеводороды или галогеноалканы и непредельные углеводороды – галогеноалкены и галогеноалкины.

Эти соединения используются как растворители, для получения хладагентов, лекарств, как реагенты в органическом синтезе для получения различных классов органических соединений.

Галогеноалканы

Строение моногалогеноалкана $R - X$, где X – галоген. Их называют еще алкилгалогениды. Общая формула $C_nH_{2n+1}X$.

В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные:



Гомологический ряд:

$CH_3 - Cl$ - хлористый метил,

$C_2H_5 - Cl$ - хлористый этил,

$C_3H_7 - Cl$ - хлористый пропил,

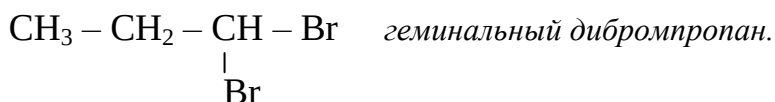
$C_4H_9 - Cl$ - хлористый бутил и т. д.

Номенклатура: историческая (тривиальная), рациональная, как производное метана, и систематическая, как производное от алканов, где выбирается главная углеродная цепочка и нумеруется с того конца, где ближе расположен галоген.

Историческая номенклатура:

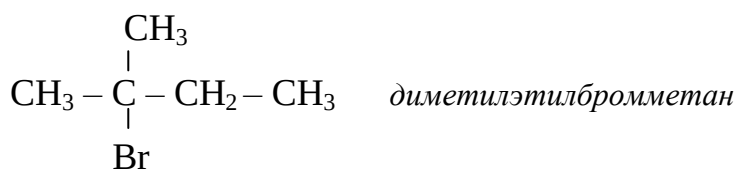
$CHCl_3$ – хлороформ, $CHBr_3$ – бромформ, CHI_3 – иодоформ.

Для дизамещенных добавляется слово «вицинальный», если два атома галогена находятся у соседних атомов углерода, например,

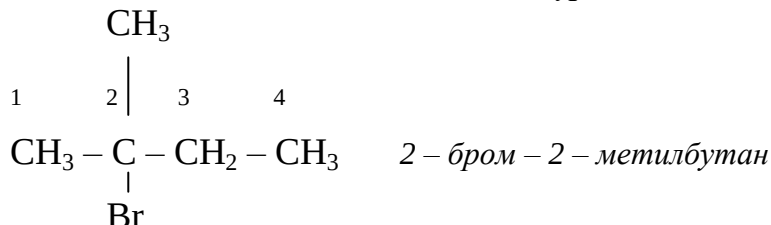


Слово «геминальный» добавляется в том случае, если атомы галогена находятся у одного атома углерода.

Рациональная номенклатура: сначала указываются радикалы, затем галоген и на последнее место ставится слово «метан», например,

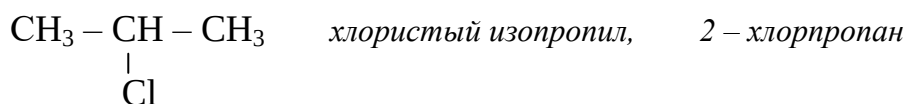
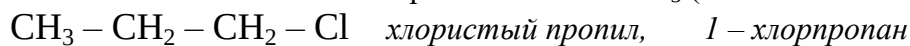


Систематическая номенклатура:

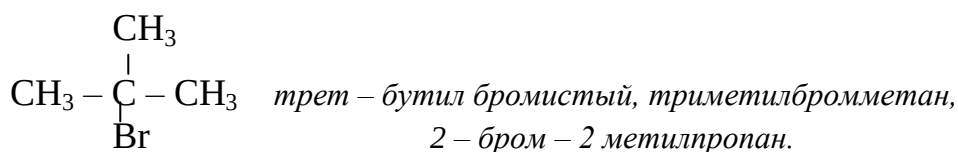
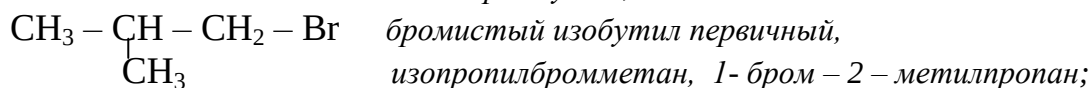
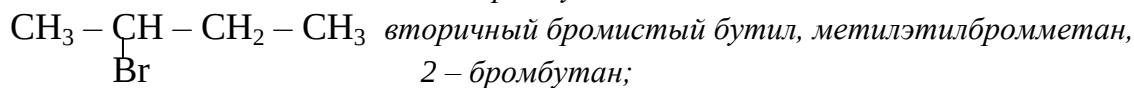
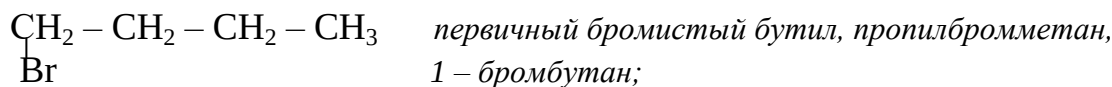


Изомерия

а) Структурная, представленная изомерией углеродного скелета и положением галогена. Изомерия начинается с C_3 (положение галогена):



Изомерия углеродного скелета начинается с C_4 :

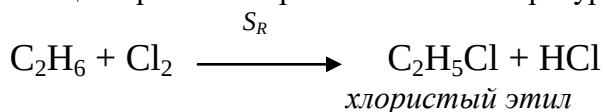


Способы получения

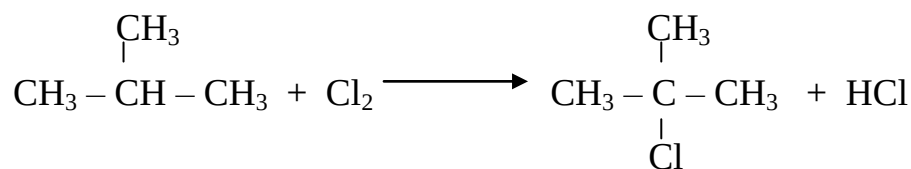
Синтетические методы

1) Галогенирование предельных углеводородов

Реакция протекает при большой температуре по радикальному механизму:

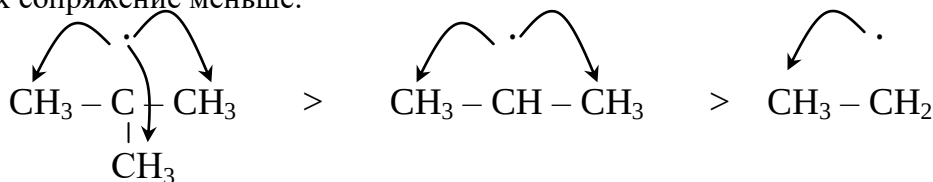


Более сложные углеводороды образуют различные продукты реакции, и это зависит от избирательности действия галогенов:



хлористый трет-бутил

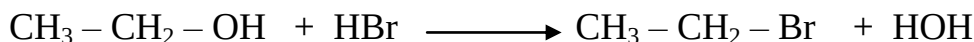
Третичные атомы углерода легче замещаются, так как энергия разрыва связи его меньше, чем у вторичного и первичного атома углерода. Образующиеся третичные радикалы более устойчивые, чем вторичные и первичные. Это объясняется сопряжением неспаренного электрона с девятью $\beta - \text{C} - \text{H} -$ связями в случае третичного радикала по сравнению с вторичными и первичными радикалами, у которых сопряжение меньше:



2) Из спиртов

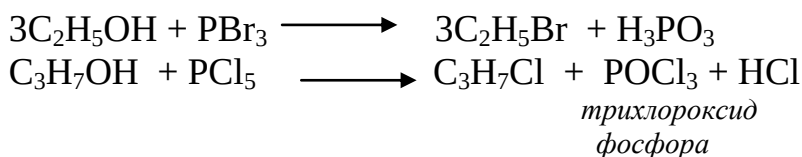
а) действием углеводородных кислот

В спирте гидроксильная группа замещается на атом галогена:



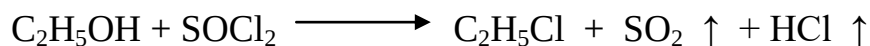
Для получения галогенопроизводных углеводородов необходимо брать избыток галогеноводородных кислот, либо удалять образующуюся в реакции воду водоотнимающими средствами (конц. H_2SO_4 , ZnCl_2). Легкость галогенирования спиртов возрастает от первичных ко вторичным и третичным спиртам.

б) Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора:

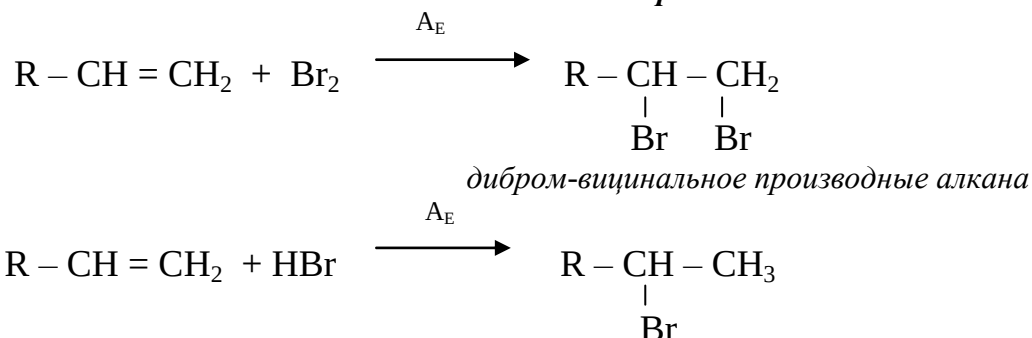


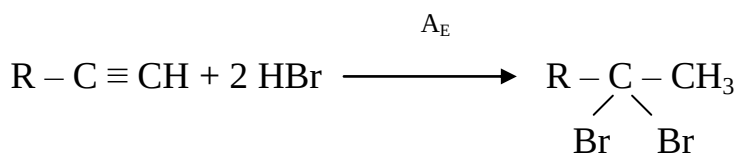
в) Взаимодействие спиртов с хлористым тионилем

В результате реакции образуются в качестве побочных продуктов реакции сернистый газ и хлороводород, которые легко растворяются в воде:



3) Из этиленовых и ацетиленовых углеводородов при взаимодействии с галогенами и галогеноводородами:

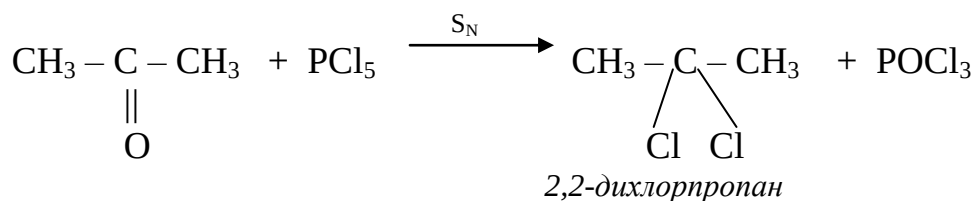
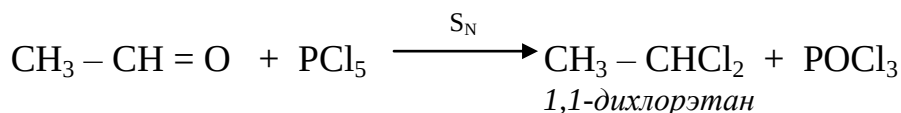




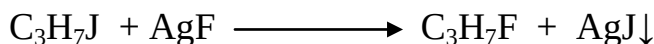
дибром-геминальное производное алкана

4) Из альдегидов и кетонов при взаимодействии с пятихлористым фосфором

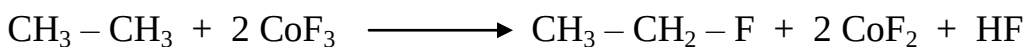
В молекуле альдегидов и кетонов карбонильный кислород замещается на два атома галогена, в результате чего образуются геминальные производные галогеноалканов:



Получение фтористых алкилов из иодистых алкилов при действии на них фторида серебра в присутствии катализаторов (AgCl, Hg₂Cl₂, SbCl₅, CoCl₂ и т. д.):

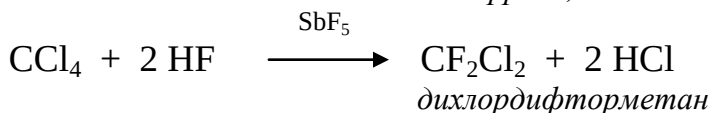
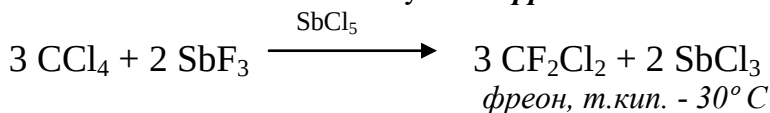


Полигалогенозамещенные получают следующим образом:



Замещение идет до перфторэтана: CF₃ – CF₃.

Большое значение имеет получение **фреонов**:



Фреоны используются как хладоагенты в холодильных установках. Они не токсичны и не вызывают коррозию металлов.

Электронное строение галогеноалканов

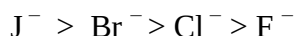
Реакционная способность галогеноалканов обусловлена полярностью связи С – Г. Дипольный момент связи колеблется от 1,2 до 1,5 Дебая.

Индуктивный эффект у атома галогена отрицательный (С → Г), связь полярная.

Полярность и подвижность атомов галогенов различная. В ряду С – F, С – Cl, С – Br, С – J длина и энергия связи изменяются.

<i>С – Г</i>	<i>длина связи, нм</i>	<i>энергия связи, ккал/моль</i>
С – F	0,142	102,2
С – Cl	0,177	79,2
С – Br	0,191	66,2
С – J	0,212	52,4

Отсюда, самая прочная связь C – F и менее прочная связь C – J. Следовательно, подвижность галогена убывает от аниона -иода к аниону- фтору:



Физические свойства галогеноалканов

Физические свойства галогеноалканов зависят от природы атомов галогена, их количества и строения радикала. Фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил – газы. Остальные галогеноалкилы – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

Температура кипения возрастает от фтористых к иодистым алкилам. Температура кипения ниже у третичных алкилов. Иодистые алкилы с C₆ кипят на 30 °C выше, чем бромистые, а они на 25 °C выше хлористых.

Низшие галогеноалканы обладают сладковатым запахом, практически не растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

Плотность галогеноалканов возрастает от фтористых к иодистым алкилам. CH₂J₂, CHJ₃ и CJ₄ являются органическими соединениями, обладающие наибольшей плотностью. CH₂J₂ применяется для определения плотности минералов.

Химические свойства

Химические свойства связаны с наличием в молекуле связи C – Г, которая является ковалентной. Связь полярная, поэтому является очень реакционноспособной.

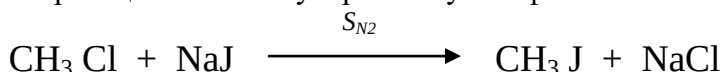
Для галогеноалканов характерны два типа реакций:

- 1) **нуклеофильного замещения;**
- 2) **элиминирования.**

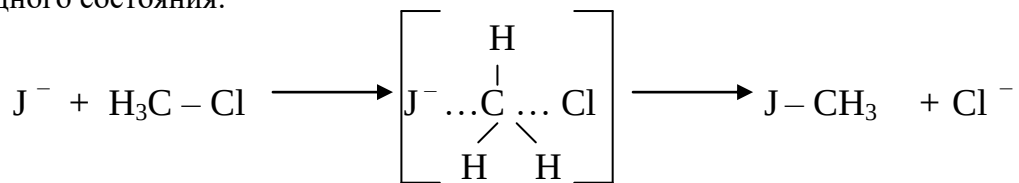
Реакции протекают по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение

Ингольд с сотрудниками установил, что первичные галоидные алкилы вступают в реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Реакция начинается с атаки нуклеофила (J⁻), который подходит к субстрату с противоположной стороны от атома хлора. Реакция идет через образование переходного состояния:



нуклеофил субстрат

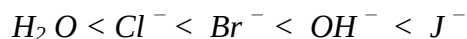
переходное состояние

В переходном состоянии ковалентная связь между атомом углерода и атомом иода еще не образовалась полностью, а связь C – Cl еще не полностью разорвалась. Атом углерода в переходном состоянии – плоский, то есть находится в sp² – гибридизации, и является как бы пятивалентным. Эта реакция называется синхронной,

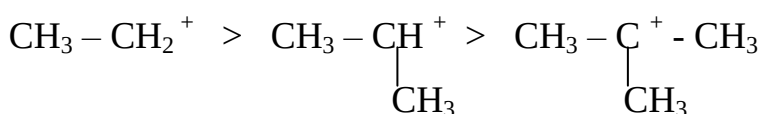
то есть разрыв старой связи (C – Cl) и образование новой σ – связи (C – J) происходит одновременно.

Скорость реакции, идущей по S_{N2} – механизму, зависит от нуклеофильности реагента. Гидроксид – ион более сильный нуклеофил, чем вода, поэтому гидролиз щелочью идет быстрее, чем водой.

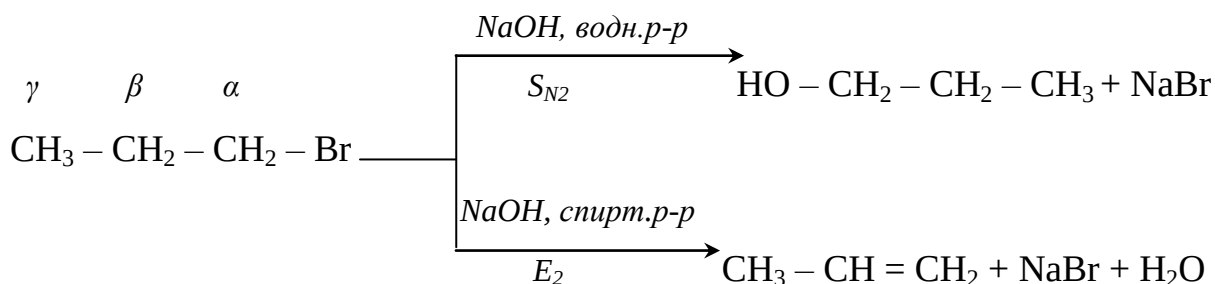
Нуклеофильность увеличивается в ряду:



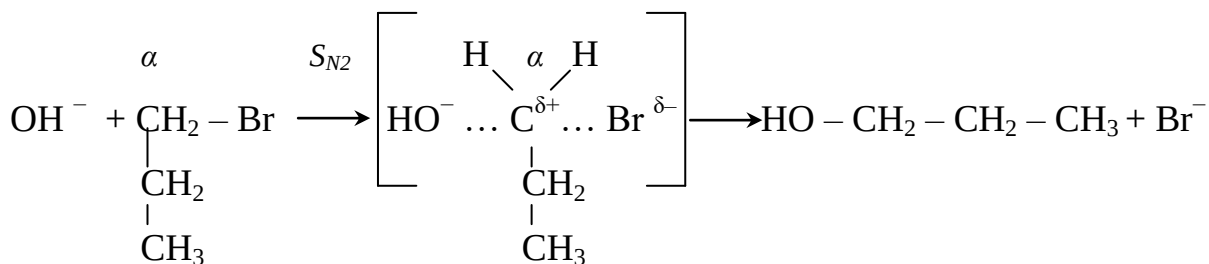
Строение галоидного алкила имеет большое значение в направлении и механизме реакции. Первичные галоидные алкилы реагируют по S_{N2} механизму быстрее, чем вторичные и третичные алкилы, так как алкильные группы обладают положительным индукционным эффектом, гасят частично положительный заряд (δ^+) на атоме углерода и уменьшают эффективность атаки нуклеофилом. Чем больше положительный заряд на атакуемом атоме углерода, тем легче идет взаимодействие его с нуклеофилом:



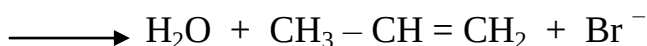
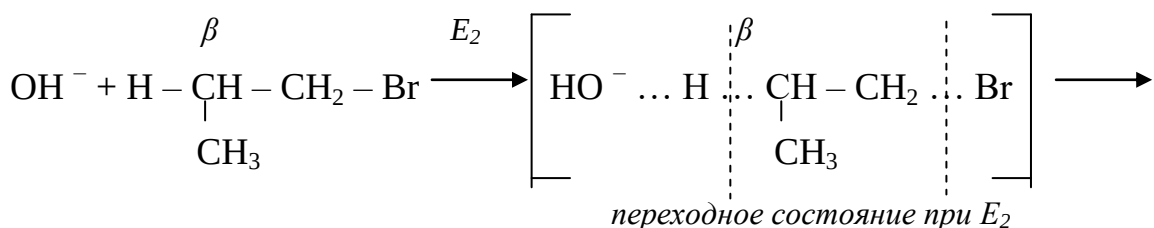
Реакция нуклеофильного замещения S_{N2} сопровождается реакцией отщепления (элиминирования) – E_2 . Если реакция замещения происходит в водном растворе щелочи, то реакция отщепления – в спиртовом растворе щелочи. Большое значение имеет и нуклеофильность реагента.



E_2 протекает по бимолекулярному механизму в одну стадию через образование переходного состояния. Если в реакции S_{N2} атакуется α – углеродный атом, то при E_2 атакуется β – углеродный атом. В результате реакции образуется олефин:

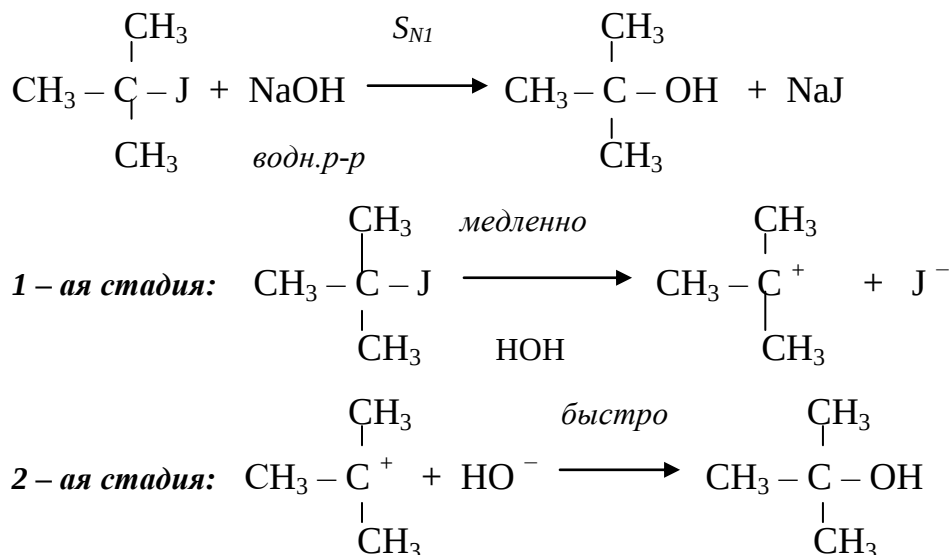


переходное состояние при S_{N2}



Третичные галоидные алкилы вступают в реакцию по мономолекулярному механизму, который протекает в две стадии.

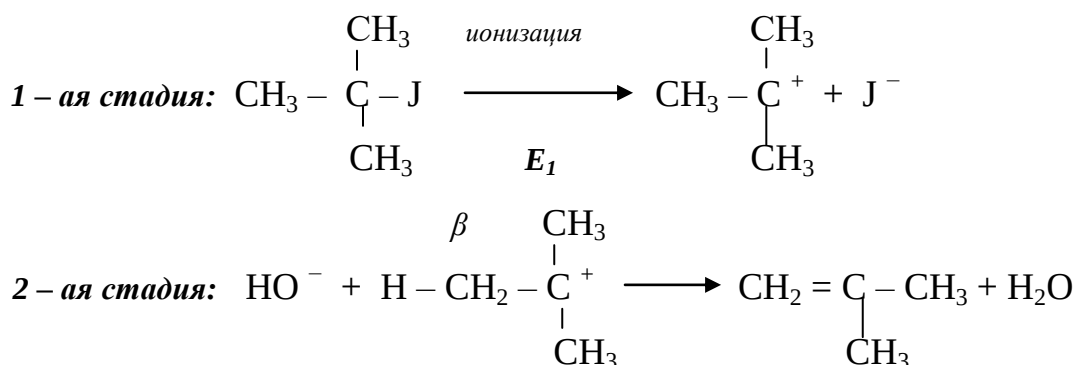
На первой стадии происходит ионизация связи С – Г под действием полярного растворителя. Эта стадия медленная, которая определяет скорость и механизм реакции. Превращения происходят с одной молекулой, поэтому механизм реакции мономолекулярный. Образуется устойчивый карбокатион, который на второй стадии реакции быстро взаимодействует с нуклеофилом:



Механизм S_{N1} осуществляется только в полярных растворителях, которые способствуют диссоциации (разрыву) связи С – Г и связыванию отщепленного иона. Спирт, вода, муравьиная кислота способны образовывать с ионами галогенов межмолекулярные водородные связи.

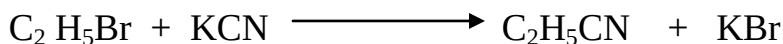
Третичные галоидные алкилы легче вступают в реакцию S_{N1} . Это объясняется большой энергетической выгодностью третичных алкильных катионов, так как положительный заряд их погашается за счет положительных индуктивных эффектов алкильных радикалов. Первичные галоидные алкилы не реагируют по механизму S_{N1} .

Механизм S_{N1} сопровождается реакцией E_1 , протекающей в две стадии

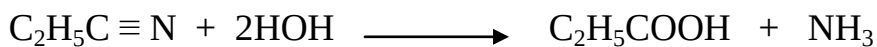


Как видно из механизмов реакций, первые стадии S_{N1} и E_1 одинаковые, разница заключается во второй стадии, а именно, при нуклеофильном замещении происходит взаимодействие карбокатиона с нуклеофилом, а при элиминировании идет выброс протона от карбокатиона при β – углеродном атоме, следовательно, OH^- - группа выступает здесь в роли основания.

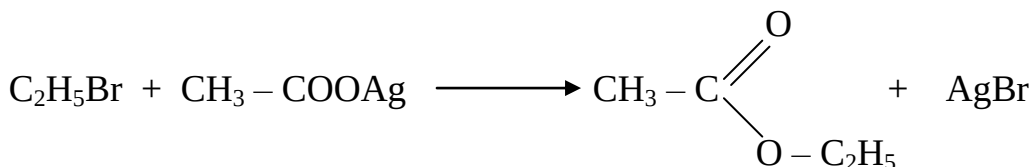
Примеры нуклеофильного замещения



нитрил пропионовой кислоты

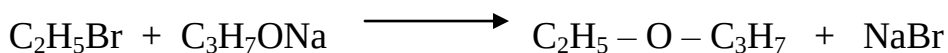


пропионовая кислота



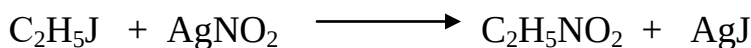
ацетат серебра

этилацетат

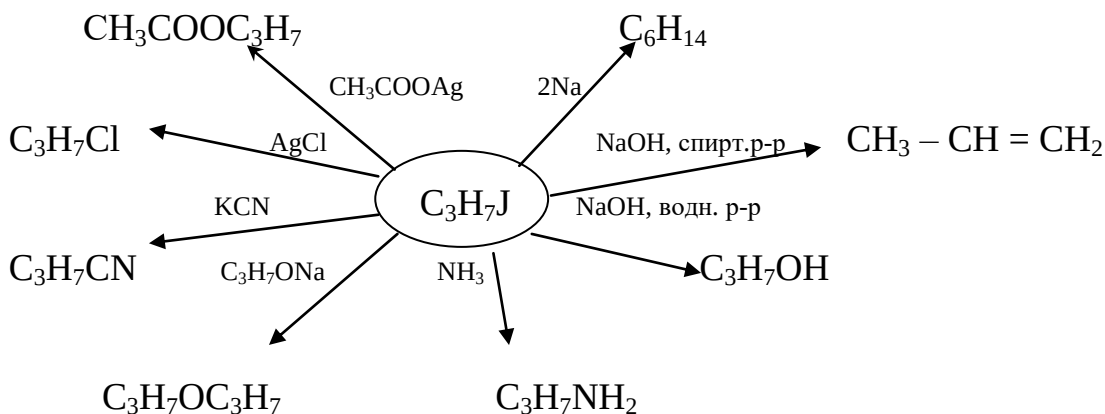


пропилат натрия

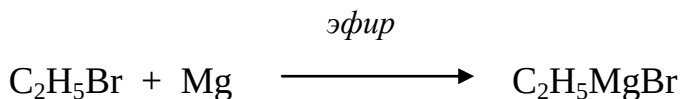
этилпропиловый эфир



нитроэтан

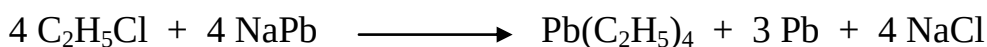


Образование реактива Гриньяра:

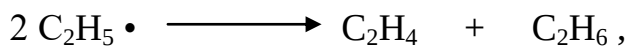


этилмагнийбромид

Галогеноалкилы применяются для получения тетраэтилсвинца (ТЭС): $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. ТЭС – светлая, ядовитая жидкость, применяется как эффективный антидетонатор. Его добавляют к моторному топливу для снижения детонации. Получают ТЭС из хлористого этила, сплава натрия и свинца:



Реакция протекает в газообразном азоте. Образуются этильные радикалы, которые взаимодействуют со свинцом. Одновременно происходят побочные реакции, такие как **диспропорционирование**:



а также *рекомбинация*:



ТЭС называют этиловой жидкостью, которую добавляют к бензину от 0,20 до 0,75 мл на 1 л бензина. ТЭС очень ядовит, его пары проникают через кожу и поражают центральную нервную систему.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Галогеноалканы»

1. Подвижность галогенов уменьшается в ряду.

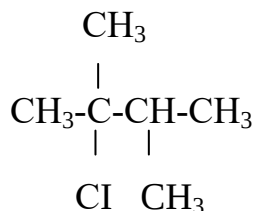
A) $\text{C-J} > \text{C-Br} > \text{C-Cl} > \text{C-F}$

B) $\text{C-J} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-F}$

C) $\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-J}$

Д) $\text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-J} > \text{C-F}$

2. Назвать соединения по рациональной номенклатуре:



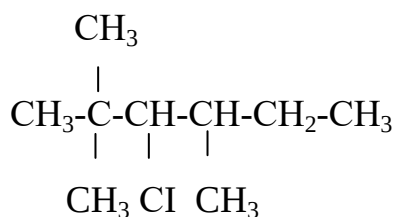
A) диметилизопропилхлорметан

B) триметилэтилхлорметан

C) 2-хлор-2,3-диметилбутан

Д) 3-хлор-2,3-диметилбутан

4. Назвать соединения по систематической номенклатуре:



A) вторбутилизобутилхлорметан

B) 4-хлор-3,5,5-триметилгексан

C) третбутилвторбутилхлорметан

Д) 3-хлор-2,2,4-триметилгексан

4. Реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ у галогеноалканов идут в среде

A) водной, R- третичный

B) водной, R-первичный

C) спиртовой, R-третичный

Д) спиртовой, R-первичный

5. Реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ у галогеноалканов идут

A) в две стадии, R- третичный

B) в одну стадию, R-третичный

- С) в две стадии, R-первичный
 Д) в одну стадию, R-первичный

6. Реакции S_{N2} у галогеноалканов идут в среде

- А) водной, R-первичный
 В) водной, R- третичный
 С) спиртовой, R-третичный
 Д) спиртовой, R-первичный

7. Реакции S_{N2} у галогеноалканов идут

- А) в одну стадию, R-третичный
 В) в одну стадию, R-первичный
 С) в две стадии, R-первичный
 Д) в две стадии, R- третичный

8. Реакция E_1 у галогеноалканов идут

- А) в две стадии, R- третичный,
 В) в две стадии, R- первичный
 С) в одну стадию, R- третичный,
 Д) в одну стадию, R- первичный,

9. Реакция E_1 у галогеноалканов идут

- А) в спиртовой среде, R- третичный
 В) в спиртовой среде, R- первичный
 С) в водной среде, R- третичный
 Д) в водной среде, R- первичный

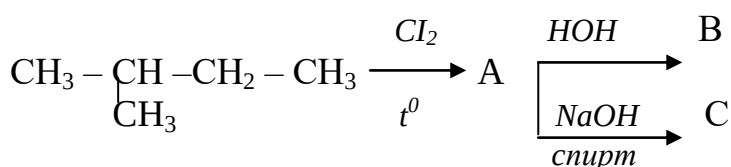
10. Реакция E_2 у галогеноалканов идут

- А) в одну стадию, , R- первичный
 В) в одну стадию, R- третичный
 С) в две стадии, R- первичный
 Д) в две стадии, R- третичный

11. Реакция E_2 у галогеноалканов идут в среде

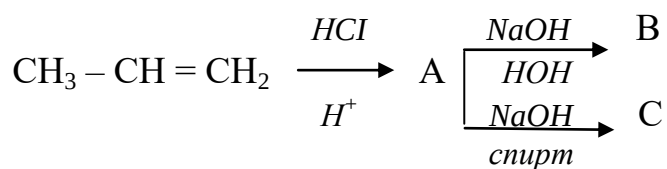
- А) спиртовой, R- третичный
 В) спиртовой, R- первичный
 С) водной, R- первичный
 Д) водной, , R- третичный

12. Назвать продукты реакции в цепочке превращений



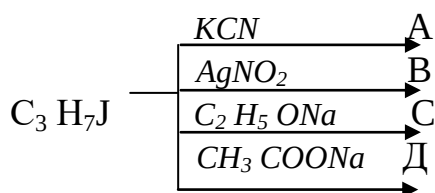
- А) А-2-хлор-2-метилбутан, В-2-метилбутанол-2, С-2-метилбутен-2
 В) А-2-хлор-3-метилбутан, В-3-метилбутанол-3, С-3-метилбутен-2
 С) А-1-хлор-2-метилбутан, В-2-метилбутанол-1, С-2-метилбутен-1
 Д) А-1-хлор-3-метилбутан, В-3-метилбутанол-1, С-3-метилбутен-1

13. Назвать продукты реакции в цепочке превращений:



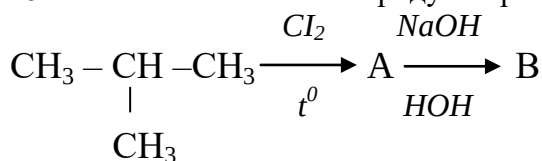
- А) А-2-хлорпропан, В- пропанол-2, С-пропен
 В) А-1-хлорпропан, В- пропанол-1, С-пропен,
 С) А-2-хлорпропан, В пропен, С-пропанол-2,
 Д) А-1-хлорпропан, В-пропен, С-пропанол-1

14. Назвать продукты реакции:



- А) А-нитрил масляной кислоты, В-нитропропан,С-этилпропиловый эфир, Д-пропилацетат.
 В) А-пропилкалий, В-пропилсеребро, С-пропилнатрий , Д-иодистый ацетил
 С) А-нитрилпропиловой кислоты, В-нитропропан, С-дипропиловый эфир, Д-пропилацетат.
 Д) А-нитрил масляной кислоты, В-иодид серебра, С-пропилат натрия, Д-иодид уксусной кислоты.

15. Указать механизмы и продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А- 2-хлор-2-метилпропан (S_{R}); В-2-метилпропанол-2($\text{S}_{\text{N}1}$)
 В) А- 1-хлор-2-метилпропан (S_{R}); В-2-метилпропанол-1($\text{S}_{\text{N}1}$)
 С) А- 2-хлор-2-метилпропан (S_{E}); В-2-метилпропанол-2($\text{S}_{\text{N}2}$)
 Д) А- 1-хлор-2-метилпропан (S_{E}); В-2-метилпропанол-1($\text{S}_{\text{N}2}$)

16. В механизме реакции $\text{S}_{\text{N}2}$ в переходном состоянии отрицательная частица выступает как:

- А) нуклеофильная, атакует α -углерод «с тыла»
 В) нуклеофильная, атакует β -углерод «с фронта»
 С) основание, атакует β - углеродный атом
 Д) основание, атакует α – углеродный атом

17. Реакционная способность в реакции $\text{S}_{\text{N}2}$ уменьшается в ряду

- А) $\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > (\text{CH}_3)_3\text{CX}$
 В) $(\text{CH}_3)_3\text{CX} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$
 С) $(\text{CH}_3)_2\text{CHX} > (\text{CH}_3)_3\text{CX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$
 Д) $\text{CH}_3\text{X} > (\text{CH}_3)_3\text{CX} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$

18. Реакционная способность в реакции $\text{S}_{\text{N}1}$ уменьшается в ряду

- А) $(\text{CH}_3)_3\text{CX} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$

- В) $\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > (\text{CH}_3)_3\text{CX}$
 С) $\text{CH}_3\text{X} > (\text{CH}_3)_3\text{CX} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$
 Д) $(\text{CH}_3)_3\text{CX} > \text{CH}_3\text{X} > (\text{CH}_3)_2\text{CHX} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$

19. Более сильным нуклеофилом является:

- А) Cl^-
 В) Br^-
 С) I^-
 Д) F^-

20. Наибольшая подвижность атома хлора будет в соединении:

- А) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 В) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 С) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
 Д) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$

21. Двойственной природой обладает атом хлора в соединении:

- А) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 В) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 С) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
 Д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$

Спирты

Спиртами называются гидроксильные производные углеводородов. Термин «спирты» возник в алхимический период и обозначает летучие вещества. Spiritus – это означает дух.

Спирты – это органические вещества, у которых одна валентность углерода затрачена на связь с гидроксильной группой – **ОН**, то есть у спиртов функциональной группой является спиртовый гидроксил.

В зависимости от количества гидроксильных групп спирты бывают

одноатомные (CH_3OH),

двухатомные – гликоли $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{ОН} & & \text{ОН} \end{pmatrix}$,

трехатомные - глицерин $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | \\ \text{ОН} & & \text{ОН} & & \text{ОН} \end{pmatrix}$,

многоатомные спирты $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 & - & \left[\text{CH} \right] & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | \\ \text{ОН} & & \left[\text{ОН} \right]_4 & & \text{ОН} \end{pmatrix}$, например, сорбит.

В зависимости от строения радикала спирты бывают

предельные ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$) - этанол,

непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$) – виниловый спирт и

ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$) – бензиловый спирт.

Предельные одноатомные спирты (алканолаы, алгоголи)

Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$

Спирты можно рассматривать как производные воды $H - OH$, где атом водорода замещен на радикал: $R - OH$.

Изомерия, номенклатура

Для спиртов характерна структурная изомерия, представленная разным положением гидроксильной группы и изомерией углеродного скелета.

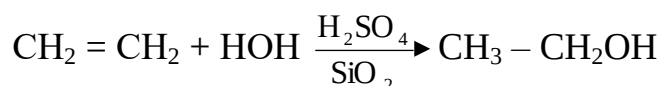
Номенклатура для спиртов распространена историческая – по названию радикала, рациональная – как производные карбинола CH_3OH и современная или систематическая, которая рассматривает спирты как производные от алканов с добавлением окончания *-ол* к названию алкана. Цифрой указывается местоположение гидроксила. Углеродная цепочка нумеруется с того конца, к которому ближе гидроксил.

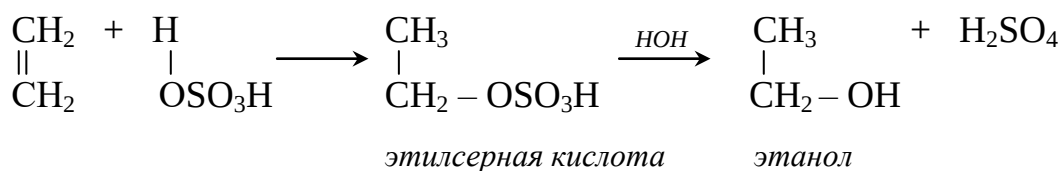
<i>Формула спирта</i>	<i>Историческая номенклатура</i>	<i>Рациональная номенклатура</i>	<i>Систематическая номенклатура</i>
$CH_3 - OH$	метиловый	карбинол	метанол
$CH_3 - CH_2OH$	этиловый	метилкарбинол	этанол
$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$	пропиловый	этилкарбинол	пропанол-1
$ \begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array} $	изопропиловый	диметилкарбинол	пропанол-2
$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - & CH - & CH - & CH_3 \\ & & & \\ & CH_3 & OH & \end{array} $	изоамиловый	метилизопропилкарбинол	3-метилбутанол-2
$C_{16}H_{33}OH$	цетиловый		
$C_{30}H_{61}OH$	мирициловый		

Способы получения

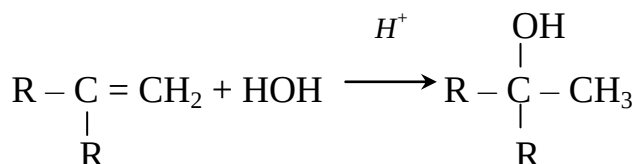
1) Гидратация олефинов в присутствии кислот

В зависимости от строения олефина при их гидратации образуются первичные, вторичные и третичные спирты. Этилен образует первичный спирт, а его гомологи – вторичные и третичные спирты. В качестве катализатора часто применяют H_2SO_4 , нанесенную на силикагель.

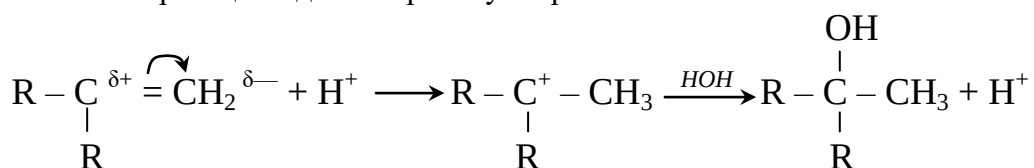




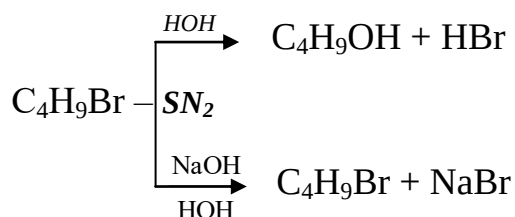
Этилен используется для получения этанола. Реакция изучена А.М. Бутлеровым, а механизм реакции – В.В. Марковниковым:



Механизм реакции идет по правилу Марковникова:

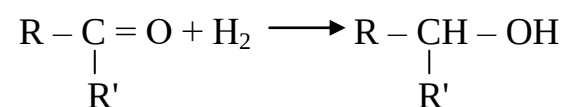
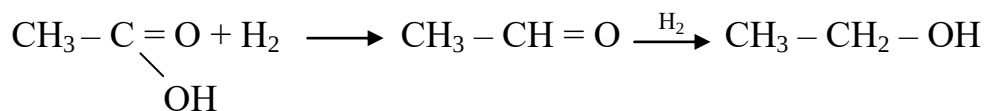
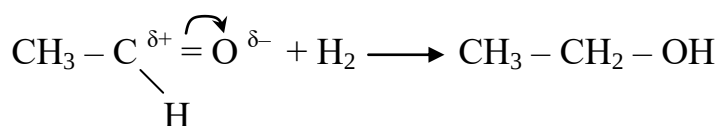


2) Гидролиз галогенопроизводных алканов, катализируемый основаниями
 Реакция идет при температуре.

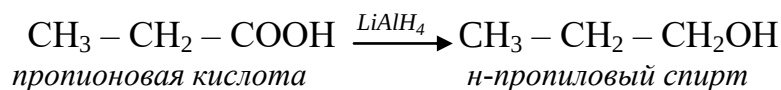


3) Каталитическое восстановление альдегидов, кетонов и органических карбоновых кислот в присутствии катализаторов: Ni, Pt, Pd

При восстановлении альдегидов или карбоновых кислот получают первичные спирты, а кетонов – вторичные:

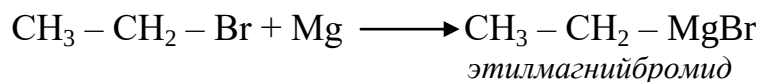


В качестве восстановителей применяют либо алюмогидрид лития (LiAlH₄), либо боргидрид натрия (NaBH₄), которые являются довольно сильными восстановителями. Например, карбоновые кислоты и их производные (ангидриды, галогеноангидриды, сложные эфиры) восстанавливаются уже при комнатной температуре до первичных спиртов:



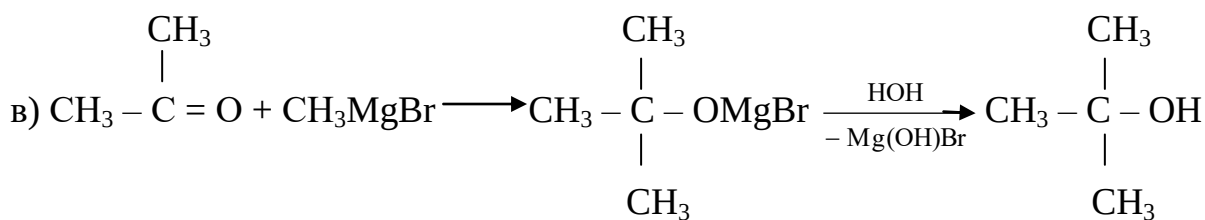
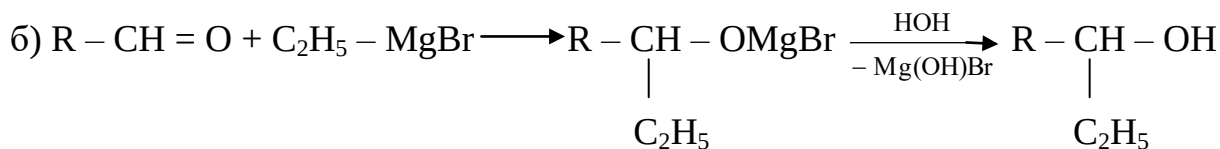
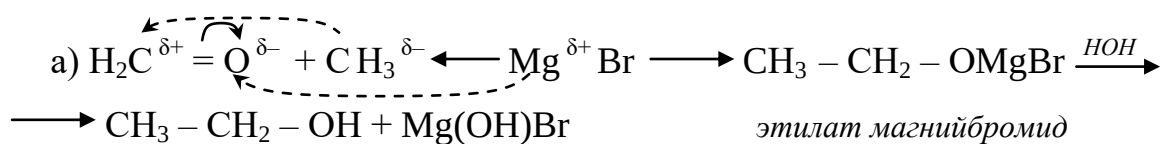
4) Металлоорганический синтез или синтез Гриньяра

Реактивом Гриньяра называется алкилмагнийгалогенид. Его получают при взаимодействии галогеноалкана с металлическим магнием в виде стружки в среде сухого диэтилового эфира:



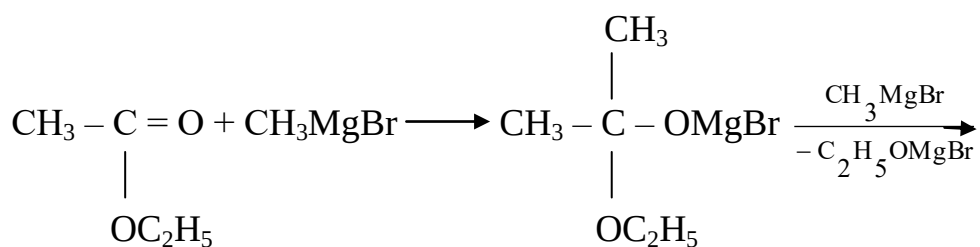
При взаимодействии реактива Гриньяра с альдегидами и кетонами получают спирты. Муравьиный альдегид дает первичный спирт, а остальные альдегиды – вторичные спирты; в случае кетонов и сложных эфиров получают третичные спирты.

Реакция идет по нуклеофильному механизму – A_N:



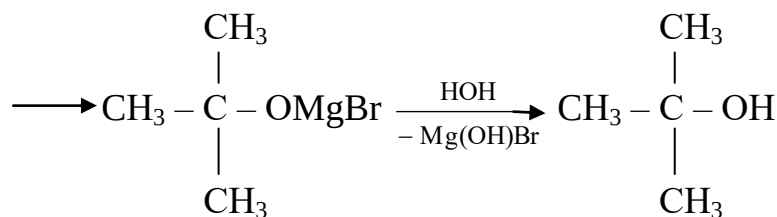
трет-бутилат магнийбромид трет-бутиловый спирт

Третичные спирты получают и при взаимодействии реактива Гриньяра со сложными эфирами:



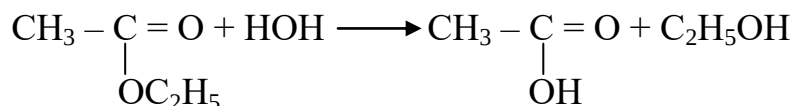
этилацетат

2-этокси-2-пропилат магнийбромид



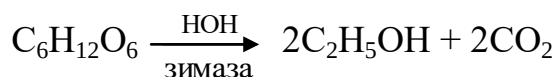
2-метил-2-пропилат магнийбромид

5) Гидролиз сложного эфира

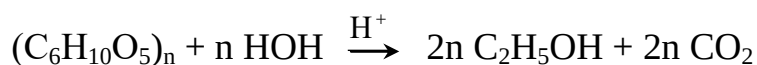


6) Биохимический метод

а) получение из сахаров *при брожении*:



б) получение *при гидролизе* древесины:



Физические свойства спиртов

Среди спиртов нет газообразных соединений. До C_{10} – это жидкости, а с C_{12} – это твердые вещества. Первые три гомолога спиртов (C_1 - C_3) хорошо растворяются в воде в любых соотношениях. По мере увеличения молекулярной массы растворимость спиртов уменьшается. Например, C_4 – (бутанол) растворяется в воде на 10% и имеет неприятный запах. Твердые спирты в воде не растворяются.

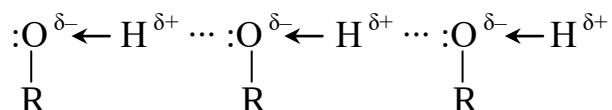
Температура кипения спиртов возрастает по мере увеличения их молекулярной массы, например, в ряду:

	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
<i>т. кип.</i> °C :	64,5	78,3	97,8	117,7

Температура кипения спиртов нормального строения больше, чем спиртов изостроения, например:

	<i>н</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
<i>т. кип.</i> °C :	117,7	107,3	99,5	82,8

Температура кипения спиртов значительно выше температур кипения соответствующих углеводородов. Например, этан кипит при температуре – 88,3 °C, а этиловый спирт – при температуре 78,3 °C. Это объясняется тем, что спирты являются ассоциированными жидкостями, то есть молекулы спиртов связаны между собой водородными связями, которые возникают между атомом водорода и атомом кислорода, имеющим неподеленную электронную пару. Атом водорода, лишенный электронной плотности за счет ее смещения к атому кислорода в гидроксильной группе, приобретает подвижность и способность к взаимодействию с другими атомами, то есть как бы двоевязывается с атомом кислорода другой гидроксильной группы:



Растворимость спиртов в воде объясняется образованием водородных связей между молекулами спирта и воды. С увеличением углеводородного радикала у спиртов растворимость их в воде уменьшается.

Температура плавления, наоборот, выше у третичных спиртов, что связано с высокой симметрией их кристаллических решеток.

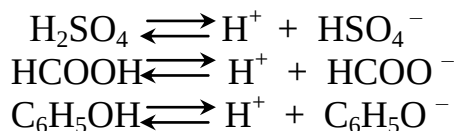
Плотность спиртов меньше 1.

Теория кислот и оснований

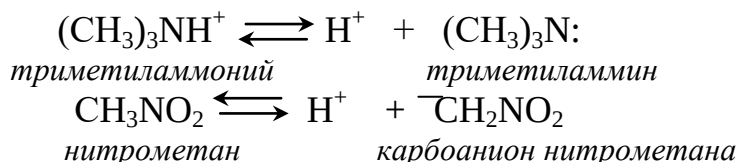
Согласно классическому определению, **основаниями** называются соединения, образующие при растворении в воде ионы гидроксидов, а **кислотами** называются соединения, образующие при растворении в воде ионы водорода. Понятие «основание» и «кислота» относилось только к области реакций, проходящих в водной среде. Позже были попытки пересмотреть эти определения и дать более общий характер для определения кислот и оснований. Наиболее важными в органической химии являются понятия кислот и оснований Бренстеда и Льюиса.

1. Теория Бренстеда и Лоури

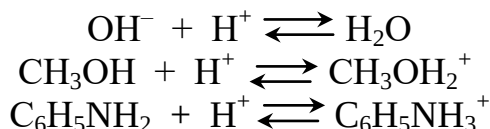
Кислоты представляют собой вещества, дающие протоны, а основания – вещества, принимающие протоны. Бренстед кислотно-основные реакции связывал с окислительно-восстановительными процессами, при которых передаются электроны от восстановителя к окислителю, а при кислотно-основных реакциях **кислота** отдает протон и передает его основанию:



Анионы HSO_4^- , HCOO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, которые образуются после удаления протонов из молекул кислот, называются сопряженными основаниями соответствующих кислот. Среди кислот Бренстеда имеются такие, которые не являются по строению сходными с обычными кислотами, например:



Основания – это вещества, присоединяющие протон. К ним относятся отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы:



Ионы или молекулы, образующиеся в результате присоединения протона к основанию, называются сопряженными кислотами.

2. Теория Льюиса

Теория Льюиса была открыта в 1923 г. По этой теории кислотами называются молекулы или ионы, являющиеся акцепторами электронов. **Кислотами** Льюиса могут быть несколько типов соединений, а именно, вещества с незаполненным октетом

электронов: AlCl_3 , FeBr_3 , BF_3 и т.д., а также положительно заряженные ионы: Cl^+ , Br^+ , F^+ , I^+ и т.д.

Основаниями Льюиса называются вещества, которые имеют свободную электронную пару и способные ее отдать другому атому при химической реакции. Спирты – это основания Льюиса, например, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.д.

3. Нуклеофильность и основность

Нуклеофильностью называется способность атомов или группы атомов, имеющих свободную электронную пару, к взаимодействию с положительно заряженным атомом, чаще всего с углеродом.

Основностью называется способность атомов связывать протон за счет своей электронной пары. Нуклеофильность реагента не всегда изменяется параллельно их основности, например, сильное основание OH^- является хорошим нуклеофилом (основность равна 10^6 , нуклеофильность – $1,6 \times 10^4$). Тем не менее очень слабые основания могут быть хорошими нуклеофилами, например, анион йода: основность меньше 10^{-22} , нуклеофильность – $1,1 \times 10^5$. нуклеофильность обычно относят к влиянию основания Льюиса на скорость реакции нуклеофильного замещения, а основность влияет на равновесие реакции.

При нуклеофильной атаке на атом углерода ион должен освободиться от части молекул растворителя, стабилизирующих его в растворе, так как иначе он не сможет приблизиться к атому углерода настолько близко, чтобы началось образование связи. Для иона небольшого размера этот процесс менее выгоден, чем для большого, и на этом основании можно ожидать, что анион хлора будет менее реакционноспособен, чем анион йода, что подтверждается практикой, то есть ион I^- более реакционноспособен, чем ион Cl^- .

4. Понятие о жестких и мягких основаниях и кислотах

Понятия жесткие и мягкие основания и кислоты не однозначны понятиям сильные и слабые. Согласно Пирсону, основания и кислоты Льюиса делят на два типа: жесткие и мягкие. Жесткие кислоты реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями (принцип ЖМКО). В этом случае образуются более прочные соединения.

Донорные атомы **жестких оснований** характеризуются высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, они с трудом теряют свои электроны и трудно окисляются. Жесткие основания легко образуют водородные связи.

Жесткие основания: H_2O , OH^- , CH_3COO^- , ROH , RO^- , NH_3 , F^- , Cl^- .

Донорные атомы **мягких оснований** имеют малую электроотрицательность, большую поляризуемость и легко окисляются.

Мягкие основания: R_2S , RS^- , SCN^- , I^- , CN^- , H^- , R^- .

Акцепторные атомы **жестких кислот** обладают большим положительным зарядом, имеют малый объем, низкую поляризуемость, большую электроотрицательность. Самой жесткой кислотой является протон.

Жесткие кислоты: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , AlCl_3 , $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$.

Акцепторные атомы **мягких кислот** имеют большой объем, малую электроотрицательность, высокую поляризуемость. Самые мягкие кислоты – это катионы переходных металлов, содержащих d-орбитали.

Мягкие кислоты: Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , J_2 , Br_2 , карбены, тринитробензол.

При взаимодействии двух молекул, одна из которых является кислотой Льюиса, а другая основанием Льюиса, образуются либо соединения с координационной связью, либо молекулярные комплексы. Если во взаимодействии с основанием Льюиса участвует кислота Бренстеда, то получают комплексы с водородными связями.

Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены наличием в молекуле гидроксильной группы R – OH.

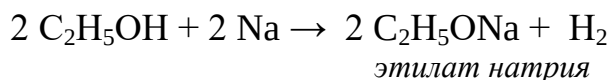
Реакции с участием этой группы проходят с разрывом связей O – H или C – O.

1. Кислотно-основные свойства спиртов

Спирты являются нейтральными веществами, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства.

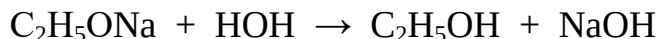
а) Кислотные свойства спиртов

Кислотные свойства спиртов обусловлены поляризацией связи $O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ и водород может отщепляться и замещаться на атомы металла, образуя соли – алкоголяты:



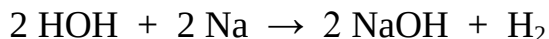
Название алкоголята складывается из названия радикала с добавлением окончания «ат», например, пропилат натрия C_3H_7ONa .

Алкоголяты легко подвергаются гидролизу:



С щелочами одноатомные спирты не взаимодействуют при обычных условиях.

По сравнению с водой кислотные свойства у спиртов менее выражены, например, вода бурно реагирует с металлическим натрием:



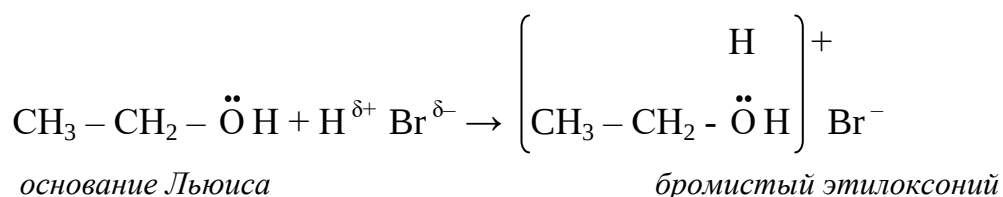
Это объясняется электронным строением молекул воды и спирта. Вода от спирта отличается радикалом. В качестве радикала у воды выступает атом водорода, индуктивный эффект которого принимается в органической химии за нуль. Поэтому атом водорода не оказывает влияния на поляризацию связи O – H. У спирта алкильный радикал обладает положительным индуктивным эффектом и препятствует поляризации связи O – H, поэтому кислые свойства спиртов выражены меньше.

При рассмотрении кислотных свойств у первичных, вторичных и третичных спиртов наблюдается уменьшение кислотных и увеличение основных свойств спиртов. Это объясняется тем, что у первичных спиртов поляризация связей O – H препятствует только один радикал, у вторичных – два, а у третичных – три радикала.

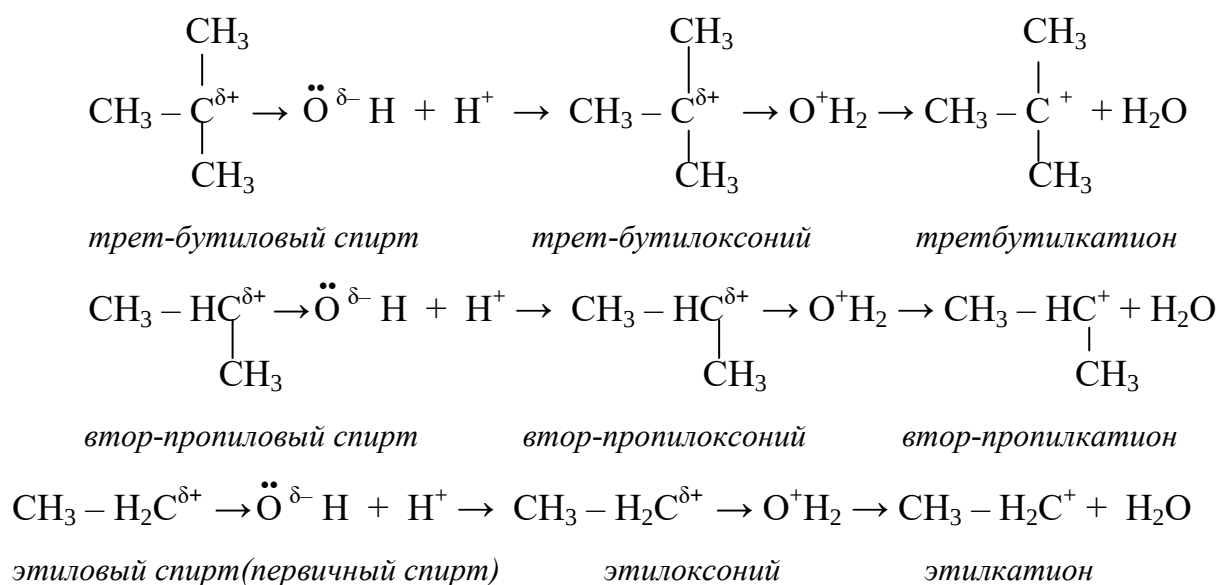
Алкоголяты применяются в качестве основных реагентов в реакциях элиминирования и в качестве катализаторов для реакции конденсации.

б) Основные свойства спиртов

Основность спиртов обусловлена способностью молекулы спирта присоединять протон за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. Поэтому спирты взаимодействуют с кислотами с образованиями солей, которые называются алкилоксониевые соединения:



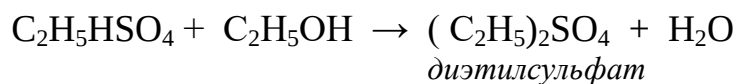
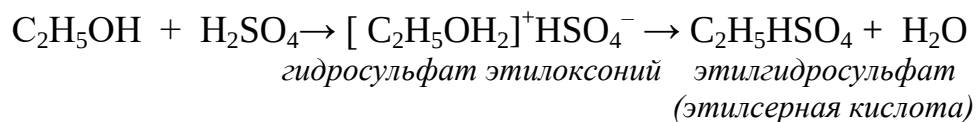
В ряду третичных, вторичных и первичных спиртов основность спиртов уменьшается, так как поляризация связи С – О самая большая у третичных спиртов. Это объясняется следующим образом: группа атомов –ОН очень энергоемкая, и чтобы ее «оторвать» от радикала, необходимо активизировать молекулу спирта, например, взаимодействием ее с кислотой (протонной или Льюиса). Связь $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$ полярная, и при взаимодействии молекулы спирта с протоном образуется оксониевое соединение (соль), у которого полный положительный заряд локализуется на атоме кислорода. В свою очередь, на атоме углерода связи С – О также находится частично положительный заряд. Между одноименными зарядами происходит взаимное отталкивание, и связь С – О уже легко разрывается с образованием карбокатиона. У третичных спиртов образуется самый устойчивый карбокатион по сравнению с вторичным и первичным карбокатионами, поэтому самая большая легкость отрыва гидроксильной группы от радикала спирта наблюдается у третичных спиртов:



в) Взаимодействие спиртов с минеральными и органическими кислотами

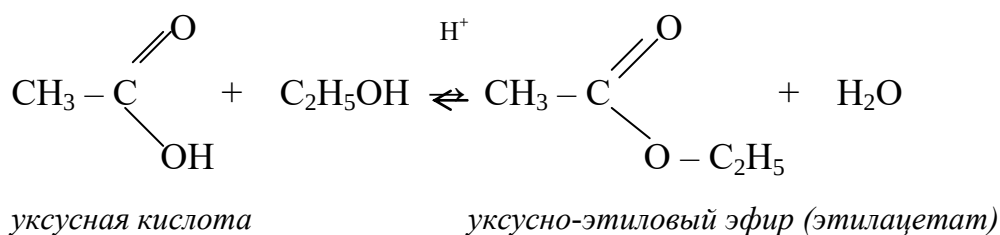
При взаимодействии спиртов с кислотами как минеральными, так и органическими образуются сложные эфиры.

Например, при взаимодействии **серной кислоты** со спиртами образуются алкил- или диалкилсульфаты:



Алкилсульфаты используются как алкилирующие агенты.

При взаимодействии спиртов с **органическими кислотами** происходит **реакция этерификации**:



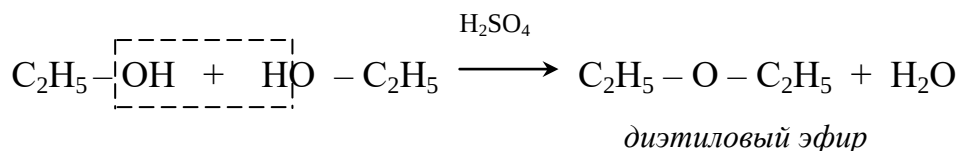
Методом меченых атомов установлено, что вода образуется за счет гидроксильной группы карбоновой кислоты и водорода спирта. Скорость образования сложных эфиров, как показал Н.А.Меншуткин, для первичных спиртов в два раза больше, чем для вторичных, и в двадцать раз больше, чем для третичных спиртов.

2. Реакция дегидратации спиртов

При действии на спирты водоотнимающих веществ происходит межмолекулярное или внутримолекулярное отщепление воды. В качестве водоотнимающего вещества часто используют серную кислоту.

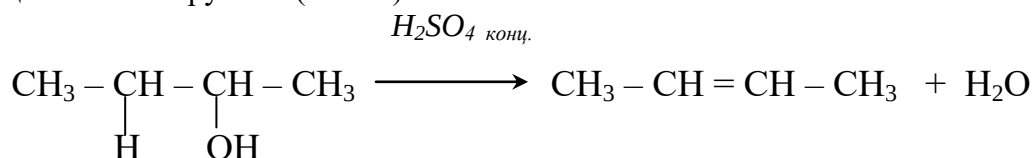
а) Межмолекулярная дегидратация спиртов

При межмолекулярной дегидратации спиртов образуются простые эфиры. В этом случае спирт должен присутствовать в избытке по отношению к кислоте:



б) Внутримолекулярная дегидратация спиртов

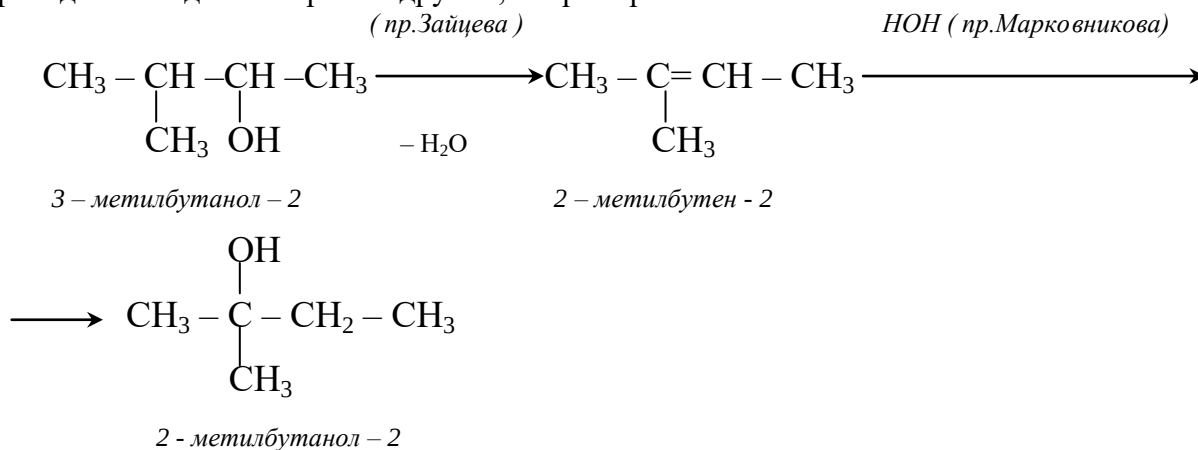
В случае внутримолекулярной дегидратации спиртов, которая идет при более высокой температуре и при недостатке спирта, а именно, соотношение спирта к кислоте составляет 1 : 2 или 1 : 3, образуются непредельные углеводороды. Отщепление воды идет в соответствии с правилом Зайцева: атом водорода отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода, находящегося рядом с функциональной группой (–OH):



втор-бутиловый спирт

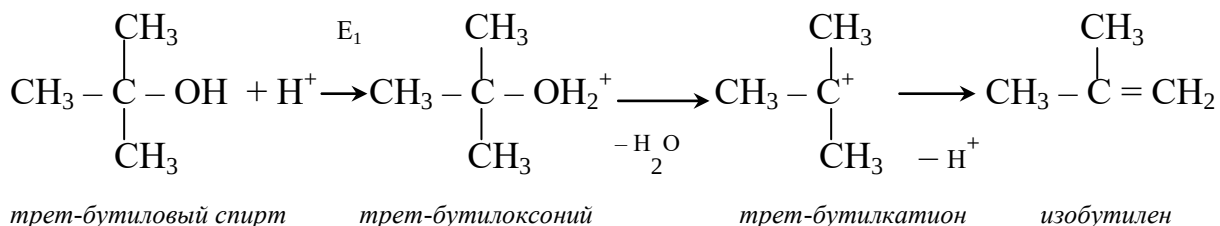
бутен – 2 (симм. диметилэтилен)

Эта закономерность в сочетании с правилом Марковникова дает возможность переходить от одних спиртов к другим, например:

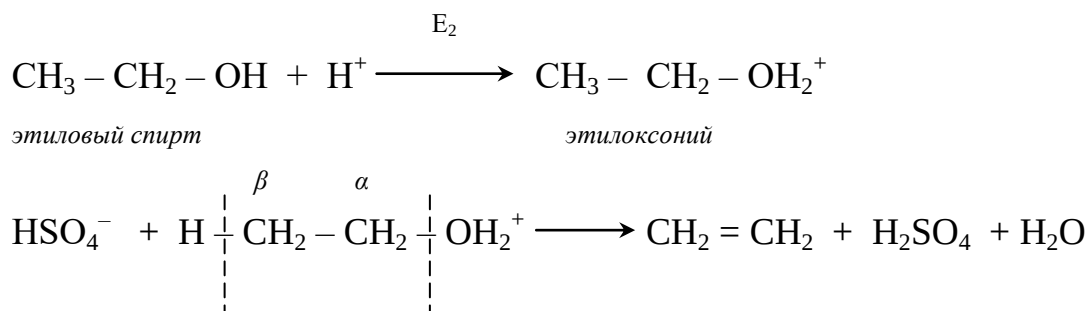


Реакции отщепления воды идет как по механизму E_1 , так и по механизму E_2 в зависимости от строения спирта и условия реакции.

По механизму E_1 идет отщепление воды у третичных спиртов, например:

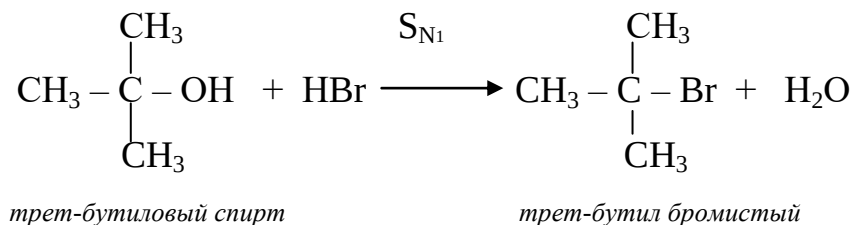


По механизму E_2 идет отщепление воды у первичных спиртов. Например, отщепление воды у этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты:

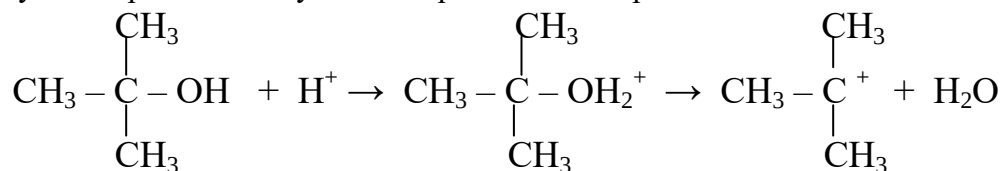


3. Замещение спиртового гидроксила на галоген

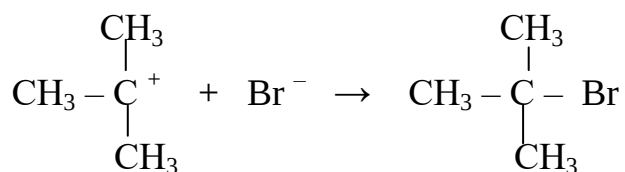
а) Взаимодействие спиртов с галогеноводородами:



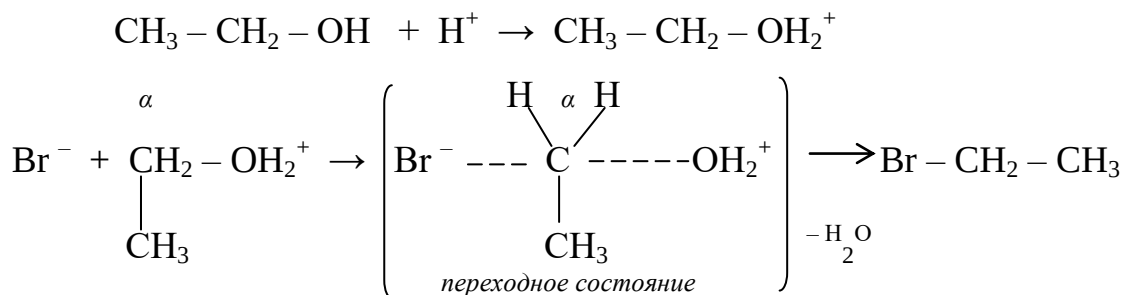
Механизм реакции S_{N1} , характерный для третичных спиртов, происходит в две стадии. Первая стадия протекает медленно и включает протонирование одной молекулы спирта с последующим образованием карбониевого иона:



Вторая стадия происходит очень быстро, в которой образующийся карбониевый ион взаимодействует с нуклеофилом (анионом брома):

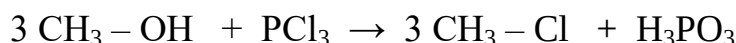


В случае взаимодействия первичных спиртов с галогеноводородами реакция происходит в одну стадию по механизму S_N2 , причем сначала молекула спирта активируется кислотой (протонируется):



Атаке нуклеофилом (анионом брома) подвергается α – атом углерода радикала спирта «с тыла», где в переходном состоянии атом углерода становится как бы пятивалентным: старая связь $\text{C} - \text{O}$ разрывается, а новая связь $\text{Br} - \text{C}$ синхронно образуется. В результате получается продукт реакции с вальденовским обращением.

б) Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора:

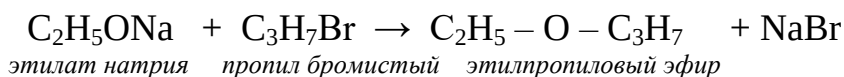


в) Взаимодействие спиртов с тионилхлоридом:

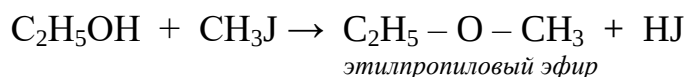


4. Алкилирование спиртов - реакция Вильямсона

Реакция Вильямсона заключается во взаимодействии солей спиртов – алкоголятов с галогеноалканами:



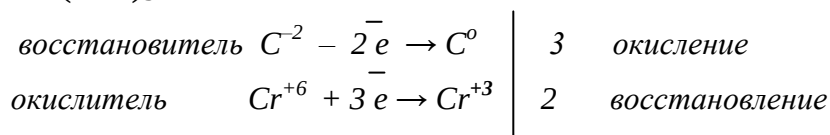
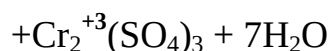
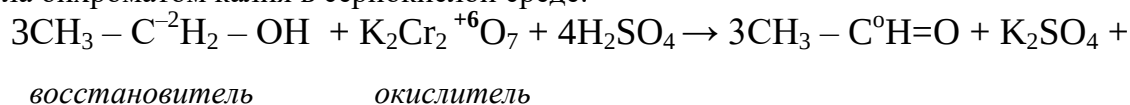
Алкилироваться могут и сами спирты очень активными алкилгалогенидами, например, CH_3J :



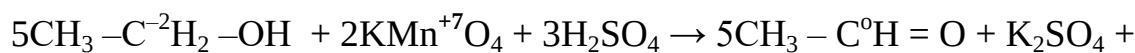
5. Окисление спиртов

Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии катализаторов, например, меди при температуре $300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ или окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , хромовая смесь и так далее. При $100^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ спирты также дегидратируются. При окислении спиртов окисляется тот атом углерода, который связан с гидроксильной группой.

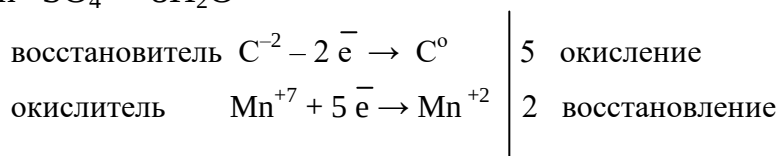
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, например, окисление этанола бихроматом калия в сернокислой среде:



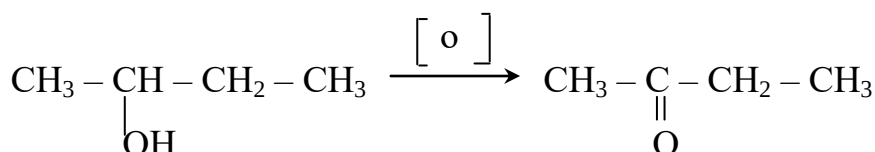
Или окисление этанола перманганатом калия в сернокислой среде:



восстановитель окислитель



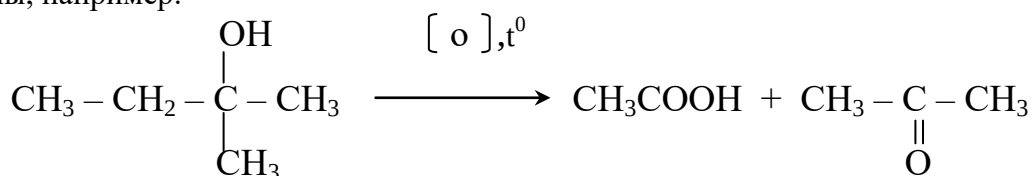
При окислении **вторичных** спиртов получают кетоны:



втор-бутиловый спирт

метилэтилкетон

Третичные спирты окисляются трудно и только при нагревании, при их окислении происходит разрыв C – C связи, в результате чего образуются кислоты и кетоны, например:

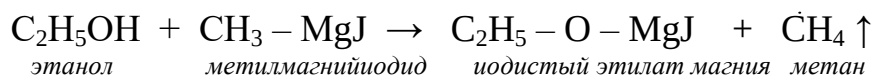


диметилэтилкарбинол

уксусная кислота диметилкетон

6. Взаимодействие спиртов с магниорганическими соединениями

Водород гидроксильной группы спиртов может замещаться на магнийгалоген при взаимодействии спирта с реактивами Гриньяра, в результате чего образуется смешанная соль спирта и выделяется углеводород. Часто применяют в качестве реактива Гриньяра метилмагниййодид. По количеству выделившегося метана судят о процентном содержании спирта в смесях. Этот метод получил название метода Чугаева – Церевитинова – Терентьева. Например, взаимодействие этанола с метилмагниййодидом:



этанол

метилмагниййодид

йодистый этилат магния

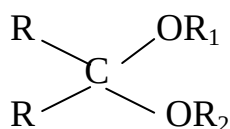
метан

Двухатомные спирты. Гликоли. Алкандиолы

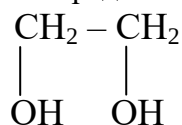
Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$

Двухатомными спиртами называются органические соединения, у которых в качестве функциональных групп выступают два гидроксила.

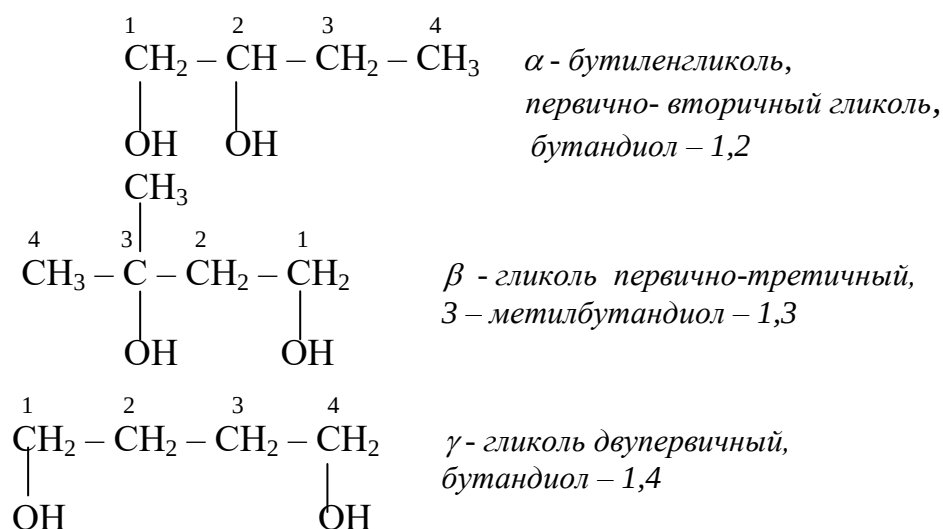
Две “ОН” – группы не удерживаются у одного атома углерода по запрету Эрленмейера, хотя соединения, похожие по написанию на простые эфиры этих гликолей, устойчивы и называются ацеталями:



Простейшим представителем двухатомных спиртов является этиленгликоль:

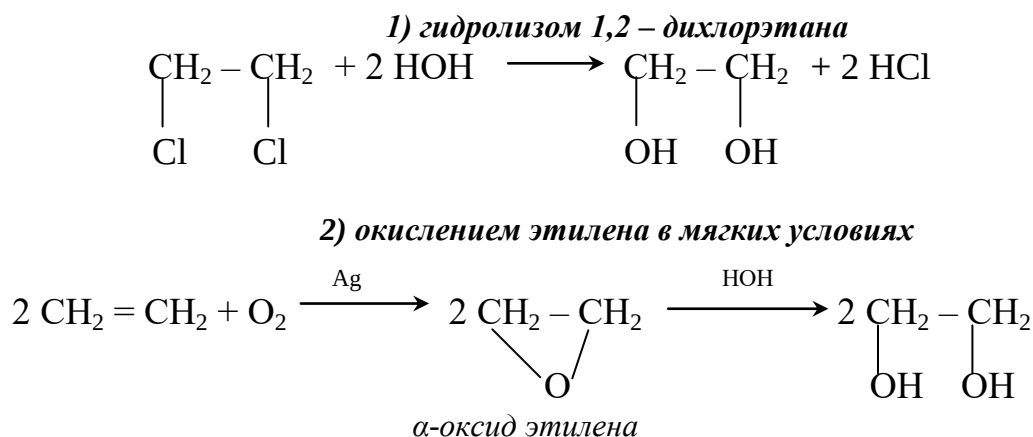


В зависимости от расположения OH – группы различают α , β , γ и так далее гликоли. Название α - гликолей производят чаще всего от названия этиленовых углеводов (историческая номенклатура), по международной или систематической номенклатуре гликоли называют от предельных углеводов с добавлением суффикса «диол» и цифрами указывают местоположение гидроксильных групп. Например:



Этиленгликоль – бесцветная жидкость, очень ядовит, но находит применение в производстве лаков и красок, а также пластмасс, синтетических волокон, например, лавсана; синтетических каучуков, для приготовления антифризов (незамерзающих жидкостей, у которых температура замерзания бывает ниже -49°C), печатных красок, моющих средств, взрывчатых веществ.

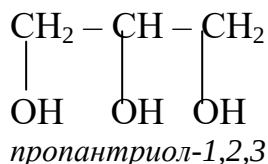
Его **получают** следующим образом:



Производные этиленгликоля находят широкое применение в органическом синтезе, в народном хозяйстве. Например, динитроэтиленгликоль применяется как взрывчатое вещество.

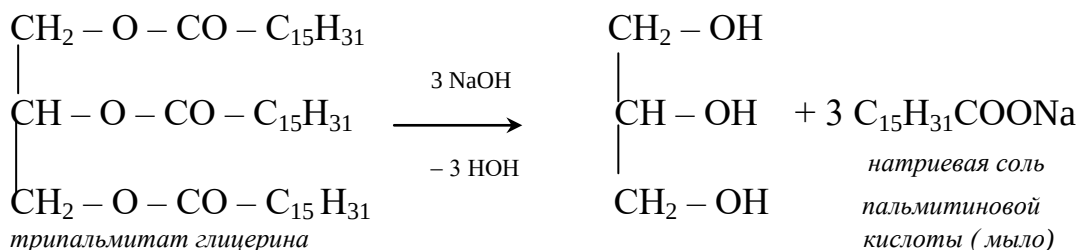
Глицерин (пропантриол – 1,2,3)

Впервые глицерин получил Шееле при омылении жиров, а правильную структурную формулу предложил А.М.Бутлеров в 1856 году:



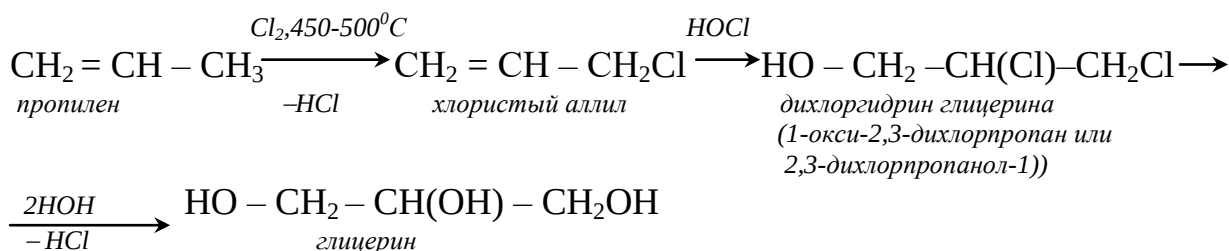
Получают глицерин следующими химическими реакциями:

а) при омылении жиров (щелочной гидролиз)



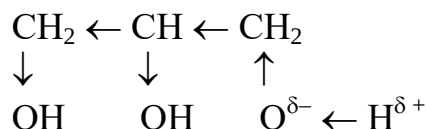
б) из пропилена

При жестких условиях хлорирования, а именно, при достижении высокой температуры 450 – 500⁰С идет реакция Львова (замещение α - водородного атома на галоген). Полученный продукт реакции подвергают гипохлорированию, в результате чего происходит реакция присоединения А_Е против правила Марковникова В.В. Последующий гидролиз дает искомый продукт реакции:



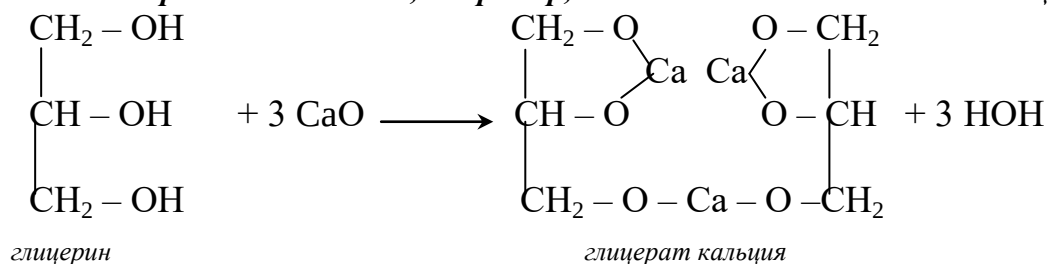
Химические свойства глицерина

Химические свойства глицерина обусловлены наличием трех гидроксильных групп. Кислотные свойства у глицерина выражены еще ярче, чем у этиленгликоля, Это связано с наличием в радикале глицерина двух гидроксильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, что вызывает еще большую поляризацию связи первой функциональной группы О – Н:

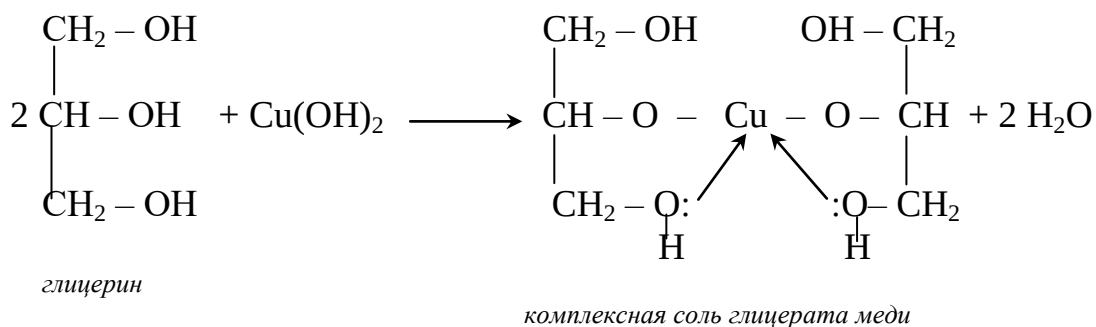


Отсюда, трехатомные спирты обладают более кислыми свойствами, чем двухатомные, а они более кислыми свойствами по сравнению с одноатомными спиртами.

1) Взаимодействие с металлами, оксидами металлов и гидроксидами металлов с образованием солей, например, взаимодействие с оксидом кальция



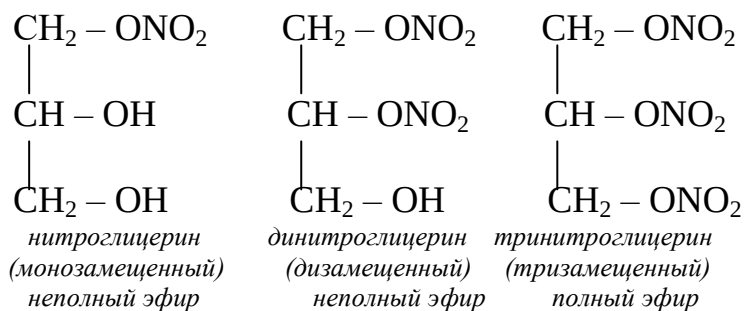
2) Взаимодействие с гидроксидом меди



Эта реакция является качественной на многоатомные спирты.

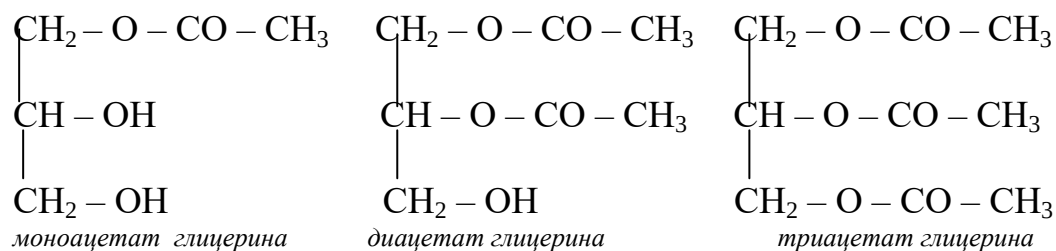
3) Взаимодействие с минеральными кислотами

При взаимодействии с минеральными кислотами глицерин образует сложные эфиры полные и неполные:



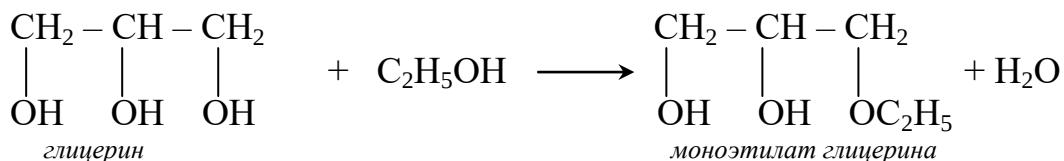
4) Взаимодействие с органическими кислотами

При взаимодействии глицерина с органическими кислотами образуются моно-, ди- и тризамещенные сложные эфиры (неполные и полные):



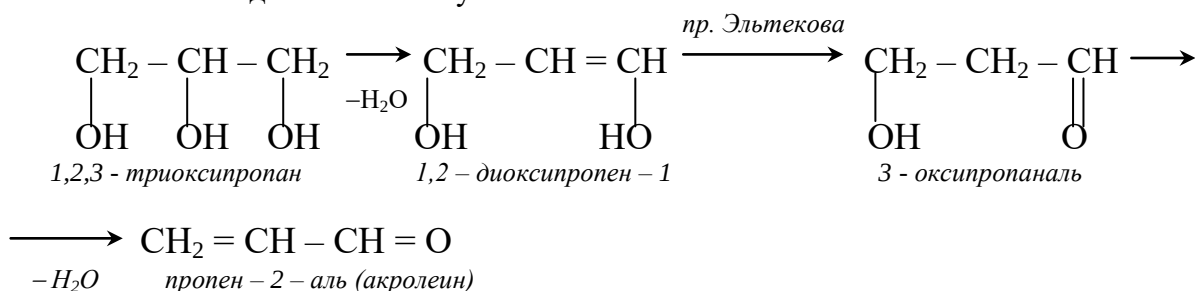
5) Взаимодействие со спиртами

При взаимодействии со спиртами образуются простые эфиры (полные и неполные):



6) Дегидратация глицерина

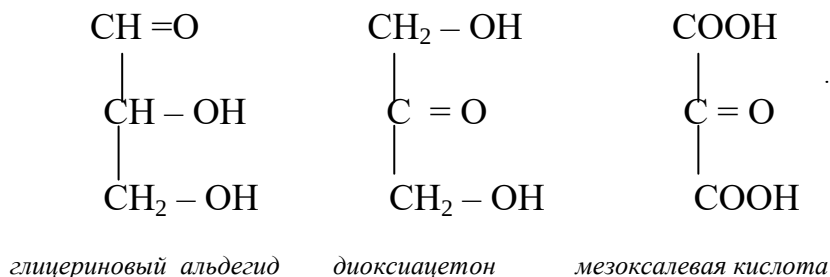
При взаимодействии с водоотнимающими веществами глицерин образует непредельный альдегид акролеин с острым неприятным запахом, раздражающий слизистые оболочки дыхательных путей:



Акролеин образуется при пригорании жиров.

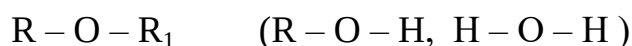
7) Окисление глицерина

Состав продуктов окисления зависит от природы окислителя. Начальным продуктом окисления является глицериновый альдегид или диоксиацетон. Конечным продуктом окисления является мезоксалева кислота:



Простые эфиры

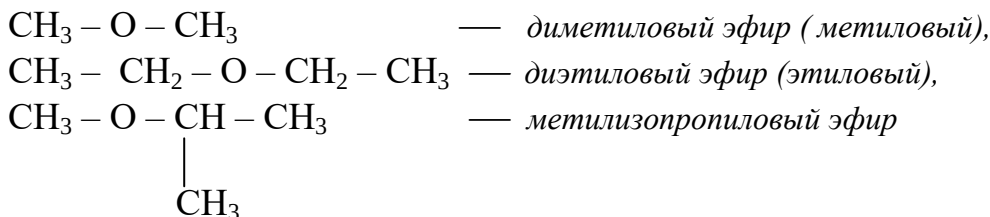
Простые эфиры рассматривают как производные спиртов, у которых атом водорода замещен на алкильный радикал, или как производные воды, у которой оба атома водорода замещены на алкильные радикалы.



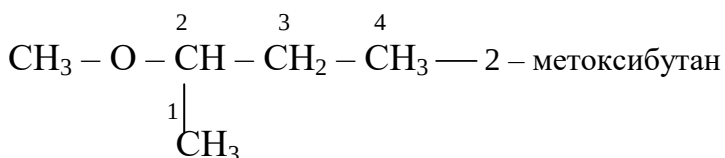
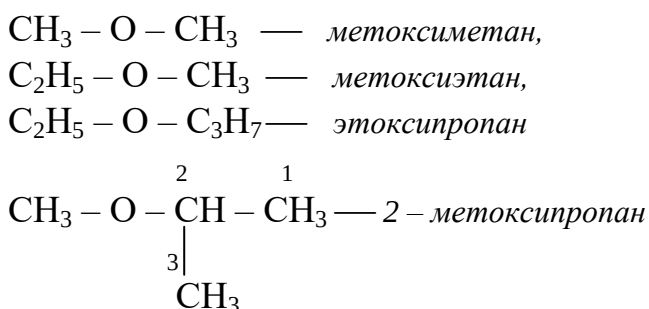
Радикалы бывают одинаковые или разные, в последнем случае эфиры называют смешанными. Общая формула эфиров $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$, то есть они изомерны одноатомным спиртам. Например,



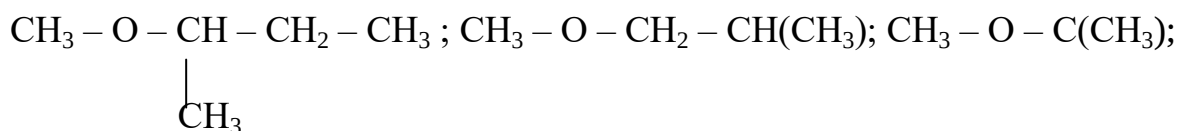
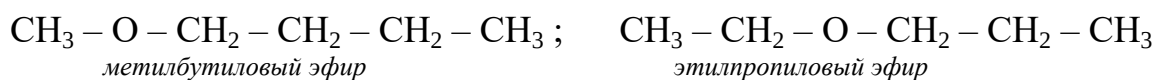
Название эфиров по **исторической номенклатуре** образуют из названия радикалов, часто приставку «ди» опускают в случае одинаковых радикалов:



По **систематической номенклатуре** простые эфиры рассматривают как производные алканов, в молекуле которых атом водорода замещен на оксидный радикал. Название оксидных радикалов: $\text{CH}_3 - \text{O} -$ метокси радикал, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} -$ этокси радикал. Например,



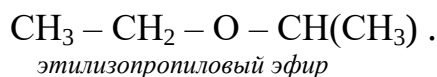
Изомерия простых эфиров представлена **структурной** изомерией в виде изомерии углеродного скелета и **метамерии**, где изомеры отличаются друг от друга положением кислорода в молекуле. Например,



метилвторбутиловый эфир

метилизобутиловый эфир

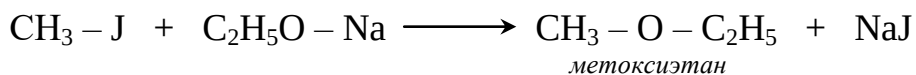
метилтретбутиловый эфир



Способы получения эфиров

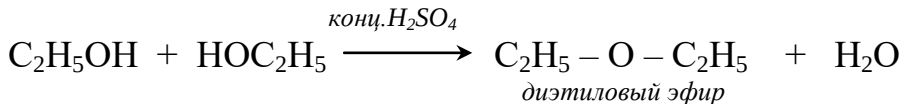
1) Реакция Вильямсона

Вильямсон в 1850 г. получил простые эфиры путем взаимодействия галогеноалканов с спиртами, то есть происходит алкилирование спиртов:

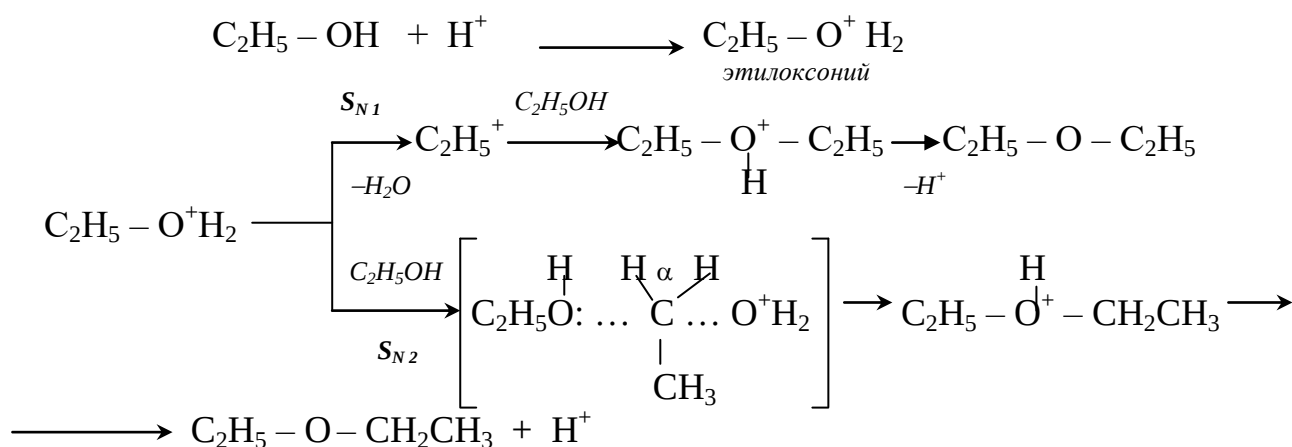


2) Межмолекулярная дегидратация спиртов

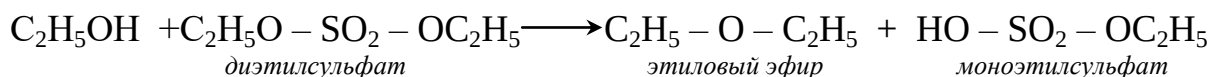
Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит в присутствии минеральной кислоты, причем спирт берется в избытке:



Механизм реакции S_N :

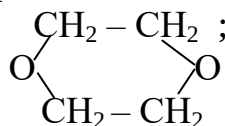


3) Алкилирование спиртов диалкилсульфатом



Химические свойства простых эфиров

Простые эфиры – нейтральные и малоактивные соединения, так как связь С – О прочная и разрывается с трудом. Поэтому эфиры используются в органическом синтезе в качестве инертных растворителей, например, диэтиловый эфир, диоксан (циклический эфир) диизопропиловый эфир.

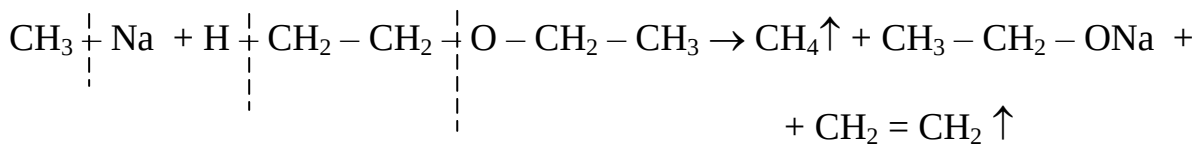


В отличие от спиртов простые эфиры не проявляют кислотных свойств. Они на холоду не взаимодействуют с разбавленными минеральными кислотами, щелочами, металлическим натрием и пятихлористым фосфором, что свойственно спиртам.

Известно ограниченное число реакций простых эфиров.

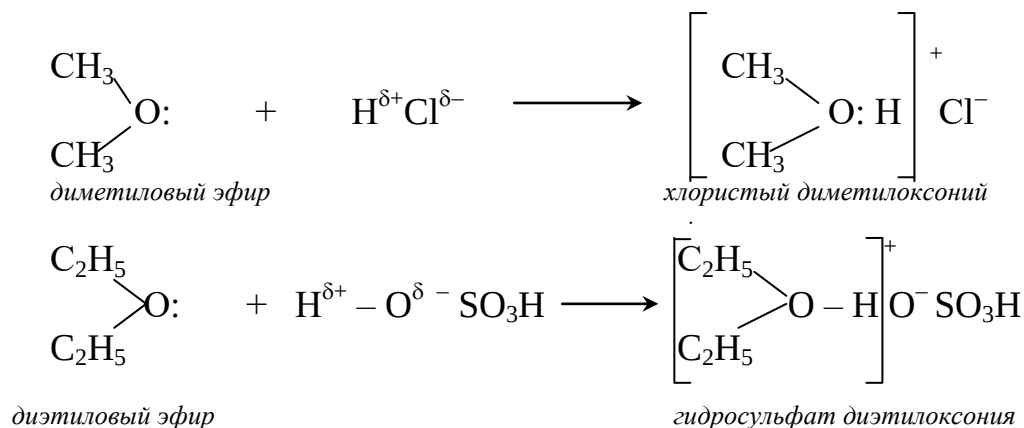
1) Действие сильных оснований

При действии сильных оснований, таких как алкильные производные щелочных металлов, происходит распад эфиров:



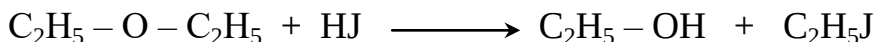
2) Действие сильных кислот

Подобно спиртам простые эфиры проявляют основные свойства и взаимодействуют с сильными кислотами при нагревании, образуя оксониевые соли:



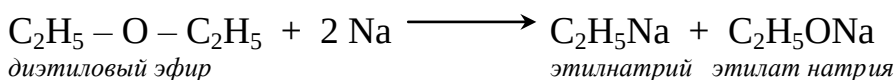
3) Взаимодействие с йодоводородной кислотой

Эфир не подвергается гидролизу ни кислотой, ни щелочью, но йодоводородная кислота разлагает эфир с образованием спирта и галоидного алкила:



Эта реакция используется для количественного определения небольших алкильных радикалов.

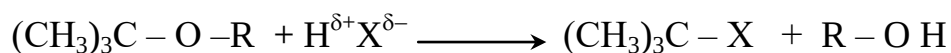
4) *Взаимодействие с металлическим натрием при нагревании
(реакция Шорыгина)*

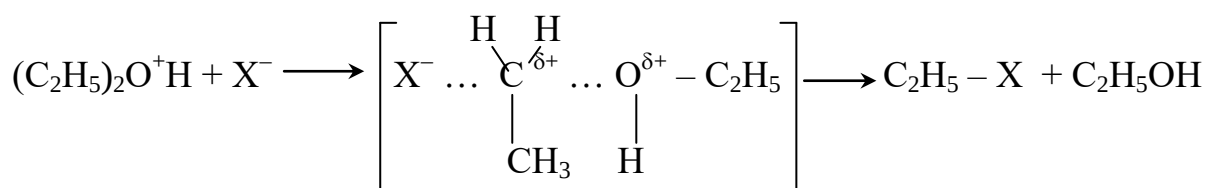
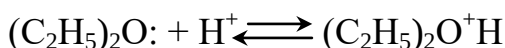
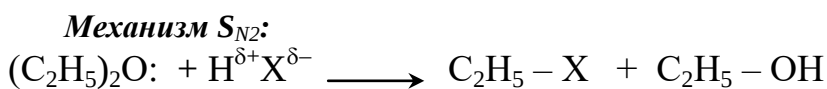
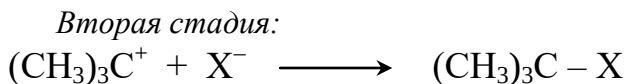
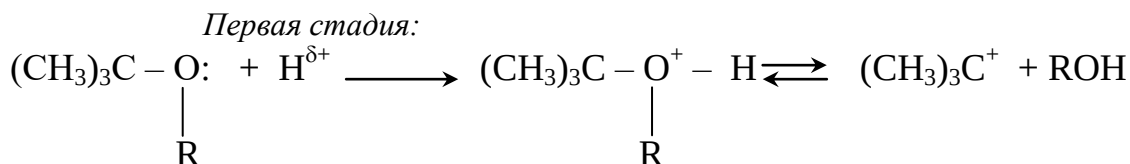


5) Реакция ацидолиза

Концентрированные минеральные кислоты расщепляют простые эфиры до спиртов и галогеноалканов в случае применения галогеноводородных кислот или до спиртов и сложных эфиров минеральных кислот, если в качестве кислоты применялась кислородсодержащая минеральная кислота. Ацидолиз идет либо по механизму S_{N1} , когда расщепляются эфиры третичных спиртов, либо по механизму S_{N2} , когда расщепляются эфиры первичных спиртов.

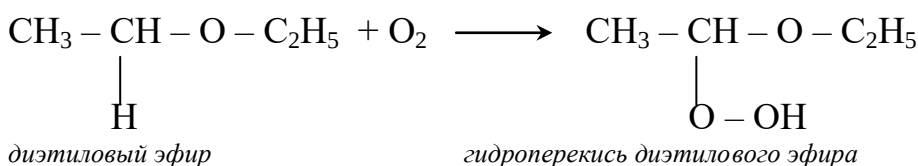
Механизм S_{N1} :





6) Реакция окисления

Простые эфиры легко окисляются. При долгом хранении, а также на свету образуются гидроперекиси:

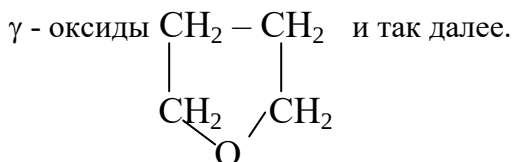


Необходимо хранить эфиры в темных склянках с хорошо притертыми пробками. Эфиры тяжелее воздуха, взрывоопасны при наличии гидроперекисей. При работе с эфиром проверяют наличие гидроперекисей в нем подкисленным раствором иодида калия. Побурение раствора говорит о наличии перекиси, которая окисляет образующуюся йодоводородную кислоту до молекулярного йода. Очищают эфир от перекисей встряхиванием его с водным раствором сульфата железа(II) или с СаН₂.

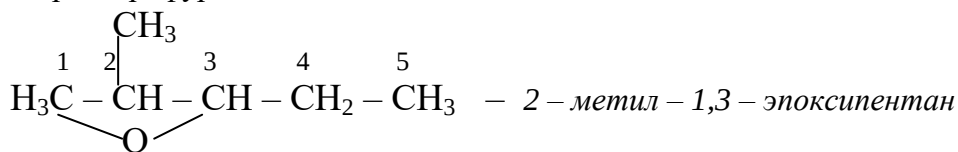
Этиловый эфир открыт в 16 веке, летуч, температура кипения +35,6⁰С, легко образует с воздухом взрывчатые смеси. Поэтому работать с ним надо очень осторожно. Применяют в органическом синтезе в качестве растворителя, в магнийорганическом синтезе, в медицине – для наркоза и усиления сердечной деятельности.

Циклические эфиры или органические оксиды

Органические оксиды или эпоксиды – это продукты внутренней дегидратации гликолей. Различают α – оксиды $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$, β - оксиды $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$,



α - Оксид называют еще 1,2 – эпоксиэтан или окись этилена, β – гликоль – 1,3 – эпоксипропан или окись триметилена, γ – оксид – 1,4 – эпоксибутан или тетрагидрофуран,



Окись этилена имеет большое промышленное значение, он служит источником получения большого класса органических соединений. Эпоксиды являются реакционноспособными веществами.

Тиолы и сульфиды (тиоспирты и тиоэфиры)

Тиолами называются производные углеводов, в которых атом водорода заменен на меркаптогруппу **SH**. Общая формула класса тиолов: **R – SH**.

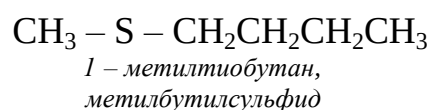
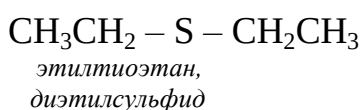
Сульфидами называются серные аналоги простых эфиров, имеющие общую формулу **R – S – R^I**.

Существуют также циклические сульфиды (аналоги циклических эфиров), в которых атом серы является составной частью цикла.

Старое название класса тиолов – «меркаптаны» (от латинского *mercurius captans* – захватывающий ртуть) в настоящее время исключено из номенклатуры ИЮПАК. Но до сих пор встречаются старые названия простых по структуре тиолов, например, этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Префикс **меркапто** – сохранен для группы SH в тех случаях, когда она должна быть отражена в названии как заместитель. Например, метантиол CH_3SH , этантиол $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, пропантиол – 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$, 2 – метилпропантиол – 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, 2 – меркаптоэтанол $\text{SH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$.

Соли тиолов называют аналогично солям гидроксильных соединений: вместо суффикса **–олят** применяют суффикс **–тиолят**, а вместо **–оксид** – суффикс **–сульфид**, например, этантиолят (или этилсульфид) натрия $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SNa}$.

Номенклатура сульфидов сходна с номенклатурой простых эфиров, хотя термин «тиоэфир» не рекомендуется правилами ИЮПАК. Конкретные соединения называют подобно простым эфирам: вместо префикса **R-окси-** применяют префиксы типа **алкилтио-** или называют радикалы, добавляя слово **сульфид**, которое пишется слитно с названием радикалов, например:



Меркаптогруппа входит в состав многих природных соединений растительного и животного происхождения (белки, ферменты). Тиолы применяются в синтезе лекарственных средств, пестицидов, красителей и стабилизаторов полимеров, используются как антибактериальные и радиопротекторные средства, антиоксиданты, компоненты отдушек в пищевой промышленности и парфюмерии. Сульфиды находят сходное применение. Сульфидный фрагмент содержится в таких важных природных соединениях, как аминокислота метионин, витамин биотин и др.

Физические свойства

Метантиол – бесцветный газ, остальные тиолы и сульфиды представляют собой бесцветные жидкости, реже твердые вещества. Тиолы обладают чрезвычайно неприятным запахом. Особенно сильный он у низших тиолов ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), которые

используются как одоранты бытового газа для обнаружения его утечки. Пороговая концентрация для обнаружения низших тиолов по запаху составляет около 2×10^{-6} мг/м³ (для сравнения это значение для сероводорода составляет 1,4 мг/м³, а для аммиака – 7 мг/м³). Сульфиды тоже имеют неприятный запах.

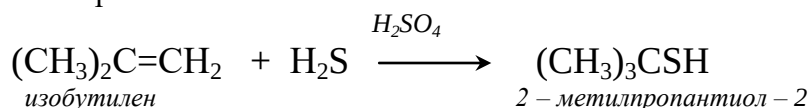
Тиолы и сульфиды плохо растворимы в воде, но хорошо – во всех органических растворителях. Температуры кипения тиолов на 40-60⁰С ниже, чем у соответствующих спиртов, что объясняется их невысокой склонностью к образованию водородных связей. Сульфиды, напротив, кипят выше кислородных аналогов – простых эфиров.

Тиолы ядовиты, их предельно допустимые концентрации в воздухе лежат в диапазоне от 0,8 до 5 мг/л.

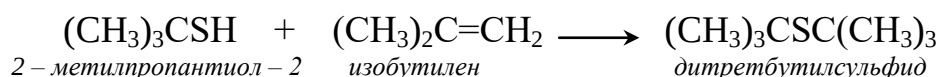
Способы получения

1) Взаимодействие алкенов с сероводородом (алкилирование сероводорода)

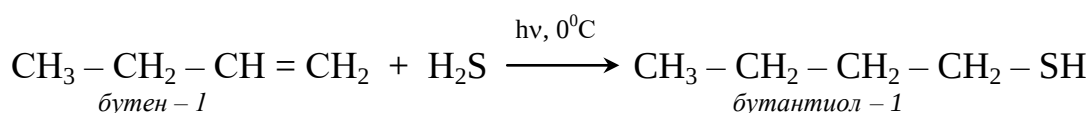
В присутствии кислотных катализаторов электрофильное присоединение сероводорода происходит по правилу Марковникова и приводит к образованию вторичных и третичных тиолов:



Побочной реакцией является дальнейшее алкилирование образующихся тиолов:

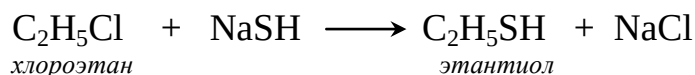


В присутствии пероксидов или при жестком облучении происходит радикальное присоединение сероводорода к алкенам против правила Марковникова (эффект Хараши) и приводит к получению первичных тиолов:



2) Взаимодействие галогеноалканов с гидросульфидами щелочных металлов

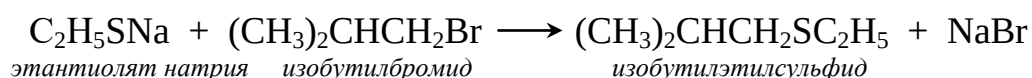
Это наиболее распространенный способ получения первичных алкантиолов:



Из вторичных галогеноалканов тиолы образуются с низким выходом, а третичные галогеноалканы подвергаются в этих условиях дегидрогалогенированию.

3) Взаимодействие тиолятов с алкилгалогенидами

Реакция протекает как нуклеофильное замещение и аналогична синтезу простых эфиров по Вильямсону:



Химические свойства

Атомы кислорода и серы имеют сходное электронное строение, поэтому можно предположить близость химических свойств тиолов и спиртов, сульфидов и простых эфиров. Действительно, тиолы и сульфиды, подобно своим кислородным аналогам, в большей или меньшей степени проявляют нуклеофильные свойства, сульфиды – основные свойства, а тиолы – кислотные свойства. Однако особенности строения атома серы как элемента третьего периода периодической системы приводят к заметным различиям в химическом поведении тиолов и сульфидов в сравнении со спиртами и простыми эфирами. Атом серы по сравнению с атомом кислорода обладает большим размером, большей поляризуемостью и меньшей электроотрицательностью. Энергии связей C – S и H – S (260 и 348 кДж/моль соответственно) заметно меньше энергии связей C – O и H – O (344 и 460 кДж/моль), тогда как связь S – S в дисульфидах прочнее связи O – O в органических пероксидах (290 и 148 кДж/моль соответственно).

Существенным отличием тиолов и сульфидов от соответствующих кислородных аналогов является их легкая окисляемость, в результате чего образуются соединения новых классов: дисульфиды RS – SR, сульфоксиды R₂S=O, сульфоны R – SO₂ – R, сульфиновые кислоты R – SO₂H, сульфоновые кислоты R – SO₃H. В соединениях с четырьмя и шестивалентной серой атом серы использует для образования связей свои 3d – орбитали.

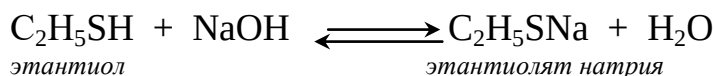
Тиолы чаще выступают как нуклеофильные реагенты в реакциях замещения и присоединения, но они также способны образовывать тиильные радикалы RS[•] за счет гомолитического разрыва связи S – H.

1) Кислотные и основные свойства

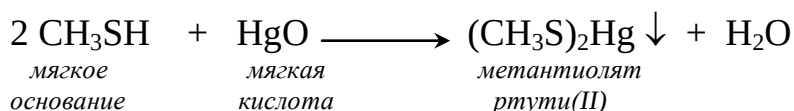
Тиолы относятся к слабым SH – кислотам Бренстеда и мягким основаниям по Пирсону. Значения рK_a у алкантиолов находятся в интервале 10 – 11, что говорит об их значительно большей (на 4 – 5 порядков) кислотности по сравнению с соответствующими кислородными аналогами, несмотря на то, что связь S – H менее полярна, чем связь O – H.

Повышенная кислотность тиолов объясняется большей стабильностью сопряженного основания RS[–] вследствие высокой поляризуемости атома серы.

При действии на тиолы щелочей образуются соли – тиоляты, которые в водных растворах в значительной степени гидролизуются:



С гидроксидами, оксидами и солями тяжелых металлов тиолы образуют нерастворимые ковалентно построенные соли, что согласуется с принципом ЖМКО, поскольку ионы Hg²⁺ и других тяжелых металлов относятся к мягким кислотам:

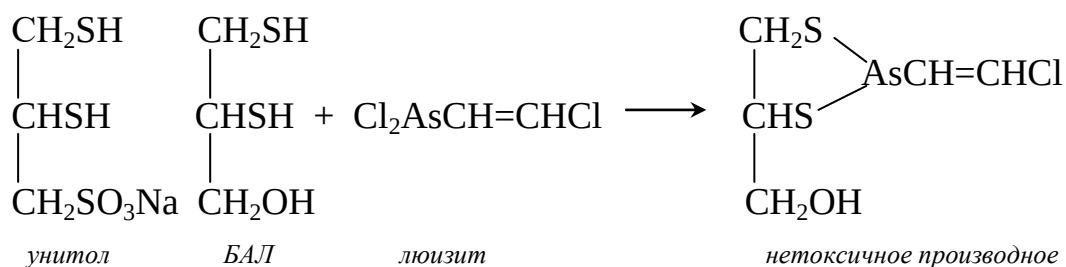


Основные свойства тиолов по отношению к протону практически отсутствуют.

Сульфиды являются слабыми основаниями Бренстеда и мягкими основаниями по Пирсону, их сродство к жестким кислотам, в частности к протону, будет слабым. Сродство сульфидов к мягким кислотам велико (согласно принципу ЖМКО), что проявляется в образовании прочных кристаллических комплексов с солями тяжелых металлов (ртути, серебра, платины, палладия).

Тиоловые антидоты

На свойствах тиолов как мягких оснований по Пирсону основано применение некоторых их представителей в формации. Например, специфический антидот унитиол (2,3-димеркаптопропан-1-сульфонат натрия) используется при острых отравлениях соединениями мышьяка, ртути, хрома и других металлов, относящихся к так называемым тиоловым ядам, то есть веществам, способным взаимодействовать с SH – группами ферментов и инактивировать их. По структуре и фармакологическому действию к унитолу близок 2,3-димеркаптопропанол-1, называемый за рубежом БАЛ (британский антилюизит) за его способность связывать боевое отравляющее вещество люизит.



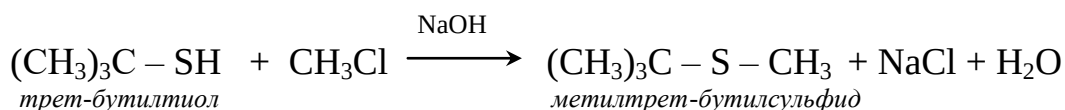
Названные препараты связывают тиоловые яды, образуя нетоксичные производные, которые выводятся с мочой.

2) Нуклеофильные свойства

Тиолы и сульфиды, будучи мягкими основаниями по Пирсону, проявляют высокое сродство к атому углерода с пониженной электронной плотностью. К тому же они не образуют прочных водородных связей с протонными растворителями, и их неподеленные пары электронов доступны для взаимодействия с органическими реагентами. Эти две причины обуславливают высокую нуклеофильность тиолов (и особенно тиолят-ионов), а также сульфидов, реакции которых с электрофильными реагентами протекают в мягких условиях с хорошими выходами

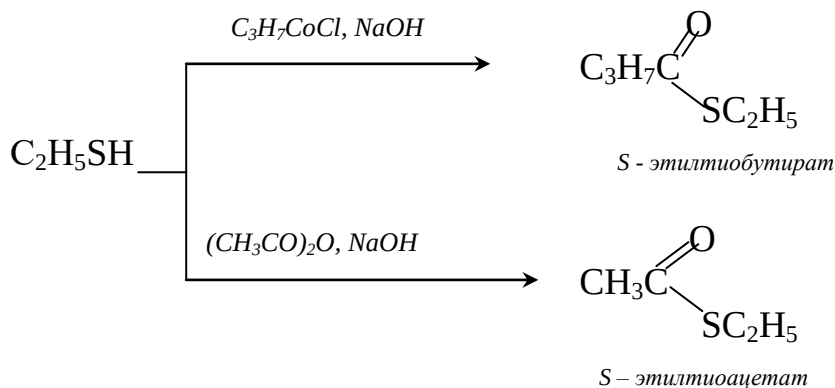
а) Алкилирование тиолов

Взаимодействие тиолов с первичными и вторичными галогеноалканами, диалкилсульфатами в присутствии оснований протекает с образованием сульфидов:



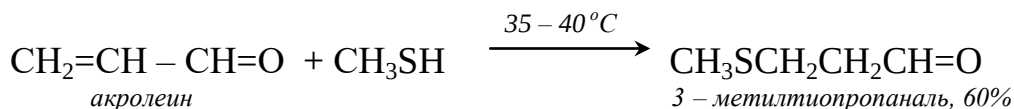
б) Ацилирование тиолов

В щелочной среде тиолы реагируют с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, образуя эфиры S-тиокислот RC(O)SR' - серные аналоги сложных эфиров:



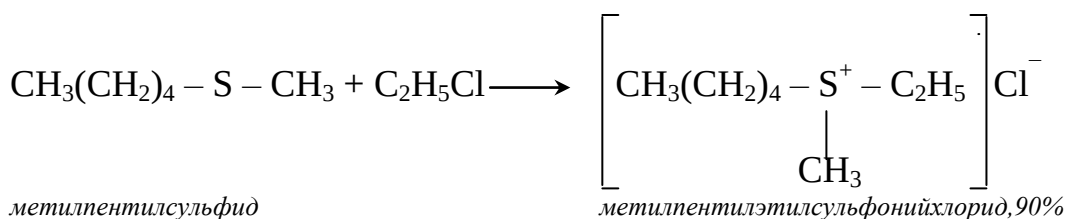
3) Присоединение тиолов к кратной связи

Являясь сильными нуклеофилами, тиолы легко присоединяются к ненасыщенным соединениям, в которых связь C=C поляризована электроноакцепторными заместителями (группами – COOH, –CH=O, –CN и др.). Обычно реакции нуклеофильного замещения по двойной связи протекают в присутствии оснований, но для тиолов зачастую катализатор не требуется.



4) Образование сульфониевых солей

Сульфиды как сильные нуклеофильные реагенты взаимодействуют с алкилгалогенидами, диалкилсульфатами или аренсульфонатами, образуя сульфониевые соли:



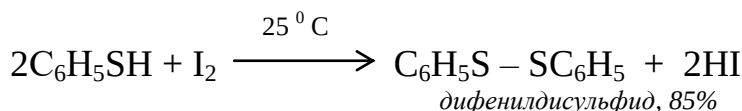
Сульфониевые соли представляют собой устойчивые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. По устойчивости они резко отличаются от чрезвычайно реакционноспособных кислородных аналогов. Иногда образование сульфониевых солей, плохо растворимых в неполярных органических растворителях, используют для выделения сульфидов и в целях их идентификации.

Ион суфония имеет пирамидальную конфигурацию и при наличии в нем трех различных радикалов становится хиральным. Это означает, что такие сульфониевые соли существуют в виде пары энантимеров, которые могут быть разделены.

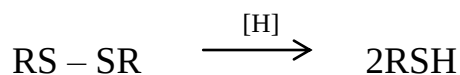


5) Окисление и восстановление

Окисление. Свойством тиолов, принципиально отличающим их от спиртов, является склонность к окислению, протекающему по атому серы. В результате действия относительно **мягких окислительных агентов** (кислород воздуха, пероксид водорода, иод, бром и др.) тиолы превращаются в дисульфиды:

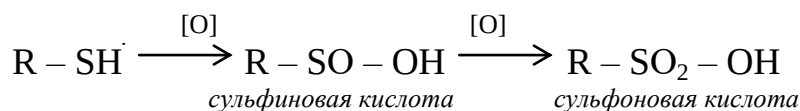


Связь S – S в дисульфиды непрочная, но она примерно вдвое прочнее связи O – O в органических пероксидах. Многие восстановители, такие как атомарный водород, гидросульфит натрия NaHSO₃, гидриды и комплексные гидриды металлов, легко восстанавливают дисульфиды в соответствующие тиолы:



Это имеет большое значение при формировании пространственной структуры белков.

Энергичное окисление тиолов азотной кислотой, перманганатом калия или пероксикислотами приводит к сульфоновым кислотам через малоустойчивые сульфиновые кислоты:



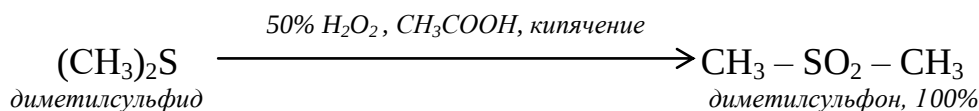
Ввиду легкости окисления тиолов при их получении и последующих превращениях необходимо работать в атмосфере инертного газа или газа-восстановителя.

Сульфиды легко окисляются по атому серы либо до сульфоксидов $\text{R} - \text{SO} - \text{R}'$, либо до сульфонов $\text{R} - \text{SO}_2 - \text{R}'$.

Среди сульфоксидов наиболее известен диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, который легко диффундирует через кожные покровы, благодаря чему используется как компонент лекарственных и косметических средств.

Высокотемпературное окисление сульфидов, имеющее место при сжигании продуктов переработки сернистых нефтей, протекает с образованием триоксида серы. Это приводит к появлению кислотных дождей и нарушению экологической сбалансированности в природе.

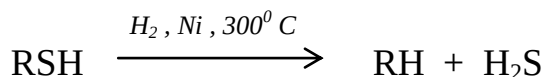
Окисление сульфидов **избытком пероксида водорода**, азотной кислотой или перманганатом калия приводит к образованию сульфонов:



Большинство сульфонов представляют собой кристаллические вещества без запаха, обладающие высокой химической и термической стабильностью. Некоторые из них, например, 4,4' – диаминодифенилсульфон и его аналоги проявляют антибактериальное действие на микобактерии лепры и туберкулеза:



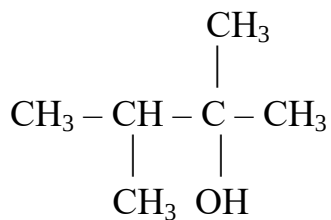
Восстановление. При каталитическом гидрировании тиолов происходит удаление атома серы из молекулы тиола – «обессеривание», в результате чего получают соответствующие углеводороды:



Эта реакция используется в процессе переработки нефти для удаления тиолов из углеводородных фракций.

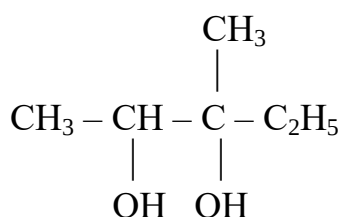
Тесты для самоконтроля знаний по темам: «Спирты. Эфиры. Тиолы. Тиоэфиры»

1. Назвать соединение по систематической номенклатуре



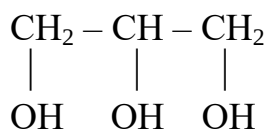
- A) триметилэтилкарбинол
B) 2,3 – диметилбутанол – 3
C) диметилизопропилкарбинол
D) 2,3 – диметилбутанол – 2

2. Назвать соединение по систематической номенклатуре



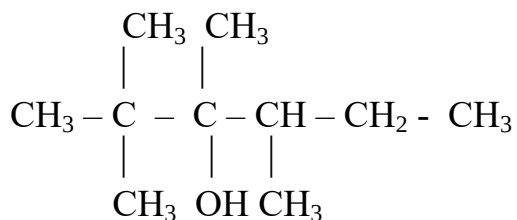
- A) 3-метилпентандиол – 2,3
B) 3-метилпентандиол – 3,4
C) 2-метилбутандиол – 2,3
D) 3-метилбутандиол – 2,3

3. Назвать соединение по систематической номенклатуре



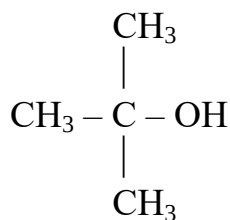
- A) пропантриол – 1,2,3
B) диоксиметилкарбинол
C) пропиленгликоль
D) гликольпропан

4. Назвать соединение по рациональной номенклатуре



- A) метилвторбутилтретбутилкарбинол
B) вторбутилизобутилкарбинол
C) метилдиизобутилкарбинол
D) третбутилизобутилметоксикарбинол

5. Назвать соединение по исторической номенклатуре



- А) 2-метилпропанол– 2
 В) третбутиловый спирт
 С) 2,2-диметилэтанол – 2
 Д) изобутиловый спирт

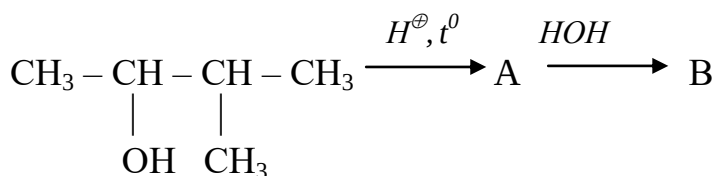
6. Кислотные свойства спиртов уменьшается в ряду

- А) $\text{CH}_3 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$
 В) $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{CH} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{OH}$
 С) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$
 Д) $\text{CH}_3 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH}$

7. Основные свойства спиртов уменьшается в ряду

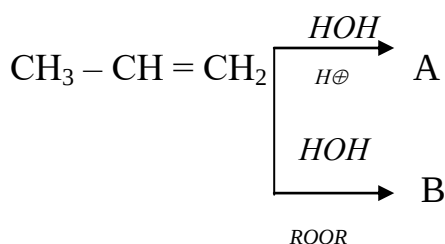
- А) $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{OH}$
 В) $\text{CH}_3 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$
 С) $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 Д) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

8. Продуктами реакций в цепочке превращения является:



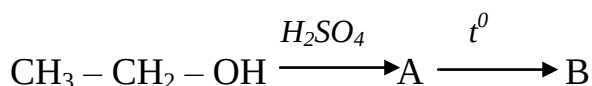
- А) А – 2 – метилбутен – 2, В – 2 – метилбутанол – 2
 В) А – 3 – метилбутен – 1, В – 3 – метилбутанол – 2
 С) А – 2 – метилбутен – 3, В – 2 – метилбутанол – 3
 Д) А – 3 – метилбутен – 2, В – 3 – метилбутанол – 3

9. Назвать продукты реакций в цепочке превращений



- А) А – пропанол – 2, В – пропанол – 1
 В) А – пропанол – 1, В – пропанол – 2
 С) А – пропандиол – 1,2, В – пропантриол – 1,2,3
 Д) А – пропантриол – 1,2,3, В – пропандиол – 1,2

10. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



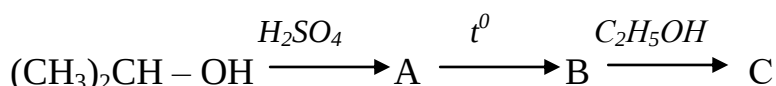
А) А – гидросульфат этилоксоний, В – этилсерная кислота

В) А – этилен, В – этан

С) А – этилсерная кислота, В – диэтиловый эфир

Д) А – этилоксоний, В – этилен

11. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



А) А – гидросульфат изопропилоксоний, В – изопропилсерная кислота, С – изопропилэтиловый эфир

В) А – изопропилоксоний сульфат, В – пропилен, С – пропилэтиловый эфир

С) А – пропилгидросульфат, В – пропилен, С – пропилэтилен

Д) А – изопропилгидросульфат, В – изопропилсерная кислота, С – диэтиловый эфир

12. При окислении первичного спирта образуется:

А) кислота

В) кетон

С) альдегид

Д) углекислый газ

13. При окислении вторичного спирта образуется:

А) кетон

В) альдегид

С) кислота

Д) углекислый газ

14. При окислении третичного спирта образуется:

А) кислота и кетон

В) кислота и альдегид

С) две кислоты

Д) две кислоты и кетон

15. Механизм S_N у спиртов отличается от S_N у галогеналканов активацией HO – группы:

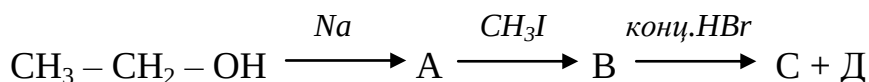
А) кислотой

В) основанием

С) металлом

Д) неметаллом

16. Осуществить цепочку превращений, назвать продукты реакций:



А) А – этилат натрия, В – метилэтиловый эфир, С – метанол, Д – бромэтан

В) А – этилат натрия, В – диметиловый эфир, С – этанол, Д – бромметан

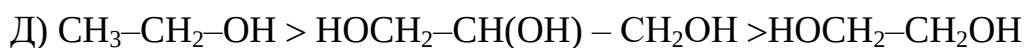
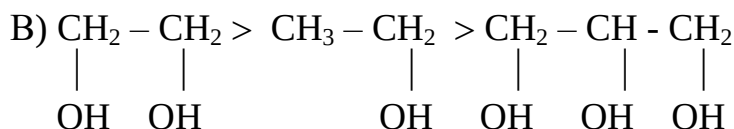
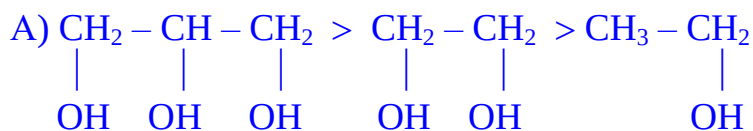
С) А – этилат натрия, В – диэтиловый эфир, С – этанол, Д – бромметан

Д) А – этилат натрия, В – метоксиэтан, С – бромпропан, Д – метанол

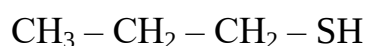
17. Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие с

- A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- B) FeCl_3
- C) CH_3COOH
- Д) Na

18. Кислотные свойства спиртов уменьшается в ряду:



19. Назвать соединение по систематической номенклатуре



- A) пропантиол
- B) пропилмеркаптан
- C) пропимеркантид
- Д) пропилсульфид

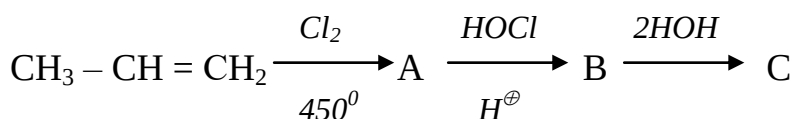
20. Более кислыми свойствами обладает

- A) меркаптаны
- B) спирты
- C) ацетилен
- Д) этилен

21. Большая подвижность атома водорода у тиолов по сравнению со спиртами обусловлена

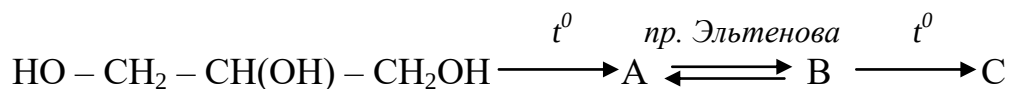
- A) валентностью
- B) электроотрицательностью
- C) атомной массой
- Д) радиусом атома

22. Назвать продукты в цепочке превращений:



- A) A – 3-хлорпропен – 1, B – 2,3-дихлорпропанол – 1, C – пропантриол – 1,2,3
- B) A – 1,2-дихлорпропан, B – 1,2,3-трихлорпропан, C – 1-хлорпропандиол – 2,3
- C) A – хлористый аллил, B – 1,2-дихлорпропанол – 3, C – 1,2,3-пропантриол
- Д) A – 1,2-дихлорпропан, B – 1,2-дихлорпропанол – 3, C – глицерин

23. Назвать продукты в цепочке превращений

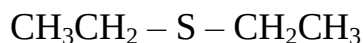


- А) А – пропен – 1 – диол -1,3, В – пропанол – 3 – аль, С – пропен -2-аль
В) А – пропен – 2 – диол – 2,3, В – пропанол – 1 – аль, С – пропен – 1 – аль
С) А – пропендиол, В – оксипропаналь, С – акриловый альдегид
Д) А – пропен – 1 – диол – 2,3, В – пропанол – 1 – аль, С – пропен – 2 – аль

24. Число изомеров в формуле $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

- А) 7
В) 6
С) 5
Д) 8

25. Назвать соединение по систематической (а) и рациональной (б) номенклатуре:



- А) (а)- диэтилсульфид; (б)- этилтиоэтан;
В) (а)- этилтиоэтан; (б)- диэтилсульфид;
С) (а)-2-этилтиоэтан; (б)-диэтилмеркаптан;
Д) (а)- диэтилмеркаптан; (б)- 2-этилтиоэтан.

26. Назвать соединение по систематической (а) и рациональной (б) номенклатуре:



- А) (а)- метилбутилсульфид, (б)- 1 – метилтиобутан;
В) (а)- 4 – метилтиобутан, (б)- метилбутилсульфид;
С) (а)- 1 – метилтиобутан, (б)- метилбутилсульфид;
Д) (а)- метилбутилсульфид, (б)- 4 – метилтиобутан.

27. Для обнаружения утечки бытового газа используют тиолы:

- А) $\text{C}_1 - \text{C}_4$;
В) $\text{C}_5 - \text{C}_8$;
С) $\text{C}_9 - \text{C}_{12}$;
Д) $\text{C}_{13} - \text{C}_{16}$.

28. ПДК низших тиолов (а), сероводорода (б) и аммиака (в) составляет:

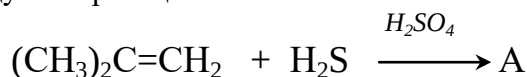
- А) (а)- 7мг/м^3 , (б)- $1,4\text{ мг/м}^3$. (в)- $2 \times 10^{-6}\text{мг/м}^3$;
В) (а)- $2 \times 10^{-6}\text{мг/м}^3$, (б)- 7мг/м^3 . (в)- $1,4\text{ мг/м}^3$;
С) (а)- $1,4\text{ мг/м}^3$, (б)- $2 \times 10^{-6}\text{мг/м}^3$. (в)- 7 мг/м^3 ;
Д) (а)- $2 \times 10^{-6}\text{мг/м}^3$, (б)- $1,4\text{ мг/м}^3$. (в)- 7 мг/м^3 .
Найти соответствие.

29. Склонность к образованию водородных связей у тиолов по сравнению со спиртами

- А) ниже,
В) выше,

- С) одинаковая,
D) не имеет значения.

30. Продуктом реакции является А:



- A) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH}$,
B) $(\text{CH}_3)_2\text{CSH}-\text{CH}_3$,
C) $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$,
D) $(\text{CH}_3)_3\text{SH}$.

31. Диэтиловый эфир под действием натрия при нагревании может расщепляться на следующие продукты:

- A) этилат натрия и этанол;
B) этилат натрия и этилнатрий,
C) этанол и этил натрия,
D) метанол и этил натрия.

32. При действии метилнатрия на диэтиловый эфир происходит его распад с образованием продуктов:

- A) метан, этилен, этилат натрия;
B) этан, пропилат натрия;
C) метан, пропилен, метилат натрия;
D) пропан, этилен, метилат натрия.

33. Йодоводород разлагает этоксиэтан до:

- A) метанола и йодистого пропила,
B) этанола и йодистого этила,
C) пропанола и йодистого метила,
D) бутанола.

34. При взаимодействии бутена-1 с сероводородом при облучении происходит эффект Хараши и образуется:

- A) бутантиол-1,
B) бутантиол-2,
C) бутантиол-3,
D) бутантиол-4.

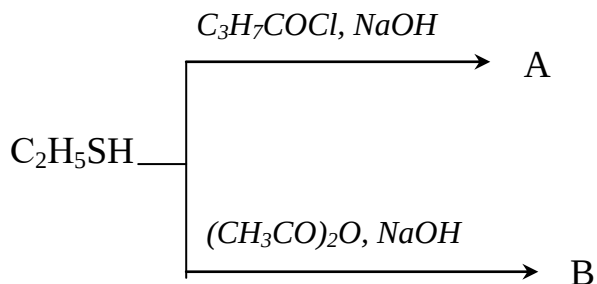
35. При взаимодействии метантиола с (а) NaOH и (б) HgO образуются соединения:

- A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$; $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$;
B) CH_3SNa ; $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$;
C) CH_3SNa ; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$;
D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$.

36. Сульфиды (а) и тиолы (б) проявляют основные (в) или кислотные (г) свойства. Найти соответствие.

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

37. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) A- $C_3H_7COSC_2H_5$; B- $CH_3COSC_2H_5$;
 B) A- $CH_3COSC_2H_5$; B- $C_3H_7COSC_2H_5$;
 C) A- $C_2H_5COSCH_3$; B- $C_2H_5COSC_3H_7$;
 D) A- CH_3COSCH_3 ; B- $C_3H_7COSC_3H_7$.

38. При алкилировании трет-бутилтиола хлористым метилом образуется:

- A) метилтрет-бутилсульфид,
 B) этилвторбутилсульфид,
 C) метилизобутилсульфид,
 D) этилизопропилсульфид.

39. При присоединении метантиола к акролеину образуется продукт:

- A) 2-метилтиопропаналь,
 B) 3-метилтиопропаналь,
 C) 1-метилтиопропаналь,
 D) оксиметилпропилсульфид.

40. Сульфиды при взаимодействии галогеноалканами образуют:

- A) алкилсульфиды;
 B) алкилдисульфиды;
 C) алкилсульфониевые соли;
 D) алкилдисульфониевые соли.

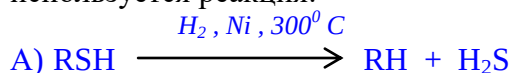
41. Тиолы окисляются мягкими (а) и сильными (б) окислителями. В этом случае образуются продукты реакций: дисульфиды (в), сульфоновая кислота (г) и сульфоновая кислота (д). Найти соответствие.

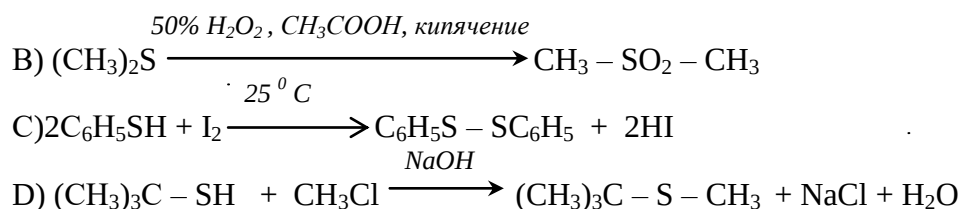
- A) а-в, б-г,д;
 B) а-г, б-в,д;
 C) а-д, б-г,в;
 D) а-в,г; б-д.

42. В результате окисления сульфида избытком пероксида водорода образуется:

- A) дисульфид,
 B) сульфен,
 C) сульфоновая кислота,
 D) сульфоновая кислота.

43. В процессе переработки нефти для удаления тиолов из углеводородных фракций используется реакция:



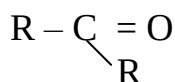
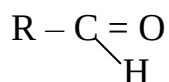


Альдегиды и кетоны

Альдегидами и кетонами называются органические соединения, имеющие в качестве функциональной группы карбонил $-\text{C}=\text{O}$.

В карбонильной группе углерод находится во втором валентном состоянии и имеет вторую степень окисления. Альдегиды и кетоны являются продуктами дальнейшего окисления спиртов.

В альдегидах карбонильная группа соединяется с одним радикалом и одним атомом водорода, а в кетонах – с двумя радикалами:

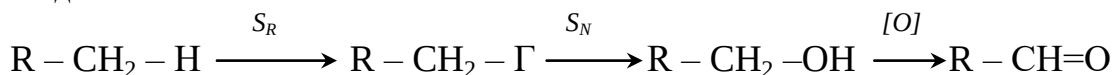


Если радикалы в кетонах одинаковые, то такие кетоны называются простыми, а если радикалы разные, то такие кетоны называются смешанными. В зависимости от строения углеродной цепочки альдегиды и кетоны бывают предельные, например, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$ – пропионовый альдегид, непредельные, например, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$ – акриловый альдегид, ароматические, например, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{O}$ – бензальдегид, гетероциклические, например,  $\text{CH} = \text{O}$ – фурфурол.

В альдегидах карбонильный углерод – первичный, а в кетонах – вторичный.

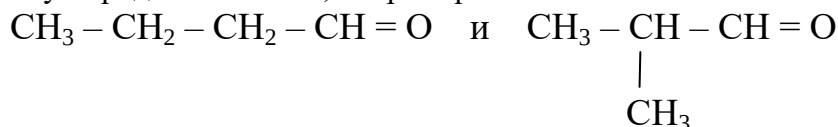
Альдегиды

Альдегиды можно получить из алканов следующей схемой превращения соединений, то есть прослеживается генетическая связь между классами органических соединений:



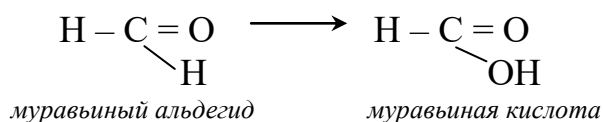
Изомерия, номенклатура

Для альдегидов характерна **структурная изомерия**, представленная изомерией углеродного скелета, например:

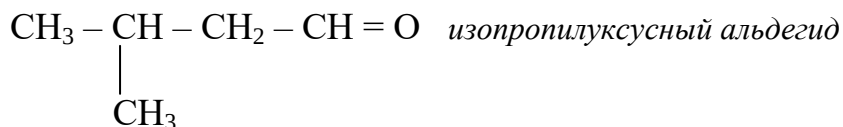


По **исторической** номенклатуре альдегиды называют по кислотам, в которые переходят альдегиды при окислении, например:

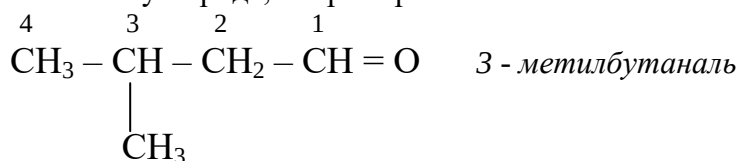




По **рациональной** номенклатуре альдегиды рассматривают как производные уксусного альдегида, например:



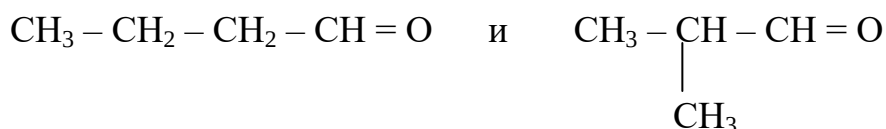
По **систематической** номенклатуре альдегиды рассматривают как производные углеводородов с добавлением окончания – **аль**. Главная цепь нумеруется от карбонильного углерода, например:



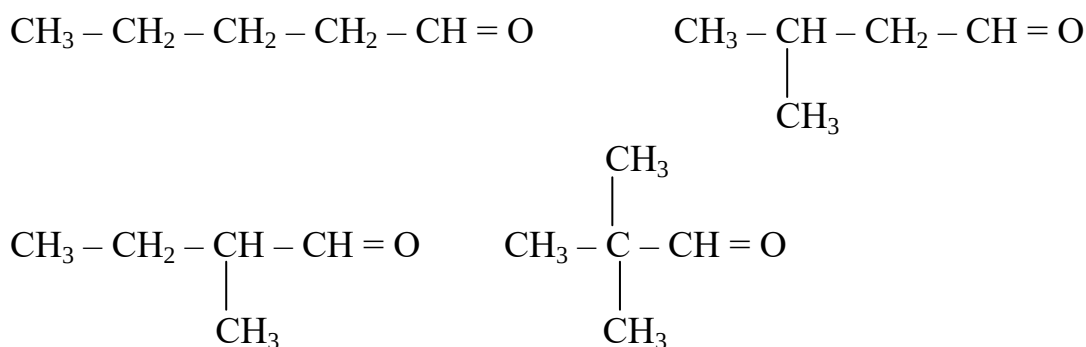
Гомологический ряд альдегидов

Формула	историческая номенклатура	рациональная номенклатура	систематическая номенклатура
$\text{H} - \text{CH} = \text{O}$	муравьиный альдегид, формальдегид	—	метаналь
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$	уксусный альдегид, ацетальдегид	уксусный альдегид	этаналь
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$	пропионовый альдегид	метилуксусный альдегид	пропаналь
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} = \text{O}$	масляный альдегид	этилуксусный альдегид	бутаналь
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{O}$	валерьяновый альдегид	пропилуксусный альдегид	пентаналь
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{O}$	капроновый альдегид	бутилуксусный альдегид	гексаналь

Для первых трех гомологов альдегидов не существует структурной изомерии. Она начинается с масляного альдегида и насчитывает два изомера:



У валерьянового альдегида насчитывается 4 изомера:



Кетоны

Кетоны по **рациональной** номенклатуре называются по названию радикалов, добавляя слово «кетон». По **систематической** номенклатуре название кетона строится от наименования алканов, добавляя суффикс **-он**. Нумерация углеродной цепи начинается с того конца, где ближе находится карбонильная группа. Например,

Формула	рациональная номенклатура	систематическая номенклатура
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	диметилкетон	пропанон-2
$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 - & \text{C} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_3 \\ & \parallel & & \\ & \text{O} & & \end{array}$	метилэтилкетон	бутанон-2
$\begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH}_2 - & \text{C} - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_3 \\ & & \parallel & & \\ & & \text{O} & & \end{array}$	диэтилкетон	пентанон – 3
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{C} - & \text{CH}_3 \\ & & \parallel & \\ & \text{CH}_3 & \text{O} & \end{array}$	метилизопропилкетон	3 – метилбутанон – 2

Изомерия складывается из положения карбонила и изомерии углеродного скелета. Альдегиды и кетоны изомерны по положению карбонила и являются метамерами, например:

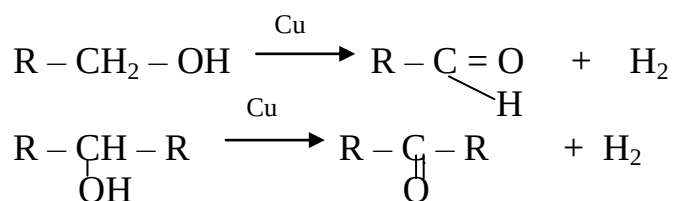


Способы получения

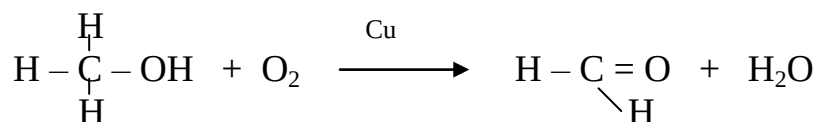
Альдегиды и кетоны широко распространены в природе в организме животных и растений. Получают их и синтетическим путем.

1) Окисление спиртов или дегидрирование

Если пары спирта пропустить через мелко раздробленную медь, идет реакция окисления:

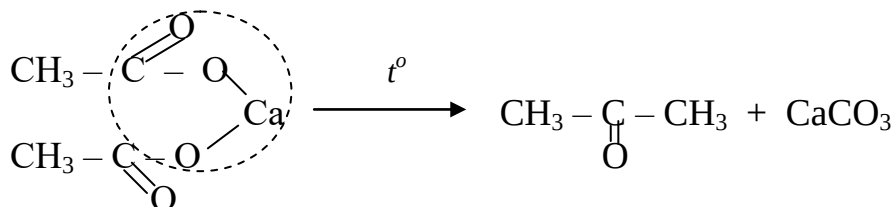


В присутствии кислорода воздуха и катализатора спирты легко окисляются. Окислителями могут быть хромовая смесь, перманганат натрия, медь и так далее:

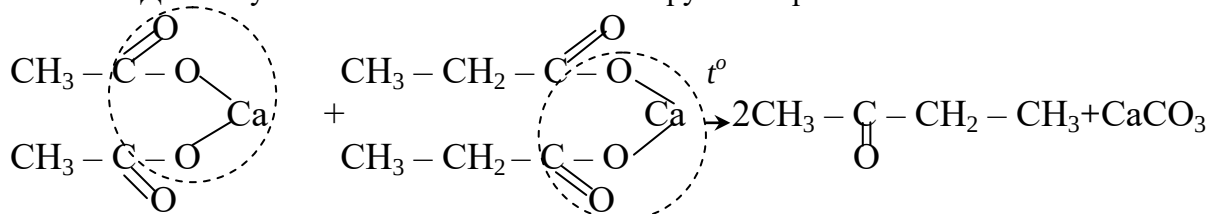


2) Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот

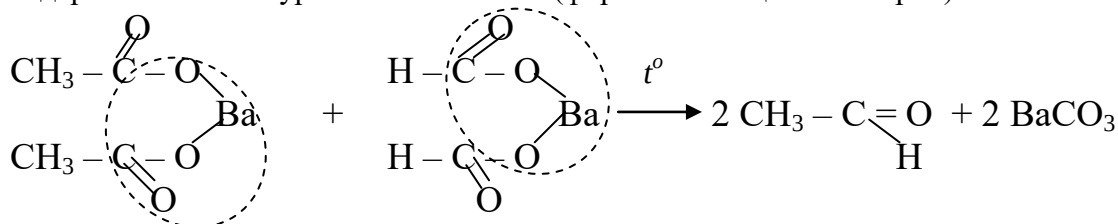
При нагревании без доступа воздуха соли карбоновых кислот разлагаются с образованием кетонов и карбоната кальция:



Для получения смешанных кетонов берут соли различных кислот:

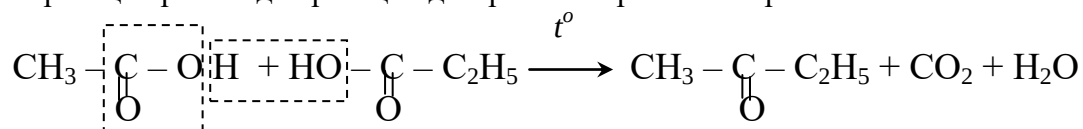


Для получения альдегидов необходимо, чтобы в смеси карбоновых кислот содержалась соль муравьиной кислоты (формиат кальция или бария):

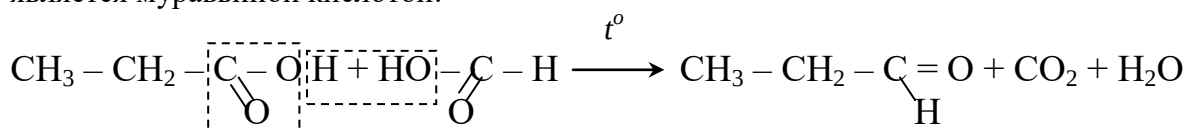


3) Декарбоксилирование карбоновых кислот

При нагревании до температуры 300° С в присутствии катализаторов оксидов тория и марганца происходит реакция декарбоксилирования карбоновых кислот:



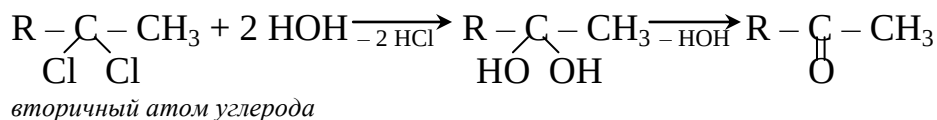
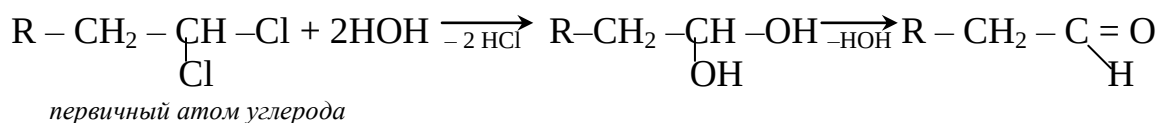
Альдегиды получают при взаимодействии двух кислот, одна из которых является муравьиной кислотой:



4) Гидратация геминальных дигалогеноалканов

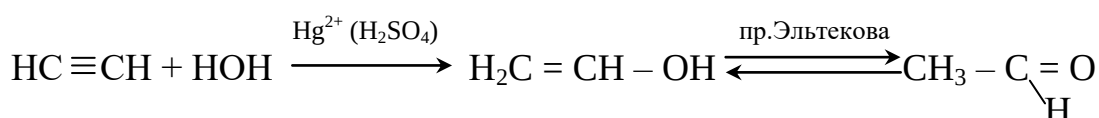
Если галогены находятся у первичного атома углерода в галогеноалканах, то при их гидролизе получают альдегиды; если галогены находятся у вторичного углеродного атома, то в результате гидролиза получают кетоны. Реакция гидролиза легче протекает в щелочной среде, и сначала образуются двухатомные спирты. Эти спирты неустойчивы, так как два гидроксильных не могут находиться у одного атома

углерода по запрету Эрленмейера, в результате чего от двухатомного спирта отщепляется вода, и спирты превращаются в альдегиды или кетоны:

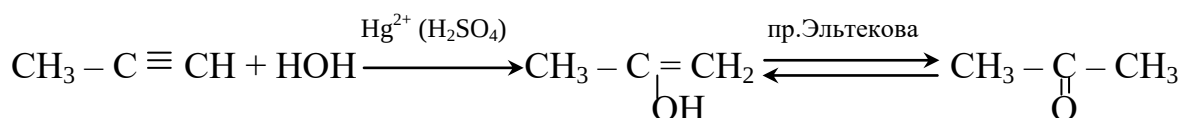


5) Гидратация ацетиленовых углеводородов

При гидратации ацетилена идет реакция Кучерова с получением альдегида:

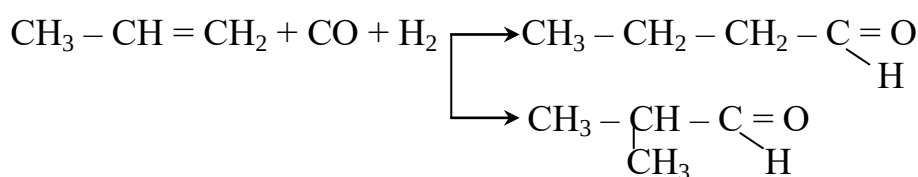


При взаимодействии гомологов ацетилена с водой в присутствии катализаторов образуются кетоны:



6) Оксосинтез (реакция Penne)

При взаимодействии олефинов со смесью газов водорода и оксида углерода(II) при температуре 200°C и давлении 200 атм. в присутствии смешанного катализатора (оксидов кобальта, тория и марганца на носителе кизельгур) образуются альдегиды, например:



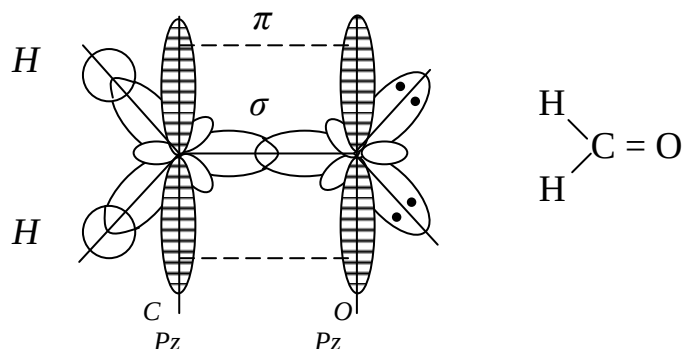
Физические свойства

Муравьиный альдегид – газ с резким запахом. Другие альдегиды и кетоны – жидкости, растворимые в воде. Формальдегид образует в воде формалин.

Электронное строение карбонила

Карбонильная группа по своему строению сходна с двойной связью олефинов. Как и у атомов углерода при двойной связи в олефинах у карбонила атом углерода и атом кислорода находятся в sp^2 – гибридизации и гибридные орбитали каждого атома имеют тригональную направленность. Гибридные орбитали при перекрывании образуют σ – связи, а именно, между атомом углерода и атомом кислорода возникает одна σ – связь, образованная sp^2 – гибридными орбиталями. Негибридные орбитали по

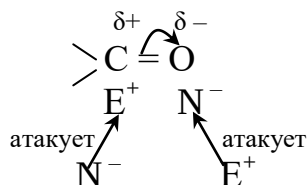
одной у каждого атома карбонила, перекрываясь над и под плоскостью молекулы, образуют одну π – связь.



Реакционная способность связи $\text{C}=\text{O}$ больше, чем связи $\text{C}=\text{C}$, так как в $\text{C}-\text{O}$ - связи существует полярность, и электронная плотность вблизи атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода.



Энергия двойной связи $\text{C}=\text{O}$ составляет 749,4 кДж/моль, что больше удвоенной суммы энергии одинарной связи $\text{C}-\text{O}$, которая составляет 716 (2×358) кДж/моль. В случае олефинов энергия двойной $\text{C}=\text{C}$ – связи меньше удвоенной суммы энергии одинарной $\text{C}-\text{C}$ – связи, то есть $\text{C}=\text{O}$ – связь более устойчива и, следовательно, должна быть менее реакционноспособной. Но благодаря полярности $\text{C}=\text{O}$ – связи углеродный атом приобретает электрофильные свойства и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. В свою очередь, атом кислорода карбонила приобретает нуклеофильные свойства и реагирует с электрофильными реагентами.



В реакциях карбонильных соединений основную роль играет электрофильный центр на атоме углерода, и реакции присоединения идут по нуклеофильному механизму – A_{N} .

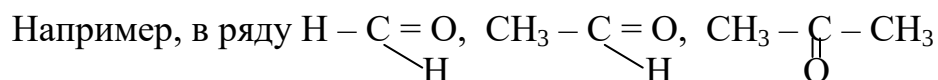
Поскольку связь $\text{C}=\text{O}$ полярная, помимо реакций присоединения, которые происходят в результате разрыва π – связи, довольно легко идут и реакции замещения по σ – связи $\text{C}-\text{O}$, где атом кислорода замещается на другие нуклеофильные атомы по механизму S_{N} .

Карбонил является электроноакцепторной группой, то есть обладает отрицательным индуктивным эффектом и оказывает влияние на соседние атомы, в частности, на α – углеродный атом. В результате этого связь $\text{C}-\text{H}$ становится подвижной, разрыхленной и легко разрывается, замещая атом водорода на другие атомы по механизму S_{E} или S_{R} в зависимости от условий реакций.

Химические свойства

Альдегиды и кетоны являются очень реакционноспособными веществами, причем альдегиды проявляют большую активность по сравнению с кетонами. Это объясняется электронным строением молекул альдегидов и кетонов, а именно, реакционная способность карбонильной группы зависит от величины положительного заряда на карбонильном углероде. Чем больше этот заряд, тем легче присоединяется нуклеофильный реагент.

На величину заряда влияет природа связанных с карбонилем радикалов. Алкильный радикал обладает положительным индуктивным эффектом, то есть отталкивает от себя электронную плотность к карбонильному углероду, и величина положительного заряда на нем уменьшается. Атомы и атомные группы, обладающие отрицательным индуктивным эффектом, притягивают к себе электронную плотность и увеличивают положительный заряд на карбонильном углероде, в результате чего реакционная способность увеличивается.



самым реакционноспособным будет формальдегид, так как индуктивный эффект атома водорода равен нулю, и он не оказывает влияния на величину положительного заряда карбонильного углерода. У уксусного альдегида реакционная способность уменьшается, так как CH_3- группа, обладая положительным индуктивным эффектом, гасит частично положительный заряд на атоме углерода $\text{C}=\text{O}$ группы. С увеличением углеродного радикала происходит большее гашение положительного заряда карбонильного углерода, отсюда, в гомологическом ряду альдегидов реакционная способность уменьшается сверху вниз. У кетонов положительный заряд на углероде карбонила становится еще меньше, так как он гасится уже двумя радикалами. Поэтому, в указанном ряду по химической активности на первом месте будет стоять муравьиный альдегид, затем ацетальдегид и на последнем месте – диметилкетон.

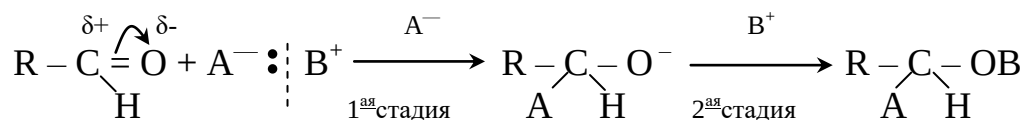
Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены:

- 1) разрывом двойной связи карбонила – реакции присоединения;
- 2) реакции замещения карбонильного кислорода;
- 3) реакции замещения по углеводородному радикалу.

Помимо этого характерны реакции конденсации, полимеризации, окисления.

I. Реакции присоединения

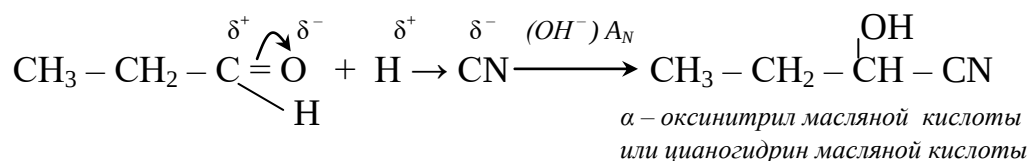
Реакции присоединения идут по механизму A_{N} , проходящему в две стадии:



1) Присоединение цианистого водорода

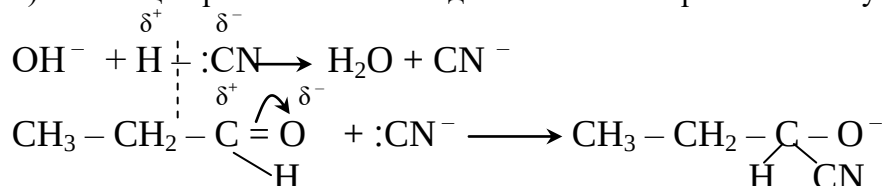
Эта реакция протекает в присутствии оснований, то есть происходит щелочной катализ. В отсутствие оснований реакция не идет или идет очень медленно, так как на атоме углерода в HCN нет неподеленной пары электронов, и катализатор

(OH⁻) активизирует эту частицу, превращая ее в цианид – ион, который является нуклеофилом по отношению к карбонильному углероду:

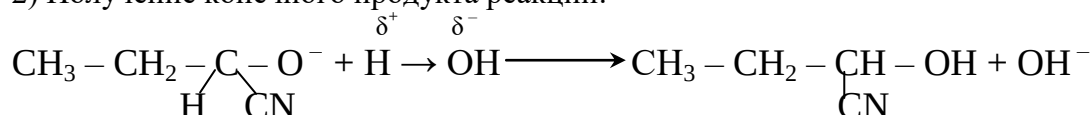


Реакция идет в две стадии:

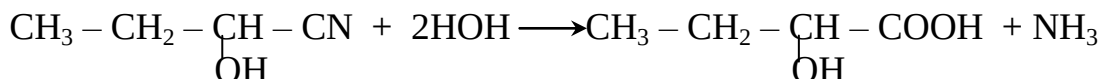
1) Активация реагента и взаимодействие его с карбонильным углеродом:



2) Получение конечного продукта реакции:

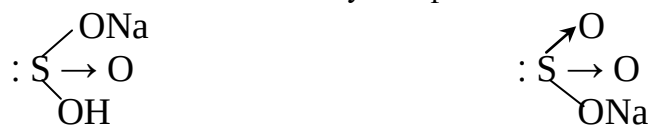


α – Оксинитрилы карбоновых кислот используются в органическом синтезе для получения оксикислот. Нитрилы подвергаются омылению в присутствии кислых или щелочных катализаторов:

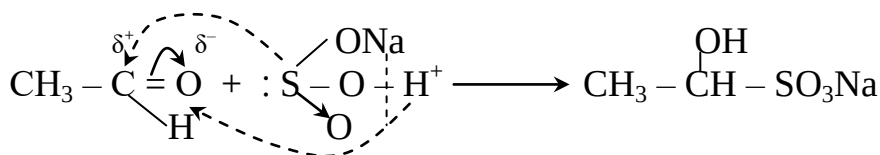


2) Присоединение бисульфита натрия

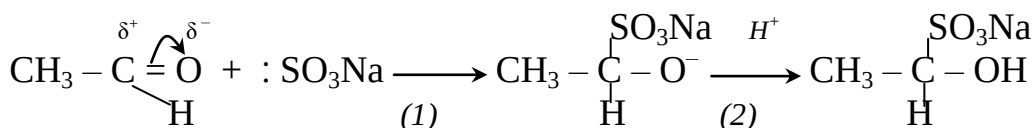
Бисульфит натрия легко присоединяется без катализатора к карбонильным соединениям, так как он является сильным нуклеофилом по причине наличия неподеленной пары электронов на атоме серы в этом соединении. По этой же причине группа - SO₃Na также является сильным нуклеофилом:



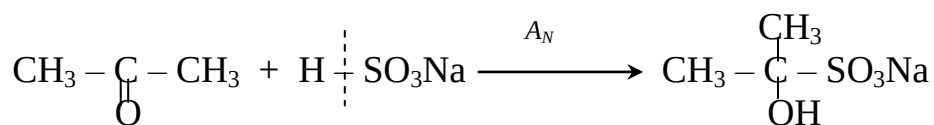
Реакция протекает следующим образом:



Механизм реакции – A_N. На первой стадии к альдегиду присоединяется SO₃Na – группа, на второй стадии – протон:



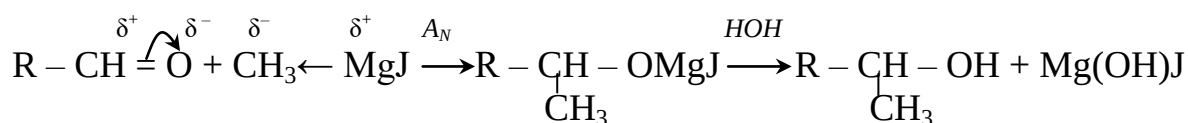
Кетоны с бисульфитом натрия взаимодействуют только такие, у которых есть в молекуле фрагмент $\text{—CH}_3\text{—C=O}$:



Продукты реакции представляют собой кристаллические вещества, поэтому бисульфитная реакция является *качественной* на карбонильную группу и используется для очистки альдегидов и кетонов.

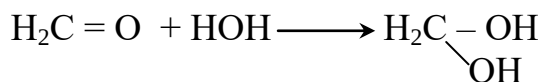
3) Присоединение магниорганических соединений

При взаимодействии с магниорганическими соединениями альдегиды и кетоны образуют спирты, причем формальдегид дает первичный спирт, другие альдегиды дают вторичные спирты, а кетоны образуют третичные спирты:

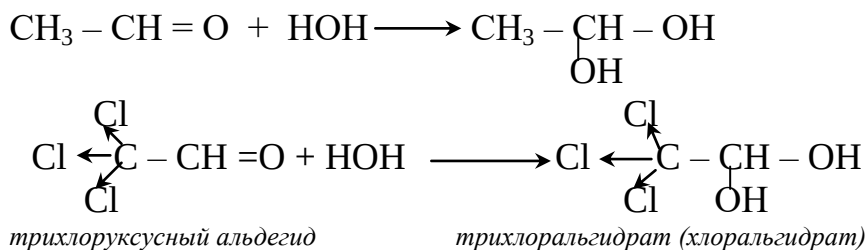


4) Присоединение воды

Альдегиды присоединяют воду по нуклеофильному механизму и превращаются в гидраты. Формальдегид в водном растворе находится в гидратированной форме:



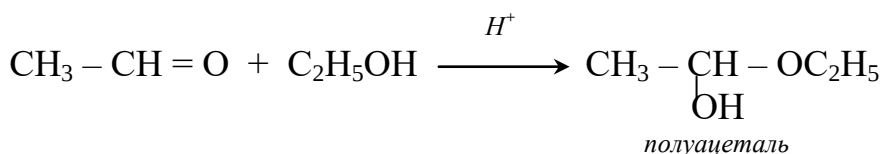
Довольно легко присоединяет воду и уксусный альдегид, а также трихлоруксусный альдегид, то есть такие альдегиды, у которых величина частично положительного заряда на карбонильном углероде значительная:



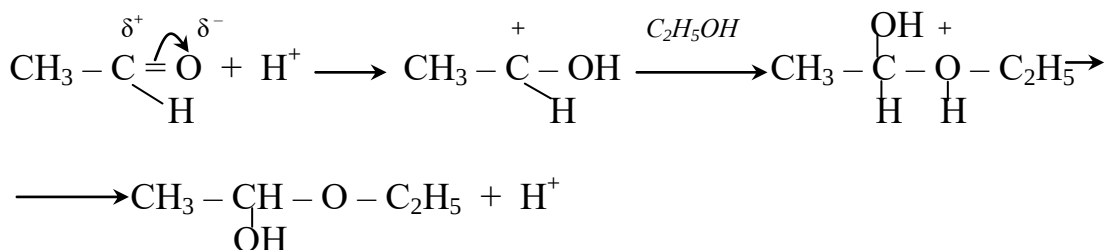
Кетоны не присоединяют воду из-за меньшей активности по сравнению с альдегидами.

5) Присоединение спиртов

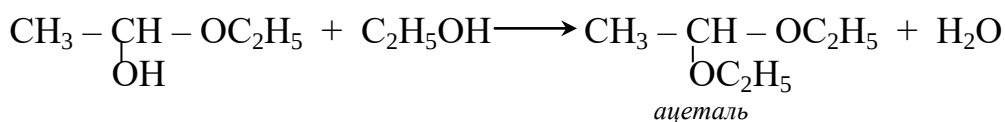
Альдегиды в присутствии минеральных кислот взаимодействуют со спиртами и образуют полуацетали. Механизм реакции складывается с активации альдегида минеральной кислотой с последующим присоединением нуклеофильной молекулы спирта:



Механизм реакции выглядит следующим образом:



Полуацеталь – это и простой эфир и спирт. Полуацетальный гидроксил является очень активным, так как он находится у атома углерода, соединенным с двумя атомами кислорода. Вследствие этого атом водорода полуацетального гидроксила приобретает большую подвижность, поэтому полуацетальный гидроксил может вступать в реакцию со следующей молекулой спирта, образуя ацетали:



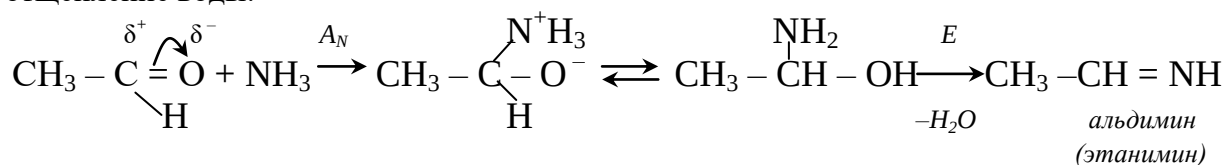
Ацетали – это эфиры двухатомных спиртов. Ацетали представляют собой кристаллические вещества, трудно растворимые в воде. Они выделены в чистом виде. Встречаются ацетали и в виде приятно пахнущих жидкостей. В отличие от простых эфиров ацетали в присутствии минеральных кислот гидролизуются с образованием спирта и альдегида. В присутствии щелочей гидролиз не происходит.

Кетоны не присоединяют спиртов непосредственно, и кетали получают косвенным путем при действии сложных реагентов, например, эфиров надмуравьиной кислоты.

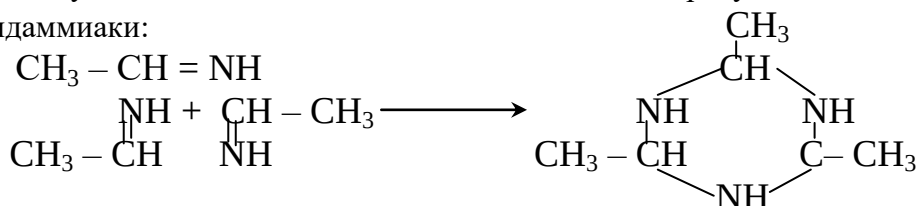
Процесс образования ацеталей и полуацеталей имеет большое значение при синтезе углеводов и их производных.

6) Присоединение аммиака и его производных

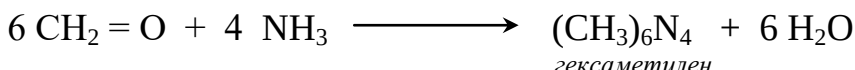
Альдегиды взаимодействуют с аммиаком по механизму нуклеофильного присоединения. Сначала присоединяется вся молекула аммиака, затем происходит отщепление воды:



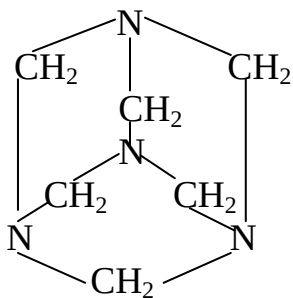
Полученные соединения легко полимеризуются в циклические альдегидаммиаки:



Формальдегид взаимодействует с аммиаком специфически и дает уротропин:



*гексаметилен
тетрамин (уротропин)*



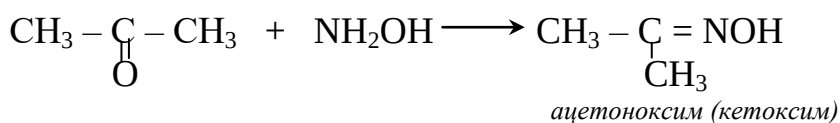
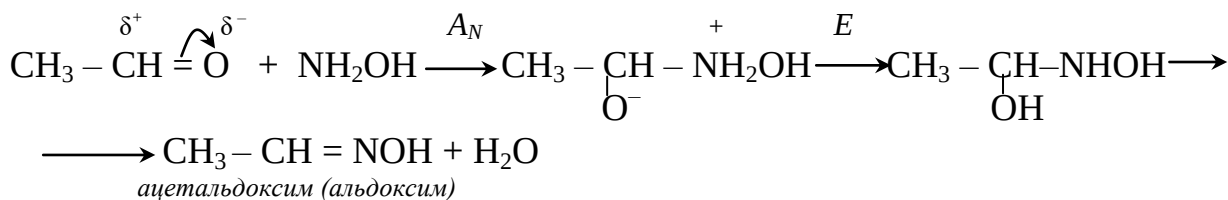
Уротропин при взаимодействии с хлоридом кальция образует лекарственное соединение – кальцекус.

Кетоны не взаимодействуют с аммиаком и не образуют подобных соединений.

Альдегиды и кетоны присоединяют производные аммиака:

а) взаимодействие с гидроксиламином – NH–OH

При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином образуются оксимы. Реакция идет аналогично реакции с аммиаком, а именно, сначала присоединяется вся молекула карбонильного соединения, а затем идет реакция элиминирования. В случае альдегидов образуются альдоксимы, а в случае кетонов – кетоксимы:

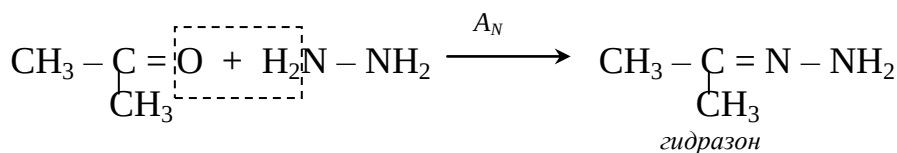


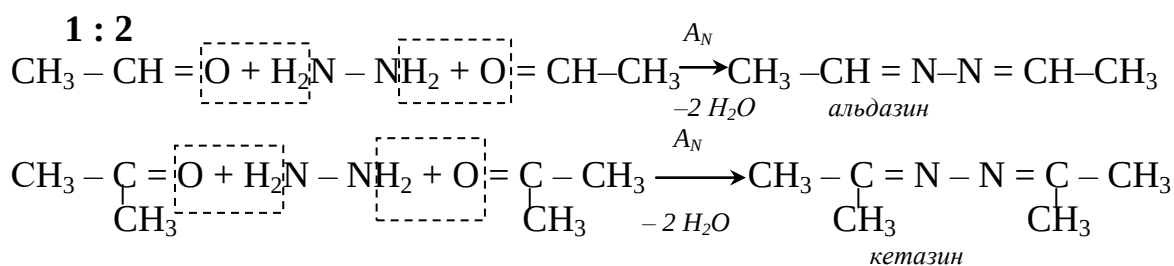
Оксимы – кристаллические вещества, и для каждого альдегида и кетона существуют свои оксимы, что имеет значение для их выделения и идентификации.

б) взаимодействие с гидразином NH₂–NH₂

Если альдегиды и кетоны вступают в реакцию с гидразином в соотношении 1 : 1, то продуктами реакции являются **гидразоны**. Если соотношение реагирующих веществ 1 : 2, то продуктами реакции являются **азины** (альдазины и кетазины):

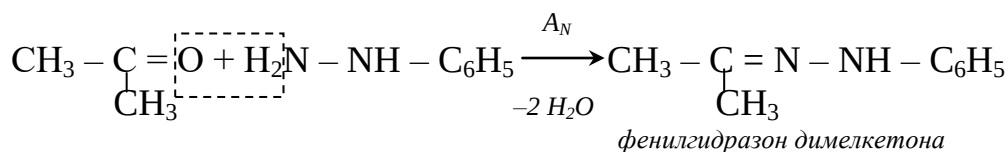
1 : 1



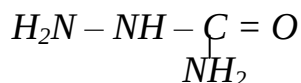


в) взаимодействие с фенилгидразином – $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$

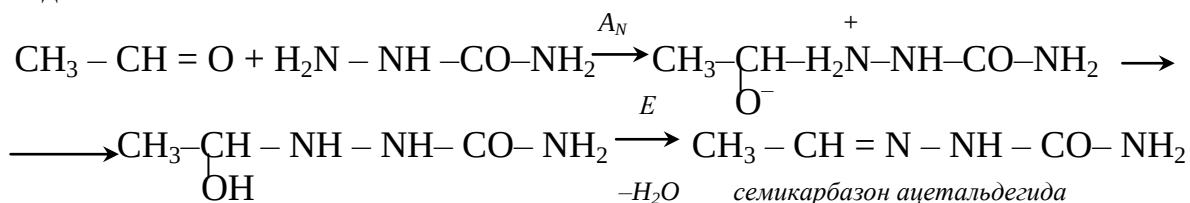
При взаимодействии с фенилгидразином альдегиды и кетоны образуют фенилгидразоны, которые представляют собой кристаллические вещества и служат для качественного и количественного определения карбонильных соединений. Например:



г) взаимодействие с семикарбазидом :



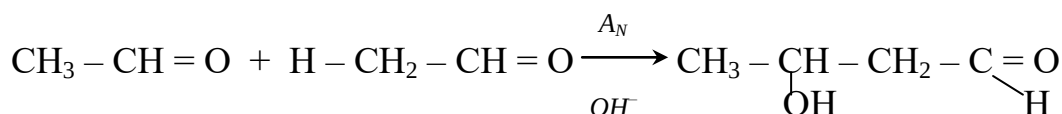
При взаимодействии карбонильных соединений с семикарбазидом образуются семикарбазоны. Механизм реакций всех производных аммиака с альдегидами и кетонами аналогичен их реакциям с аммиаком, то есть сначала происходит присоединение всей молекулы азотсодержащего соединения, а затем – отщепление воды:



II. Альдольная конденсация

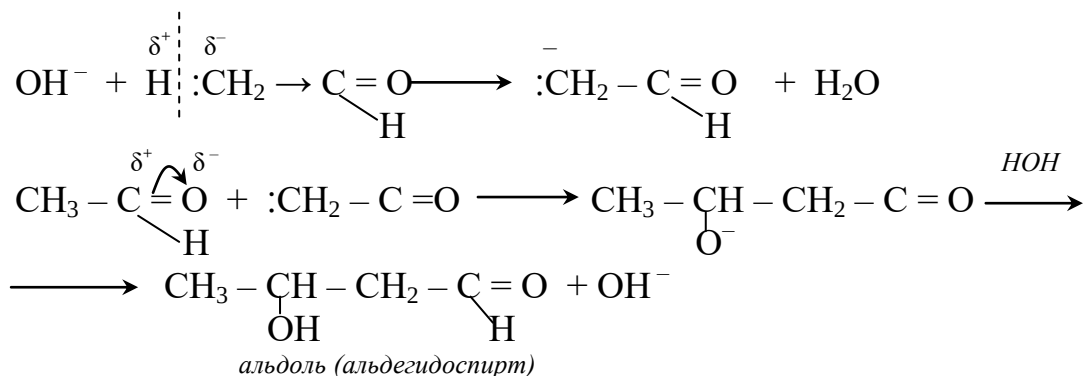
Альдольная конденсация была изучена А.П.Бородиным в 1863г. Она заключается во взаимодействии двух молекул альдегидов в слабощелочной среде, в результате чего образуются альдегидоспирты или альдоли.

Одна молекула альдегида является карбонильной компонентой, у которой разрывается π – связь карбонильной группы, другая молекула альдегида является метиленовой компонентой, у которой разрывается σ – связь (β – C – H связь).

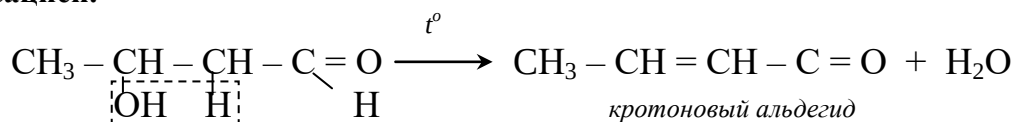


Механизм реакции нуклеофильный: A_N . Катализаторами являются NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH_3COOK , K_2CO_3 и другие, которые создают щелочную среду.

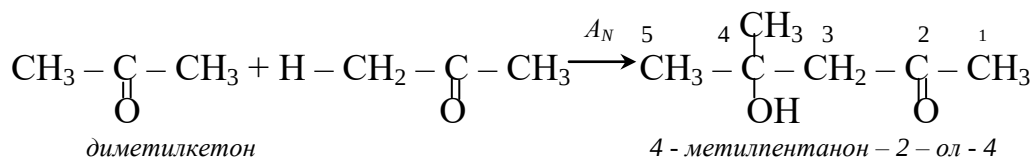
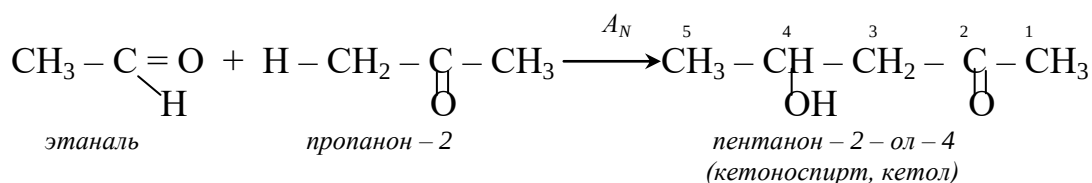
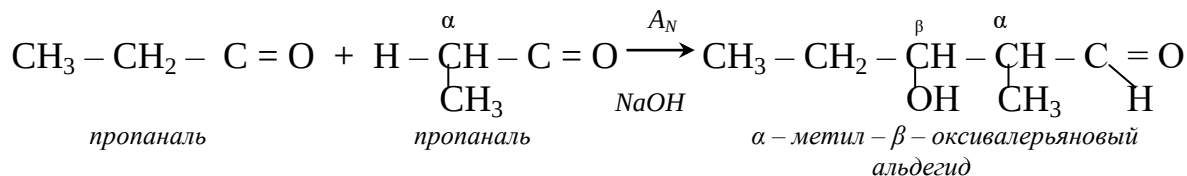
ОН⁻ - группа отрывает протон от α – углеродного атома, так как подвижность атома водорода всех больше в α – положении по отношению к карбонилу (присутствует сверхсопряжение или гиперконъюгация, в результате чего легко разрыхляется β – С – Н – связь по отношению к С = О группе).



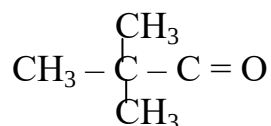
Альдегидоспирт при нагревании отщепляет воду и образует непредельный кротоновый альдегид, поэтому переход от предельного альдегида к непредельному альдегиду через образование альдола или альдегидоспирта называется **кротоновой конденсацией**.



Конденсация может протекать между молекулами одного и того же альдегида или между молекулами разных альдегидов. Она может протекать и между альдегидами и кетонами и между кетонами. Последняя называется кетольной конденсацией.

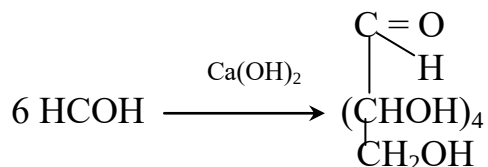


К альдольной конденсации способны все альдегиды, кроме тех, которые не имеют атома водорода при α – углеродном атоме, например,



При действии на альдегиды сильных оснований (щелочей) в результате глубокой альдольной поликонденсации происходит осмоление продукта. Кетоны труднее осмоляются, их конденсация идет в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Альдольная конденсация имеет место в живой природе при образовании сахаров в растениях. А.М.Бутлеров в 1861 г. синтезировал сахар путем альдольной конденсации формальдегида:

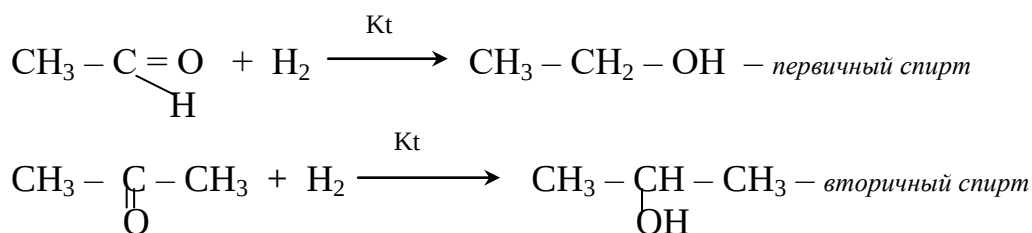


III. Окислительно – восстановительные реакции

A. Восстановление альдегидов и кетонов в спирты

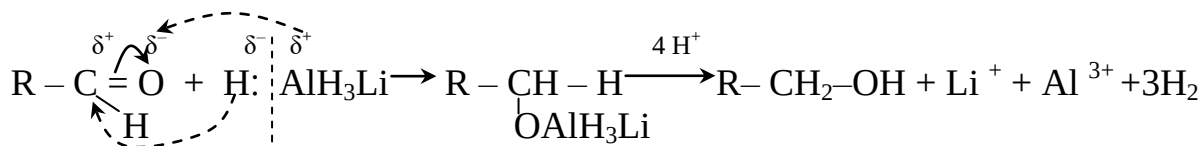
1. Гидрирование или каталитическое восстановление в присутствии катализаторов

В качестве катализаторов используют никель Ренея, кобальт, медь, платину, палладий. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а при восстановлении кетонов – вторичные спирты:



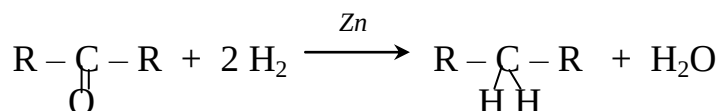
2. Химическое восстановление

В качестве химических восстановителей применяются литийалюминийгидрид (алюмогидрид лития) – LiAlH_4 или боргидрид натрия – NaBH_4 . Реакция идет за счет переноса гидридного иона:



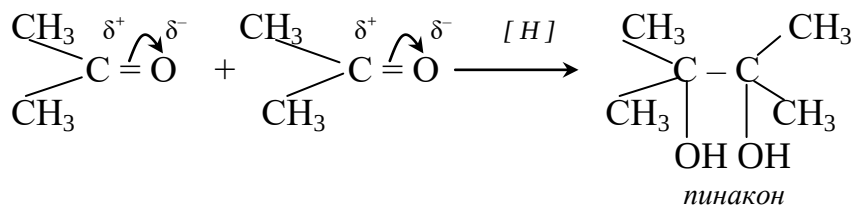
3. Восстановление кетонов амальгамированным цинком

При действии амальгамированного цинка в присутствии серной кислоты карбонильная группа восстанавливается в метиленовую группу. Реакция изучена только для кетонов:



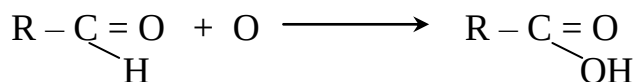
4. Восстановление водородом в момент выделения

При восстановлении альдегидов или кетонов водородом в момент выделения, например, при действии щелочных металлов или амальгамированных металлов в спирте, образуются наряду со спиртами также гликоли:



В. Окисление альдегидов

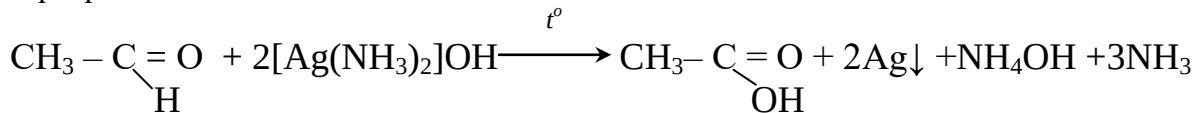
Альдегиды окисляются легче, чем кетоны:



Окислителями могут быть перманганат калия, хромовая смесь и др.

1) Реакция “серебряного зеркала”

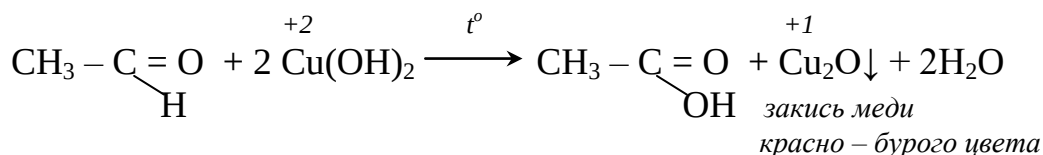
Реакция “серебряного зеркала” является качественной реакцией на альдегиды. Это окисление альдегида в кислоту в присутствии аммиачного раствора оксида серебра:



Кетоны этой реакции не дают.

2) Реакция Троммера

Реакция Троммера представляет собой окисление альдегидов в присутствии гидроксида меди при нагревании, то есть окислителем является гидроксид меди, который восстанавливается до Cu^+ , а альдегид окисляется в соответствующую кислоту:

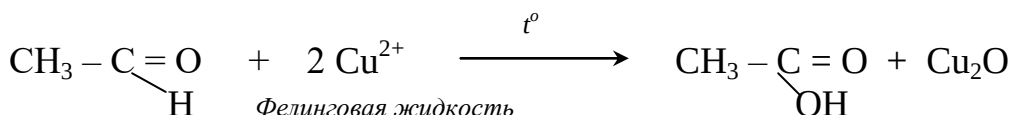
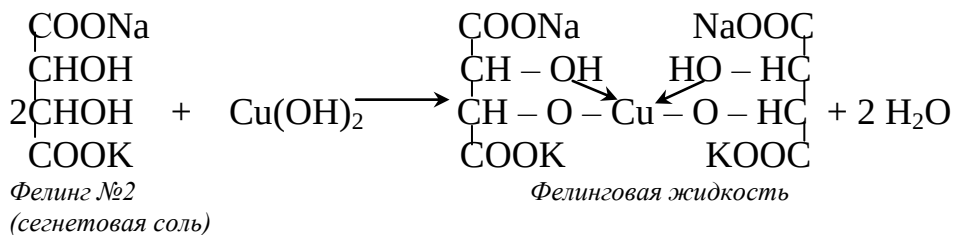
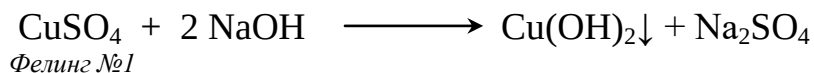


Реакция Троммера является также качественной реакцией на альдегиды. Кетоны этой реакции не дают.

3) Взаимодействие альдегидов с Фелинговой жидкостью

Фелинговая жидкость представляет собой водно-щелочной раствор комплексной медной соли винной кислоты, представляющей собой натрий-калиевую соль винной кислоты. Для получения Фелинговой жидкости смешивают 1 объем

раствора Фелинга №1 (это раствор CuSO_4) и 1 объем раствора Фелинга №2 (это сегнетова соль, представляющая собой натрий-калиевую соль винной кислоты).



Взаимодействие альдегидов с фелинговой жидкостью является также качественной реакцией на альдегиды.

Кетоны этой реакции не дают.

Фелинговая жидкость используется в медицине для определения сахара в биологических жидкостях.

4) Взаимодействие альдегидов с фуксинсернистой кислотой

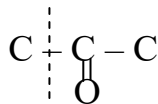
Качественной реакцией на альдегиды является их взаимодействие с фуксинсернистой кислотой. Водный раствор красителя фуксина насыщается избытком сернистого газа до обесцвечивания раствора. Добавляя к альдегиду полученный раствор фуксинсернистой кислоты, наблюдают изменение окраски до красно – фиолетовой.

Кетоны этой реакции не дают.

Все перечисленные реакции окисления альдегидов являются их качественными реакциями.

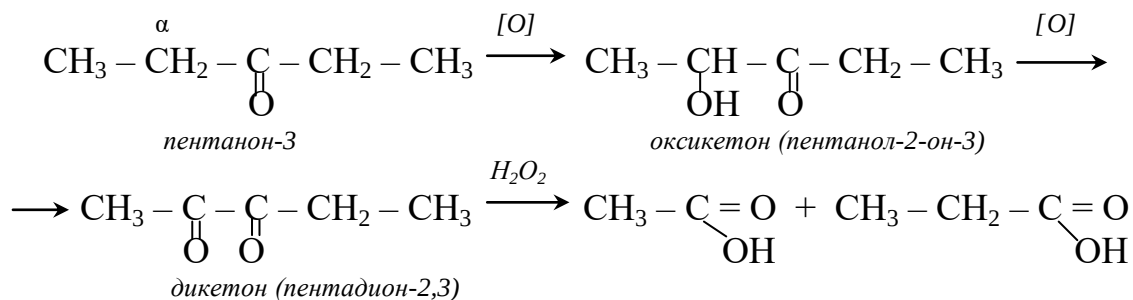
С. Окисление кетонов

Окисление кетонов происходит при действии более сильных окислителей. Реакция идет с разрывом $\text{C}-\text{C}$ – связи около карбонильного углерода с образованием кислот:



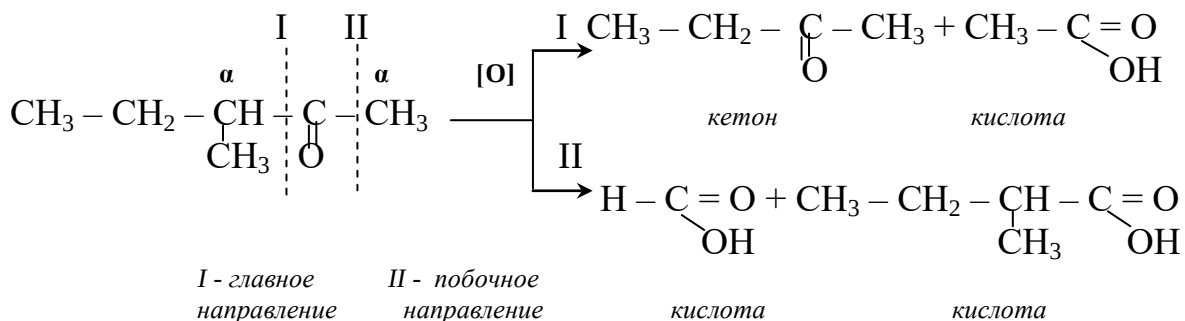
Окисление кетонов подчиняется правилу Попова:

1) Если кетон построен **симметрично**, то окислители действуют на α – углеродный атом относительно карбонильной группы, и разрыв $\text{C}-\text{C}$ – связи происходит с любой стороны от карбонила. Между α – углеродным атомом и α – водородным атомом внедряется кислород и образуется спиртокетон. При дальнейшем окислении получают дикетон, в котором σ – связь между карбонильными группами становится очень разрыхленной. Она легко разрывается при окислении пероксидом водорода, образуя две молекулы кислоты:



Поскольку разрыв С – С – связи возможен с обеих сторон от карбонила, то в результате реакции окисления кетона получается 4 молекулы карбоновых кислот.

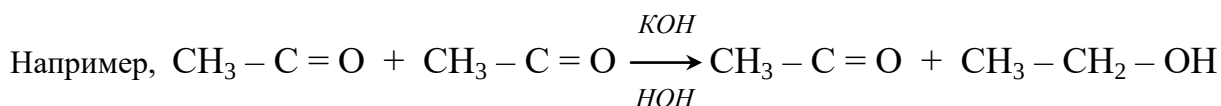
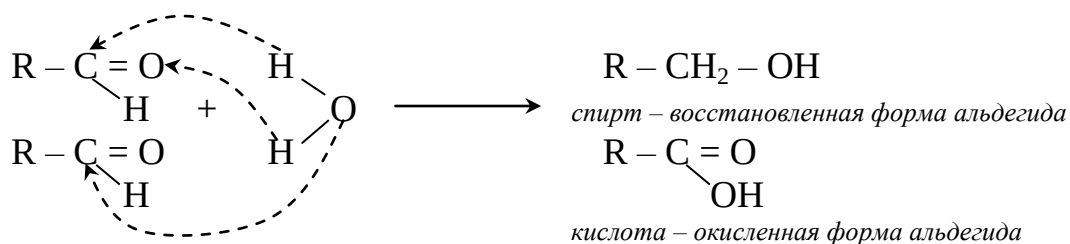
2) Если кетон *смешанный*, то возможно 2 направления окисления: главное и побочное. Главное направление окисления кетона происходит у наименее гидрогенизированного α – атома углерода по отношению к карбонилу. Побочное направление – это разрыв C – C – связи у другого α – атома углерода (с другой стороны от карбонила). В результате образуются кислоты и кетон:



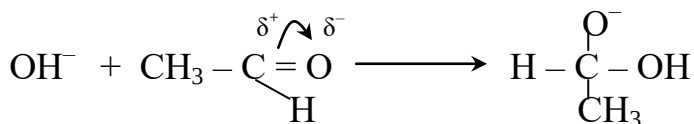
Эту реакцию используют для установления структуры исходных соединений, то есть кетонов. Так как кетоны образуются из вторичных спиртов, то узнают о строении и вторичных спиртов.

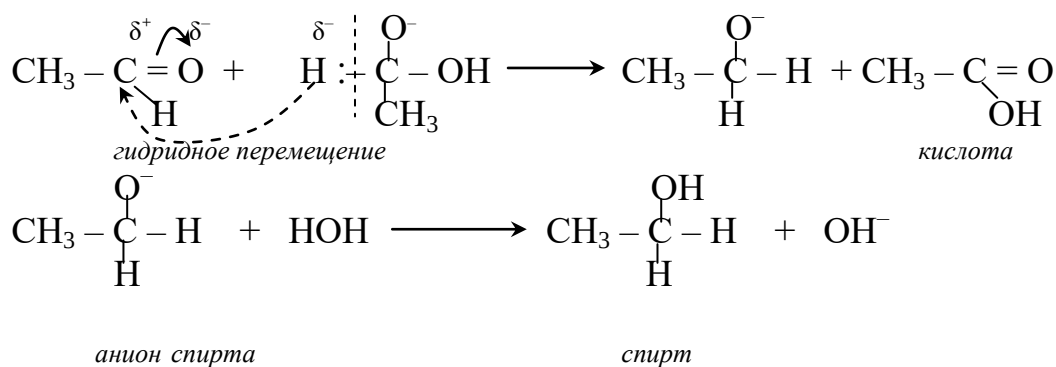
Д. Реакция Канницаро

Реакция Канницаро является окислительно – восстановительной реакцией альдегидов, где одна молекула окисляется, а другая – восстанавливается. Реакция идет в слабощелочной среде:



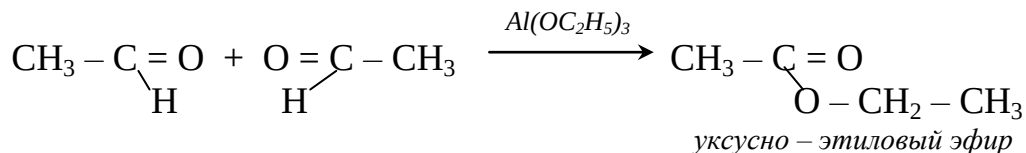
Механизм реакции заключается в переносе гидрид – иона от одной молекулы к другой:



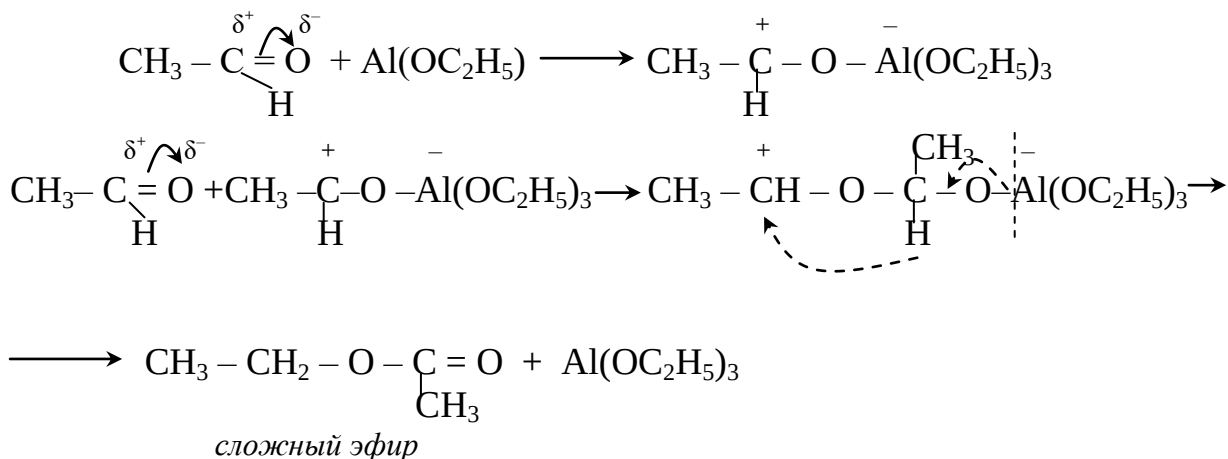


Е. Реакция Тищенко

В начале 20 века Тищенко изучил **сложно – эфирную конденсацию альдегидов**. Реакция идет в неводной среде, катализатором является алкоколят алюминия:



Механизм реакции выглядит следующим образом:



Поскольку сложный эфир является результатом взаимодействия кислоты и спирта, полученных в реакции Канниццаро, в последствии окислительно-восстановительный процесс альдегидов стали называть реакцией Канниццаро-Тищенко.

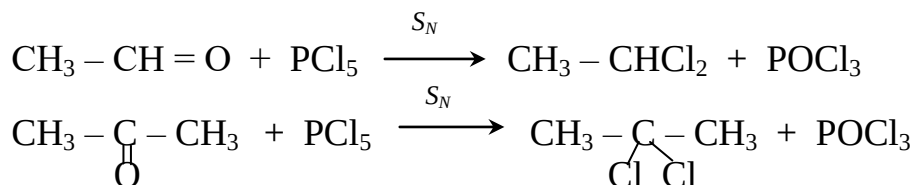
IV. Реакции замещения

Реакции замещения в альдегидах и кетонах идут в двух направлениях:

- по карбонильной группе;
- по α – углеродному атому.

а) по карбонильной группе

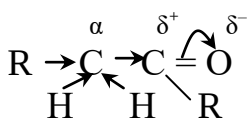
Карбонильный кислород может замещаться на два атома галогена:



Эта реакция используется для получения геминальных галогеноалканов.

б) по α -углеродному атому

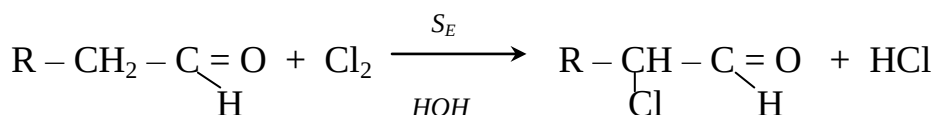
В альдегидах и кетонах атомы водорода при α – углеродном атоме способны замещаться на атомы галогенов.




 Вследствие смещения электронной плотности к атому кислорода карбонильной группы на атоме углерода карбонила появляется частично положительный заряд (δ^+), к которому притягивается электронная плотность от α – атома углерода. Электронный эффект наблюдается по σ – связи, то есть это отрицательный индуктивный эффект ($-I$). Он оказывает самое сильное влияние на α – водородные атомы по отношению к карбонилу, поскольку с ростом углеродной цепи индуктивный эффект затухает. Отсюда, α – водородные атомы становятся подвижными, так как электронная плотность, в свою очередь, смещается от них к α – атому углерода, находящемуся рядом с карбонилем.

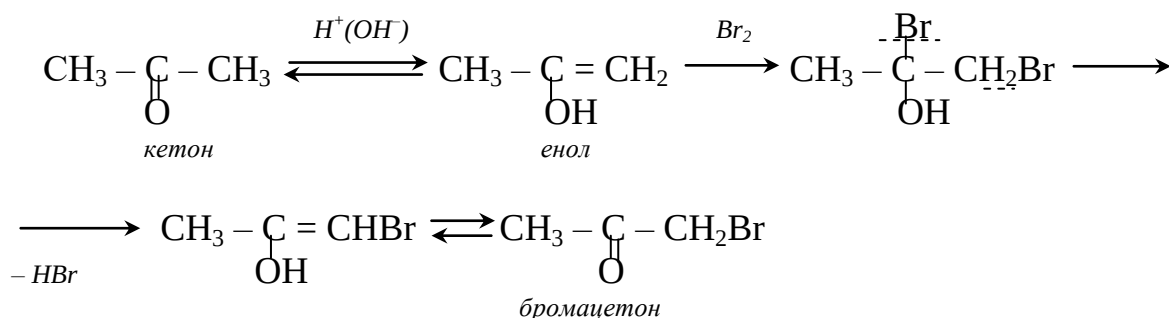
Подвижность α – атомов водорода можно объяснить и наличием мезомерного эффекта в виде $\sigma - \pi$ – сопряжения $\beta - C - N$ – связи(σ) и π – связи карбонила.

Альдегиды и кетоны хорошо **хлорируются, бромруются и иодируются**:



Кетоны реагируют с галогенами через стадию енолизации, то есть атом водорода от α – углеродного атома перемещается к карбонильному кислороду, а π – связь карбонила перемещается к α – углеродному атому. В результате образуется енольная форма кетона.

Щелочи и кислоты способствуют образованию енольной формы:



Бромацетон представляет собой сильное слезоточивое вещество.

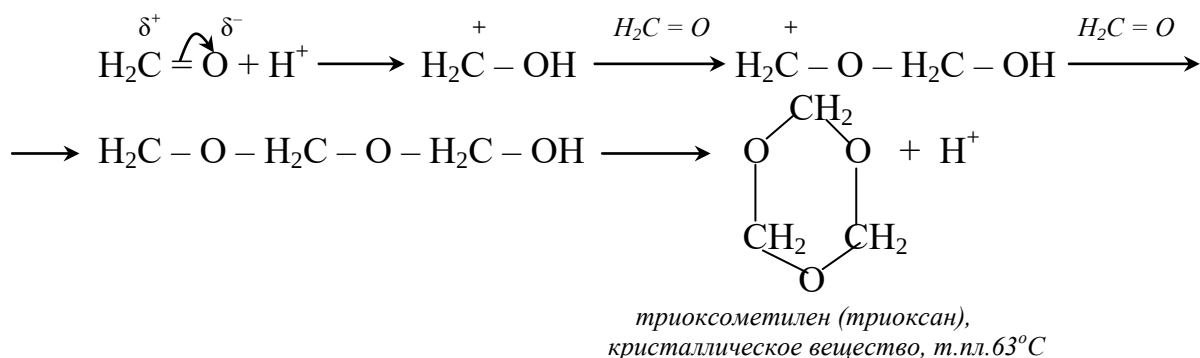
Скорость бромирования не зависит от концентрации брома, а определяется только скоростью енолизации. Так как енол реагирует с бромом гораздо быстрее, чем идет енолизация, то стадией реакции, определяющей итоговую скорость реакции, является более медленная – енолизация.

V. Реакция полимеризации

Реакция полимеризации характерна только для альдегидов. Кетоны в реакцию полимеризации не вступают, хотя Каргину в последнее время удалось получить линейный полимер кетона.

Реакция полимеризации альдегидов происходит за счет разрыва двойной связи карбонила в присутствии кислот. Различают циклическую и линейную полимеризацию альдегидов.

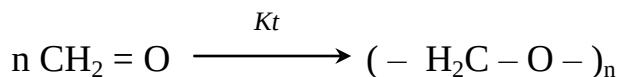
а) Циклическая полимеризация



Тример не дает реакций, характерных для альдегидов.

б) Линейная полимеризация

Газообразный формальдегид в присутствии специфического катализатора – карбонила железа (FeCO) образует высокомолекулярное соединение – **полиформальдегид** с температурой плавления 185° С:

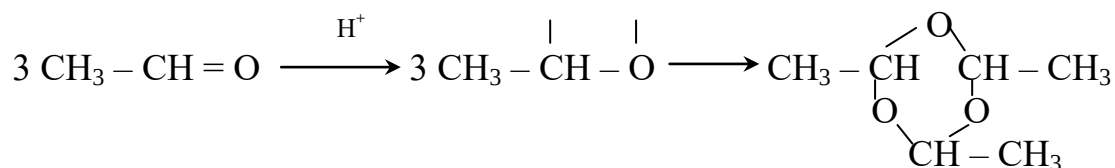


Полиформальдегид обладает большой прочностью, применяется для изготовления синтетического волокна, труб, листов и так далее.

При длительном хранении формальдегида происходит самопревращение его в полимер – **параформ**. Это белый осадок с температурой плавления 121° С, имеющий формулу $\text{HO}(\text{CH}_2 - \text{O}-)_n\text{H}$, где n – насчитывает от 8 до 100.

При нагревании с разбавленной серной кислотой параформ и триоксометилен нацело превращается в газообразный формальдегид, на чем и основано их применение в качестве транспортабельного сырья для получения формальдегида. Спрессованные таблетки и палочки уротропина, а также параформа и триоксометилена применяется в качестве сухого горючего.

Уксусный альдегид при наличии разбавленной кислоты образует жидкий циклический тример – *паральдегид*:



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Альдегиды и кетоны»

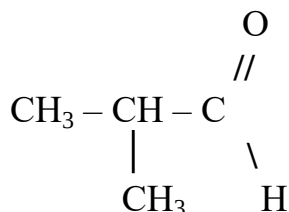
1. Функциональной группой альдегидов и кетонов является

- A) карбонил
B) гидроксил
C) карбоксил
D) алкоси-группы

2. Формулой альдегидов и кетонов является

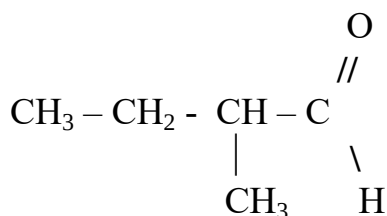
- A) $C_nH_{2n}O$
B) $C_nH_{2n+2}O$
C) $C_nH_{2n+1}O$
D) $C_nH_{2n-1}O$

3. Назвать соединение по систематической номенклатуре



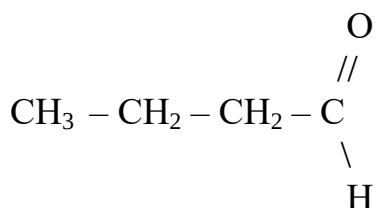
- A) 2 – метилпропаналь
B) изомасляный альдегид
C) изобутаналь
D) α – метилпропионовый альдегид

4. Назвать соединение по рациональной номенклатуре



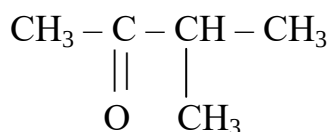
- А) изовалерьяновый альдегид
В) метилэтилуксусный альдегид
С) 2 – метилбутаналь
D) α – метилмасляный альдегид

5. Назвать соединение по исторической номенклатуре



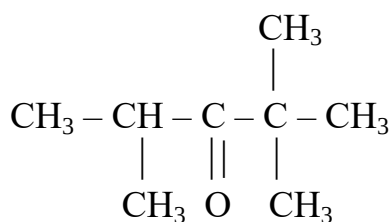
- A) масляный альдегид
- B) этилуксусный альдегид
- C) бутаналь
- D) этилэтаналь

6. Назвать по систематической номенклатуре



- A) 3 – метилбутанон – 2
- B) метилизопропилкетон
- C) α – метилбутанон
- D) α – метилбутанон – 2

7. Назвать по рациональной номенклатуре соединение:

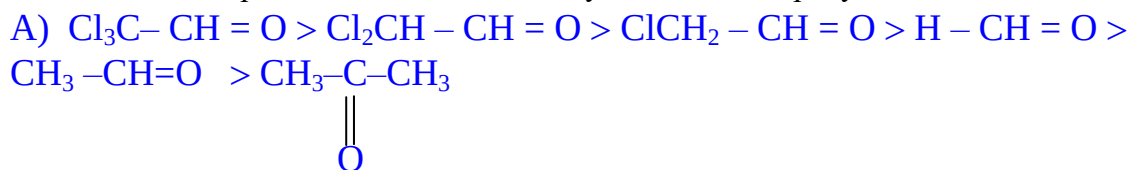


- A) пропилизобутил кетон
- B) 2,2,4 – триметилпентанон – 3
- C) 2,4,4 – триметилпентанон – 3
- D) изопропилтретбутилкетон

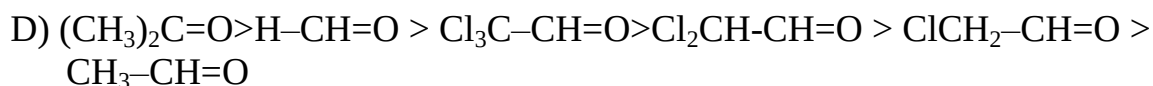
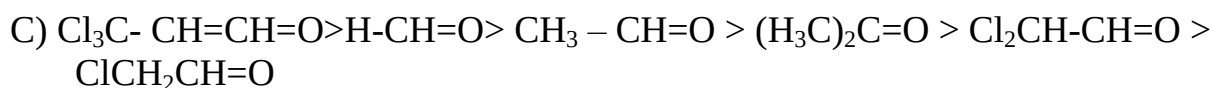
8. Число структурных изомеров в формуле C₅H₁₀O равно

- A) 7
- B) 6
- C) 8
- D) 5

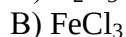
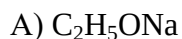
9. Активность карбонильных соединений уменьшается в ряду:



- B) $\text{H}-\text{CH}=\text{O} > \text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} > \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O} > \text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{O} > \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$

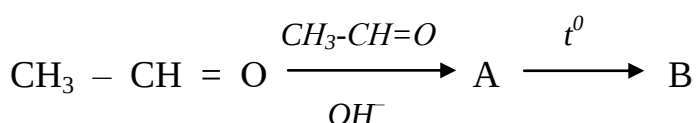


10. Качественной реакцией на альдегиды является реакция



D) «Серебряного зеркала»

11. Продуктами реакций в цепочке превращений являются



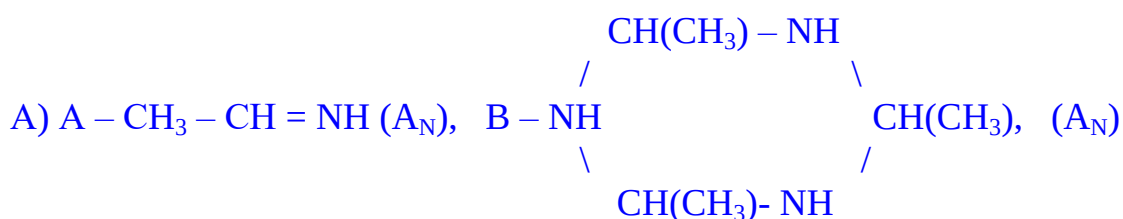
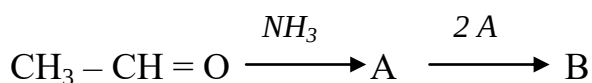
A) А-бутанол – 3 – аль, В – бутен – 2 – аль

B) А – бутен – 2 – аль, В – пропанол

C) А – бутен – 3 – аль, В – бутанол – 3 – аль

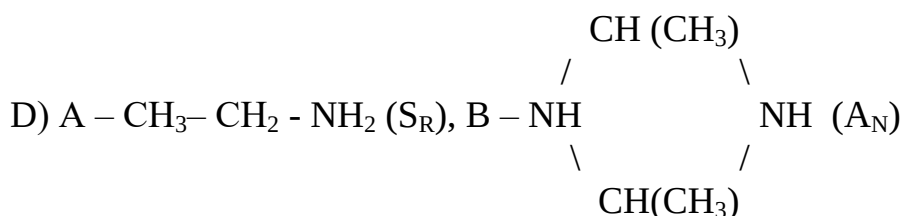
D) А – бутанол – 3 – аль, В – пропеналь

12. Продуктами и механизмами реакций в цепочке превращений являются:

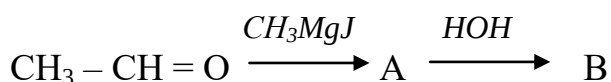


B) А – $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (A_N), В – циклогексан (S_N)

C) А – $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$ (A_E), В – циклан (A_N)



13. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



A) А – $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OMgJ}$, В – C_2H_6

- В) $A - CH_3 - CH(OMgJ) - CH_3$, В – $CH_3 - CH(OH) - CH_3$
С) $A - CH_3 - CH(OMgJ) - CH_3$, В – $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$
D) $A - CH_3 - CH_2 - CH_2 OMgJ$, В – $CH_3 CH_2CH_2OH$

14. Альдегиды окисляются

- A) до кислот без разрыва углеродного скелета
В) до кислот с разрывом углеродного скелета
С) до спиртов без разрыва углеродного скелета
D) до спиртов с разрывом углеродного скелета

15. Кетоны окисляются

- A) до кислот с разрывом углеродного скелета
В) до кислот без разрыва углеродного скелета
С) до спиртов с разрывом углеродного скелета
D) до спиртов без разрыва углеродного скелета

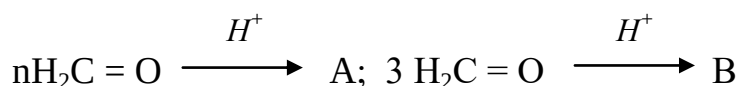
16. Реакция Канниццаро – это реакция альдегидов

- A) присоединение
В) замещение
С) самоокисления – самовосстановления
D) конденсация

17. Реакция Тищенко – это образование

- A) сложного эфира
В) ангидрида
С) кислоты и спирты
D) кислоты

18. Назвать продукты реакций в цепочках превращений:



- A) А - полиформальдегид, В – триоксан
В) А – триоксан, В – триформальдегид
С) А – полиформальдегид, В – триформальдегид
D) А – полиоксан, В – триформальдегид

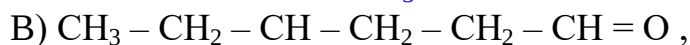
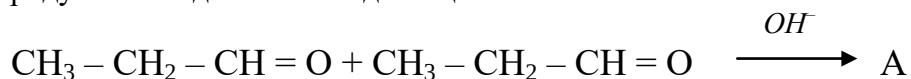
19. Число моль кислоты, полученной при окислении альдегида, равно:

- A) 1
В) 2
С) 3
D) 4

20. Число моль кислоты, полученной при окислении кетона, равно:

- A) 4
В) 2
С) 1
D) 3

21. Продуктом альдольной конденсации является:



22. Реакция Канниццаро (а) от реакции Тищенко (б) отличается тем, что в качестве катализатора применяют:

A) а- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, б- NaOH ;

B) а- NaH , б- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$;

C) а- NaCN , б- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$;

D) а- NaOH , б- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$.

Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это органические соединения, в молекуле которых содержится карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), являющаяся функциональной.

В спиртах атом углерода при гидроксильной группе находится в первой степени окисления, в альдегидах и кетонах при атоме кислорода – во второй степени окисления, а в карбоновых кислотах в карбоксильной группе – в третьей степени окисления.

Основность карбоновых кислот определяется числом карбоксильных групп, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – пропионовая кислота одноосновная,

малоновая кислота $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – двухосновная,

лимонная кислота $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \underset{\text{HOOC}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – трехосновная

В зависимости от строения радикала карбоновые кислоты бывают **предельные**, в молекуле которых радикалом является алкил (CH_3COOH – уксусная кислота), **непредельные**, где радикалы имеют двойные или тройные связи ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ – акриловая кислота, $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ – пропионовая кислота) и **ароматические**, где есть ароматическое кольцо ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – бензойная кислота).

Монокарбоновые предельные кислоты

$C_nH_{2n+1}COOH$

Для монокарбоновых предельных кислот существует структурная изомерия, представленная изомерией углеродного скелета. Например,

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ – масляная кислота и

$CH_3 - CH(CH_3) - COOH$ – изомасляная кислота.

Номенклатура встречается **историческая** (тривиальная), которая более характерна для карбоновых кислот, **рациональная**, где кислоты рассматриваются как производные уксусной кислоты. **Систематическая** или международная, где кислоты называются по названию алканов, добавляя окончание «овая» и слово «кислота». Иногда кислоты называют проще, рассматривая их как продукт замещения атома водорода в алкане на карбоксил, например, CH_3COOH – метанкарбоновая кислота.

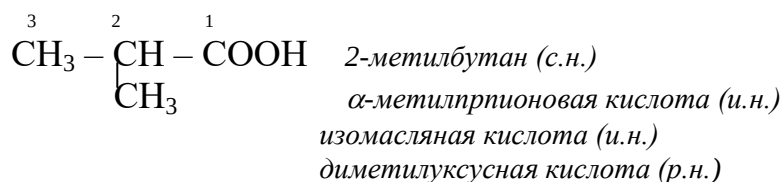
Гомологический ряд начинается с муравьиной кислоты:

Таблица 1

Формула	историческая номенклатура	рациональная номенклатура	систематическая номенклатура
$H - COOH$	муравьиная	–	метановая
$CH_3 - COOH$	уксусная	уксусная	этановая
$C_2H_5 - COOH$	пропионовая	метилуксусная	пропановая
$C_3H_7 - COOH$	масляная	этилуксусная	бутановая
$C_4H_9 - COOH$	валериановая	пропилуксусная	пентановая
$C_5H_{11} - COOH$	капроновая	бутилуксусная	гексановая
$C_{15}H_{31} - COOH$	пальмитиновая	тетрадецилуксусная	гексадекановая
$C_{16}H_{33} - COOH$	маргариновая	пентадецилуксусная	гептадекановая
$C_{17}H_{35} - COOH$	стеариновая	гексадецилуксусная	октадекановая

Последние три кислоты были получены из жиров и стали называться жирными кислотами, а все соединения с ординарной связью получили название веществ жирного ряда.

По международной или систематической номенклатуре карбоновых кислот разветвленного строения выбирается самая длинная углеродная цепочка и нумеруется с карбоксила, например:



Название радикалов

Группа атомов $R - C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} = O$ называется ацилом или ацильным радикалом. Название ацильных радикалов ведется либо по исторической номенклатуре от

латинского корня наименования кислоты с добавлением суффикса «ил», либо по систематической номенклатуре от названия алканов с добавлением суффикса «оил»:

Таблица 2

Формула	историческая номенклатура	систематическая номенклатура
$\text{H} - \text{C} = \text{O}$	формил	метаноил
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$	ацетил	этанойл
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	пропионил	пропаноил
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	бутирил	бутаноил
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	валерил	пентаноил

Способы получения

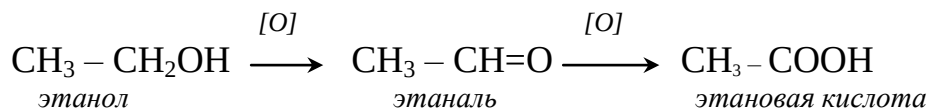
Карбоновые кислоты и их производные играют важную роль в природе, технике и принимают непосредственное участие в процессе жизнедеятельности организмов. Например, жиры содержат остатки карбоновых кислот, белки состоят из аминокислот и так далее.

Кислоты получают при разложении древесины, разгонке хвойной живицы.

Синтетические способы получения карбоновых кислот

1) Окисление спиртов и альдегидов

Спирты окисляются в альдегиды, а альдегиды окисляются в карбоновые кислоты. При этом образуются карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода, что и исходное соединение. Окислителями могут быть гидроксид меди(II), аммиачный раствор гидроксида серебра, бихромат калия в кислой среде и так далее. Например:

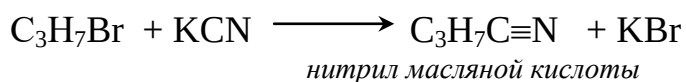


2) Окисление парафинов

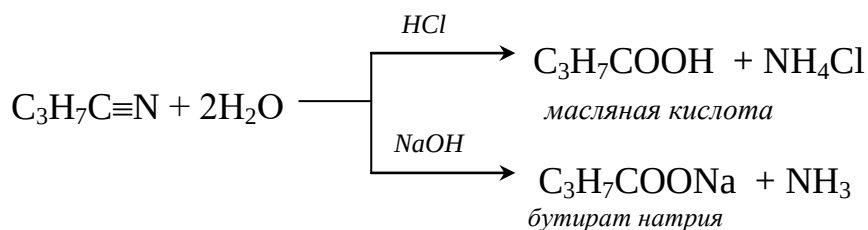
Получение карбоновых кислот методом окисления парафинов имеет большое значение, так как парафины являются дешевым сырьем. При высокой температуре до 500°C высшие парафины окисляются с разрывом $\text{C} - \text{C}$ –связи с образованием кислот. В результате образуется смесь карбоновых кислот. При нагревании до $140 - 160^\circ\text{C}$ и в присутствии катализаторов получают высшие жирные кислоты, используемые для приготовления моющих средств, искусственных жиров, освобождая тем самым пищевое сырье.

3) Нитрильный синтез

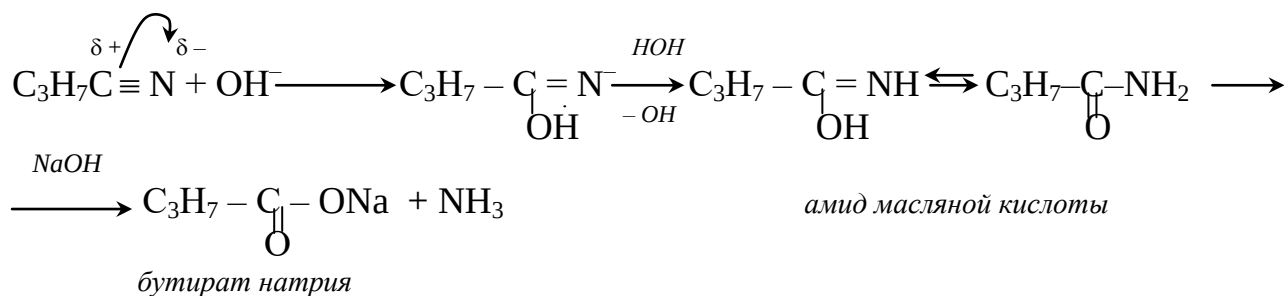
Нитрильный синтез идет с увеличением углеродного скелета. Используются галогеноалканы и соли синильной кислоты, в результате их взаимодействия образуются нитрилы соответствующих карбоновых кислот, например:



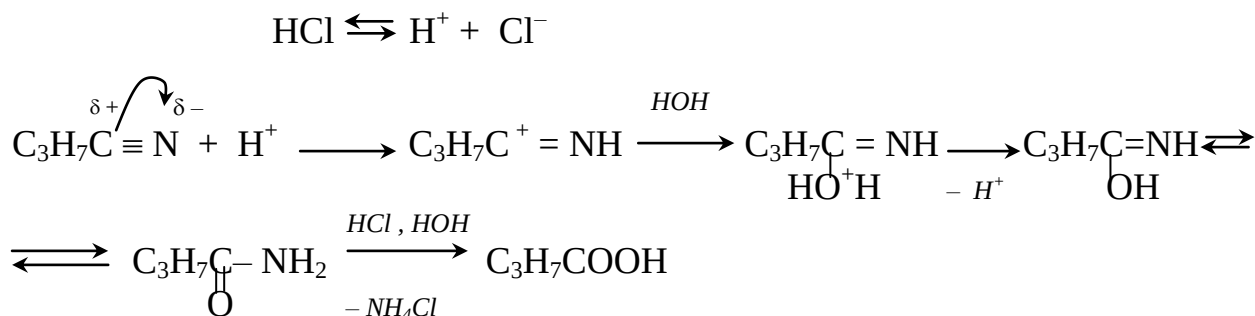
Нитрилы подвергаются гидролизу, и атом азота выделяется в виде аммонийной соли в кислой среде или в виде аммиака в щелочной среде:



Механизм **щелочного** гидролиза:

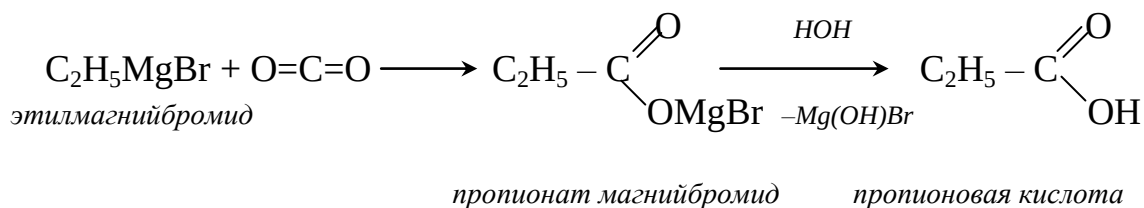
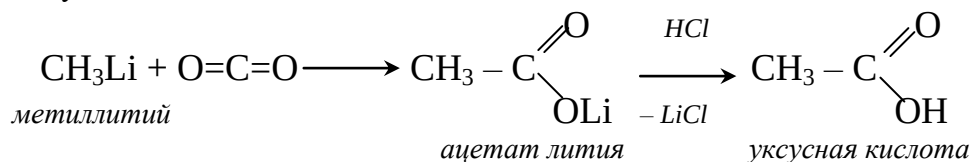


Механизм **кислотного** гидролиза:

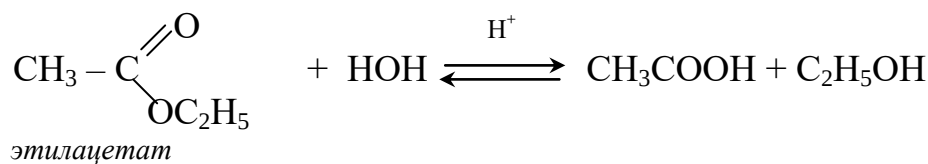


4) Карбоксилирование металлоорганических соединений

При синтезе карбоновых кислот используют металлоорганические соединения и углекислый газ, то есть сначала образуется соль карбоновой кислоты, которая под действием более сильной минеральной кислоты или воды превращается в карбоновую кислоту:

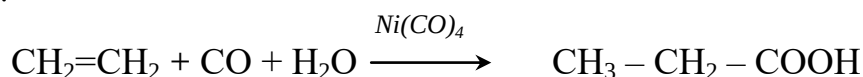


5) Омыление сложных эфиров

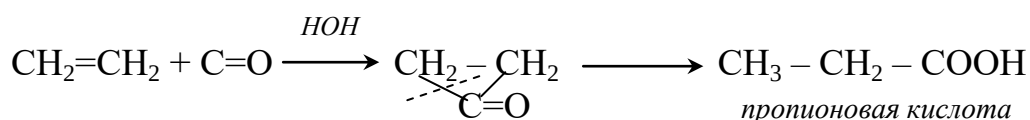


6) Оксосинтез (синтез Реппе)

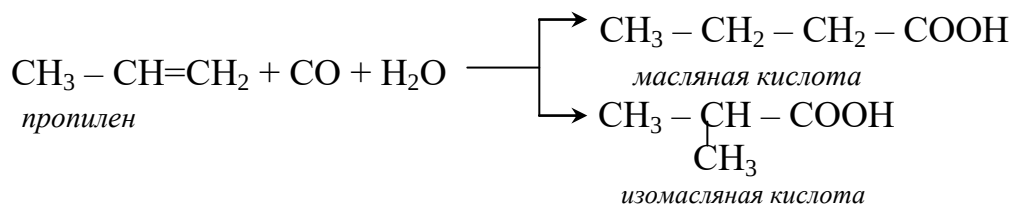
В настоящее время используют синтез Реппе – это взаимодействие олефинов с оксидом углерода(II) и водой в присутствии катализатора тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



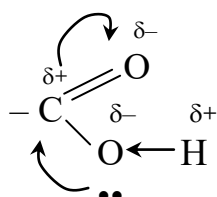
Механизм реакции:



Этим синтезом получают карбоновые кислоты, начиная с пропионовой кислоты. Пропилен образует следующие кислоты:

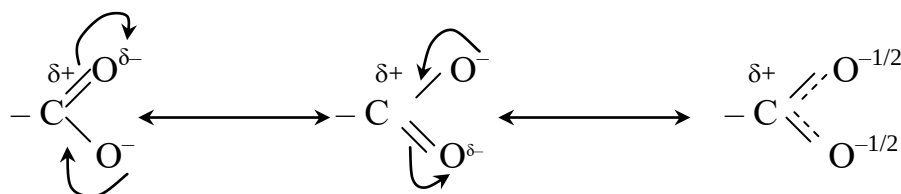


Электронное строение карбоксильной группы



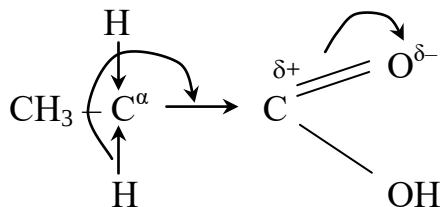
Карбоксильная группа состоит из двух функциональных групп: карбонила и гидроксила, которые взаимно влияют друг на друга в виде $p - \pi$ – сопряжения, то есть имеет место сопряжение π – связи карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и p – неподеленной пары электронов у атома кислорода гидроксильной группы. В результате $p - \pi$ – сопряжения связь $\text{O} - \text{H}$ становится ослабленной, то есть более поляризованной, и протон легко отщепляется от карбоксила, который превращается в карбоксилат-анион.

$p - \pi$ – Сопряжение ведет к выравниванию связей $\text{C} - \text{O}$ в анионе кислоты:



Карбоксильная группа обладает отрицательным индуктивным эффектом и оказывает большое влияние на α – углеродный атом, вследствие чего сильно поляризуется $\beta - C - H$ связь.

Подвижность α – *водородного атома* можно объяснить мезомерным эффектом в виде $\sigma - \pi$ – *сопряжения*:



Физические свойства

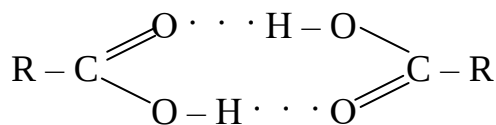
Низшие представители класс кислот при обычных условиях представляют собой легкокипящие жидкости, начиная с валериановой кислоты они имеют характер маслянистых жидкостей. Высшие представители – твердые вещества. В отношении температур плавления в гомологическом ряду кислот отмечается интересная закономерность: каждая кислота с четным числом атомов углерода имеет более высокую температуру плавления, чем соседние с ней гомологи с нечетным числом атомов углерода, например, у CH_3COOH т.пл. $+16,7^{\circ}C$, а у ее соседних гомологов $HCOOH$ т.пл. $+8,6^{\circ}C$ и у C_2H_5COOH т.пл. $-22^{\circ}C$.

Низшие представители перегоняются легко, особенно с водяным паром, и поэтому часто называются летучими жирными кислотами.

Простейшие представители кислот смешиваются с водой в любых соотношениях; кислоты, начиная с валериановой, растворяются в воде в известных пределах; высшие представители в воде не растворяются. В спирте и в эфире все кислоты хорошо растворимы.

Низшие представители кислот обладают сильными, резкими запахами (муравьиная, уксусная и другие кислоты). Высшие жирные кислоты не имеют запаха.

Карбоновые кислоты, как и все гидроксильные соединения, – ассоциированные жидкости и лишь в парах и водных растворах мономерны. Однако, в отличие от спиртов, их ассоциация носит строго регулярный характер – они образуют димеры, в которых две молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, причем протоны водородной связи находятся на разных расстояниях от «своего» (0,1 нм) и «чужого» кислорода (0,17 нм):



В парах димер распадается на мономеры.

Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот связаны с:

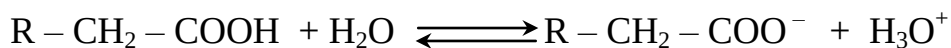
- 1) подвижностью атома водорода в карбоксиле – кислотные свойства;

- 2) замещением гидроксильной группы на другие атомы или группы атомов, образуя производные кислот – основные свойства;
 3) подвижностью α – водородных атомов радикала.

1) Кислотные свойства карбоновых кислот

Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены подвижностью атома водорода в карбоксильной группе вследствие $p - \pi$ – сопряжения.

Карбоксил – носитель кислотных свойств, и диссоциация карбоновых кислот в воде выражается уравнением:



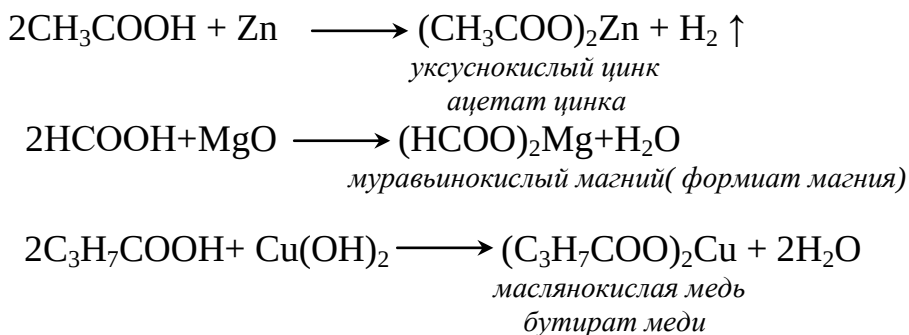
Константы диссоциации одноосновных предельных кислот в водном растворе при 25⁰C варьируют от $1,7 \times 10^{-4}$ (муравьиная кислота) до $\sim 1,3 \times 10^{-5}$. Сравнительно с сильными минеральными кислотами это – слабые кислоты, но все же их константы диссоциации гораздо выше, чем у воды, не говоря уже о спиртах.

На подвижность атома водорода в карбоксиле существенное влияние оказывает радикал, связанный с карбоксильной группой. Так алкильные радикалы понижают кислотные свойства карбоновых кислот, так как они обладают положительным индуктивным эффектом и уменьшают $p - \pi$ – сопряжение в карбоксиле и, следовательно, уменьшают подвижность атома водорода в нем. Из всех кислот самой сильной является муравьиная кислота, так как индуктивный эффект атома водорода равен нулю, и водород, выступающий в качестве радикала, почти никакого влияния не оказывает на $p - \pi$ – сопряжение в карбоксиле и на подвижность атома водорода в нем. Отсюда, в гомологическом ряду кислотность уменьшается. Если в радикал ввести атомы и группы атомов, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, то кислотность повышается, так как увеличивается частично положительный заряд на карбоксильном углероде, что ведет к увеличению $p - \pi$ – сопряжения в карбоксиле и увеличению подвижности атома водорода в нем. Например, группы атомов в радикале $-NO_2^+$, $-SO_3H^+$, $-COOH^+$, $-C^+\equiv N$ и другие обладают отрицательным индуктивным эффектом и повышают подвижность атома водорода в карбоксиле.

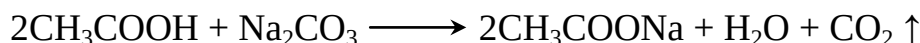
В ряду $CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_2CHCOOH < Cl_3CCOOH$ кислотность увеличивается, и сила кислоты трихлоруксусной приближается к минеральной ($pK_a=10^{-2}$).

Взаимодействие карбоновых кислот с металлами, оксидами металлов, гидроксидами металлов

При взаимодействии карбоновых кислот с металлами, оксидами металлов и гидроксидами металлов образуются соли:



Карбоновые кислоты взаимодействуют и с солями более слабых кислот, вытесняя их из своих солей, например, взаимодействие с солями угольной кислоты. Угольная кислота является более слабой кислотой по сравнению с карбоновыми кислотами и легко вытесняется из своих солей:



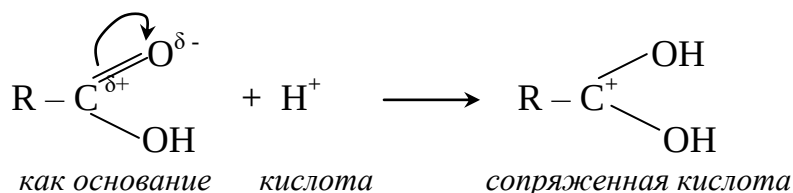
Последняя реакция служит качественной реакцией на карбоновые кислоты.

Соли карбоновых кислот находят широкое применение в органическом синтезе: получение алканов (реакция Дюма, реакция Кольбе), кальциевые и бариевые соли карбоновых кислот используют для получения альдегидов и кетонов и так далее.

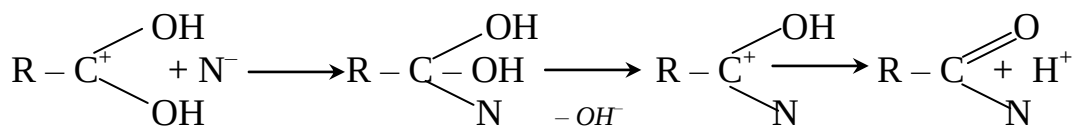
Соли высших жирных карбоновых кислот называют **мылами**, например, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$. Как правило, натриевые мыла – твердые, калиевые – жидкие.

2) Основные свойства карбоновых кислот

Карбоновые кислоты проявляют слабые основные свойства и взаимодействуют с более сильными кислотами, образуя сопряженные кислоты:

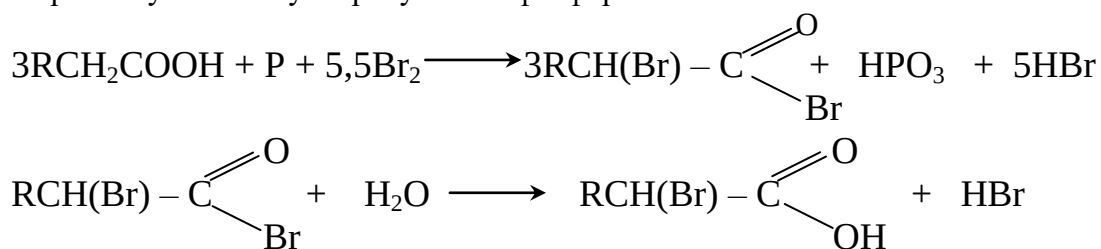


Далее сопряженные кислоты реагируют с нуклеофильными реагентами, образуя производные карбоновых кислот: галогеноангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды. **Механизм реакции – S_N :**


$$\text{эде } N\text{-эмо } Hal^-, RCOO^-, RO^-, H_2N^-, RHN^-, R_2N^-.$$

3) Подвижность α – водородных атомов – реакции по радикалу кислоты

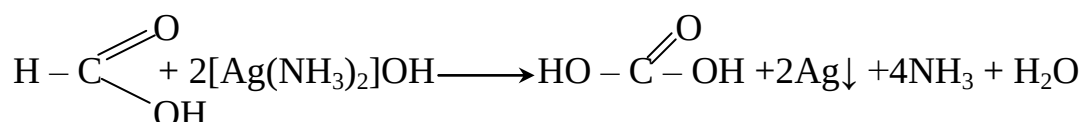
Карбоксил обладает большим *отрицательным индуктивным эффектом*, и самое сильное влияние он оказывает на *α -водородный атом*. Это свойство используется для получения α -галогенозамещенных кислот. Широко используется при этом метод Гелль – Фольгард – Зелинского, заключающийся в действии хлора или брома на карбоновую кислоту в присутствии фосфора:



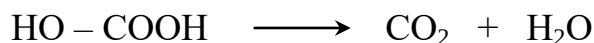
4) Окисление карбоновых кислот

Карбоновые кислоты являются пределом окисления алканов, или карбоновые кислоты представляют собой третью степень окисления алканов (первая степень окисления – это спирты, вторая – альдегиды).

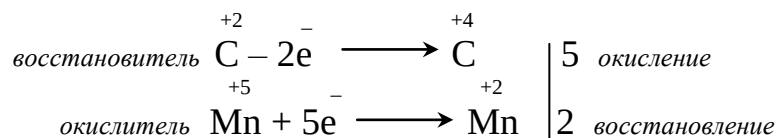
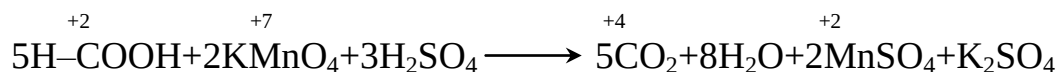
Поэтому карбоновые кислоты устойчивы к действию окислителей, кроме муравьиной кислоты, которая является альдегидоспиртом. Муравьиная кислота легко окисляется аммиачным раствором оксида серебра, перманганатом калия и так далее. Например, муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала»:



Образующаяся при этом угольная кислота распадается на углекислый газ и воду:

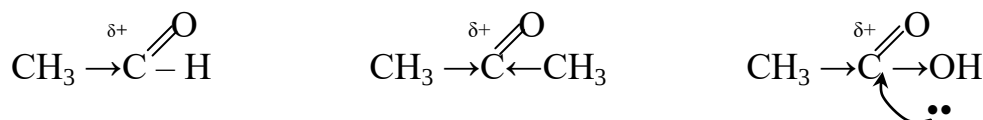


Муравьиная кислота обесцвечивает раствор перманганата калия:



Сравнение свойств карбонильной группы альдегидов, кетонов и карбоновых кислот в реакциях A_N

Карбонильная группа у альдегидов и кетонов легко вступает в реакции присоединения нуклеофильного характера, что связано с величиной частично положительного заряда на карбонильном углероде. Как было рассмотрено ранее, альдегиды более активны, чем кетоны в реакциях присоединения A_N , так как δ^+ на $\text{C}=\text{O}$ гасится одним радикалом за счет его положительного индуктивного эффекта в случае альдегидов, и двумя радикалами – в случае кетонов:



В случае кислоты вмешивается мезомерный эффект в виде $p-\pi$ – сопряжения, который частично положительный заряд на карбонильном углероде гасит довольно сильно, что влечет к появлению новых свойств, а именно, отсутствию реакций A_N по карбонилу или сведению их к минимуму (например, восстановление гидридными соединениями в спирты).

Сравнение свойств спиртов и карбоновых кислот в реакциях S_N

Спирты, как и кислоты, имеют полярную связь $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{OH}$, что влияет на легкость протекания реакций S_N . Но, если у спиртов между углеродом радикала и гидроксилом действует только отрицательный индуктивный эффект, то у кислот между радикалом и гидроксилом внедряется карбонил со своим отрицательным индуктивным эффектом, что делает связь $C - OH$ у кислот более полярной. Следовательно, реакции S_N у карбоновых кислот протекают более активно, чем у спиртов, что находит применение в получении производных карбоновых кислот: галогеноангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов.



Производные карбоновых кислот

Производными карбоновых кислот называются ацилсодержащие соединения с общей формулой $R - \overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{C}} = O$, где X – это галогены, остатки кислот, спиртов, аммиака.

К ним относятся *галогеноангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды*.

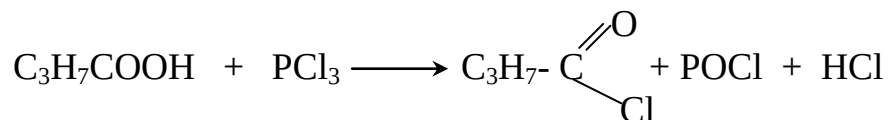
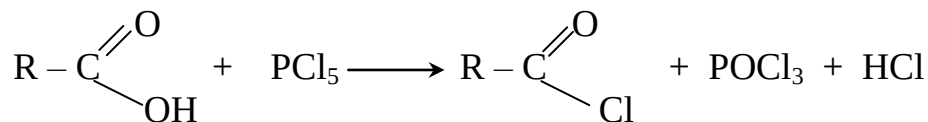
Галогеноангидриды карбоновых кислот

Галогеноангидридами называются производные карбоновых кислот с общей формулой $R - \overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{C}} = O$, где X – это галогены.

Наиболее распространены хлорангидриды.

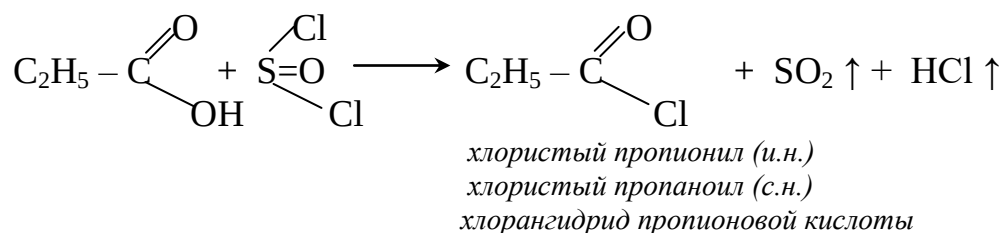
Получение галогеноангидридов

1) Взаимодействие кислоты с хлоридами фосфора (PCl_5 , PCl_3):

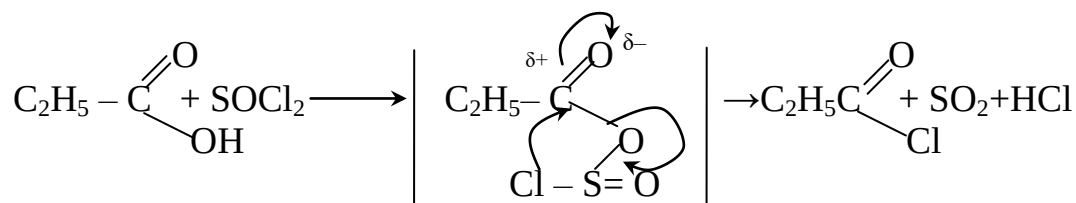


*хлористый бутирил (и.н.)
хлористый бутаноил (с.н.)
хлорангидрид масляной кислоты*

2) Взаимодействие кислот с хлористым тионилем:



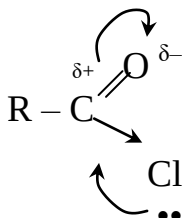
Реакция идет через образование промежуточного неустойчивого смешанного ангидрида карбоновой кислоты и хлорсульфиновой кислоты:



Название галогеноангидридов складывается из названия галогена и ацила, например, CH_3COBr – бромистый ацетил, бромистый этаноил.

Электронное строение галогеноангидрида

Химическая активность галогеноангидрида связана с легкостью разрыва связи $\text{C}-\text{I}$, что, в свою очередь, связано с величиной частично положительного заряда на карбонильном углероде ацила.



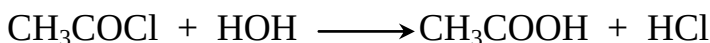
Галоген, в частности, атом хлора обладает сильным отрицательным индуктивным эффектом, который увеличивает δ^+ на карбонильном углероде. Неподделенная электронная пара атома хлора вступает в $p-\pi$ – сопряжение с ацилом, которое направлено в противоположную сторону действия индуктивного эффекта. Поскольку у галогенов, как самых электроотрицательных элементов, индуктивный эффект преобладает над мезомерным, то последним можно пренебречь. Отсюда, на δ^+ карбонильного углерода действует, в основном, только отрицательный индуктивный эффект хлора. Поэтому связь $\text{C}\rightarrow\text{Cl}$ разрывается очень легко, что делает галогеноангидриды самыми реакционноспособными производными карбоновых кислот. Частично положительный заряд на карбониле у галогеноангидридов самый большой из всех производных карбоновых кислот, к карбонилу легко подходит нуклеофил, поэтому для галогеноангидридов характерны реакции нуклеофильного замещения – S_N .

Химические свойства галогеноангидридов

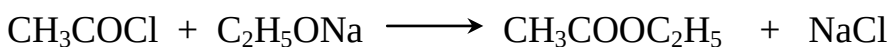
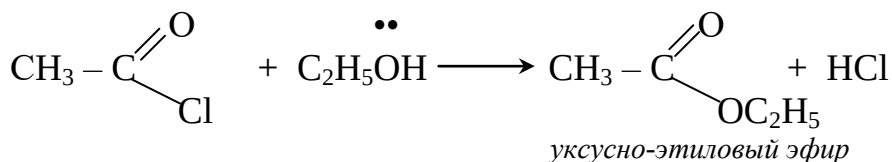
Галогеноангидриды очень реакционноспособные вещества, разлагаются на воздухе, дымят, выделяя хлороводород. Галогеноангидриды применяются в органическом синтезе как ацилирующие агенты, то есть вводят в молекулу соединения

ацил. Большое распространение получил хлористый ацетил (CH_3COCl). Механизм реакции S_N .

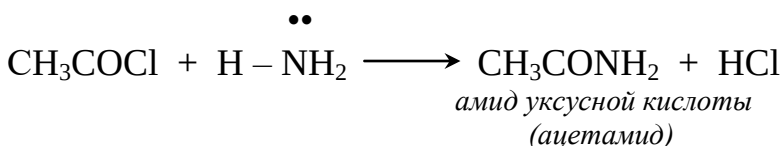
1) Ацетилирование (ацилирование) воды:



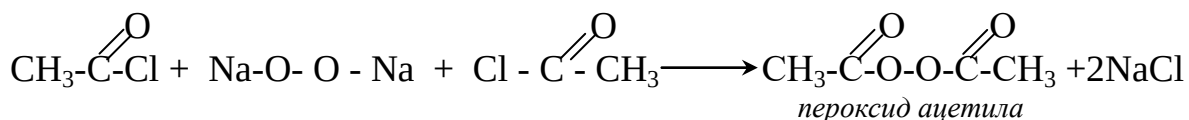
**2) Ацетилирование (ацилирование) спиртов или алкоголят
или реакция алкоголиза:**



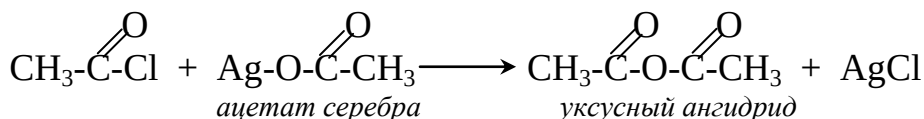
3) Ацетилирование (ацилирование) аммиака или реакция аммонолиза:



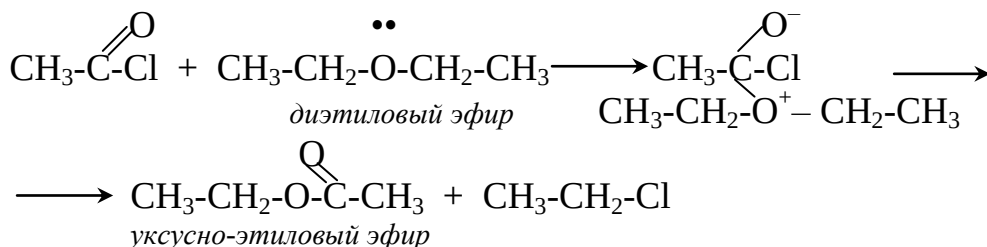
4) Взаимодействие с пероксидом натрия:



5) Взаимодействие с солями карбоновых кислот:



6) Реакция ацидолиза (взаимодействие с простыми эфирами):

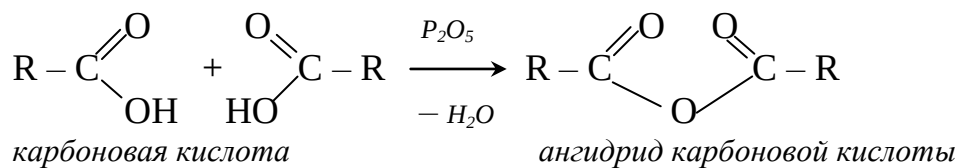


Все эти реакции протекают по **моно- или бимолекулярному замещению**.

Таким образом, из галогеноангидридов можно получить все производные карбоновых кислот: соли, ангидриды, сложные эфиры и так далее.

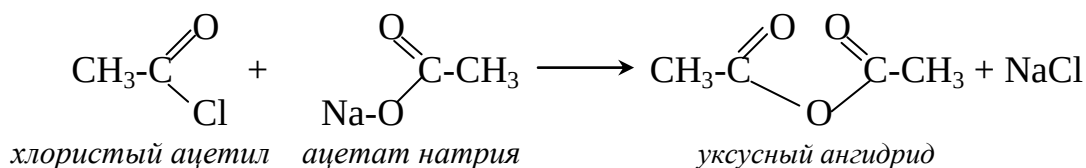
Ангидриды карбоновых кислот

По строению ангидриды рассматриваются как продукты отщепления молекулы воды от двух молекул карбоновых кислот:

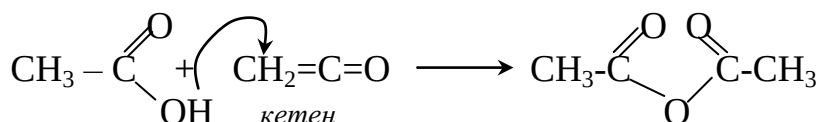


Получение ангидридов

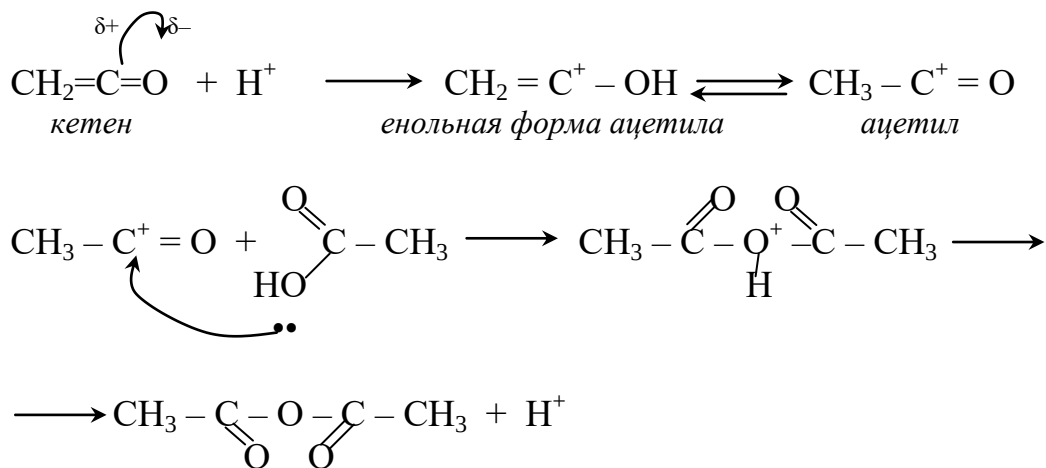
1) Взаимодействие галогеноангидридов и соли карбоновой кислоты:



2) Взаимодействие ледяной уксусной кислоты и кетена:

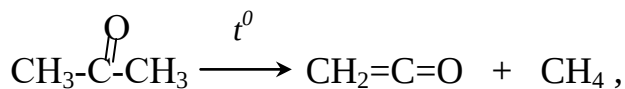


Механизм реакции:

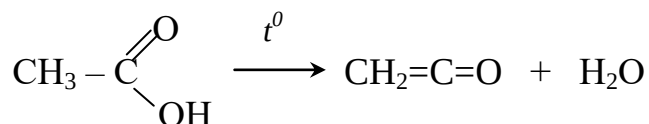


Кетен широко применяется в органическом синтезе.

Его получают либо **пиролизом ацетона**

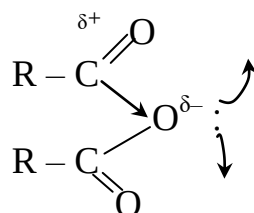


либо **пиролизом уксусной кислоты:**



Химические свойства ангидридов

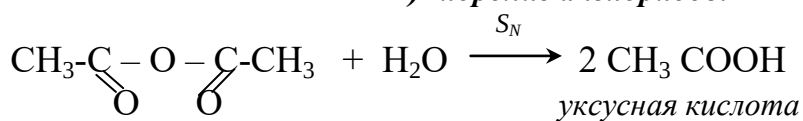
Ангидриды, как и галогеноангидриды, являются хорошими ацилирующими агентами. Их ацилирующая активность несколько ниже, чем у галогеноангидридов. Это связано с **электронным строением** молекулы ангидрида:



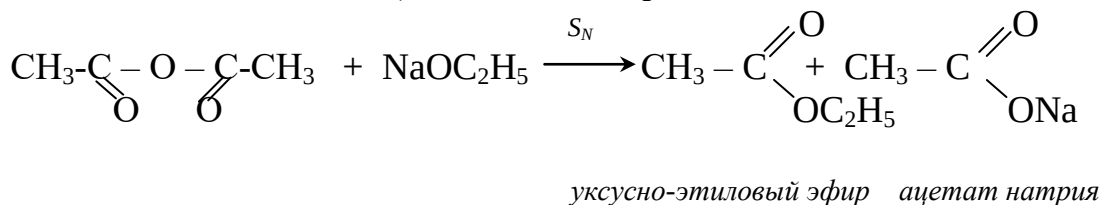
Отрицательный индуктивный эффект связи С – О меньше отрицательного индуктивного эффекта связи С – Г, и, если положительным мезомерным эффектом в виде р-π-сопряжения можно было пренебречь у галогеноангидридов в силу большой электроотрицательности атомов галогенов, то атом кислорода менее электроотрицателен, чем атомы галогенов, поэтому мезомерный эффект у ангидридов, направленный в противоположную сторону по сравнению с направлением индуктивного эффекта, гораздо больше и им пренебречь нельзя. Но этот положительный мезомерный эффект в виде р-π-сопряжения раздваивается на нуклеофильную и электрофильную часть в молекуле ангидрида, поскольку π-связь находится и у ацильной части молекулы, и у нуклеофильной. Отсюда, частично положительный заряд на ацильном углероде гасится незначительно, что делает молекулу ангидрида довольно сильной ацилирующей частицей.

Ангидриды являются нейтральными соединениями, то есть не изменяют рН среды. Являются химически активными ацилирующими агентами.

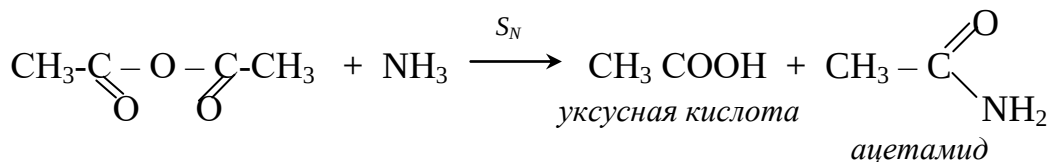
1) Гидролиз ангидридов:



2) Алкоголиз ангидридов:



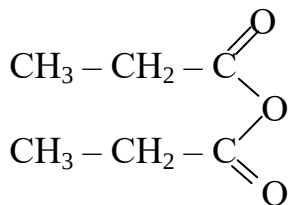
3) Аммонолиз ангидридов



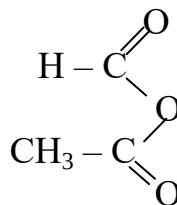
Если ангидриды образованы низшими и средними кислотами, то они легко разлагаются, если высшими, то – трудно.

Номенклатура ангидридов

Ангидриды бывают простые и смешанные. Простыми называются такие ангидриды, у которых радикалы - одинаковые, а смешанные, у которых имеются разные радикалы. Название дают по наименованию кислот, например:

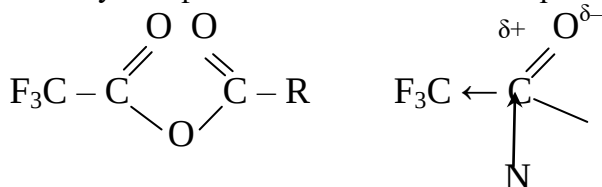


пропионовый ангидрид



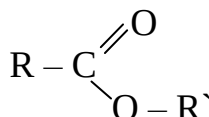
муравьино-уксусный ангидрид

Наибольшее значение имеет ангидрид трифторуксусной кислоты, у которого частично положительный заряд на карбонильном углероде (ацильном) самый большой, отчего атака нуклеофилом идет с большой скоростью:



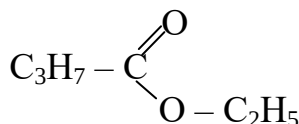
Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложными эфирами называются производные карбоновых кислот, где OH-группа замещена на остаток спирта, или производное спирта, где атом водорода в гидроксиле замещен на ацил. Общая формула сложного эфира:



Номенклатура сложных эфиров

Название сложных эфиров часто идет от названия кислоты и спирта, например, масляно-этиловый эфир или этиловый эфир масляной кислоты:



Часто применяют название от радикала спирта и корня латинского названия кислоты, добавляя окончание – **ат**. Выше приведенное соединение будет называться этилбутират. По современной номенклатуре (систематической) называют радикал спирта и кислоту с окончанием – **оат** (см. выше). Указанное соединение будет называться этилбутаноат.

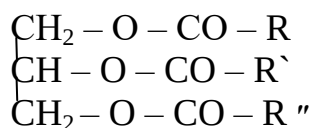
H-COOCH₃ – метиловый эфир муравьиной кислоты, муравьино- метиловый эфир, метилформиат, метилметаноат.

$\text{CH}_3\text{-COOC}_3\text{H}_7$ – пропиловый эфир уксусной кислоты, уксусно-пропиловый эфир, пропилацетат, пропилэтаннат.

Сложные эфиры широко распространены в природе. Сложные эфиры, образованные из низших и средних монокарбоновых кислот и одноатомных спиртов, являются составной частью смол, бальзамов и так далее. Эфиры высших кислот и высших спиртов входят в состав восков, например,

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$ – мирициловый эфир пальмитиновой кислоты, пальмитиново-мирициловый эфир, мирицилпальмитат, мирицилгексадеканнат.

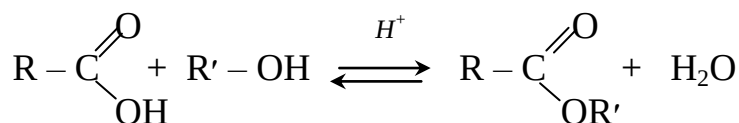
Сложные эфиры многоатомных спиртов и высших жирных кислот образуют растительные и животные жиры и масла:



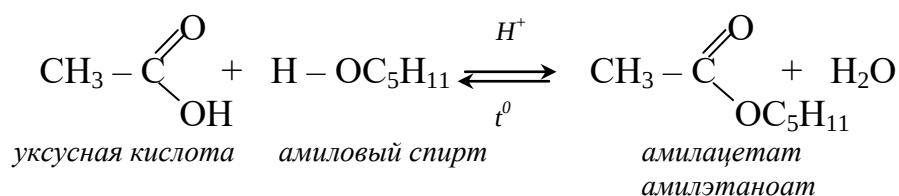
В растительные жиры входят в большинстве своем остатки высших непредельных кислот, в животные жиры – больше остатков высших предельных кислот.

Получение сложных эфиров карбоновых кислот

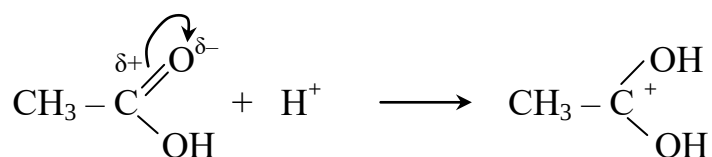
1) Реакция этерификации или взаимодействие карбоновой кислоты и спирта:

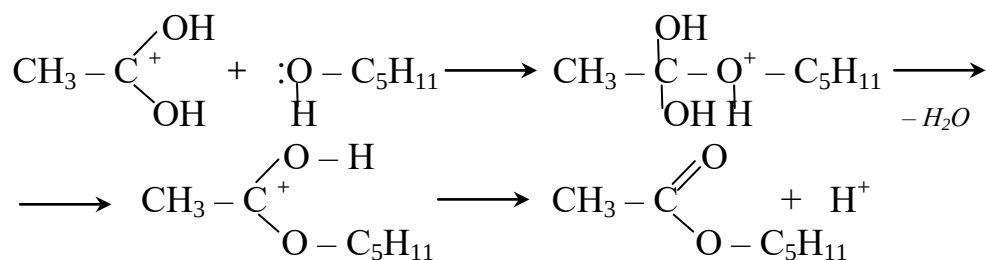


В 1862 году Бертло установил, что равновесие в этой реакции наступает тогда, когда в реакцию вступает по 2/3 моль исходных веществ. Течение реакции зависит от строения спирта и строения кислоты. Легче вступают в реакцию первичные спирты, труднее вторичные, а третичные спирты уменьшают скорость реакции в 30 раз по сравнению с первичными спиртами. Кислоты легче реагируют нормального строения, а изостроения – труднее. В.В.Марковниковым было установлено, что реакция протекает при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты, выступающей в качестве катализатора:

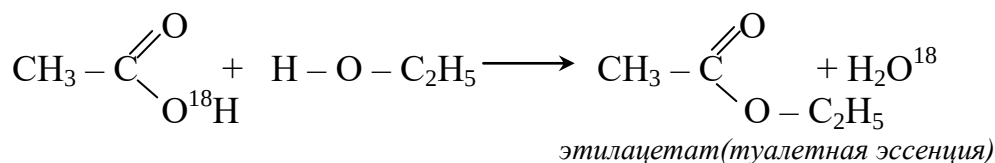


Механизм реакции S_N :

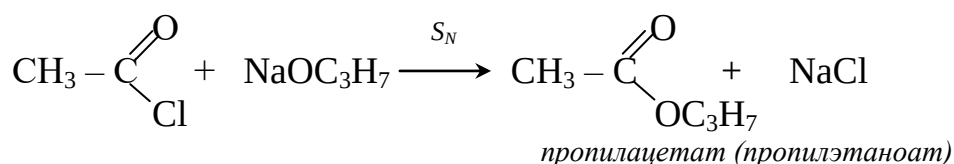




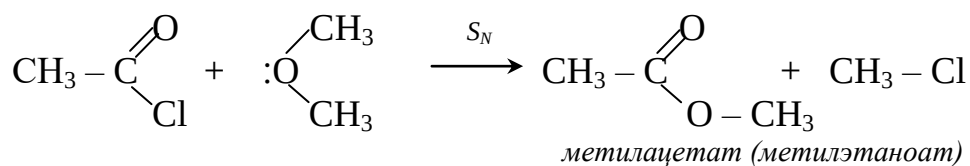
Механизм этой реакции был установлен методом меченых атомов:



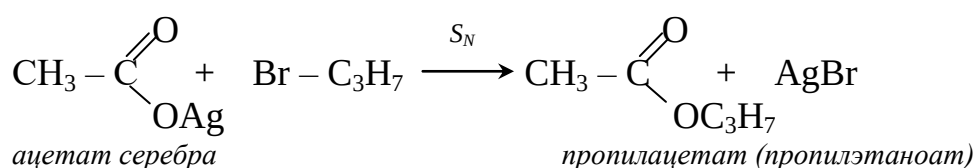
2) Реакция ацилирования спиртов ангидридами или галогеноангидридами:



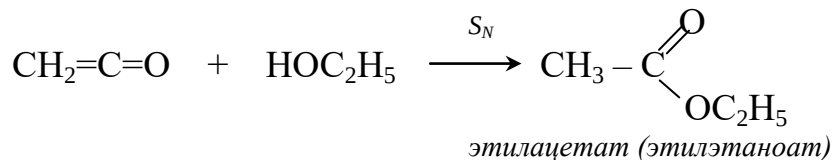
3) Ацидолиз (взаимодействие галогеноангидридов с простыми эфирами):



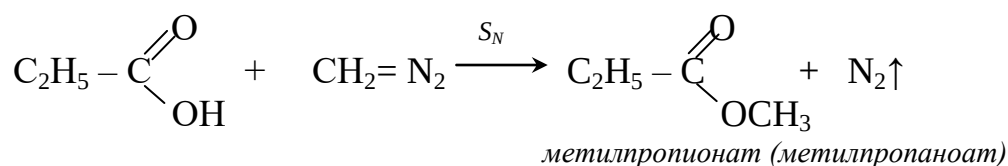
4) Взаимодействие соли карбоновой кислоты и галогеноалкана:



5) Взаимодействие кетена и спирта:

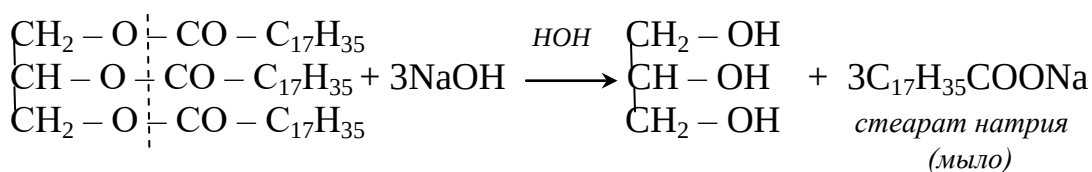
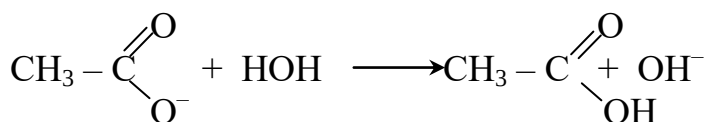
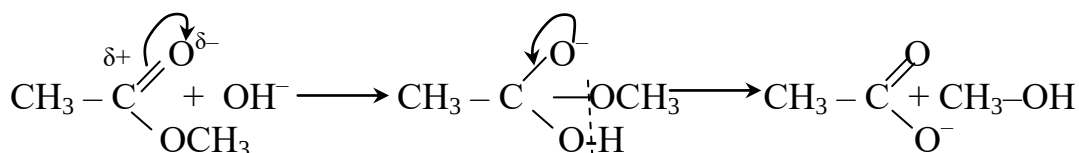
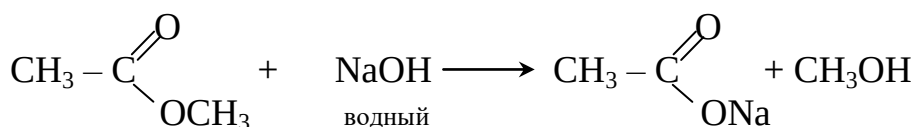
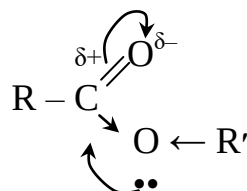


6) Взаимодействие карбоновой кислоты с диазометаном ($\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$):



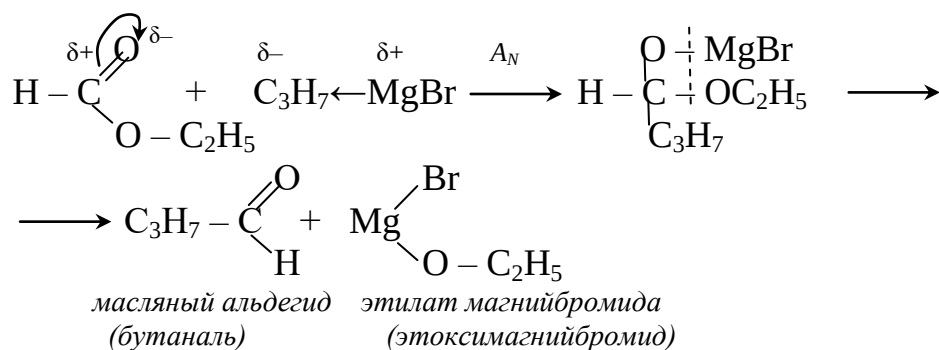
Эфиры используются в парфюмерии, при производстве кондитерских изделий, как растворители. Температура кипения сложных эфиров ниже, чем температура кипения соответствующих кислот вследствие неспособности первых к образованию межмолекулярных водородных связей.

Сложные эфиры являются реакционноспособными веществами. Их активность связана с величиной частично положительного заряда на карбонильном углероде сложного эфира:

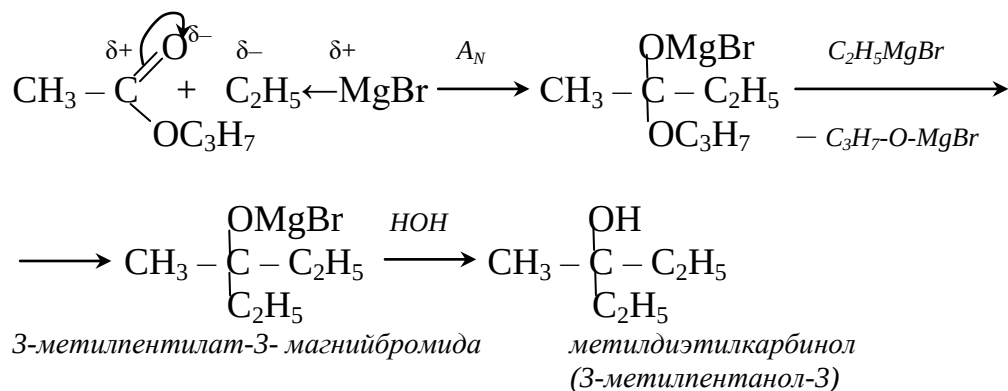


2) Взаимодействие с реактивами Гриньяра:

Карбонильная группа сложного эфира теряет свою реакционную способность в реакциях присоединения из-за р-π-сопряжения в молекуле, и только под действием металлоорганических соединений может быть разорвана двойная связь C=O-группы:

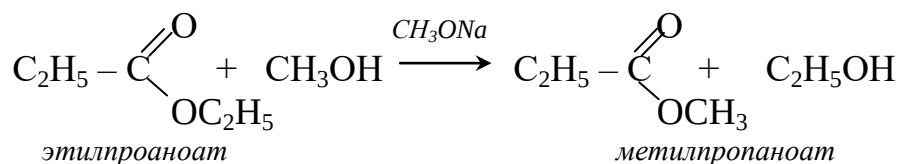


или *другой пример*:

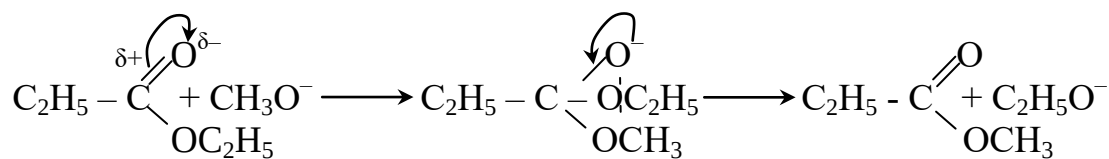


3) Реакция переэтерификации:

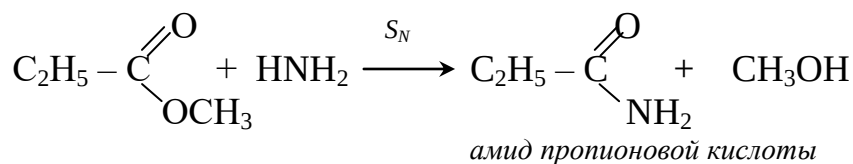
Сложные эфиры взаимодействуют со спиртами, и радикалы спирта обмениваются между собой. Условия реакции: безводный спирт и применение в качестве катализатора алкоголятов натрия или калия:



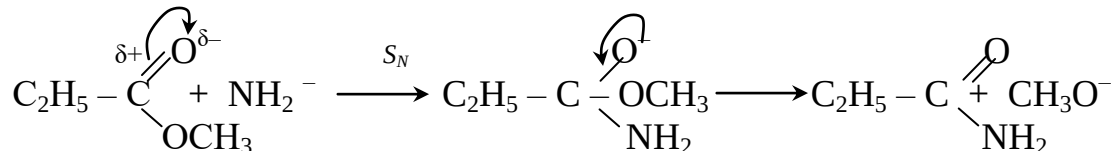
Механизм реакции S_N :



4) Реакция аммонолиза:

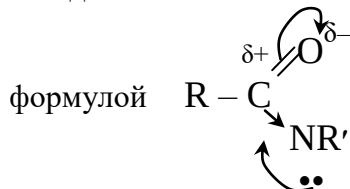


Механизм реакции S_N :

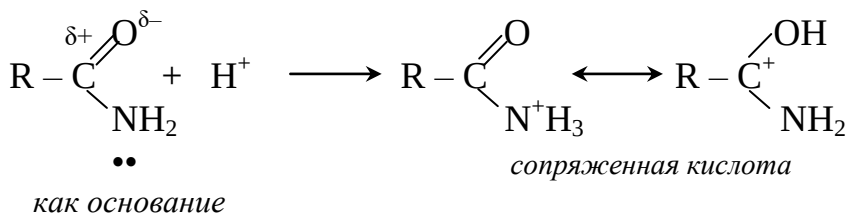


Амиды карбоновых кислот

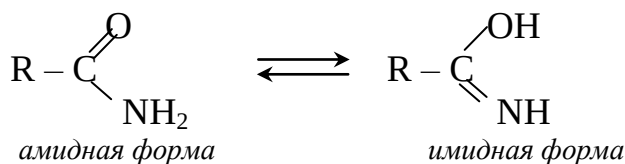
Амидами называются производные карбоновых кислот с общей



Как ацилирующие агенты амиды являются самыми слабыми, поскольку частично положительный заряд на карбонильном углероде гасится довольно сильно за счет большого положительного мезомерного эффекта в виде p - π -сопряжения у атома азота. Так как атом азота является менее электроотрицательным, чем атом кислорода и тем более атом галогена, то подвижность неподеленной электронной пары у атома азота становится очень большой, что повышает эффект сопряжения. По этой же причине основные свойства атома азота уменьшаются, что делает амиды слабыми основаниями по сравнению с аминами жирного ряда. У аминов жирного ряда радикал отдает свою электронную плотность атому азота за счет смещения электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома. Это увеличивает долю электронной плотности на атоме азота, что повышает его основные свойства: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_2$. У амидов неподеленная пара электронов на атоме азота вступает в p - π -сопряжение с карбонилем, что резко снижает долю электронной плотности на атоме азота, отчего он становится менее основным:



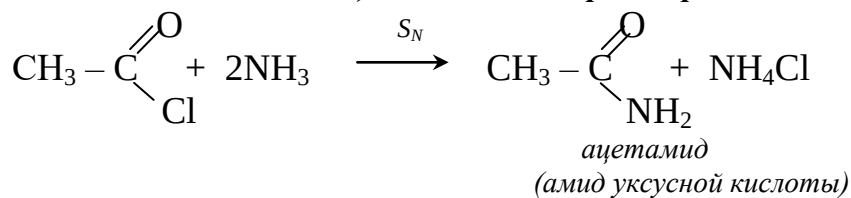
Амиды карбоновых кислот существуют в виде двух форм: амидной и имидной:



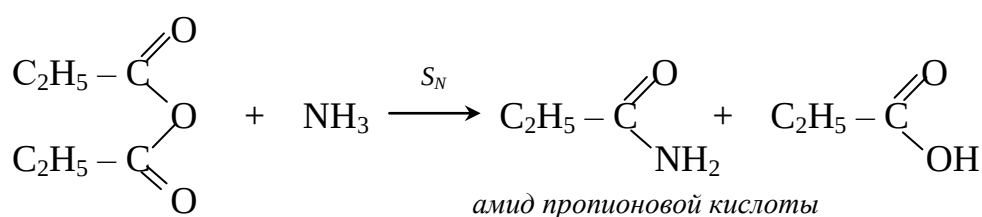
В амидной форме амиды взаимодействуют с сильными кислотами, образуя соли. В имидной форме взаимодействуют с основаниями. рН среда амидов – нейтральная.

Получение амидов карбоновых кислот

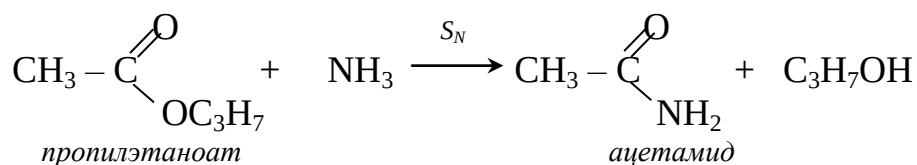
1) Аммонолиз хлорангидридов:



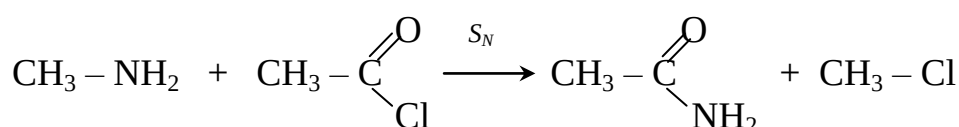
2) Аммонолиз ангидридов:



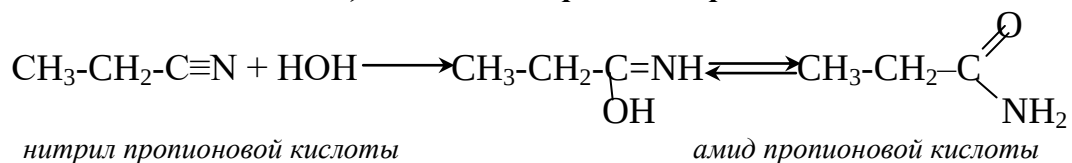
3) Аммонолиз сложного эфира:



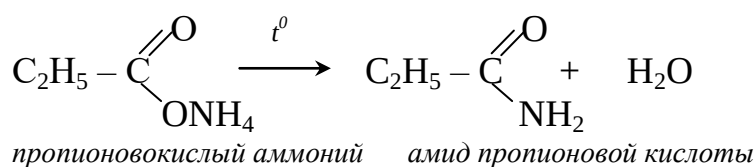
4) Ацилирование аминов:



5)Неполный гидролиз нитрилов:



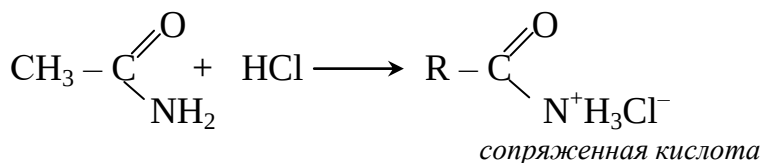
б) Получение амидов сухой перегонкой аммонийных солей карбоновых кислот:



Данный способ получения амидов широко распространен в промышленности.

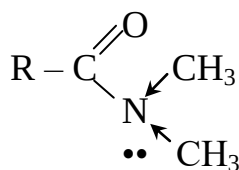
Химические свойства амидов карбоновых кислот

1) Взаимодействие с кислотами:



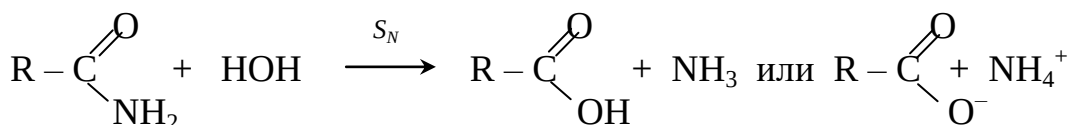
Амиды почти не имеют основных свойств, но при взаимодействии с сильными кислотами образуют сопряженные кислоты.

Основность амидов увеличивается при введении алкильных радикалов у атома азота:



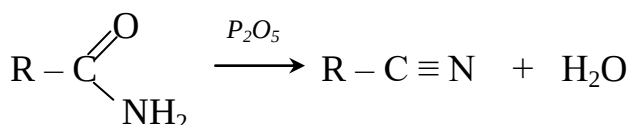
2) Гидролиз амидов

Амиды при нагревании с водными растворами кислот или щелочей подвергаются гидролизу:



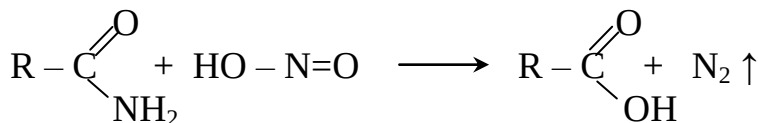
3) Дегидратация амидов

Сильные водоотнимающие средства, например P_2O_5 , обезвоживают амиды и превращают их в нитрилы:



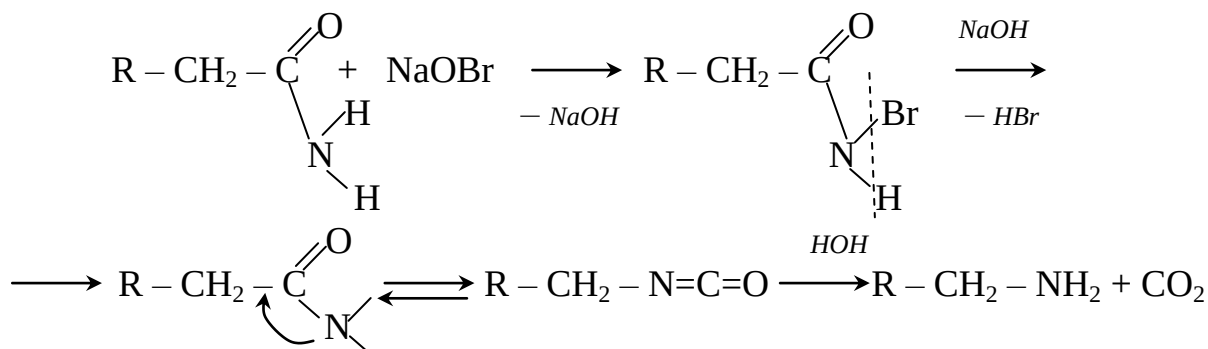
4) Взаимодействие с азотистой кислотой:

При взаимодействии амидов с азотистой кислотой (в случае $-\text{NH}_2$ группы) выделяется молекулярный азот, а амино-группа в амде замещается на гидроксо-группу:



5) Гофмановское упрощение амидов

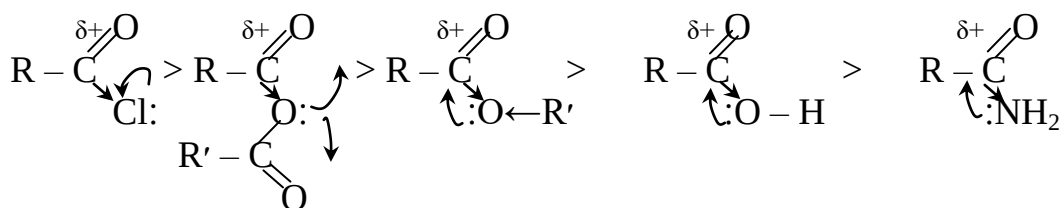
Большое значение имеет реакция Гоффмана – превращение амидов в амины, то есть происходит Гофмановское упрощение амидов. Под действием гипобромида натрия атом водорода аминогруппы замещается на атом галогена, затем под действием щелочи происходит отрыв галогеноводорода от атома азота. Полученное соединение изомеризуется в изоцианат. Последний при гидролизе выделяет углекислый газ и превращается в амин с меньшим числом атомов углерода, чем исходное соединение:



Простейшим представителем амидов является мочевины или полный амид угольной кислоты: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$. Другие представители – это тиомочевина: $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$, диметилформаид: $\text{H}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. (ДМФА). Диметилформаид имеет большое значение в органическом синтезе, так как является селективным апротонным растворителем. Например, при выделении ацетилена из газовых смесей один объем ДМФА растворяет 31,4 объема ацетилена.

Ацилирующая активность производных карбоновых кислот

Из всех производных карбоновых кислот самым сильным ацилирующим агентом является галогеноангидрид, так как атом галогена является самым электроотрицательным по сравнению с атомами кислорода и азота и обладает самым большим отрицательным индуктивным эффектом. Поэтому в ряду



отрицательный индуктивный эффект уменьшается, но увеличивается положительный мезомерный эффект в виде р-π-сопряжения, что делает частично положительный заряд на карбонильном углероде самым большим у галогеноангидрида и самым малым у амида. Сравнивая ангидрид и сложный эфир, видно, что δ+ на углероде карбонила больше у ангидрида, так как положительный мезомерный эффект у него раздваивается на ацильную и нуклеофильную часть молекулы, следовательно, гасит частично положительный заряд на карбонильном углероде в половину меньше, чем в случае сложного эфира. При сравнении активности сложного эфира и карбоновой кислоты видно, что δ+ на углероде карбонила больше у сложного эфира, чем у кислоты. Радикал в нуклеофильной части сложного эфира обладает положительным индуктивным эффектом, то есть смещает электронную плотность к атому кислорода, увеличивая его электроотрицательность, тем самым уменьшая подвижность неподеленной пары электронов атома кислорода, что, в свою очередь, уменьшает мезомерный эффект.

У карбоновой кислоты атом водорода в нуклеофильной части молекулы обладает нулевым индуктивным эффектом и не влияет на подвижность пары электронов атома кислорода. Следовательно, мезомерный эффект довольно большой и значительно гасит δ^+ на углероде карбонила. Отсюда, ацилирующая активность карбоновой кислоты значительно ниже, чем сложного эфира. На самом последнем месте по ацилирующей активности находится амид, у которого мезомерный эффект наибольший в силу меньшей электроотрицательности атома азота и большой подвижности у него неподеленной пары электронов. Частично положительный заряд на карбонильном углероде гасится всех сильнее, что делает амиды мало активными в реакциях ацилирования.

Поэтому на первом месте по ацилирующей активности стоит галогеноангидрид, на втором – ангидрид, на третьем – сложный эфир, на четвертом – карбоновая кислота и на пятом месте находится амид.

Непредельные кислоты жирного ряда

Непредельными кислотами жирного ряда называются производные углеводов, в которых наряду с карбоксильной группой радикал имеет двойную или тройную связь.

Гомологический ряд начинается акриловой кислотой. **Номенклатура** используется как историческая или тривиальная, так и систематическая или современная. В названии по систематической номенклатуре кислот от наименования алканов суффикс – **ан** заменяется на – **ен** с указанием цифры атома углерода, после которого находится двойная связь, или – **ин** с указанием цифры атома углерода, после которого находится тройная связь. В конце названия кислоты добавляется суффикс – **овая**.

$\overset{3}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{1}{\text{COOH}}$ акриловая кислота (и.н.), пропен–2–овая кислота (с.н.),

Начиная с C_4 , кислотам свойственна структурная **изомерия**:

$\overset{4}{\text{CH}_2}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{COOH}}$ винилуксусная кислота (и.н.), бутен–3–овая (с.н.),

$\overset{4}{\text{CH}_3}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{1}{\text{COOH}}$ кротоновая кислота (и.н.), бутен – 2 – овая (с.н.),

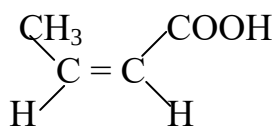
$\overset{3}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{COOH}}$ метакриловая кислота (и.н.), 2–метилпропен–2–овая (с.н.).

К высшим кислотам относятся $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновая, у которой двойная связь расположена между 9-м и 10-м атомом углерода, а именно:

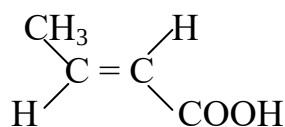
$\overset{18}{\text{CH}_3}-\overset{11-17}{(\text{CH}_2)_7}-\overset{10}{\text{CH}}=\overset{9}{\text{CH}}-\overset{2-8}{(\text{CH}_2)_7}-\overset{1}{\text{COOH}}$,

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолевая кислота, у которой имеются две двойные связи, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – линоленовая кислота, у которой имеются три двойные связи, $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – арахионовая кислота, у которой имеются четыре двойные связи.

Изомерия характерна структурная, которая представлена изомерией углеродного скелета и положением двойной связи (см. выше), а также пространственная (геометрическая), представленная различным расположением соседних групп у двойной связи относительно плоскости двойной связи. Например, в молекуле кротоновой кислоты метильная и карбоксильная группы могут находиться по одну или разные стороны от плоскости двойной связи, отсюда возникают цис – или транс – изомеры:

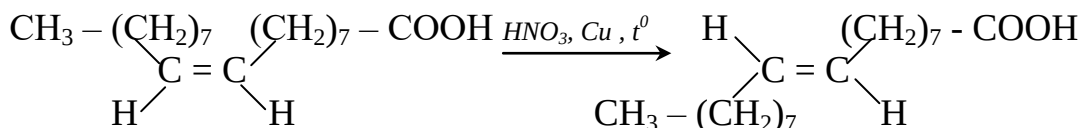


*цис – изомер, жидкость
изокроtonовая кислота*



транс – изомер, твердое вещество

Олеиновая кислота представляет собой жидкость, это цис-изомер, у которой и радикал, и карбоксил находятся по одну сторону от плоскости двойной связи. При нагревании ее в присутствии концентрированной азотной кислоты и меди, она изомеризуется в транс-изомер – твердое вещество под названием элаидиновая кислота:



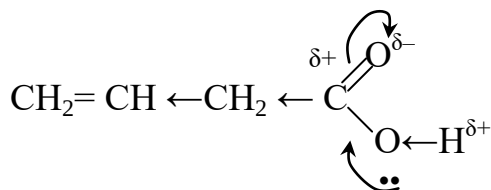
олеиновая кислота

элаидиновая кислота

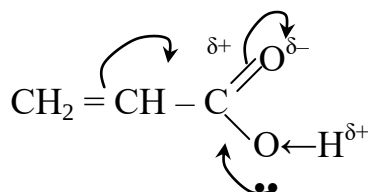
Химические свойства

Непредельные жирные кислоты по своим свойствам аналогичны предельным карбоновым кислотам. По карбоксильной группе они образуют соли, галогеноангидриды, ангидриды, сложные эфиры и амиды соответствующих карбоновых кислот. Аналогично непредельным соединениям характерны реакции по двойным связям.

Для непредельных карбоновых кислот кислые свойства выражены сильнее по сравнению с предельными кислотами, что связано с отрицательным индуктивным эффектом радикала непредельной кислоты, который увеличивает частично положительный заряд на карбоксильном углероде и тем самым усиливает р-π-сопряжение, а следовательно и подвижность атома водорода в карбоксиле. Например,



В случае акриловой кислоты наблюдается в радикале совместно с двойной связью карбоксила π-π-сопряжение, которое «скрещивается» с р-π-сопряжением карбоксильной группы, усиливая, тем самым, подвижность атома водорода в карбоксиле:

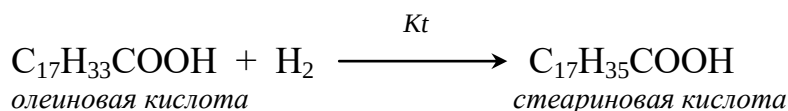


Реакции по радикалу непредельной карбоновой кислоты:

По двойным связям радикала непредельной карбоновой кислоты идут реакции присоединения.

1) Гидрогенизация

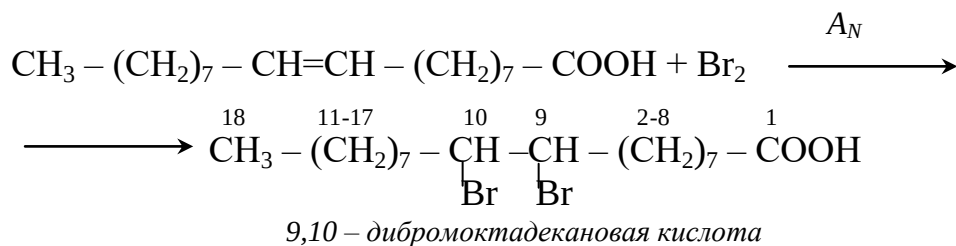
Гидрогенизация или присоединение водорода происходит в присутствии катализаторов платины или палладия:



Эта реакция лежит в основе превращения жидких жиров в твердые.

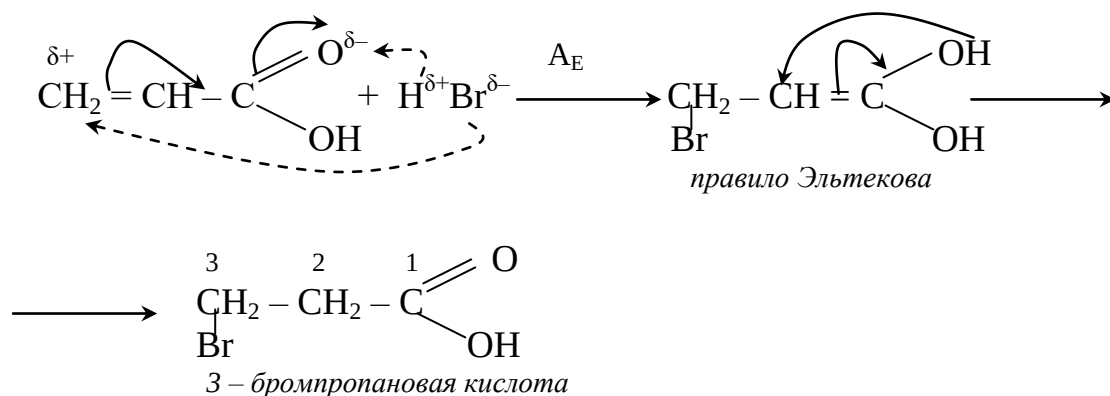
2) Галогенирование

При добавлении бромной воды к непредельной жирной кислоте происходит ее обесцвечивание:



3) Гидрогалогенирование

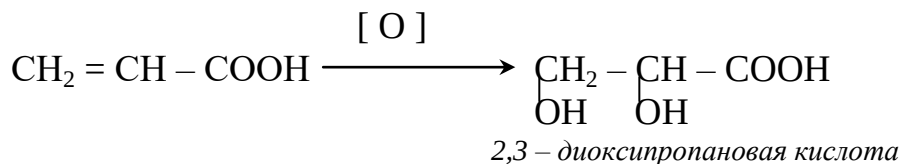
У сопряженных кислот присоединение галогеноводорода идет против правила Марковникова, а именно, водород от галогеноводорода присоединяется по месту разрыва двойной связи к менее гидрогенизированному атому углерода. Это объясняется π-π-сопряжением радикала кислоты с карбоксилком:



Если двойные связи разделены несколькими простыми связями, то присоединение галогеноводорода идет по правилу Марковникова.

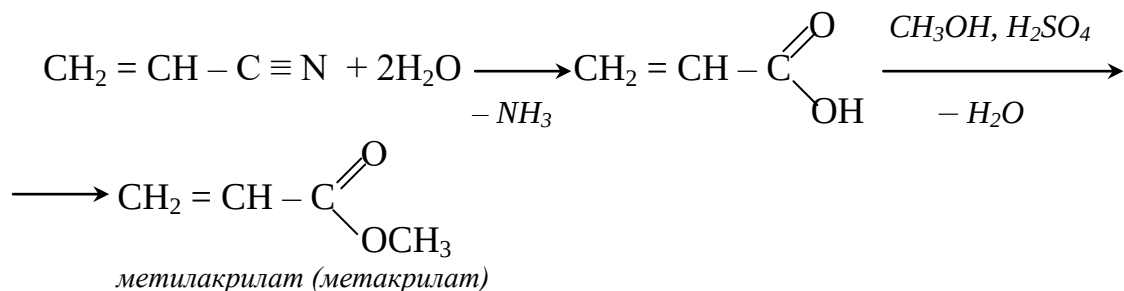
4) Окисление

Непредельные кислоты легко окисляются по месту нахождения двойной связи, образуя оксикислоты:

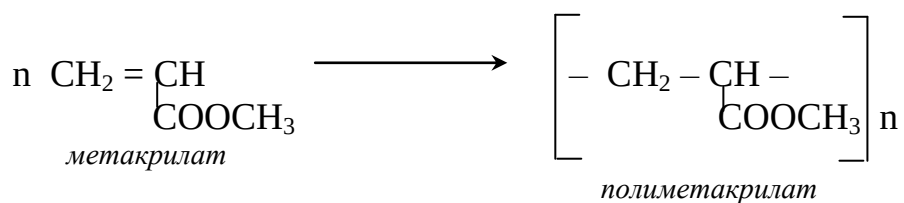


5) Полимеризация

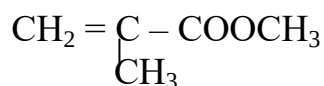
Непредельные кислоты и их производные (сложные эфиры) легко полимеризуются. Наибольшее значение имеет метиловый эфир акриловой кислоты, который образуется из акрилонитрила:



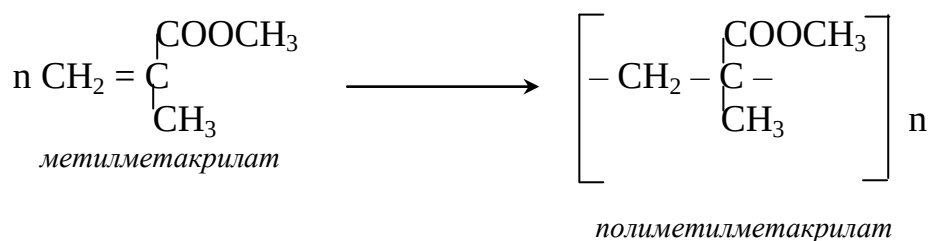
Метакрилат легко полимеризуется и используется в производстве органического стекла. Из этого вещества получают каучукоподобные продукты, смолы:



Широко известен другой эфир – метиловый эфир α-метилакриловой кислоты или метиловый эфир метакриловой кислоты-метилметакрилат:



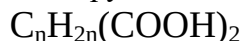
При его полимеризации получают полимер линейного строения, который используется для получения органического стекла и лаков:



Непредельные кислоты линолевая и линоленовая являются жизненно важными компонентами жира. Они не синтезируются в организме человека и животных и относятся к незаменимым кислотам. Их остатки содержит витамин Е. Источником непредельных жирных кислот являются растительные масла. Эти кислоты регулируют жировой обмен, способствуют выведению из организма холестерина, что влияет на состояние кожи и волосяного покрова.

Дикарбоновые кислоты жирного ряда

Дикарбоновыми кислотами жирного ряда называются соединения, в молекуле которых содержатся две карбоксильные группы. Общая формула:



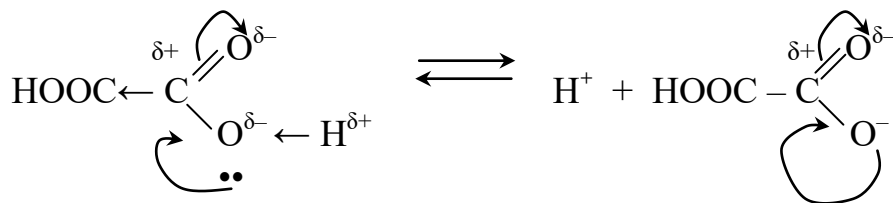
Гомологический ряд начинается щавелевой кислотой. Номенклатура применяется как историческая, так и современная. По современной или систематической номенклатуре к названию алкана добавляется суффикс – **диовая**.

Таблица

Формула	Историческая номенклатура	Систематическая номенклатура
HOOC – COOH	щавелевая кислота	этандиовая кислота
HOOC-CH ₂ -COOH	малоновая кислота	пропандиовая кислота
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	янтарная кислота	бутандиовая кислота
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	глутаровая кислота	пентандиовая кислота
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	адипиновая кислота	гександиовая кислота
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	пимелиновая кислота	гептандиовая кислота

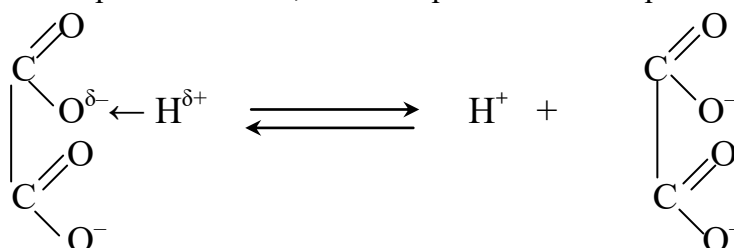
Химические свойства

Дикарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые кислоты. Способность к диссоциации у дикарбоновых кислот больше, чем у монокарбоновых, например, константа диссоциации щавелевой кислоты равна $3,8 \cdot 10^{-2}$, а уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. То есть по силе щавелевая кислота приближается к минеральной. Это объясняется взаимным влиянием карбоксильных групп друг на друга. Обладая отрицательным индуктивным эффектом, карбоксильная группа увеличивает частично положительный заряд на углероде второй карбоксильной группы, тем самым способствуя большей подвижности атома водорода:



Первая стадия диссоциации идет легко, и кислый анион образует неполные производные щавелевой кислоты. К ним относятся кислые соли – оксалаты, например, HOOC – COOK-кислый щавелевокислый калий или оксалат калия монозамещенный. Или неполный эфир: HOOC – COOC₂H₅-этилоксалат монозамещенный. Или неполный амид: HOOC – CONH₂-моноамид щавелевой кислоты.

Вторая стадия диссоциации идет трудно. Если константа диссоциации на первой стадии равнялась 10^{-2} , то на второй стадии она равняется 10^{-5} :

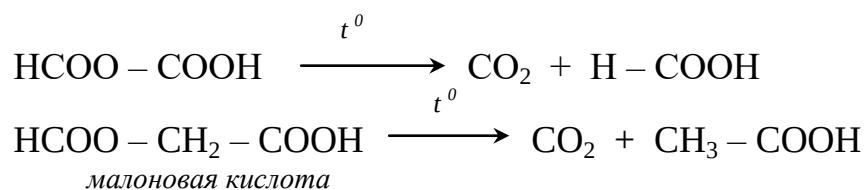


Анион кислоты входит в состав средних солей щавелевой кислоты, например, $\text{KOOC} - \text{COOK}$ -щавелевокислый калий дзамещенный, оксалат калия двузамещенный. А также входит в состав полных эфиров и амидов, для которых можно добавлять слова дзамещенный или двухзамещенный: $\text{H}_5\text{C}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ -диэтилоксалат, этиловый эфир щавелевой кислоты дзамещенный. Или $\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH}_2$ -диамид щавелевой кислоты, амид шавелевой кислоты двузамещенный.

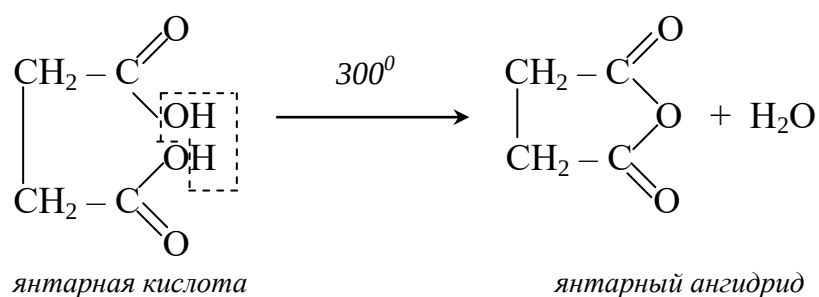
Кислотность дикарбоновых кислот в гомологическом ряду сверху вниз уменьшается. Чем дальше друг от друга находятся карбоксильные группы, тем меньше они влияют друг на друга. У малоновой кислоты константа диссоциации меньше. Она более слабая кислота, чем щавелевая.

Специфические свойства дикарбоновых кислот

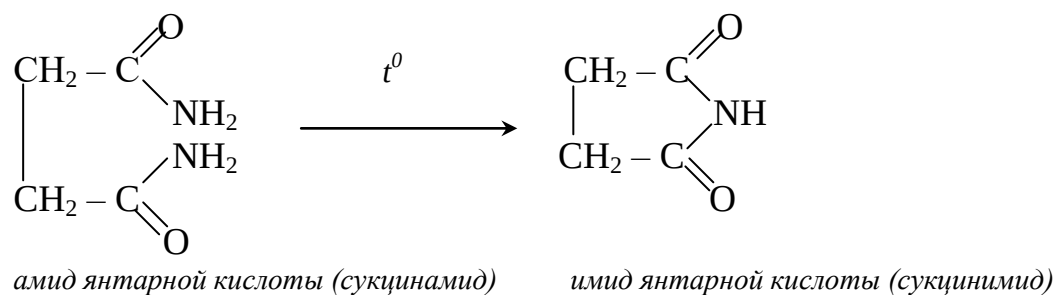
Если карбоксильные группы в молекуле располагаются в положении 1,2- или 1,3-, то дикарбоновые кислоты легко декарбоксилируются при небольшом нагревании и превращаются в монокарбоновые кислоты:



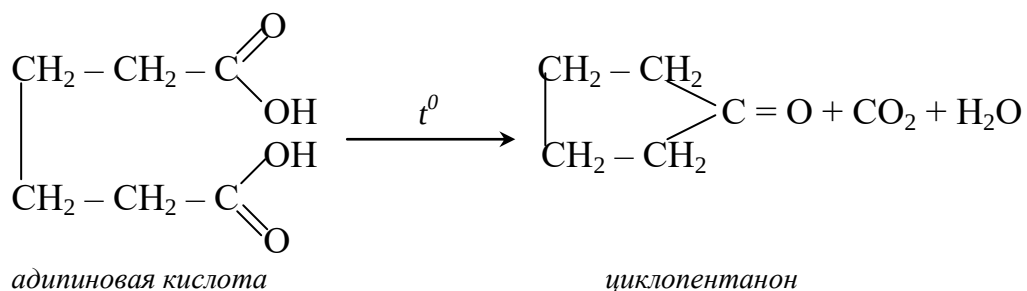
Если в дикарбоновых кислотах карбоксилы находятся в положении 1,4- или 1,5-, то при нагревании эти кислоты теряют молекулу воды и превращаются в циклические ангидриды:



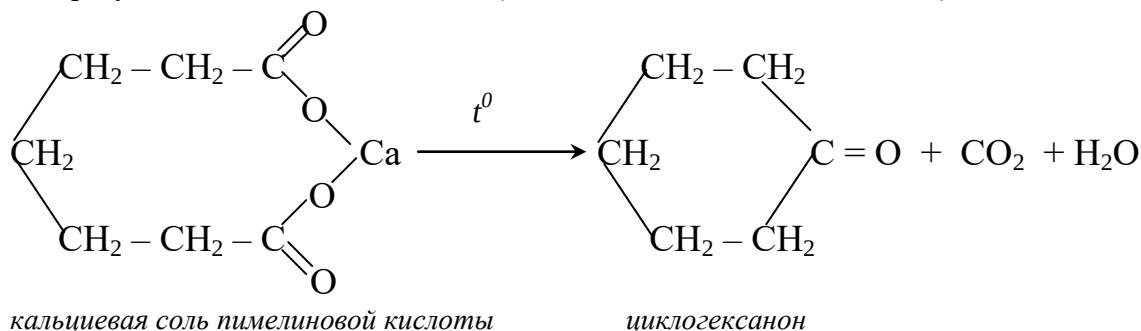
Подобные циклические соединения получаются и из амидов янтарной кислоты и ее гомологов:



Если карбоксильные группы занимают положение 1,6- или 1,7-, то при нагревании дикарбоновые кислоты теряют и воду, и углекислый газ:

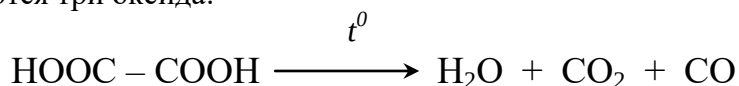


Подобное свойство используется при получении циклических углеводородов, например, при пиролизе кальциевых или бариевых солей адипиновой или пимелиновой кислот образуются циклические кетоны (пяти- или шестичленные циклы):



Подобные свойства объясняются теорией Байера. Взаимодействие групп внутри одной молекулы легко протекает тогда, когда для их сближения не требуется значительного напряжения при образовании цикла, которое связано с необходимостью уменьшения валентных углов углеродных атомов, образующих цикл.

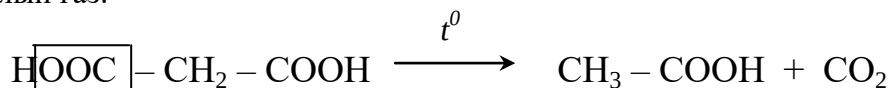
Для щавелевой кислоты циклизации углеродных атомов быть не может, так как цикл образуется, начиная с трех углеродных атомов. Для отщепления воды от молекулы щавелевой кислоты необходима большая энергия, в результате чего образуются три оксида:



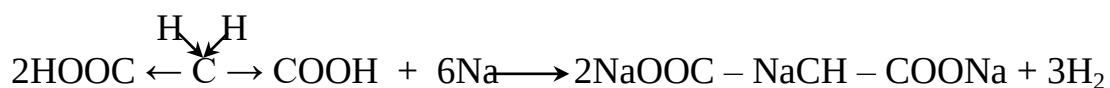
Малоновая кислота

Малоновая кислота встречается в большом количестве в свекле.

При нагревании она неустойчива и образует уксусную кислоту, выделяя углекислый газ:

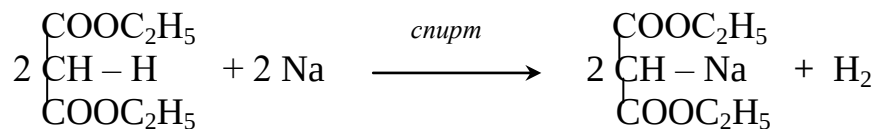


У малоновой кислоты подвижны α-атомы водорода за счет отрицательного индуктивного эффекта двух карбоксильных групп. Поэтому атомы водорода метиленовой группы могут замещаться на атомы щелочных металлов:



Особенно легко идет отщепление атомов водорода в метиленовой группе в малоновом эфире, у которого сложноэфирные группы обладают большим

отрицательным индуктивным эффектом по сравнению с карбоксильными группами. Поэтому малоновый эфир называют СН-кислотой, у которого подвижный атом водорода идет от радикала:

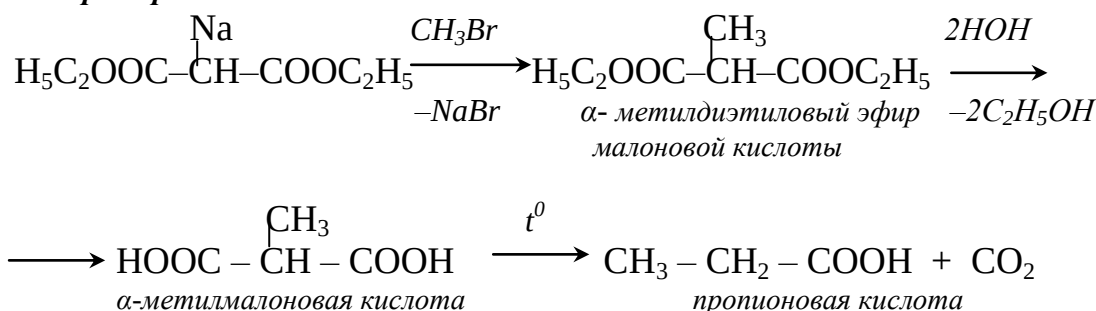


диэтиловый эфир малоновой кислоты
(малоновый эфир)

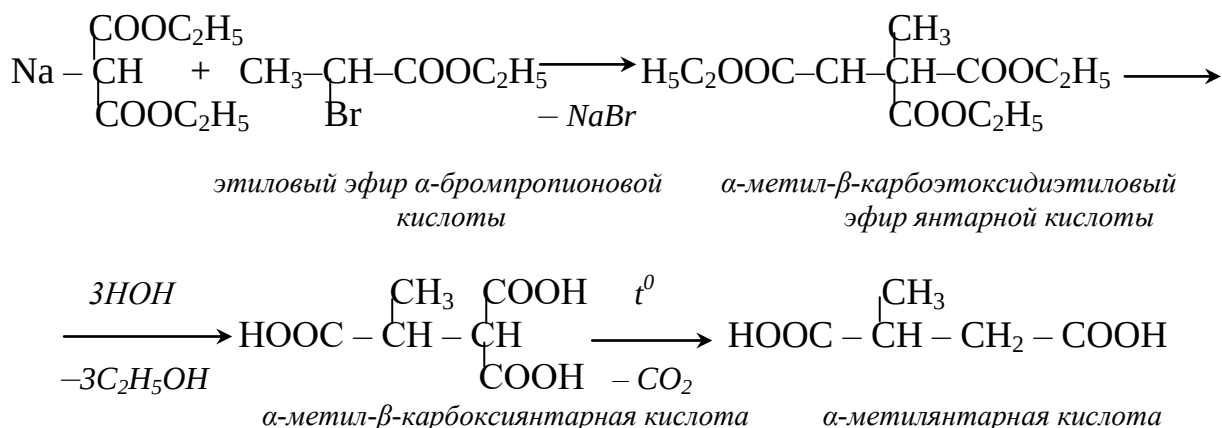
натрийдиетиловый эфир малоновой кислоты
(натриймалоновый эфир)

Натриймалоновый эфир широко используется в органическом синтезе, например для получения моно- и дикарбоновых кислот.

1-й пример:



2-й пример:



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Карбоновые кислоты и их производные»

1. Функциональной группой карбоновых кислот является:

- А) карбонил
- В) карбоксил
- С) гидроксил
- Д) алкокси – группа

2. В карбоксильной группе присутствует эффект сопряжения

- А) p – π
- В) π – π

- С) $\tau - \pi$
 D) $d - \pi$

3. Кислотные свойства уменьшается в ряду

- A) $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
 B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCOOH}$
 C) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
 D) $\text{HCOOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

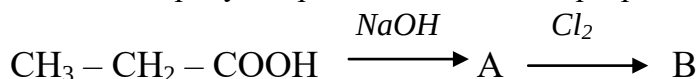
4. Кислотные свойства уменьшается в ряду

- A) $\text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH} > \text{Cl}_2\text{CHCOOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$
 B) $\text{HCOOH} > \text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH} > \text{Cl}_2\text{CH} - \text{COOH} > \text{ClCH}_2 - \text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$
 C) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{Cl}_2\text{CH-COOH} > \text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH}$
 D) $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH} > \text{Cl}_2\text{CH-COOH} > \text{Cl}_3\text{C-COOH} > \text{CH}_3 - \text{COOH} > \text{HCOOH}$

5. Качественной реакцией на карбоновые кислоты является взаимодействие с

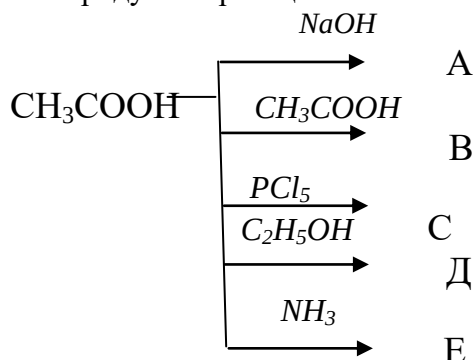
- A) NaOH
 B) FeCl_3
 C) Na_2CO_3
 D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

6. Назвать продукты реакции в цепочке превращений:



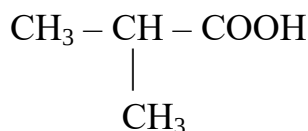
- A) A – пропионат натрия, B – α – хлорпропионат натрия
 B) A – пропионат натрия, B - β - хлорпропионат натрия
 C) A – натрий пропионовая кислота, B – натрий хлор пропионовая кислота
 D) A – бутират натрия, B – хлорбутират натрия

6. Продуктом реакции являются:



- A) A – CH_3COONa , B – $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, C – CH_3COCl , Д – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 E – CH_3CONH_2
 B) A – CH_3COONa , B – $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3$, C – CH_2ClCOOH , Д – $\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5$,
 E – CH_3CONH_2
 C) A – CH_3COONa , B – $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, C – ClCH_2COCl , Д – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 E – CH_3CONH_2
 D) A – CH_3COONa , B – $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, C – Cl_2CHCOOH , Д – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 E – CH_3CONH_2

7. Назвать соединение по исторической номенклатуре



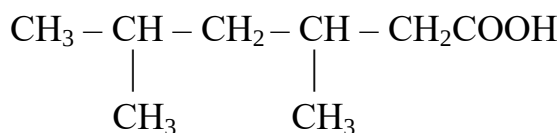
- A) бутановая кислота
- B) 2-метилпропановая кислота
- C) валерьяновая кислота
- D) изомасляная кислота

8. Назвать соединение по исторической номенклатуре



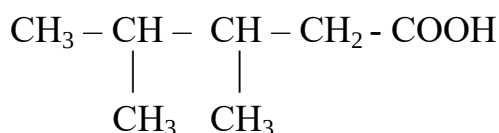
- A) валерьяновая кислота
- B) масляная кислота
- C) капроновая кислота
- D) энантовая кислота

9. Назвать соединение по систематической номенклатуре



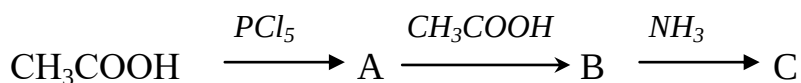
- A) 3,5-диметилгексановая кислота
- B) 2,4-диметилгексановая кислота
- C) изогексилуксусная кислота
- D) изооктановая кислота

10. Назвать соединения по систематической номенклатуре



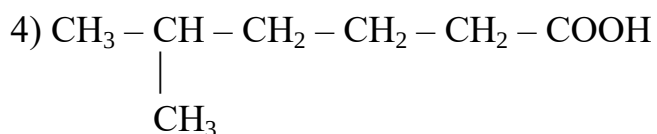
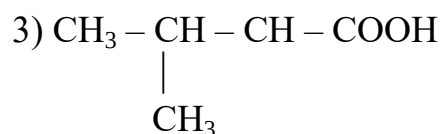
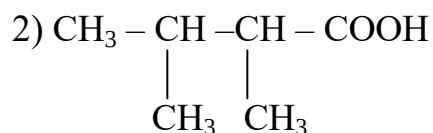
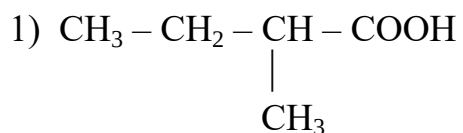
- A) 3,4 – диметилпентановая кислота
- B) 2,3-диметилпентановая кислота
- C) изогептиловая кислота
- D) изоамилуксусная кислота

11. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) А-хлористый ацетил, В – уксусный ангидрид, С – ацетамид
- B) А-хлоруксусная кислота, В – уксусный ангидрид, С – аминоксусная кислота
- C) А_хлористый ацетил, В – хлорангидрид уксусной кислоты, С – ацетамид
- D) А-хлоруксусная кислота, В – хлорангидрид этановой кислоты, С – аминоксусная кислота

13. Указать изомеры среды веществ



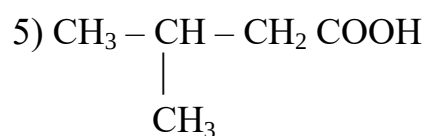
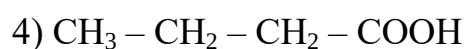
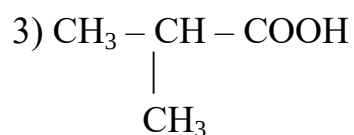
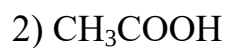
A) 1,2,4

B) 1,2,3

C) 1,3,5

D) 4,5,6

14. Указать изомеры среди веществ



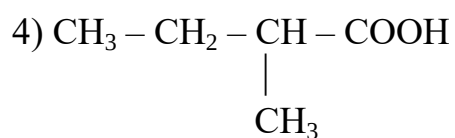
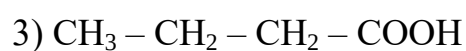
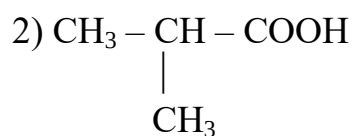
A) 3,4

B) 1,2

C) 1,5

D) 3,5

15. Гомологами веществ являются



- А) 1 и 2, 1 и 3, 1 и 4, 2 и 4, 3 и 4
 В) 1 и 2, 2 и 3, 3 и 4, 1 и 3, 2 и 4
 С) 1 и 4, 2 и 4, 2 и 3, 3 и 4, 1 и 3
 D) 2 и 3, 1 и 2, 1 и 3, 1 и 4, 2 и 4

16. Ацилирующая активность уменьшается в ряду:

- А) $\text{CH}_3\text{COCl} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{CONH}_2$
 В) $\text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CONH}_2 > \text{CH}_3\text{COOH}$
 С) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 > \text{CH}_3\text{COOCH}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COCl}$
 D) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{CONH}_2 > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COOCH}_3$

17. Назвать соединение по систематической номенклатуре



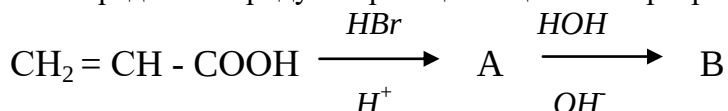
- А) пропен – 2 – овая кислота
 В) акриловая кислота
 С) пропен – 1 – овая кислота
 D) винилмуравьиная кислота

18. Назвать соединение по исторической номенклатуре



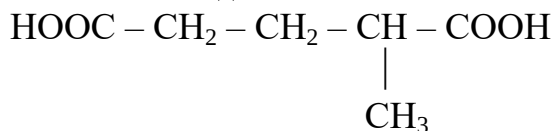
- А) винилуксусная кислота
 В) бутен – 2 – овая кислота
 С) бутен – 3 – овая кислота
 D) кротоновая кислота

19. Определить продукты реакции в цепочке превращений:



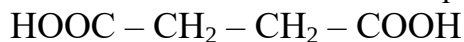
- А) А – 3 – бромпропановая кислота, В – 3 – окипропановая кислота
 В) А – 2 – бромпропановая кислота, В – 2 – окипропановая кислота
 С) А – 3 – бромпропановая кислота, В – 2 – окипропановая кислота
 D) А – 2 – бромпропановая кислота, В – 2 – окипропановая кислота

20. Назвать соединение по систематической номенклатуре



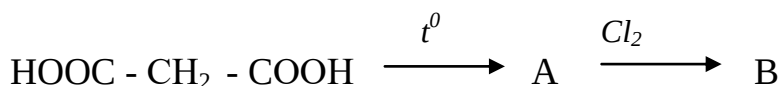
- А) 2 – метилпентандиовая кислота
 В) 4 – метилпентадиовая кислота
 С) α – метилглутаровая кислота
 D) изоадипиновая кислота

21. Назвать соединение по исторической номенклатуре



- А) янтарная кислота
 В) глутаровая кислота
 С) адиниовая кислота
 D) малоновая кислота

22. Определить продукты реакций в цепочке превращений:



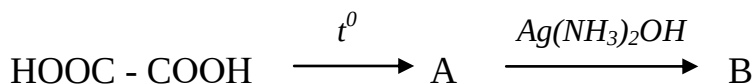
А) А – уксусная кислота, В – хлоруксусная кислота

В) А – метан, В – хлорметан

С) А – уксусная кислота, В – хлористый ацетил

Д) А – этан, В – хлорэтан

22. Определить продукты реакций в цепочке превращений:



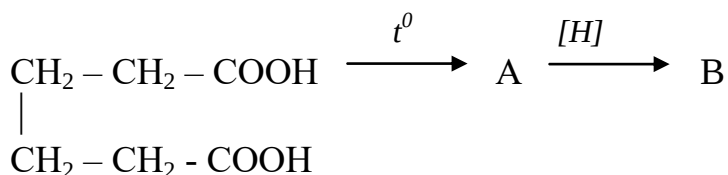
А) А – муравьиная кислота, В – угольная кислота

В) А – уксусная кислота, В – углекислый газ

С) А – водород, В – вода

Д) А – муравьиная кислота, В – уксусный альдегид

24. Определить продукты реакций в цепочке превращений:



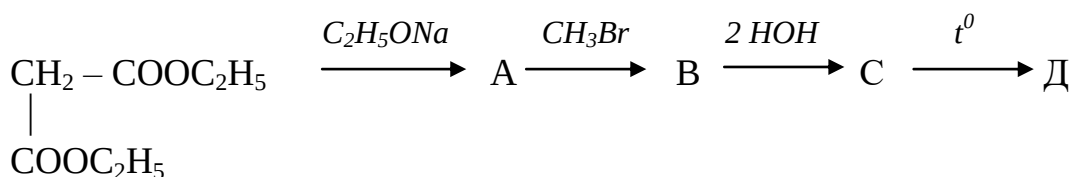
А) А – циклопентанон, В – циклопентан

В) А – циклогексанон, В – циклогексан

С) А – циклопентаналь, В – циклопентанол

Д) А – циклогексаналь, В – циклогексанол

25. Продуктами реакций цепочки превращений являются:



А) А – натриймалоновый эфир, В – α – метилмалоновый эфир, С – α – метилмалоновая кислота, Д – пропионовая кислота

В) А – натрицмалоновая кислота, В – этилнатрий, С – этанол, Д – этан

С) А – натриймалоновый эфир, В – α – метилмалоновый эфир, С – α – метилуксусная кислота, Д – малеинат натрия

Д) А – натрий малоновая кислота, В – маленнат натрия, С – малеиновая кислота, Д – малеиновый ангидрид

26. Щавелевую кислоту от уксусной кислоты можно отличить реакцией

А) нейтрализации

В) окисления

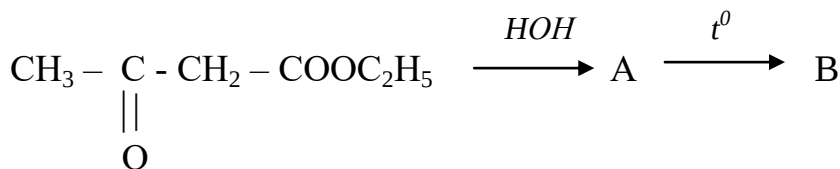
С) по изменению цвета лакмуса

Д) полимеризации

27. Ацетоуксусный эфир образует амбидентный ион в присутствии

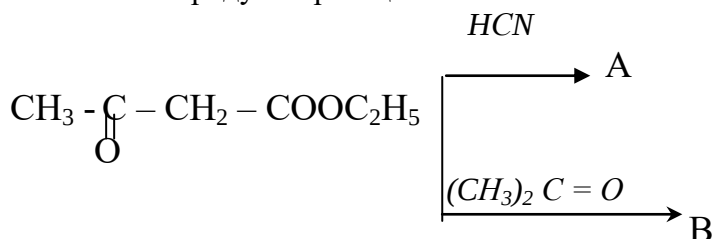
- A) C_2H_5ONa
- B) HCl
- C) CH_3COOH
- D) H_2SO_4

28. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) A – ацетоуксусная кислота, B – ацетон
- B) A – ацетоуксусный эфир, B – уксусная кислота
- C) A – ацетон, B – уксусная кислота
- D) A – ацетоуксусная кислота, B – уксусная кислота

29. Указать продукты реакций:



- A) A – оксинитрилацетоуксусного эфира,
B – диметилметиленациацетоуксусный эфир
- B) A – цианидацетоуксусного эфира, B – ацетонуксусный эфир
- C) A – кетонитрилацетоуксусный эфир, B – ацетальациацетоуксусный эфир
- D) A – оксинитрилацетоуксусной кислоты, B – диметиленацетоуксусный эфир

30. Таутомерия – это

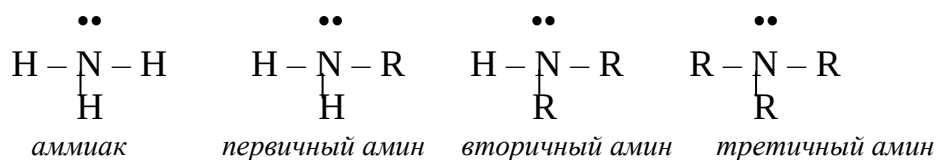
- A) перемещение протона и π – связи у рядом стоящих атомов
- B) перемещение групп атомов кроме изотопа
- C) изомерия положения двойного связи
- D) изомерия углеродного скелета

31. Для получения монокарбоновых (а) и дикарбоновых (б) кислот из натрий малонового эфира используют реагенты:

- A) а- $CH_3-CH(Br)-COOC_2H_5$; б- CH_3Br ;
- B) а- CH_3COBr ; б- $CH_3-CH(Br)-COOC_2H_5$;
- C) а- CH_3Br ; б- $CH_3-CH(Br)-COOC_2H_5$;
- D) а- CH_3Br ; б- $CH_3-CH_2-COOC_2H_5$.

Амины жирного ряда

Аминами называются соединения, являющиеся производными аммиака. В зависимости от того, сколько атомов водорода в молекуле аммиака замещено на углеводородные радикалы, различают первичные, вторичные и третичные амины:

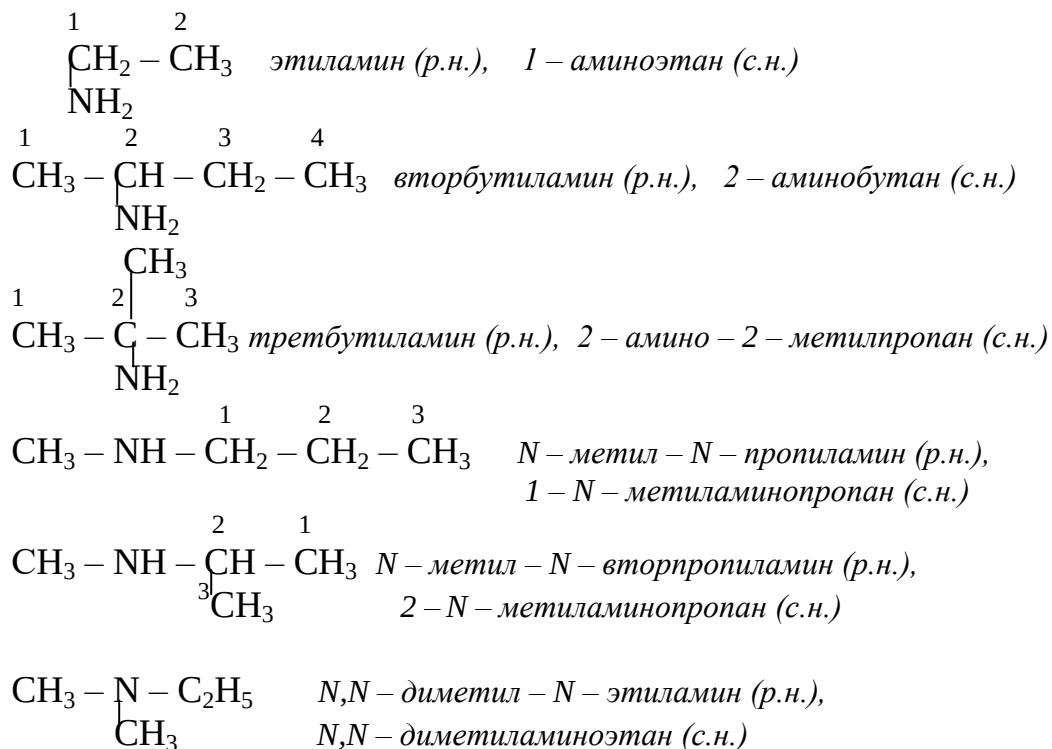


Понятие «первичный», «вторичный» и «третичный» в аминах связано не с характером замещения атомов водорода у углеродного атома, а со степенью замещения атомов водорода при атоме азота в молекуле аммиака.

Изомерия, номенклатура

Структурная изомерия зависит от положения аминогруппы в углеродной цепи, а также от строения радикала, связанного с атомом азота. Перед названием радикала добавляется буква «N», причем столько раз, сколько имеется радикалов. Для упрощения эта буква в рациональной номенклатуре опускается.

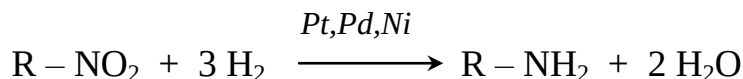
Называют амины обычно по рациональной номенклатуре как алкилзамещенные аммиака. По систематической номенклатуре название аминов происходит от алканов с указанием цифрой местоположения аминогруппы, причем буква «N» перед названием радикала присутствует. Например,



Способы получения аминов

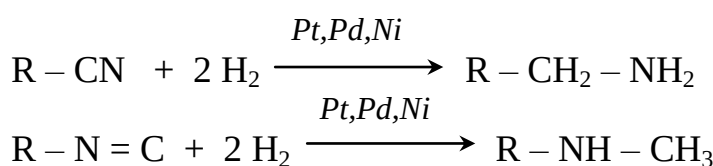
1) Восстановление нитросоединений

Восстановление нитросоединений происходит в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля Ренея):



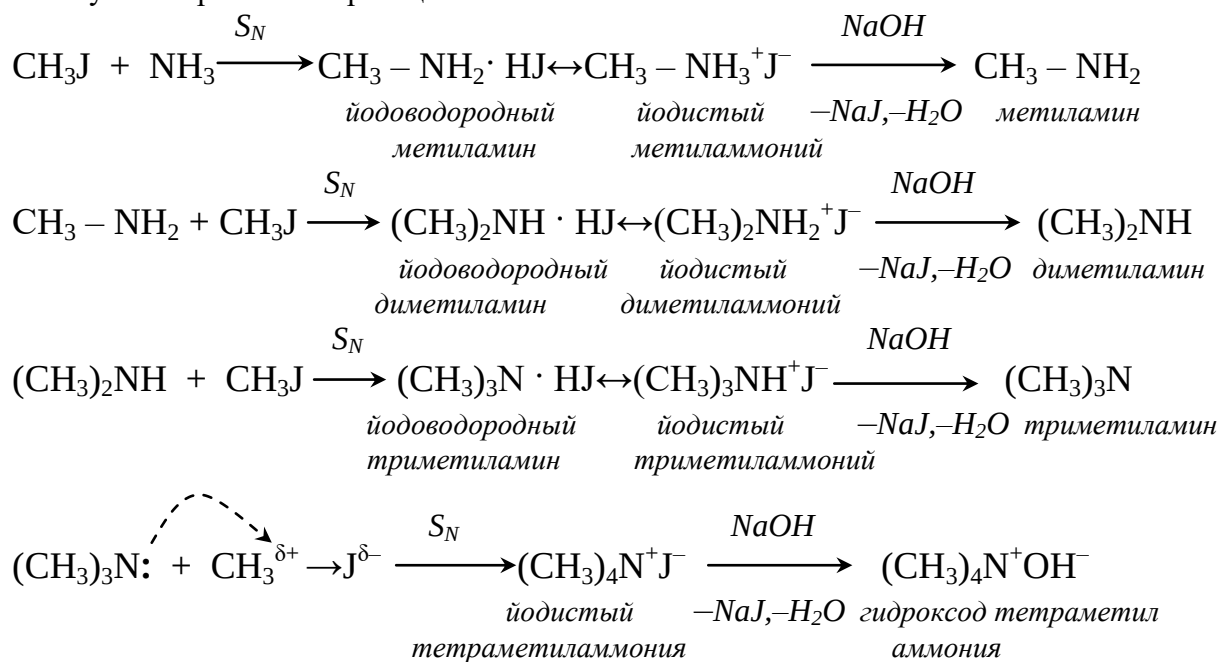
2) Восстановление нитрилов и изоцианидов:

При восстановлении нитрилов получают первичные амины, а при восстановлении изоцианидов – вторичные амины:

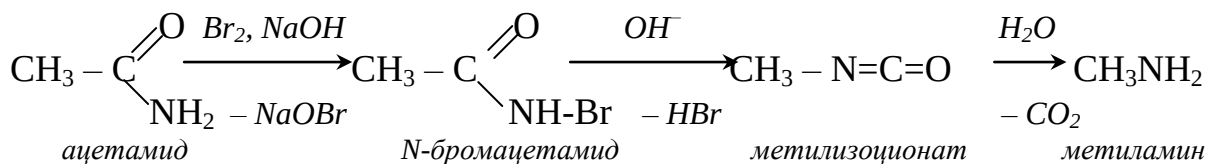


3) Реакция Гофмана – взаимодействие галогеноалканов с аммиаком

При взаимодействии галогеноалканов с аммиаком получают смесь солей аминов первичных, вторичных, третичных и четвертичную соль аммония. Последняя соль образуется по донорно-акцепторному механизму. Смесь солей обрабатывается щелочью и подвергается перегонке с водяным паром. Первичные, вторичные и третичные амины отгоняются легко, а четвертичный гидроксид аммония остается в перегонной колбе. Далее первичные, вторичные и третичные амины разделяют, пользуясь их различной реакционной способностью:



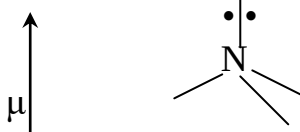
4) Получение аминов из амидов (Гоффмановское упрощение)(см.выше):



Химические свойства

Химические свойства аминов исходят из их электронного строения.

а) Электронное строение аминов



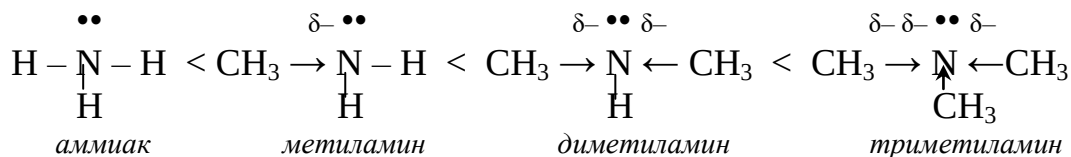
Амины имеют пирамидальное строение, где атом азота находится в sp^3 -гибридизации. Над пирамидой находится неподеленная электронная пара, поэтому амины имеют дипольный момент, направленный к атому азота.

Аминогруппа проявляет слабые электроноакцепторные свойства вследствие большей электроотрицательности атома азота по сравнению с атомом углерода и обладает отрицательным индуктивным эффектом.

б) Химические свойства аминов обусловлены наличием неподеленной пары электронов у атома азота

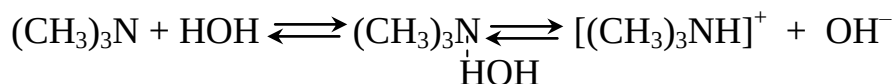
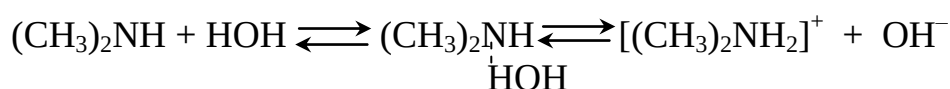
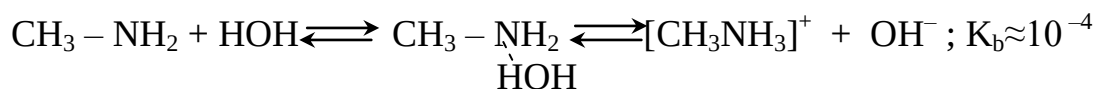
1) Основность аминов

Основность аминов выше, чем у аммиака, так как положительный индуктивный эффект углеводородных радикалов увеличивает электронную плотность на атоме азота, делая электроны азота более активными к протону (прочнее связывают катион водорода). Поэтому в ряду

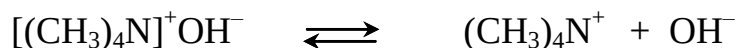


самыми сильными основными свойствами будет обладать триметиламин.

В водном растворе амин присутствует как в свободном виде, так и в виде гидрата, который в той или иной степени, в зависимости от основности амина, диссоциирует на ионы.



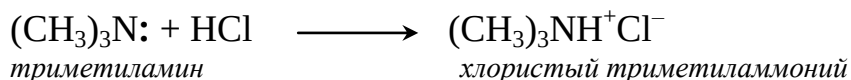
Наиболее прочная водородная связь образуется у третичных аминов, менее прочная – у вторичных, и самая слабая связь образуется у первичных аминов. Наличие в равновесии не только аммониевых и гидроксильных ионов, но и гидратов обуславливает сравнительно слабую основность аминов. Избыток гидроксид-ионов обуславливает щелочную реакцию растворов. Четвертичные аммониевые основания в растворе существуют только в виде ионов и поэтому являются такими же сильными основаниями, как щелочи:



По сравнению со спиртами амины являются более сильными основаниями, что связано с большей подвижностью неподеленной электронной пары у атома азота по сравнению с подвижностью пары электронов у атома кислорода, и, следовательно, с большей легкостью образовывать водородные связи в водном растворе у аминов. О большей основности аминов подтверждает эксперимент изменения окраски лакмуса в синий цвет в водном растворе, в то время как спирты окраску индикаторов, и лакмуса в том числе, не изменяют.

2) Взаимодействие с кислотами

Амины взаимодействуют с протонными кислотами, образуя соли:

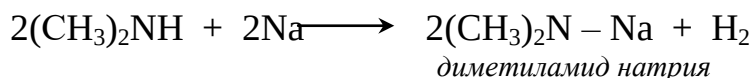


С апротонными кислотами амины образуют комплексные соли:



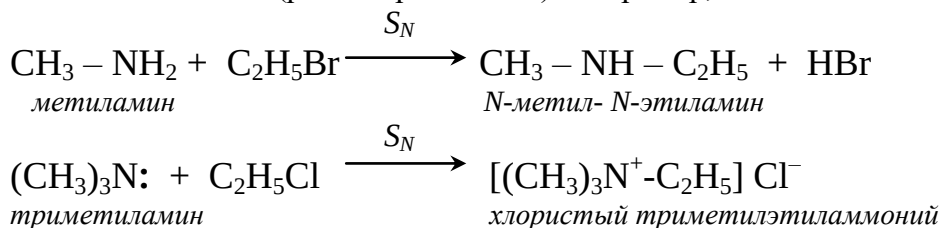
3) Взаимодействие с металлами

Первичные и вторичные амины проявляют слабые кислотные свойства. Они образуют с щелочными металлами соли, называемые амидами:

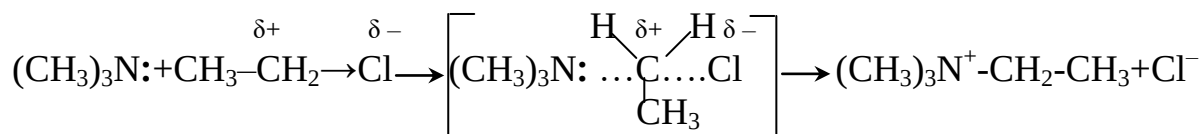


4) Алкилирование

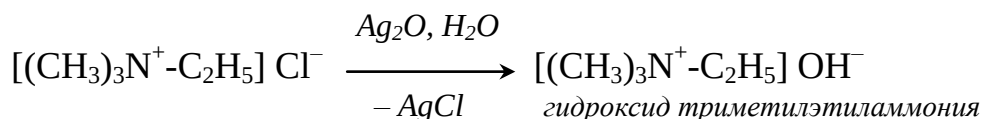
Алкилирование аминов или реакция Гофмана происходит при взаимодействии аминов с галогеноалканами (рассмотрена выше). Например,



Амины являются довольно сильными нуклеофильными реагентами. Рассмотренная выше реакция происходит по механизму S_N2 :

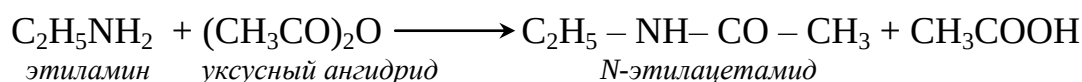


При взаимодействии с влажным оксидом серебра соли тетраалкиламмония превращаются в сильные основания:



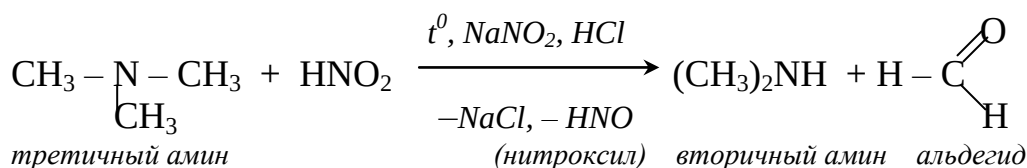
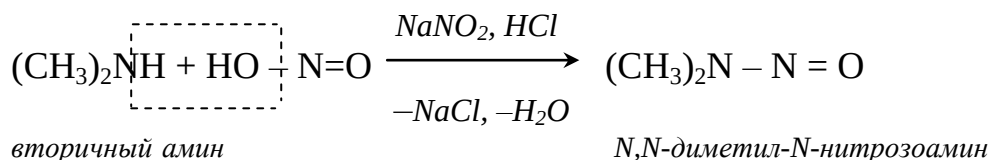
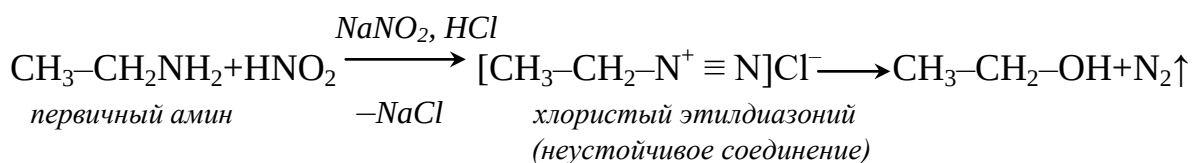
5) Ацилирование

Амины легко взаимодействуют с ацилирующими реагентами. При этом образуются алкилами́ды соответствующих кислот. Например,



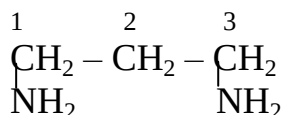
6) Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

Характерной реакцией аминов является взаимодействие их с азотистой кислотой при обычных условиях. При этом первичные амины образуют спирты с выделением молекулярного азота, вторичные амины дают нитрозоамины, а третичные амины в обычных условиях не взаимодействуют с азотистой кислотой. При нагревании третичные амины распадаются на вторичные амины и альдегиды:

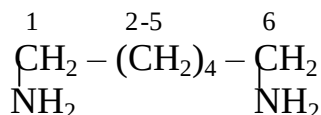


Большое распространение получили диамины, в молекуле которых находятся две аминогруппы. Диамины являются более сильными основаниями, чем моноамины.

Например,



1,3 – диаминопропан (с.н.),
Триметилендиамин (р.н.)



1,6 – диаминогексан (с.н.),
гексаметилендиамин (р.н.)

Поликонденсацией с адипиновой кислотой получают полиамиды, из которых образуются синтетические волокна, например, нейлон, который имеет вид шелковистых нитей.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Амины»

1. Амины – это органические

- A) основания
- B) кислоты
- C) соли
- D) оксиды

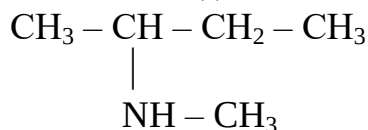
2. Основные свойства аминов уменьшается в ряду

- A) $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$
- B) $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$
- C) $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$
- D) $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

3. Основные свойства аминов обусловлены наличием

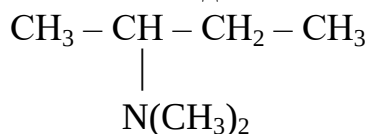
- A) индуктивным эффектом алкиловых радикалов
- B) неподеленной пары электронов у атома азота
- C) электроотрицательности атома азота
- D) электроположительности атомов

4. Назвать соединение по систематической номенклатуре



- A) 2 – N - метиламинобутан
- B) N – метил – N - бутиламин
- C) метилвторбутиламин
- D) 3 – N – метиламинобутан

5. Назвать соединение по систематической номенклатуре

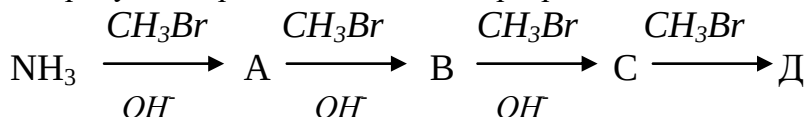


- A) N, N - диметил – N – вторбутиламин
- B) 3 – N, N – диметиламинобутан
- C) 2 – N, N - диметиламинобутан
- D) диметилизобутиламин

6. Основные свойства аминов по сравнению со спиртами

- А) больше
- В) меньше
- С) одинаковые
- Д) почти равнозначные

7. Продуктами реакций в цепочке превращений являются:

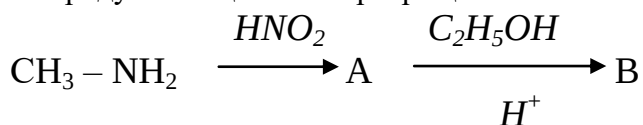


- А) А – метиламин, В – диметиламин, С – триметиламин, Д – тетраметиламмоний бромид
- В) А – метиламинбромид, В – диметиламин бромид, С – триметиламин бромид, Д – тетраметиламин бромид
- С) А – аминобромметил, В – диаминобромметил, С – триаминобромметил, Д – тетрааминобромметил
- Д) А – ацетамид, В – диацетамид, С – триацетамид, Д – тетраацетамид

8. Качественной реакцией на амины являются взаимодействие с

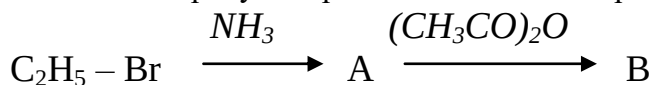
- А) азотной кислотой
- В) азотистой кислотой
- С) серной кислотой
- Д) угольной кислотой

9. Продуктами цепочки превращения являются:



- А) А – метанол, В – метилэтиловый эфир
- В) А – метилнитрозоамин, В – диметиловый эфир
- С) А – метилнитрозоамин, В – диэтиловый эфир
- Д) А – метанол, В – диэтиловый эфир

10. Указать продукты реакций в цепочке превращений:



- А) А – этиламин, В – N – этилацетамид
- В) А – этиламин, В – N – этиламиноуксусная кислота
- С) А – этиламин, В – диацетамид
- Д) А – этиламин, В – аминоксусная кислота

11. Назвать соединение по рациональной номенклатуре



- А) N – метиламиноэтан
- В) метилэтиламин
- С) диэтиламин
- Д) триметиламин

12. Атом азота в амино-группе находится в гибридизации:

- А) sp^2 ;
- В) sp^3 ;

- C) sp;
D) spd.

13. В Гоффмановском упрощении химической реакции для получения амина в качестве исходного продукта используют:

- A) галогеноангидрид,
B) аминокислоту,
C) амид,
D) сложный эфир.

14. При взаимодействии аминов с азотистой кислотой промежуточный продукт в виде диазосоединения образует амин:

- A) первичный,
B) вторичный,
C) третичный,
D) аммонийная соль.

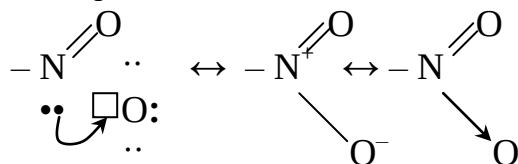
Нитросоединения жирного ряда

Нитросоединениями жирного ряда называются соединения с общей формулой $R - NO_2$. Они изомерны эфирам азотистой кислоты – алкилнитритам $R - ONO$. Нитросоединения являются сильно полярными соединениями. Их дипольный момент достигает четырех Дебаев (4D). Нитрогруппа является одним из самых сильных электроноакцепторных заместителей.

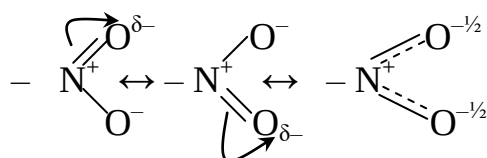
1) Строение нитрогруппы

Нитрогруппа имеет плоское строение, и атом азота в ней находится в sp^2 – гибридизации. Расстояние связей $N - O$ равны между собой и составляет 0,12 нм. Валентный угол между атомом азота и атомами кислорода равен 130° .

Поскольку атом азота находится во втором периоде, то максимальное число электронов у него на внешней электронной оболочке будет составлять 8. Следовательно, с одним атомом кислорода азот образует 2 классические ковалентные связи, на образование которых и атом азота, и атом кислорода дают по одному неспаренному электрону, а со вторым атомом кислорода атом азота образует семиполярную связь. В этом случае атом азота отдает неподеленную электронную пару на свободную ячейку атома кислорода и при этом заряжается положительно, а атом кислорода – отрицательно:

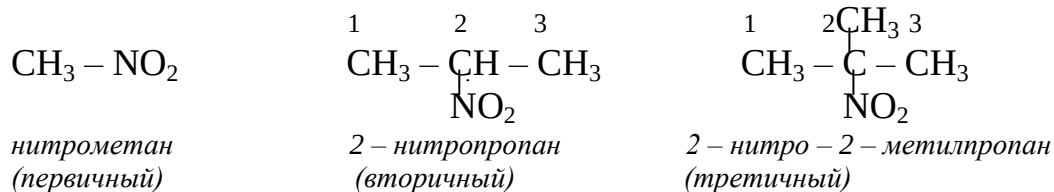


Поскольку атомы кислорода равноценны между собой, то граничные структуры нитрогруппы выглядят следующим образом:



2) Номенклатура нитросоединений

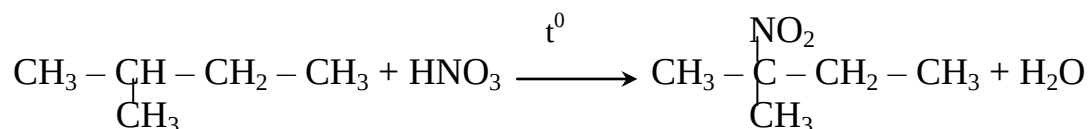
Номенклатура нитросоединений складывается из названия алканов с указанием цифрой положения нитрогруппы. Понятие «первичный», «вторичный», «третичный» у нитросоединений складывается, как и у алканов, со строением углеродного скелета, связанного с нитрогруппой. Например,



3) Получение нитросоединений

Нитросоединения получают по реакции Коновалова из алканов, действием на них разбавленной азотной кислотой при нагревании. Реакция избирательная, нитруется сначала третичный атом углерода, затем вторичный и, наконец, первичный.

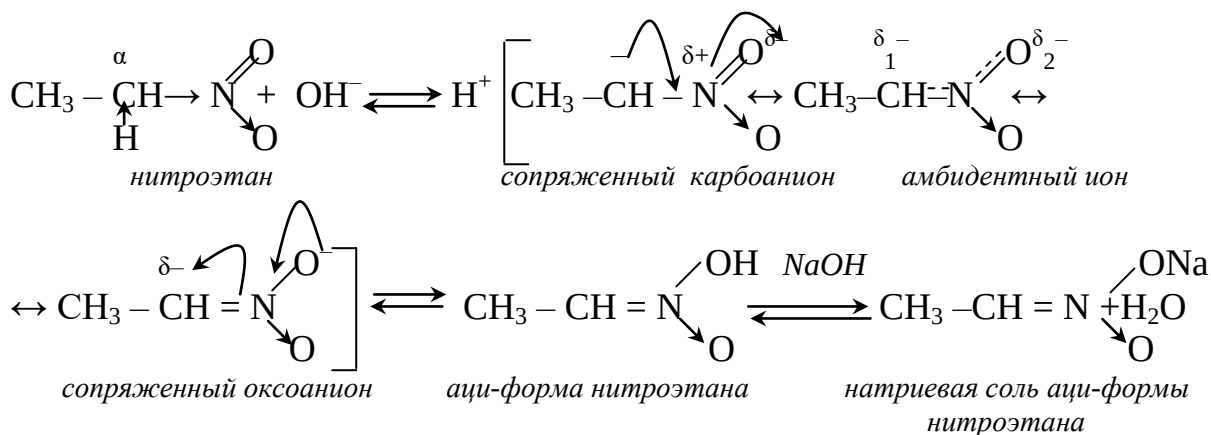
При нитровании 2-метилбутана образуется 2-нитро-2-метилбутан:



4) Химические свойства

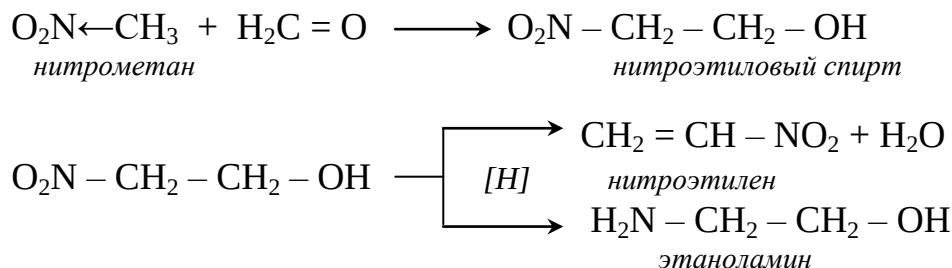
а) Таутомерия

Нитрогруппа обладает сильным отрицательным индуктивным эффектом и обедняет электронной плотностью углеводородный радикал, причем максимально α – водородный атом. Поэтому α – водородный атом становится подвижным, и нитросоединение проявляет свойства кислоты. Отсюда, нитросоединения называют СН-кислотами. Первичные и вторичные нитроалканы являются сильными СН-кислотами. В присутствии оснований нитроалканы подвергаются таутомерным превращениям, причем вначале образуется сопряженный карбоанион, который находится в равновесии как с исходной, так и аци-формой нитросоединения:



б) Взаимодействие с формальдегидом

Нитрометан взаимодействует с формальдегидом, образуя спирт. При дегидратации полученного спирта образуется нитроэтилен, а при восстановлении спирта – этаноламин:



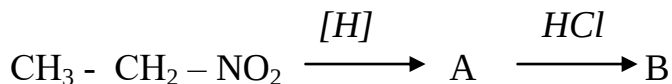
Нитроалканы применяются как растворители химических волокон и пластмасс, нитроспирты – как пластификаторы, а также для получения эмульгаторов. Большое применение нитросоединения находят как в получении фармацевтических препаратов, так и в качестве исходного сырья для производства взрывчатых веществ. В промышленности нитросоединения используются широко для получения аминов.

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Нитросоединения жирного ряда»

- Атом азота в нитрогруппе находится в гибридизации
А) sp^3
В) sp
С) sp^2
D) spd
- Атом азота в нитрогруппе проявляет свойства
А) кислые
В) основные
С) нейтральные
D) амфотерные
- Нитросоединения называются
А) $\text{CH} - \text{кислотами}$
В) $\text{CH} - \text{оксидами}$
С) $\text{CH} - \text{основаниями}$
D) $\text{CH} - \text{солями}$
- Таутомерия нитросоединений происходит в среде
А) кислой
В) щелочной
С) нейтральной
D) слабокислой
- Продуктами таутомерии нитрометана являются
$$\text{CH}_3-\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{A} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{B}$$

- А) А – аци – нитрометан, В – натриевая соль аци – нитрометана
 В) А – метанол, В – металат натрия
 С) А – оксинитрометан, В – натриевая соль оксинитрометана
 D) А – метанол, В – диметиловый эфир

6. Продуктами реакций в цепочке превращений являются



- А) А – этиламин, В – хлористый этиламмоний
 В) А – этилоксим, В – хлористый этилоксоний
 С) А – этилгидразин, В – хлористый этилгидразин
 D) А – этиламин, В – хлорэтан

Элементоорганические соединения

В настоящее время получены органические соединения, содержащие почти все элементы периодической системы Д.И.Менделеева. Элементоорганические соединения – это соединения, содержащие кроме О, N, S и галогенов другие атомы периодической системы, непосредственно связанные с атомом углерода. Одни из этих веществ очень реакционноспособные, другие проявляют инертность.

Большинство элементоорганических соединений имеют ковалентную связь. Эти соединения летучи и растворимы в органических растворителях. Металлоорганические соединения образуют сильно полярные ковалентные связи или ионные, если элемент принадлежит I и II группе таблицы Д.И.Менделеева. Эти соединения нелетучи и не растворимы в органических растворителях.

Элементы четных рядов периодов, например, (Pt – C) имеют **d – орбитальные связи**, а элементы нечетных рядов периодов, например, (Sn – C) имеют **ковалентные связи**.

В одно соединение могут входить несколько атомов других элементов, которые могут быть связаны между собой **непосредственно**, например, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ или **опосредованно**, например, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2$.

Наибольшее распространение в органическом синтезе получили магнийорганические соединения. Эти соединения нестойки, например, связь C – Mg легко расщепляется водой. Напротив, такая связь, как C – Hg очень устойчива.

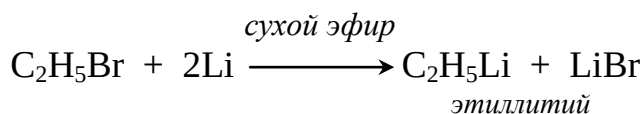
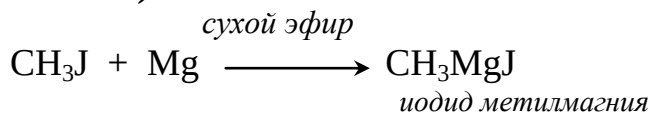
Элементоорганические соединения бывают **простые**, состоящие из углеводородного радикала и элемента периодической системы, например, $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ и **смешанные**, например, $\text{CH}_3 - \text{MgBr}$.

Название элементоорганических соединений складывается из названия радикала, связанного с металлом, и названия металла. Например, CH_3Na – метилнатрий, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ – диэтилртуть, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{MgBr}$ – этилмагнийбромид или бромистый этилмагний.

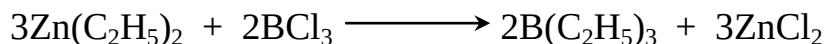
Соединения неметаллов и нехарактерных металлов можно рассматривать как гидриды элементов, в которых некоторые или все атомы водорода замещены углеводородными радикалами. Например, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ – диметилфосфин, $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ – триметилвисмутин.

Получение

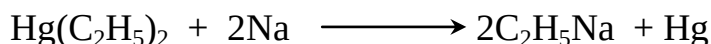
1) Взаимодействие галогеноалканов и типичных металлов



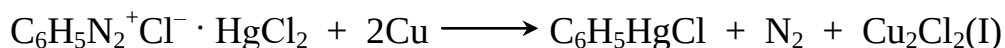
2) Взаимодействие металлоорганических соединений с галогенидами более электроотрицательных элементов



3) Реакция металлоорганических соединений с более электроположительными элементами



4) Разложение двойных солей галоидных производных арилдiazония и галогенидов металлов в присутствии восстановителя (дiazометод Несмеянова)



Этим методом получены металлоорганические соединения тяжелых металлов: Pb, Sn, Sb, Fe, As и другие.

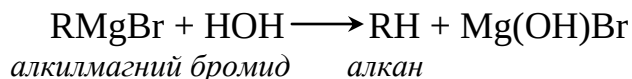
Химические свойства

Металлоорганические соединения являются очень реакционноспособными. Некоторые самовоспламеняются на воздухе, например, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$. Поэтому работа с ними проводится в атмосфере сухого инертного газа.

Большая реакционная способность металлоорганических соединений является следствием высокой полярности связи $\text{Me}^{\delta+} \rightarrow \text{C}^{\delta-}$. Эта полярность возрастает по мере увеличения электроположительности металла и достигает максимума у соединений с щелочными металлами, которые могут рассматриваться как соли углеводов. Большинство соединений с щелочными металлами имеют ионные связи.

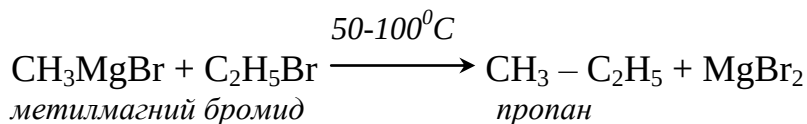
А. Расщепление простых связей

1) Взаимодействие с веществами, содержащими активный атом водорода:



В качестве реагента могут выступать не только вода, но и спирт, амин, тиоспирт, карбоновая кислота и др. Эта реакция используется для определения активного атома водорода по Чугаеву-Церевитинову-Терентьеву (по выделившемуся углеводороду).

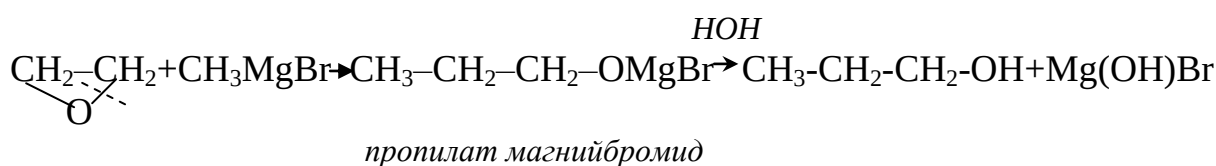
2) Реакция с галогеноалканами



3) Реакция с электроотрицательными элементами, например, взаимодействие с O, S, Se, Te:

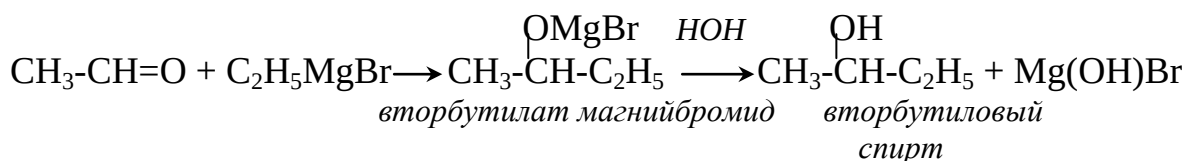


4) Взаимодействие с окисями олефинов:

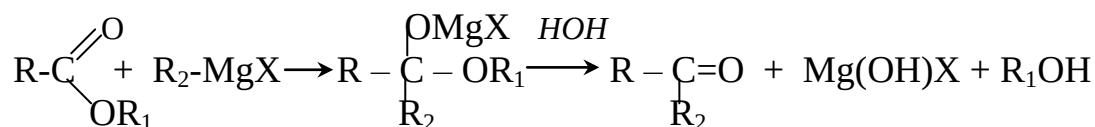


В. Присоединение по месту разрыва двойных связей

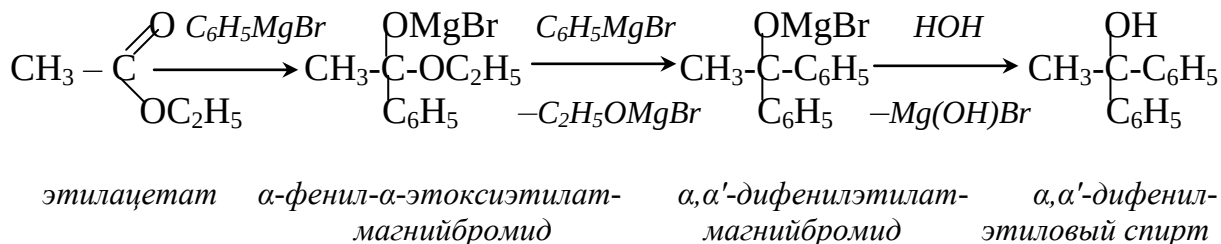
1) Присоединение по карбонильной группе альдегидов, кетонов, сложных эфиров:



При взаимодействии со сложными эфирами в соотношении 1 молекулы сложного эфира и 1 молекулы магнийорганического соединения образуется кетон:



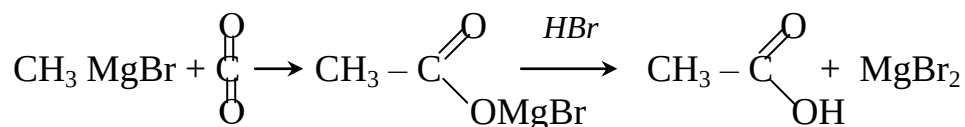
При взаимодействии со сложными эфирами в соотношении 1 молекулы сложного эфира и 2 молекул магнийорганического соединения образуется третичный спирт:



Проводят магнийорганический синтез в сухой аппаратуре, продукт реакции разлагают водным раствором HCl или NH₄Cl, которые переводят магний в соли,

растворимые в воде. Отделяют эфирный слой, сушат его и выделяют полученный продукт.

2) Взаимодействие с углекислым газом:



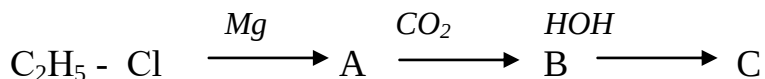
метилмагний бромид ацетат магнийбромид уксусная кислота

Все элементоорганические соединения за небольшим исключением являются токсичными веществами для организма человека и животных. Это зависит как от природы элемента, так и от строения соединения. Особенно токсичны соединения мышьяка, сурьмы, свинца, кремния, олова, фосфора, тантала, бериллия, ртути. Это отражается на применении таких соединений в медицине, сельском хозяйстве, технике, так как они подавляют жизнедеятельность низших организмов.

Многие элементоорганические соединения выделились в отдельные науки, например, химию фосфорорганических соединений, химию магнийорганических соединений, химию кремнийорганических соединений и так далее.

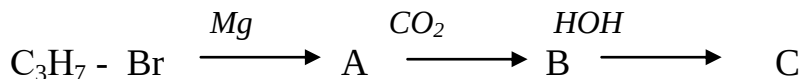
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Элементоорганические соединения»

1. Продуктами реакций в цепочке превращений является



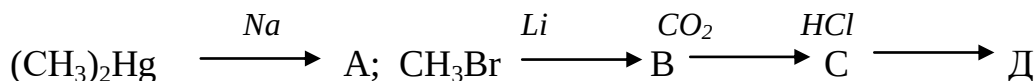
- A) A – этилхлорид магния, B – пропионатхлорид магния, C – пропионовая кислота
- B) A – этилмагний, B – этаноат магния, C – этановая кислота
- C) A – этилмагнийхлорид, B – этилкарбонат магния, C – этилкарбоновая кислота
- D) A – этилхлорид магния, B – этаноат магния, C – этановая кислота

2. Указать продукты в цепочке превращений:



- A) A – пропилмагний бромид, B – окись метилпропилена, C – бутанол - 1
- B) A – пропилмагний, B – окись пропилен, C – пропандиол – 1,3
- C) A – пропилмагний бромид, B – пропилен, C – пропанол – 2
- D) A – пропилмагний бромид, B – бутират бромид магния, C – масляная кислота

3. Продуктами реакций являются:



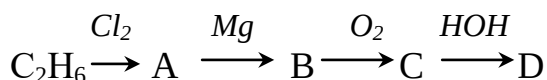
- A) A – метилнатрий, B – метиллитий, C – ацетат лития, D – уксусная кислота
- B) A – диметилнатрия, B – метиллитий, C – метилкарбонат лития, D – хлорметан

С) А – метил ртуть натрий, В – метил литий, С – ацетат лития, Д – хлористый ацетил
 Д) А – метил натрий, В – метил литий, С – ацетат лития, Д – уксусный ангидрид

4. Указать реактив Гриньяра (а), реактив Июича (б) и реактив Норманна (в):

- А) а- $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$, б- CH_3MgBr , в- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-MgBr}$;
 В) а- CH_3MgBr , б $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-MgBr}$, в- $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$;
 С) а- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-MgBr}$, б- $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$, в- CH_3MgBr ;
 Д) а- CH_3MgBr , б- $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$, в- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-MgBr}$.

5. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



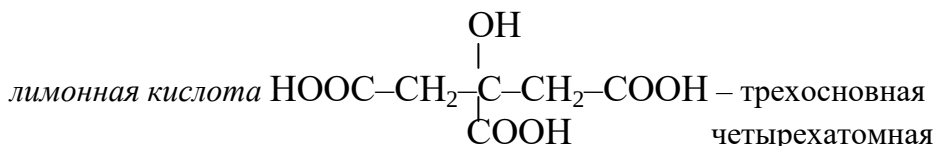
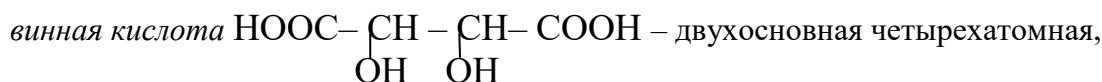
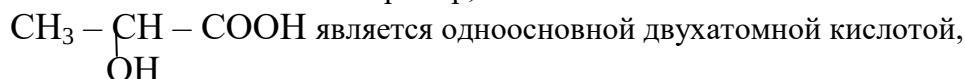
- А) А-хлорэтан, В- этилхлорид магния, С-оксид магния, Д-гидроксид магния;
 В) А-хлорэтан, В- этилхлорид магния, С-этилатхлорид магния, Д-этанол;
 С) А-хлорэтан, В- диэтил магния, С-этоксимагний, Д-этилат магния ;
 Д) А-хлорэтан, В- этилхлорид магния, С-ацетатхлорид магния, Д-уксусная кислота.

6. Какие связи имеют элементы (Pt – С) -(а) и (Sn – С)-(б)?

- А) (а)- ковалентные связи, (б)- d – орбитальные связи;
 В) (а)- ионные связи, (б)- ковалентные связи;
 С) (а)- d – орбитальные связи, (б)- ковалентные связи;
 Д) (а)- ковалентные связи, (б)- ионные связи.

Оксикислоты

Оксикислотами называются органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильной группы одну или несколько гидроксильных групп. Число гидроксильных, включая и входящие в состав карбоксильных групп, определяют атомность оксикислот. Например, *молочная кислота*

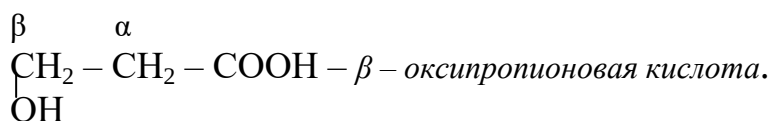
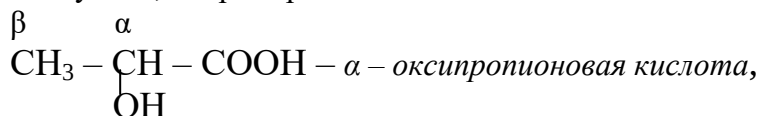


Изомерия, номенклатура

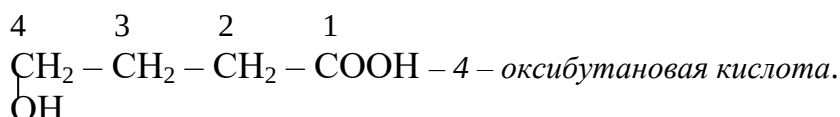
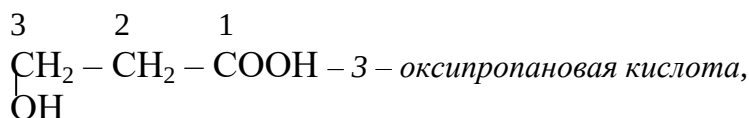
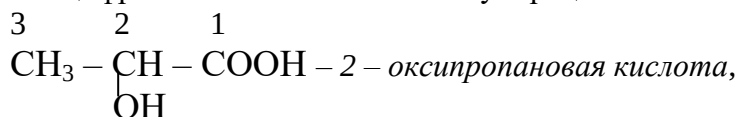
В зависимости от расположения карбоксила и гидроксильной группы по отношению друг к другу различают α, β, γ, δ и так далее оксикислоты, то есть *структурная изомерия* представлена изомерией положения OH-группы и изомерией углеродного скелета. Например, у молочной кислоты есть два структурных изомера:



Тривиальная номенклатура. Простейшие оксикислоты называют по их природным источникам, например, молочная кислота. Часто называют оксикислоты от соответствующих карбоновых кислот с указанием положения гидроксогруппы греческой буквой, например:



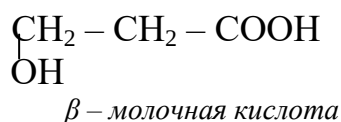
Систематическая номенклатура. По систематической номенклатуре название оксикислот производят от названия карбоновых кислот, добавляя приставку «окси» с указанием цифрой ее местоположения. Нумерация начинается с карбоксила, например:



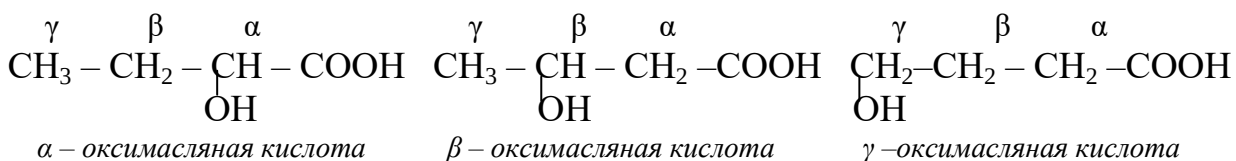
Гомологический ряд начинается оксимуравьиной или угольной кислотой:
 $\text{HO} - \text{COOH}$ – угольная кислота, оксимуравьиная (и.н.), оксиметановая (с.н.).
 $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} - \text{COOH}$ – гликолевая кислота (и.н.), оксиуксусная (р.н.), оксиэтановая (с.н.).

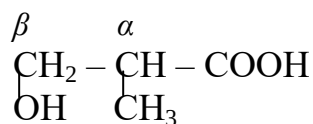
Эти две кислоты не имеют структурных изомеров.

Молочная кислота существует уже в виде двух **структурных изомеров** (α и β):

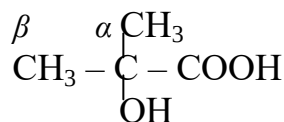


Следующий гомолог имеет изомеры как по положению гидроксогруппы, так и изомерии углеродного скелета:





β – оксиизомаляная кислота

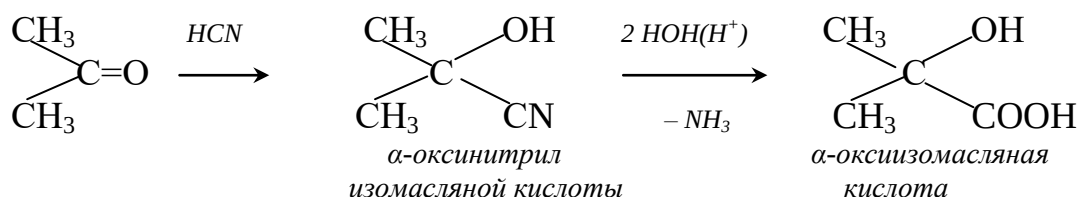


α – оксиизомаляная кислота

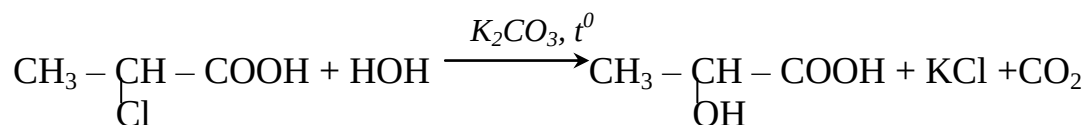
Среди оксикислот часто наблюдается **оптическая изомерия**, связанная с наличием асимметрического атома углерода.

Способы получения оксикислот

1) Из альдегидов и кетонов через оксинитрилы:



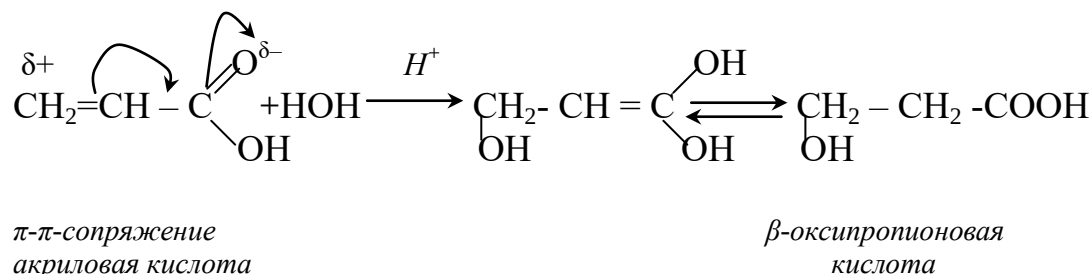
2) Гидролиз галогенозамещенных кислот:



Это удобный синтез α -оксикислот. В свою очередь α -галогенозамещенные кислоты легко получают галогенированием карбоновых кислот в силу большой подвижности α -атомов водорода.

3) Гидратация непредельных карбоновых кислот:

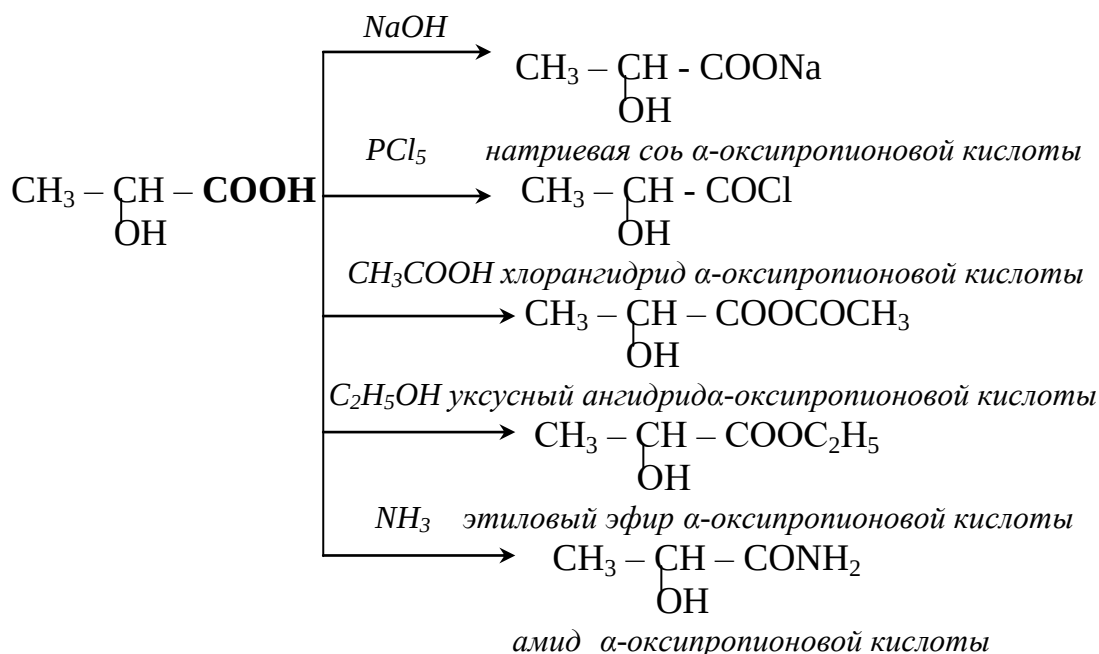
Эта реакция идет в присутствии кислых катализаторов и в зависимости от положения двойной связи по отношению к карбоксилу дает возможность синтезировать β -, γ -, δ - оксикислоты, например:



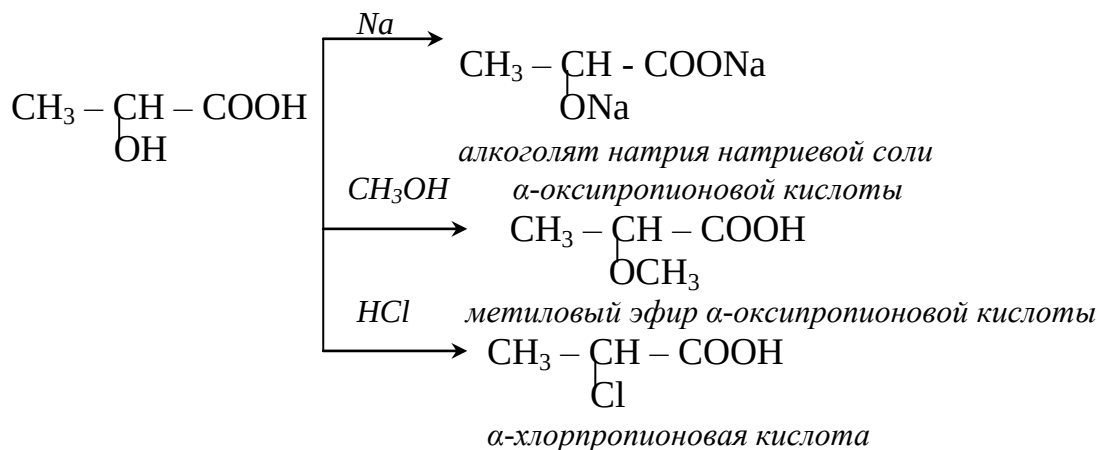
У акриловой кислоты наблюдается π - π -сопряжение, в результате чего присоединение воды идет против правила Марковникова. Полученное промежуточное соединение изомеризуется по правилу Эльтекова, в результате чего получают β -оксикарбоновую кислоту. Если двойная связь находится от карбоксильной группы на расстоянии 3-4 σ -связей, то эффект π - π -сопряжения теряется, и присоединение молекулы воды происходит по π -связи $\text{C}=\text{C}$ также против правила Марковникова:

Оксикислоты проявляют свойства как кислот, так и спиртов.

Как кислоты они дают соли, галогеноангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды:



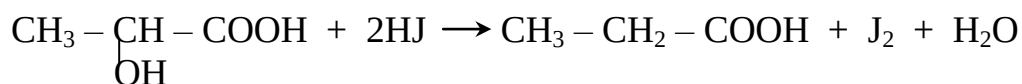
Как спирты оксикислоты образуют с соответствующими реагентами алкоголяты, простые эфиры, галогенокислоты и др.:



Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции. Например, при действии HCl замещается на галоген только спиртовый гидроксил, а при действии PCl₅ – и кислотный, и спиртовый гидроксил. При действии щелочей в первую очередь получаются соли кислот, а затем могут получаться и алкогольаты.

Обе функциональные группы взаимно влияют друг на друга. Особенно это сильно проявляется у α-оксикислот. Поэтому α-оксикислоты обнаруживают **специфические свойства**:

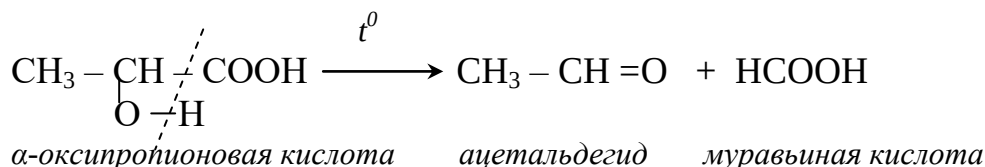
1) Восстановление α -оксикислот в карбоновые кислоты



α -оксипропионовая кислота

пропионовая кислота

2) Расщепление α -оксикислот



α -оксипропионовая кислота

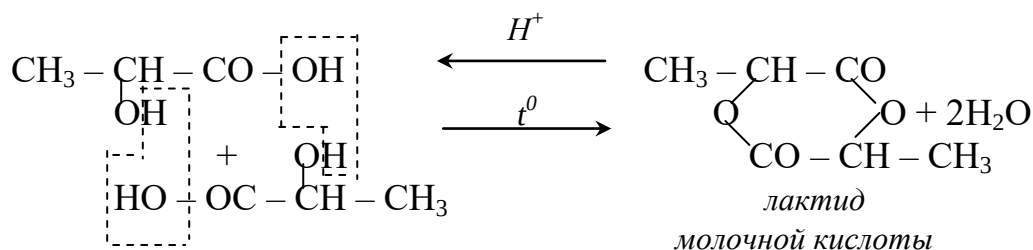
ацетальдегид

муравьиная кислота

Особые реакции при нагревании

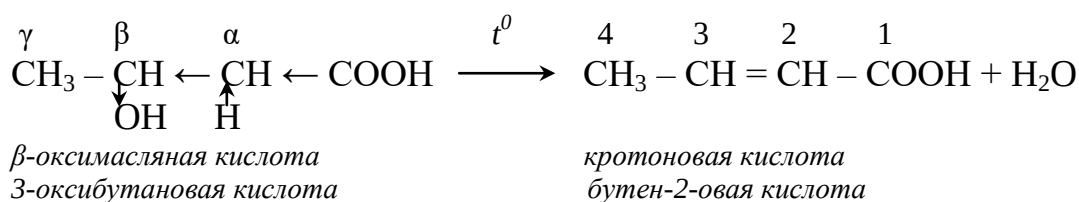
α -, β -, γ -, δ - и ε -Оксикислоты по разному относятся к нагреванию, отщепляя воду. При этом образуются разные продукты реакции.

α -Оксикислоты при нагревании отщепляют две молекулы воды от двух молекул оксикислот, в результате чего образуются внутренние циклические эфиры – **лактиды**, построенные из двух молекул кислот:



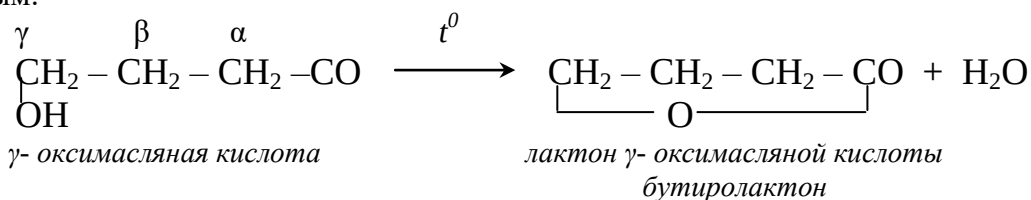
В кислой среде лактиды гидролизуются в исходные α -оксикислоты.

β -Оксикислоты теряют воду при нагревании по правилу Зайцева и дают **непредельные кислоты**:



Такое течение реакции обусловлено большой подвижностью α -водородных атомов по отношению к карбоксилу, чему способствует большой отрицательный индуктивный эффект как карбоксила, так и гидроксила.

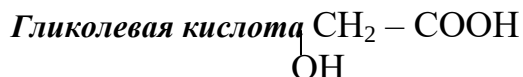
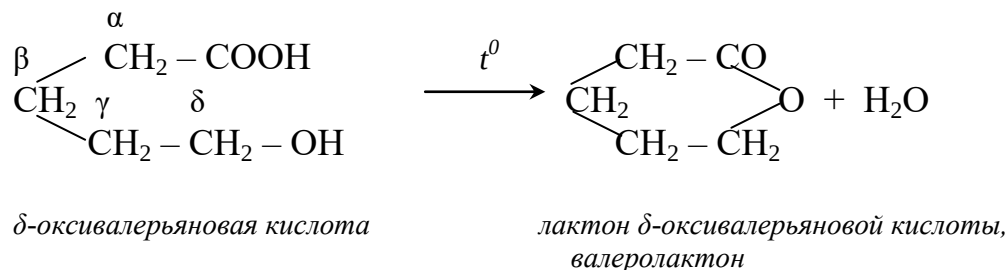
γ -, δ -, ε ... ω -Оксикислоты дают при нагревании **лактоны** – внутренние сложные эфиры, построенные из одной молекулы оксикислоты. Реакция открыта Зайцевым:



γ - оксимасляная кислота

лактон γ - оксимасляной кислоты
бутиролактон

γ -Лактонам присвоено по систематической номенклатуре окончание **–олид**, добавляемое к названию соответствующего алкана, например, бутанолид. Более распространенное название по исторической номенклатуре – бутиролактон. Другой пример:



не имеет асимметрического атома углерода, не имеет ни оптических, ни структурных изомеров.

Молочная кислота, у которой возможна структурная изомерия по положению гидроксила. α -Молочная кислота имеет асимметрический атом углерода, поэтому существует в виде двух оптических изомеров – антиподов и одного рацемата. Открыта Шееле в 1780 году, встречается в квашеной капусте, кислом молоке, в мышечной ткани. Применяется в кожевенном производстве и при крашении тканей.

Яблочная кислота существует в виде двух антиподов и одного рацемата в яблоках, винограде, клюкве, малине и др.

Лимонная кислота встречается в лимоне, винограде, крыжовнике, малине, свекле и др. В технике получают из глюкозы или при брожении махорки. Применяется в пищевой промышленности.

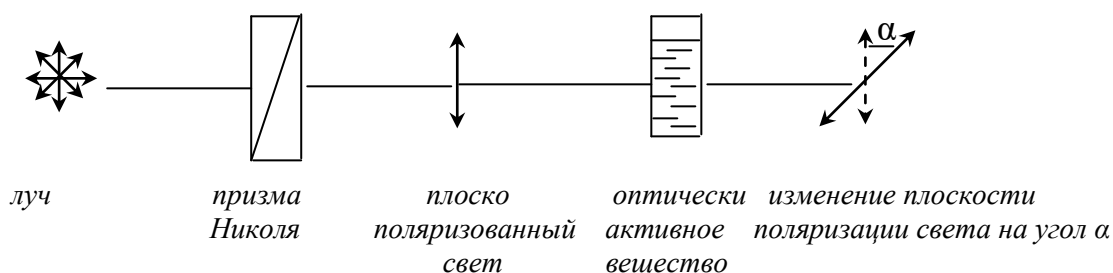
Оптическая изомерия оксикислот

Стереои́зомерия – это изомерия соединений, имеющих одинаковые структурные формулы, но различное расположение групп в пространстве. Существуют два основных типа стереоизомерии: геометрическая (цис-, транс-) и оптическая.

В 1860 году Л.Пастером было показано, что оптическая активность органических соединений является результатом их асимметрического строения. Однако лишь тетраэдрическая теория Вант-Гоффа и А. Ле Беля, открытая в 1874 году, позволила объяснить явление оптической активности.

Явление оптической активности широко распространено среди органических соединений: белков, углеводов. Это имеет большое значение, так как связано с асимметрией живого вещества и явлением жизни.

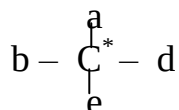
Оксикислоты, кроме гликолевой, являются оптически активными, так как обладают свойством вращать плоскость поляризации света. Что такое поляризованный луч? При прохождении сквозь призму Николя светового луча его колебания сохраняются только в одной плоскости, то есть луч становится плоскополяризованным.



Если при пропускании такого луч сквозь раствор исследуемого вещества произойдет отклонение его плоскости поляризации от первоначального на определенный угол α , измеряемый в градусах, то такое вещество является оптически активным.

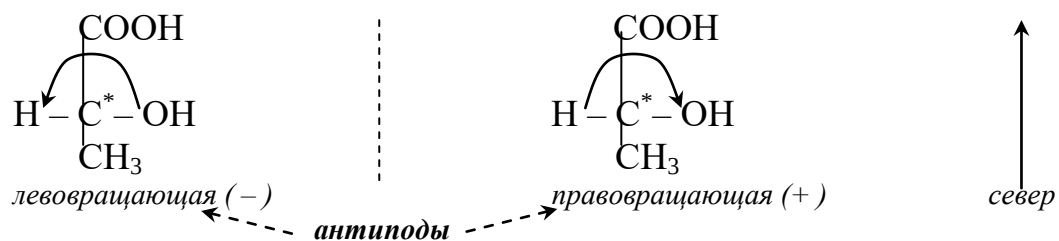
Оптическая активность связана с асимметрией молекулы, то есть наличием в молекуле асимметричного атома углерода. *Асимметричным атомом* углерода называется такой атом, который находится в гибридизации sp^3 и связан с четырьмя различными заместителями (атомами или группами атомов). Этот атом обозначают *.

Соединение, имеющее асимметричный атом углерода, является также асимметричным и вращает плоскость поляризации света, то есть вещество является оптически активным.



Асимметричной молекуле соответствует ее стереоизомер. Он является зеркальным отображением первого, как правой руке соответствует левая.

Два изомера, относящиеся друг к другу как зеркальные отображения, называются *антиподами*. Например, α -молочная кислота образует антиподы:



Антиподы или зеркальные изомеры имеют все физико-химические свойства одинаковые и отличаются друг от друга только знаком вращения плоскости поляризации света. Молекулы, вращающие плоскость поляризации света вправо (по часовой стрелке), называются правовращающими (+), а влево (против часовой стрелки) – левовращающими(–).

Э.Фишером предложены проекционные формулы асимметрических молекул. Система построения фишеровских проекций такова, что «западные» и «восточные» связи, образуемые асимметричным атомом углерода, считаются направленными *вперед* от плоскости бумаги, а «северные» и «южные» связи – *за* плоскостью бумаги. Выводить их из плоскости нельзя, допустимо только смещение в плоскости. Обе молекулы тождественны по элементарному составу, физическим и химическим свойствам и отличаются только оптическими и физиологическими свойствами. Одна молекула отклоняет плоскость поляризации света вправо, другая на столько же градусов – влево. Следовательно, они являются оптическими изомерами. Изомеры правовращающие и левовращающие являются оптическими антиподами и называются энантиоморфными формами или энантиомерами (*энантиос* в переводе с греческого означает противоположный).

Молекулярное соединение лево- и правовращающих форм оптически неактивно вследствие компенсации равных по значению противоположно направленных отклонений плоскостей поляризации и называется рацемической смесью или **рацематом** (+). Рацемат имеет иную кристаллическую структуру, чем чистые энантиомеры и этим обусловлено различие температур плавления, растворимостей и плотностей. Например, виноградная кислота является рацематом и имеет большую температуру плавления и меньшую растворимость, чем входящие в него энантиомеры,

откуда следует, что кристаллическая структура рацемической кислоты обладает большей стабильностью, то есть упаковка кристаллов смеси энантиомеров плотнее, чем упаковка каждого энантиомера.

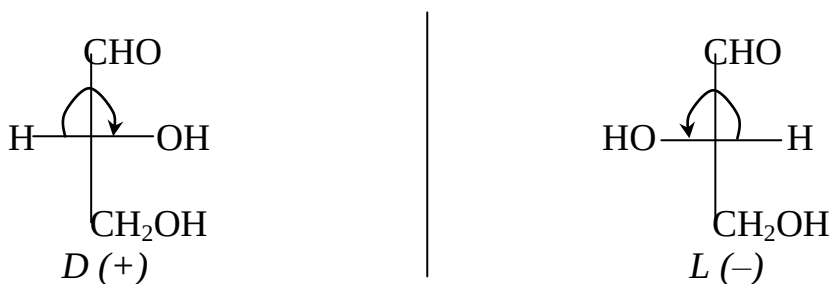
Упрощенное объяснение физического механизма вращения плоскости поляризации света асимметрической молекулой заключается в поглощении ею кванта света, переходе электрона на уровень с большей энергией, образовании на месте этого ушедшего электрона пробела («дырки»), к которому будут винтообразно двигаться электроны из двух частей молекулы. Направление вращения этого электронного потока противоположно для правого и левого изомеров. Это вращательное движение электронов изменяет направление колебания электрического поля излучения, что и приводит к вращению плоскости поляризации.

Асимметрию иначе называют хиральностью (от греческого «рука») и может быть переведено как рукоподобие.

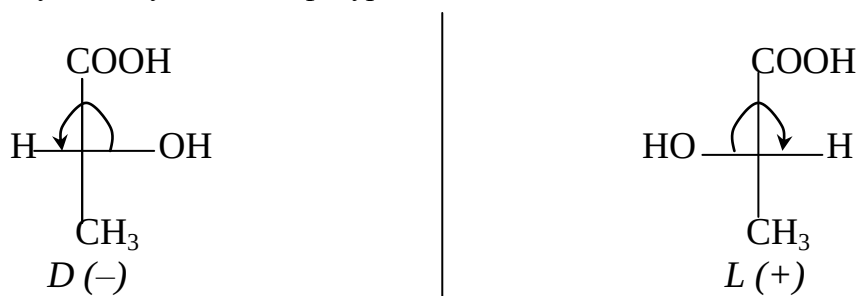
Направление и величина плоскости поляризации света не находятся в каком-либо простом соотношении с конфигурацией соединения. Например, молекула молочной кислоты является правовращающей, а молекула ее соли с металлом – левовращающей. Отсюда, знак вращения плоскости поляризации света не является надежной характеристикой конфигурации молекулы, общей для всех членов ряда.

Как установить конфигурацию молекулы? Химических методов для установления абсолютной конфигурации хиральных молекул нет. Однако оптически активные соединения можно химическим путем превращать друг в друга без нарушения конфигурации асимметрических центров. Таким образом, получены ряды соединений с одной той же конфигурацией. Зная абсолютную конфигурацию одного члена ряда, можно установить абсолютную конфигурацию для каждого вещества этого ряда.

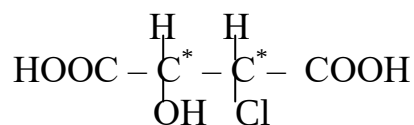
До 1951 года установление абсолютной конфигурации было невозможно. Розанов в 1906 году предложил использовать в качестве относительного стандарта правовращающий глицериновый альдегид, которому произвольно (интуитивно) приписали конфигурацию D:



Относительная конфигурация молочной кислоты была установлена превращением глицеринового альдегида в молочную кислоту. Эксперимент показал, что левовращающая молочная кислота соответствует D – глицериновому альдегиду по конфигурации. В 1951 году рентгеноскопически было показано, что выбор конфигурации глицеринового альдегида был правильным. Отсюда, молочной кислоте соответствует следующая конфигурация:

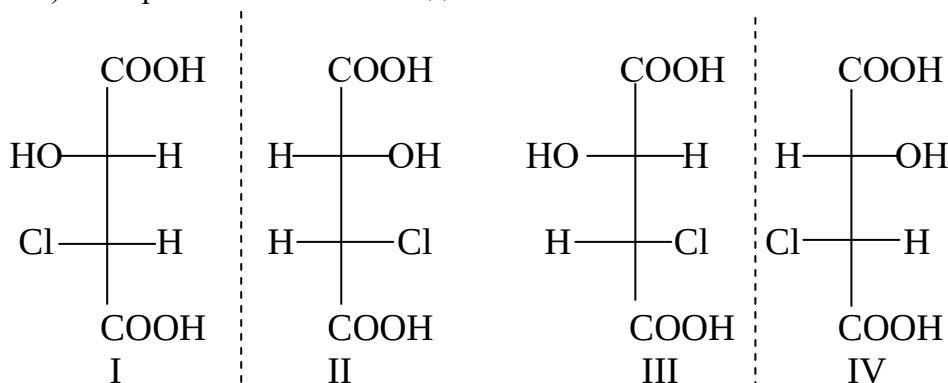


Примером двухосновной оксикарбоновой кислоты является хлоряблочная кислота, имеющая два асимметрических центра:



Пространственные модели хлоряблочных кислот могут быть изображены, исходя из следующих положений:

- 1) произвольное размещение атомов и групп, связанных с обоими асимметричными атомами углерода – изомер I;
- 2) изомер II – антипод I;
- 3) изомер III возникает при повороте на 180° части молекулы изомера I по связи C – C;
- 4) изомер IV является антиподом III.

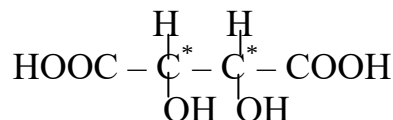


I и II – антиподы, III и IV – антиподы, I + II, III + IV – рацематы, I и III, I и IV, II и III, II и IV – диастереомеры.

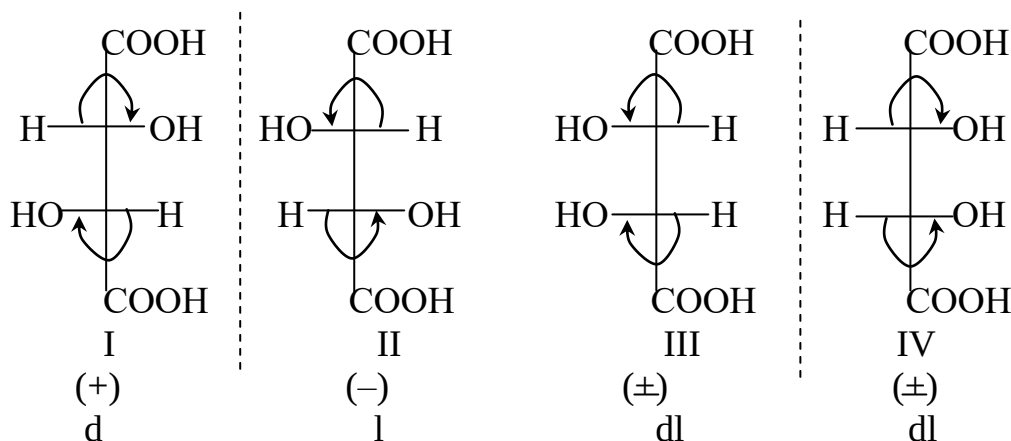
Диастереомерами называются соединения, у которых конфигурация у одних асимметричных атомов углерода одинакова, а у других – противоположная.

Общая формула количества оптических изомеров – $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Количество изомеров хлоряблочной кислоты отвечает формуле $N = 2^2$ и равно 4.

Другой пример – винная кислота:



В молекуле винной кислоты имеется два асимметрических атома углерода, следовательно, число оптических изомеров должно равняться четырем:

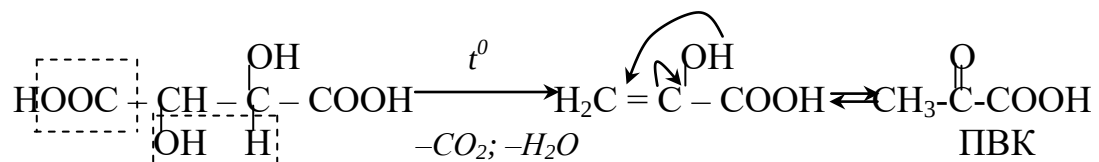


I и II – антиподы, III и IV – идентичны друг другу, так как при повороте на 180° в плоскости бумаги одна формула налагается на другую. Таким образом, вместо четырех изомеров существует только три и один рацемат (I + II). Стереизомер III оптически недеятелен вследствие внутренней компенсации вращения плоскости поляризации света, то есть он имеет симметрию молекулы и называется мезоформой или мезовинной кислотой.

Вещества с одинаковыми заместителями у хирального центра, расположенными в проекционной формуле Ньюмена по одну сторону, называются *эритро-изомерами*, а по разные стороны – *трео-изомерами*.

I и II изомеры являются трео-изомерами, антиподами, I + II – рацемат, который называется виноградной кислотой. Мезовинная кислота(III) по отношению к изомерам I и II является диастереомером, эритро-изомером.

d-Винная (+) или виннокаменная кислота широко распространена в природе (винограде, рябине и т.д.). Ее кислая калиевая соль осаждается в виде винного камня при брожении виноградного сока. Это кристаллическое вещество с температурой плавления 170°C , легко растворимо в воде. При нагревании декарбоксилируется и дегидратируется с образованием пировиноградной кислоты:



l – Винная кислота (–) практически не отличается по свойствам от своего антипода (d), кроме знака вращения поляризации света. Она получается из виноградной кислоты.

Обе кислоты (d и l) при продолжительном нагревании дают рацемат – виноградную кислоту и одновременно небольшое количество мезовинной кислоты. Виноградная кислота образуется и при смешивании равных количеств d и l винных кислот. Виноградная кислота (рацемат) отличается по физическим свойствам от винных кислот. Она кристаллизуется с молекулой воды, температура плавления кристаллогидрата равна 204°C . Отличаются по растворимости и соли этих кислот. При растворении рацемат диссоциирует на составляющие его винные кислоты.

Мезовинная кислота образуется при продолжительном кипячении винных кислот с едкими щелочами. Это наиболее устойчивая форма винных кислот. Она кристаллизуется с молекулой воды и имеет температуру плавления 140°C .

Способы разделения рацематов на антиподы

При синтезе органических соединений обычно получают рацематы. На практике, особенно в медицине, требуется выделить один какой-то антипод, так как живые организмы различно реагируют на антиподы. Разделение на антиподы имеет и большой теоретический интерес, так как является выжным средством установления строения и конфигурации органических соединений.

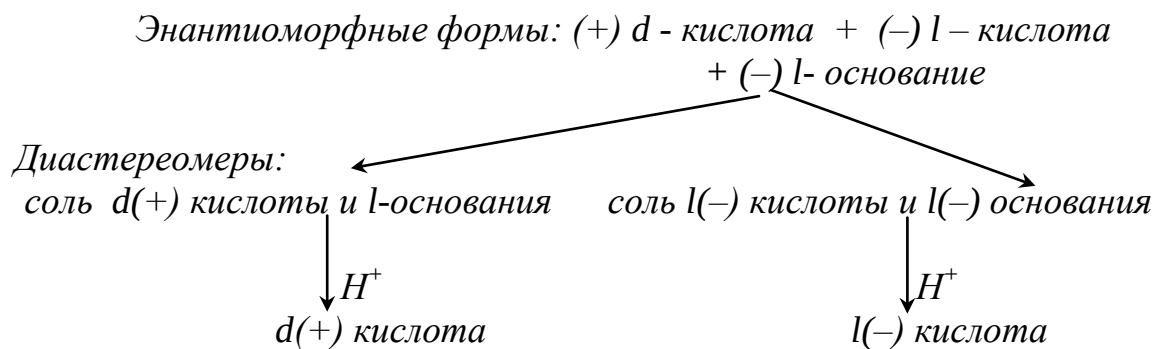
1) Механический отбор – открыл Луи Пастер. При определенных условиях соли рацемической смеси кислот кристаллизуются в виде правой и левой форм отдельно, то есть кристаллы являются зеркальным отображением друг друга, то есть они энантиоморфны. При помощи пинцета и лупы их отделяют друг от друга.

2) Биохимический метод – заключается в следующем. Различные микроорганизмы способны употреблять в процессе жизнедеятельности какую-либо

одну из оптически активных форм рацемата, другая форма остается в чистом виде. В этот момент необходимо отделить полученную активную форму оптического изомера от микроорганизмов, иначе микроорганизмы могут ее употребить для процессов своей жизнедеятельности после того, как первый изомер будет полностью израсходован. Например, микроорганизмы «чернильная плесень» употребляет в процессе жизнедеятельности (+) правовращающую винную кислоту, и если выращивать плесень на растворе виноградной кислоты, в этом растворе остается только (–) левовращающая винная кислота.

Некоторые ферменты избирательно разрушают один из антиподов, оставляя другой.

3) Химический метод – заключается в том, что из смеси полученных оптических изомеров (рацематов) получают смесь диастереоизомеров, которую раскристаллизовывают, потому что диастереомеры обладают различной растворимостью. Например, действуя на смесь двух антиподов – кислоты оптически активным основанием, получают две соли-диастереомеры. После разделения этих солей действуют более сильной кислотой и выделяют исходные оптические антиподы.



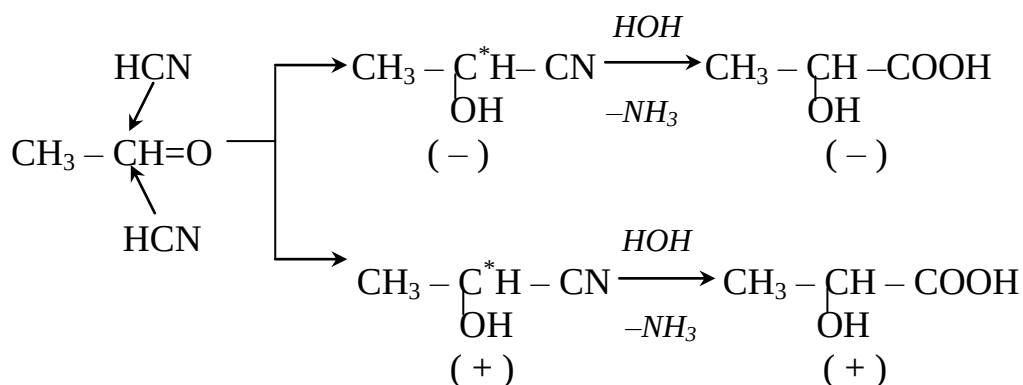
В качестве основания служат гетероциклы: бруцин, цинхонин, стрихнин.

4) Хроматографический метод получил применение в промышленности. Он основан на пропускании рацемата через оптически активный ионообменный полимер, в результате чего рацематы легко расщепляются на индивидуальные оптические изомеры.

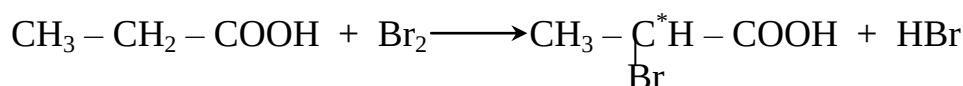
Асимметрический синтез

Оптически активные соединения, получаемые синтетическим путем, образуются в виде рацематов. Однако из оптически неактивного соединения при участии оптически активного вещества можно получить оптически активные соединения. Причем один из энантиомеров образуется в преобладающем количестве. Этот процесс называется асимметрическим синтезом.

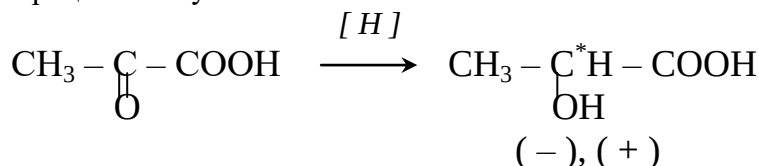
Например, при циангидриновом синтезе из уксусного альдегида получают в равных количествах лево- и правовращающие оксинитрилы, которые при гидролизе дают рацемическую смесь лево- и правовращающих молочных кислот. Это объясняется атакой HCN в равной степени с обеих сторон плоской карбонильной группы ($C=O$) и появлением асимметрического центра:



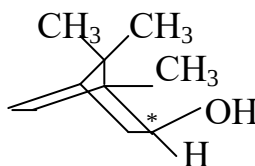
Или другой пример, при бромировании пропионовой кислоты получают рацемат $(-)(+)$ бромпропионовой кислоты:



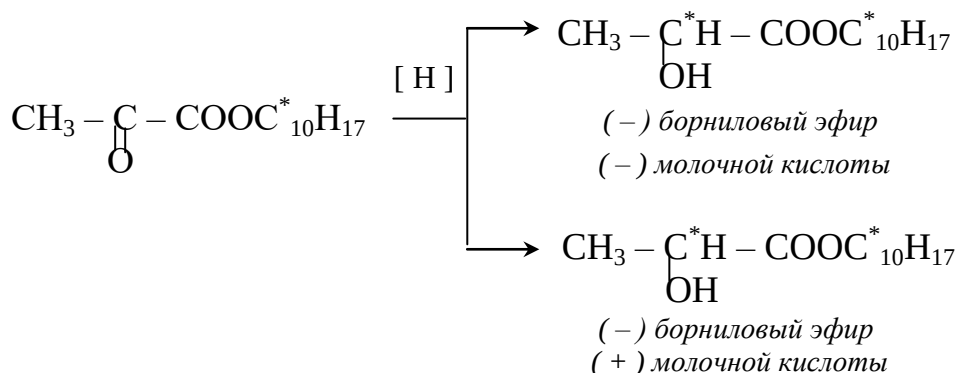
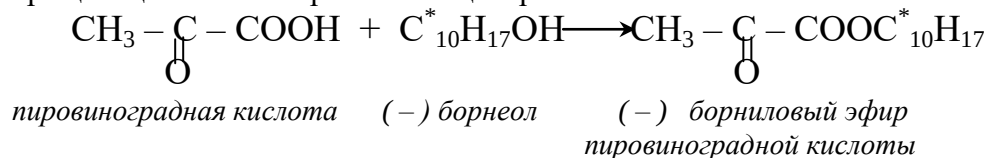
Следующим примером является восстановление пировиноградной кислоты, которая также не имеет асимметрического атома углерода, и в результате реакции получают рацемическую смесь молочных кислот:



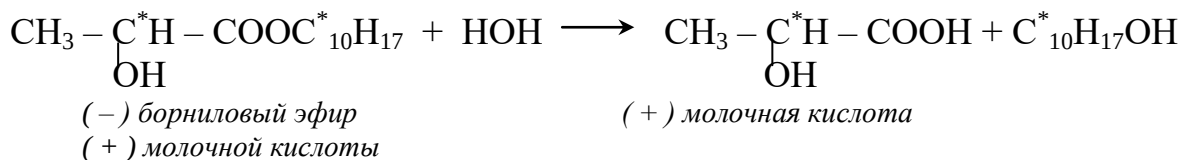
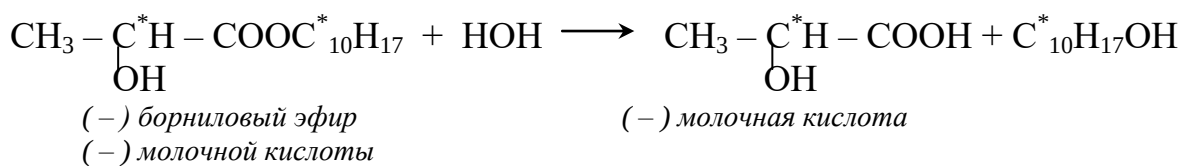
Если же из пировиноградной кислоты и оптически активного спирта $(-)$ борнеола $\text{C}_{10}^* \text{H}_{17} \text{OH} \leftrightarrow$



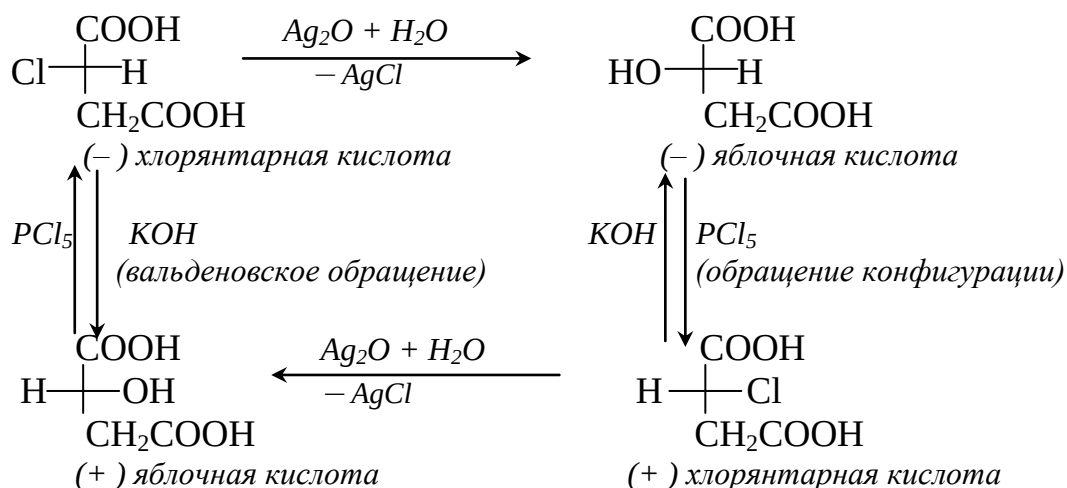
получить сначала эфир и подвергнуть его восстановлению, то из двух полученных изомеров – эфиров молочной кислоты будет преобладать $(-)$ левовращающий изомер, то есть наблюдается **асимметрическая индукция**, выражающаяся в том, что появление одного асимметрического центра с левовращающим изомером вызывает образование второго асимметрического центра с тем же знаком вращения, что и у первого центра. То есть один левовращающий асимметрический центр индуцирует появление второго левовращающего асимметрического центра:



После гидролиза эфира получают смесь изомеров молочной кислоты, в которой будет преобладать левовращающая форма:



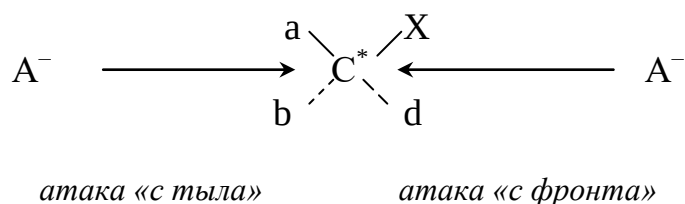
В 1897 году Вальден наблюдал явление изменения пространственной конфигурации оптически активных соединений, проявляющееся в перемене знака вращения. Это явление было названо вальденовским обращением. Например, если оптически активную (-) левовращающую хлорантарную кислоту подвергнуть гидролизу, то в зависимости от условий реакций можно получить (+) правовращающую или (-) левовращающую яблочную кислоту:



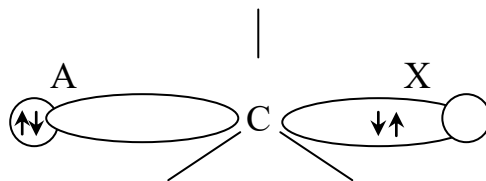
Итак, вальденовское обращение – это изменение конфигурации молекулы в процессе реакции без полной рацемизации.

Установлено, что вальденовское обращение происходит в реакциях нуклеофильного замещения по бимолекулярному механизму S_N2 . Поэтому применение пространственных представлений о протекании реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения позволило просто объяснить вальденовское обращение, бывшее долгое время непонятным.

Анион (A^-) имеет две возможности атаковать тетраэдрический асимметрический атом углерода оптически активного соединения: со стороны, противоположной отщепляемой группе «X», то есть атака «с тыла» и со стороны отщепляемой группы «X», то есть атака «с фронта»:

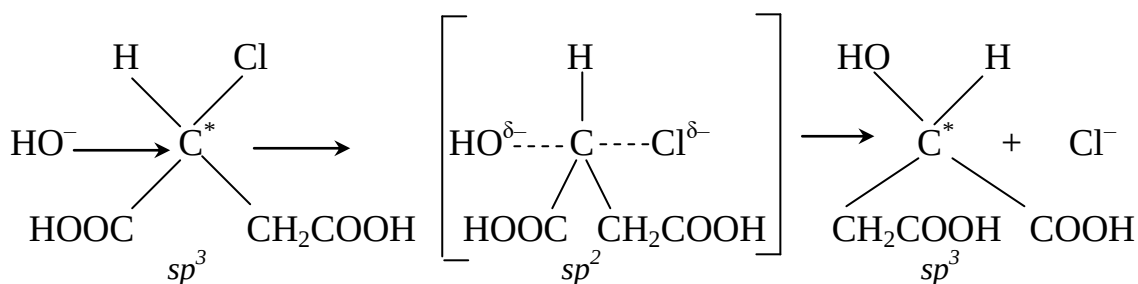


Показано, что реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения «с тыла» энергетически более выгодна вследствие образования линейной ненапряженной переходной структуры, в которой асимметрический атом углерода находится в sp^2 – гибридизации:



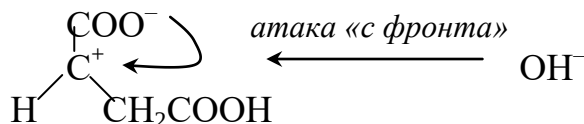
переходное состояние

Превращение переходного состояния в конечный продукт реакции сопровождается изменением конфигурации молекулы, то есть меняется знак ее оптической активности. Например, (+) правовращающая хлорянтарная кислота при щелочном гидролизе (нуклеофильная атака) через переходное состояние превращается в (–) левовращающую яблочную кислоту:



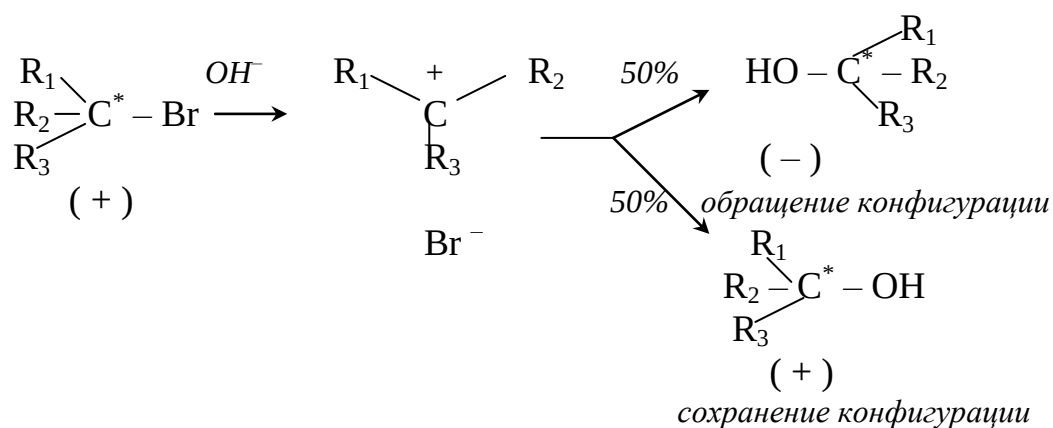
(+)-хлорянтарная кислота переходное состояние (–)-яблочная кислота

Сохранение знака оптической активности и конфигурации при гидролизе кислот, например, (–) хлорянтарной кислоты в (–) яблочную кислоту и (+) хлорянтарной кислоты в (+) яблочную кислоту может быть объяснено изменением механизма реакции, так как гидролизующий агент иной ($AgOH$). Здесь S_N1 механизм реакции. В этом случае образуется промежуточный карбокатион, который частично стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием карбокатиона – C^+ – с карбоксильным анионом COO^- :



В этот момент карбокатион еще не успевает сделаться плоским и нуклеофил HO^- атакует молекулу не «с тыла», а со стороны ушедшего атома галогена, то есть «с фронта». Поэтому асимметрический центр не перестраивается, и конфигурация не обращается.

Если же карбокатион становится плоским, то атака нуклеофилом – HO^- будет происходить одинаково вероятно с любой стороны плоского иона, и 50% образующихся молекул будут иметь ту же конфигурацию, что и исходная молекула, а 50% – обращенную конфигурацию, то есть произойдет рацемизация смеси:

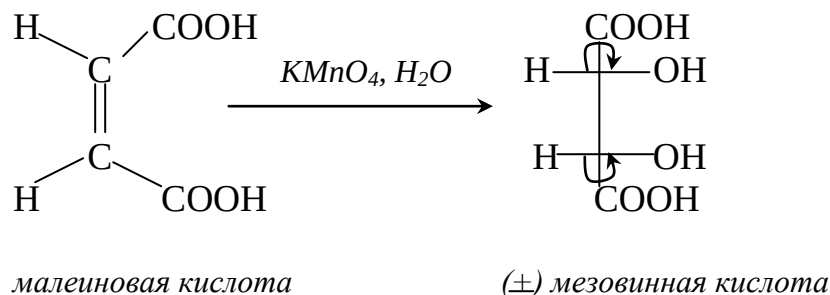
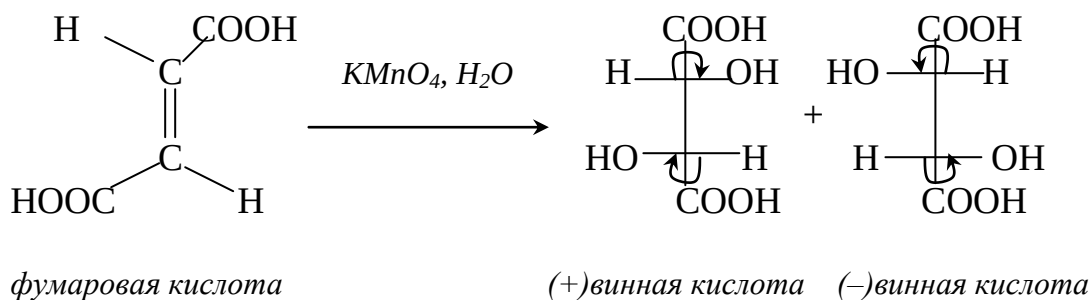


Атака «с тыла» может быть несколько преобладающей, если концентрация OH^- – группы будет большой и Br^- – ион не успеет уйти далеко от карбокатиона.

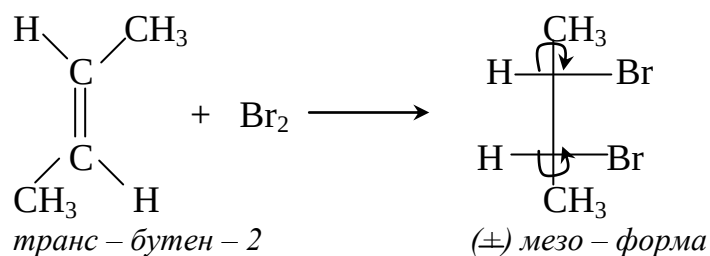
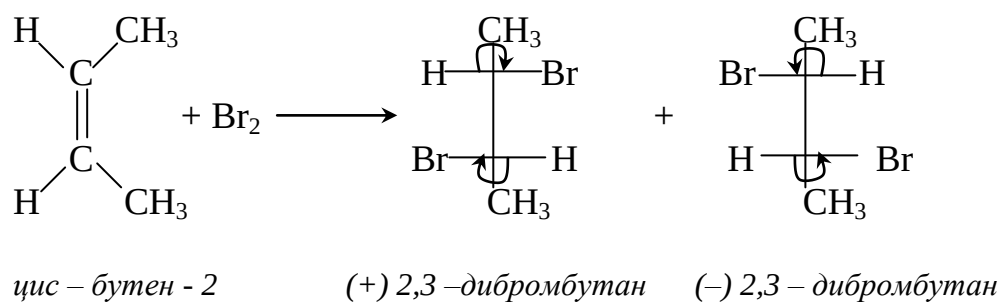
Взаимодействие цис – транс- изомеров и оптических изомеров

Интересно проследить взаимодействие цис – транс – изомеров и оптических изомеров (стереохимические реакции). Например, при окислении перманганатом калия в воде (реакция Вагнера) фумаровая кислота образует рацемическую смесь лево- и правовращающих винных кислот, а малеиновая кислота в тех же условиях образует мезовинную кислоту.

Окисление по Вагнеру проходит в цис – положение и может служить методом отличия цис – изомеров от транс – изомеров по оптической деятельности продуктов реакции после разделения рацемата на антиподы или оптической недеятельности и нерасщепляемости продукта реакции на антиподы:

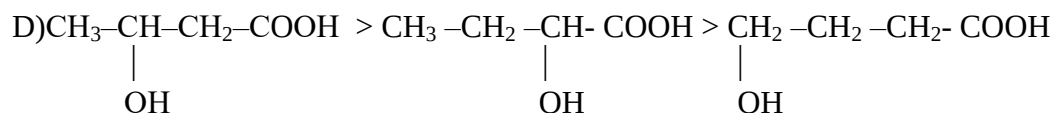
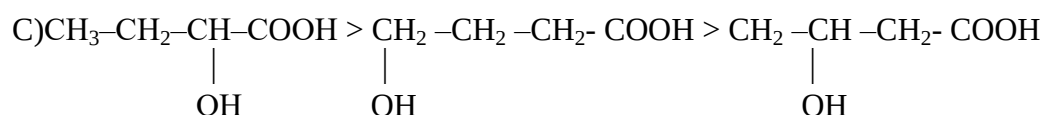
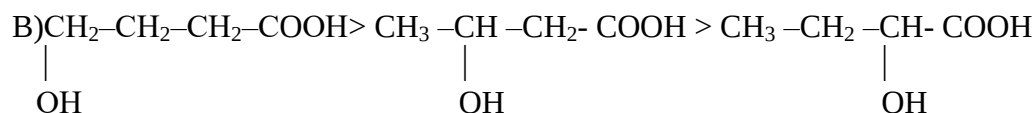
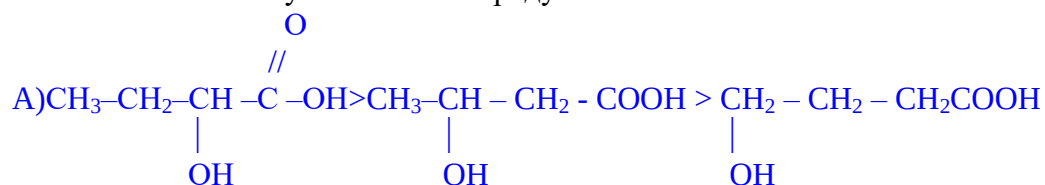


Другой пример, присоединение галогенов, галогеноводородов и других электрофильных реагентов к олефинам идет в транс – положение, причем из цис – олефина образуется рацемат оптически деятельных после разделения продуктов, а из транс – олефина образуется оптически недеятельная мезо – форма:

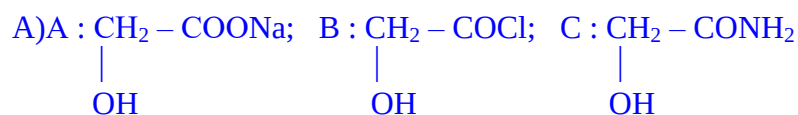
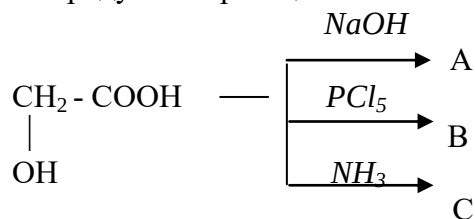


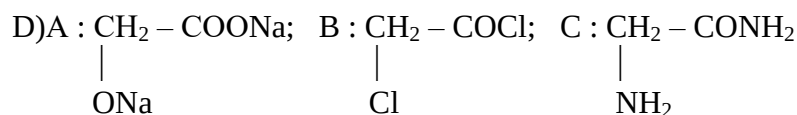
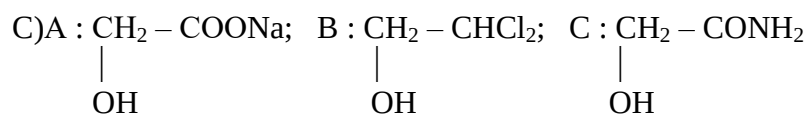
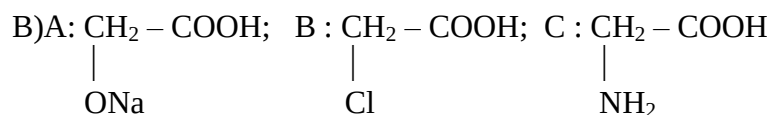
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Оксикислоты»

1. Кислые свойства уменьшаются в ряду:

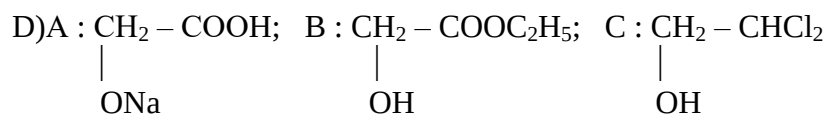
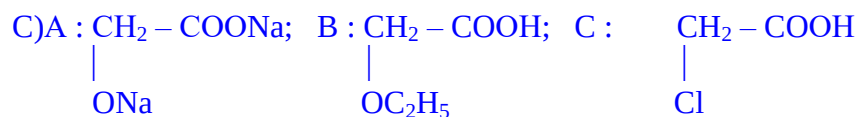
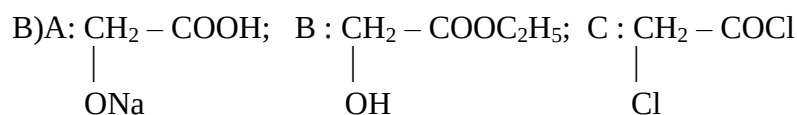
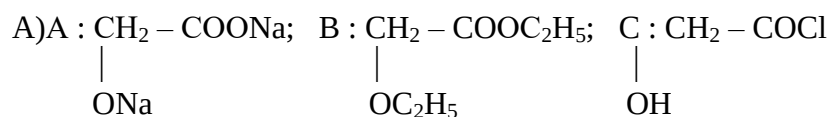
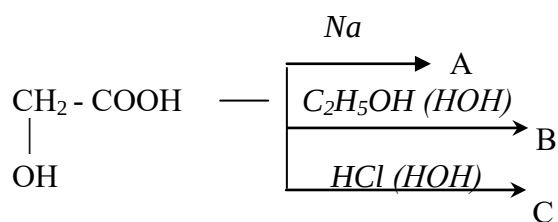


2. Продуктами реакций являются:





3. Продуктами реакций являются:



4. При нагревании α – оксикислот образуются:

- A) лактиды
- B) лактоны
- C) лактам
- D) пиперазин

5. При нагревании β - оксикислот образуются:

- A) непредельные кислоты
- B) лактиды
- C) лактамы
- D) лактоны

6. При нагревании γ - оксикислот образуются:

- A) неопределённые кислоты
- B) лактиды
- C) лактамы
- D) лактоны

6. Качественной реакцией на молочную кислоту является взаимодействие с

- A) FeCl_3
- B) NaOH
- C) KMnO_4
- D) Br_2

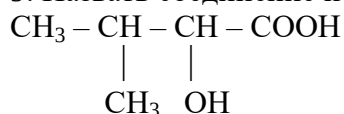
7. Качественной реакцией на винную кислоту является взаимодействие с

- A) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- B) NaOH
- C) KMnO_4
- D) Br_2

8. Качественной реакцией на лимонную кислоту является взаимодействие с

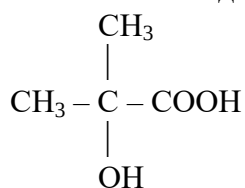
- A) $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)$
- B) NaOH
- C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- D) Br_2

9. Назвать соединение по систематической номенклатуре



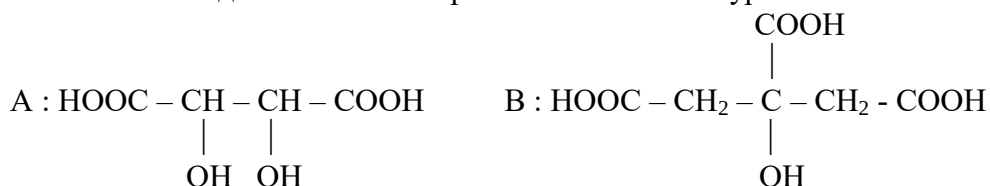
- A) 2 – метил – 3 – оксибутановая кислота
- B) 2 - окси – 3 - метилбутановая кислота
- C) α – оксиизовалерьяновая кислота
- D) α – метил - β - оксимасляная кислота

10. Назвать соединение по исторической номенклатуре



- A) α - оксиизомасляная кислота
- B) α – оксимасляная кислота
- C) 2 – окси – 2 – метилпропановая кислота
- D) 2 – метил - 2 – оксипропионовая кислота

11. Назвать соединения по исторической номенклатуре



- A) A : лимонная кислота, B : малоновая кислота

- В) А : лимонная кислота, В : винная кислота
С) А : щавелевая кислота, В : лимонная кислота
D) А: винная кислота, В: лимонная кислота

Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Оптическая изомерия»

1. Асимметрический атом углерода находится всегда в гибридизации
A) sp^3
В) sp^2
С) sp
D) spd
2. Число оптических изомеров подчиняется формуле:
A) 2^n
В) $2n + 4$
С) $4n + 2$
D) $2n$
3. Антиподы – это:
A) диастереоизомеры
В) структурные изомеры
C) зеркальные изомеры
D) рацематы
4. Диастереомеры – это оптические изомеры
A) у которых расположение заместителей у одних асимметричных центров одинаковые, а у других – противоположное
В) зеркальные изомеры
С) рацематы
D) все заместители у асимметричных центров противоположные
5. Рацематы – это
A) оптически недействительное вещества, состоящее из D + L – изомеров
В) оптически деятельное вещество, состоящее из D – и L – изомеров
С) антиподы
D) диастереомеры
6. D и L конфигурацию определяют по
A) расположению заместителей у асимметричного центра
В) знаку вращения поляризованного луча света
С) числу антиподов
D) числу диастереомеров
7. При действии на (–) хлорантарную кислоту реагентами AgOH (а) и KOH (б) образуется продукт реакции с сохранением конфигурации (в), обращением конфигурации (г), что соответствует механизму S_{N1} (д) или S_{N2} (е). Найти соответствие.
A) а-г,д; б-в,е;
В) а-в,е; б-г,д;
C) а-в,д; б-г,е;
D) а-е,д; б-г,в.

8. При асимметрическом синтезе продукт реакции имел тот же знак вращения, что и исходное соединение. Какой механизм реакции наблюдается в этом случае? С какой стороны происходила атака на асимметричный центр?

- A) S_{N1} , «с фронта»,
- B) S_{N2} , «с тыла»,
- C) S_{N1} , «с тыла»,
- D) S_{N2} , «с фронта».

9. При асимметрическом синтезе продукт реакции имел противоположный знак вращения, что и исходное соединение. Какой механизм реакции наблюдается в этом случае? С какой стороны происходила атака на асимметричный центр?

- A) S_{N1} , «с фронта»,
- B) S_{N2} , «с тыла»,
- C) S_{N1} , «с тыла»,
- D) S_{N2} , «с фронта».

10. Если в результате асимметричного синтеза образуется рацемат, следовательно наблюдался механизм реакции:

- A) S_{N2} ;
- B) E_1 ;
- C) S_{N1} ;
- D) E_2 .

11. При окислении $KMnO_4$ фумаровой кислоты (а) и малеиновой кислоты (б) образуются (+)винная кислота (в), (–)винная кислота (г), мезовинная кислота (д). Найти соответствие.

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

12. При бромировании цис-бутена-2 (а) и транс-бутена-2 (б) образуются оптически деятельные продукты (в), оптически недеятельный мезо-продукт (г) реакции. Найти соответствие.

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

13. Асимметрическая индукция – это появление на новом асимметричном центре

- A) знака вращения противоположного, что на первом асимметричном центре;
- B) знака вращения того же, что и на первом асимметричном центре;
- C) рацемата;
- D) мезоформы.

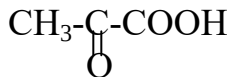
14. В результате асимметрического синтеза появляется

- A) рацемат в качестве продуктов реакции;
- B) мезо-форма в качестве продукта реакции;
- C) только один оптически деятельный продукт реакции;
- D) только один оптически недеятельный продукт реакции.

Альдегидо – и кетокислоты

Таутомерия

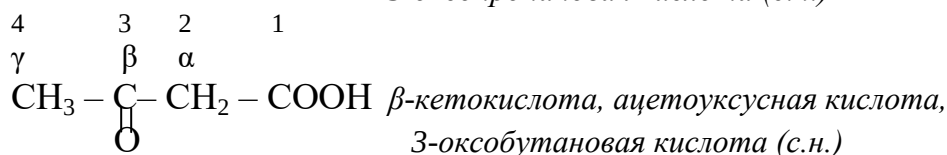
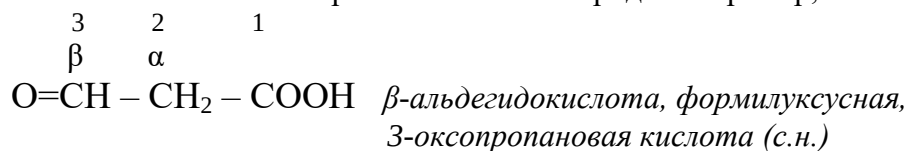
Альдегидокислотами называются органические соединения, содержащие альдегидо- и карбоксильную группы например: ОНС-СООН. **Кетокислотами** называются органические соединения, содержащие кето - и карбоксильную группы, например:



В зависимости от расположения карбонильной и карбоксильной групп эти кислоты разделяются на α -, β -, γ -, δ - и так далее кислоты.

Альдегидо- и кетокислоты рассматривают как производные соответствующей жирной кислоты, полученной замещением атома водорода на ацильный остаток.

Называют соединения чаще всего по исторической или тривиальной номенклатуре. По систематической или современной номенклатуре называют соответствующую карбоновую кислоту с добавлением приставки **-оксо-**. Цифрой указывается местоположение карбонильного кислорода. Например,



Многие оксикислоты являются важными метаболитами, участвующими в обмене веществ. Биологическая роль α -оксокислот заключается также в том, что они являются интермедиатами в биосинтезе α -аминокислот в живых организмах.

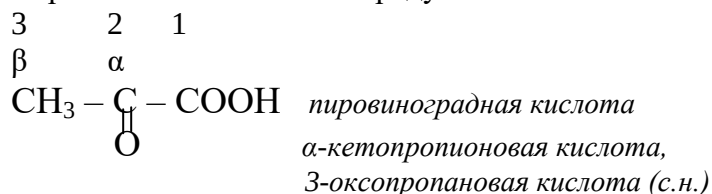
Гомологический ряд **альдегидокислот** начинается глиоксиловой кислотой $\text{O} = \text{CH} - \text{COOH}$. Это единственная α -альдегидокислота. Другой гомолог – формилуксусная кислота.

Под влиянием карбоксильной группы альдегидная группа в молекуле глиоксиловой кислоты сильно поляризована, вследствие чего эта кислота существует только в виде гидрата: $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Глиоксиловая кислота встречается в природе в незрелых фруктах. Эта кислота дает реакции, обычные и на альдегидную группу (реакции «серебряного зеркала», с гидросульфитом натрия и так далее), и на карбоксильную группу (образование солей, сложных эфиров и так далее).

Влияние двух групп друг на друга способствует вступить глиоксиловой кислоте в реакцию Канниццаро:



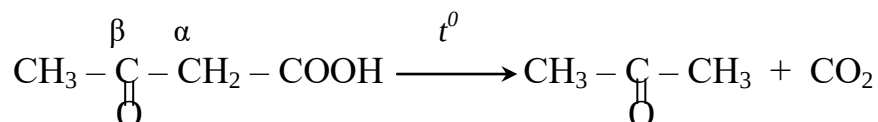
Первой в гомологическом ряду **кетокислот** является



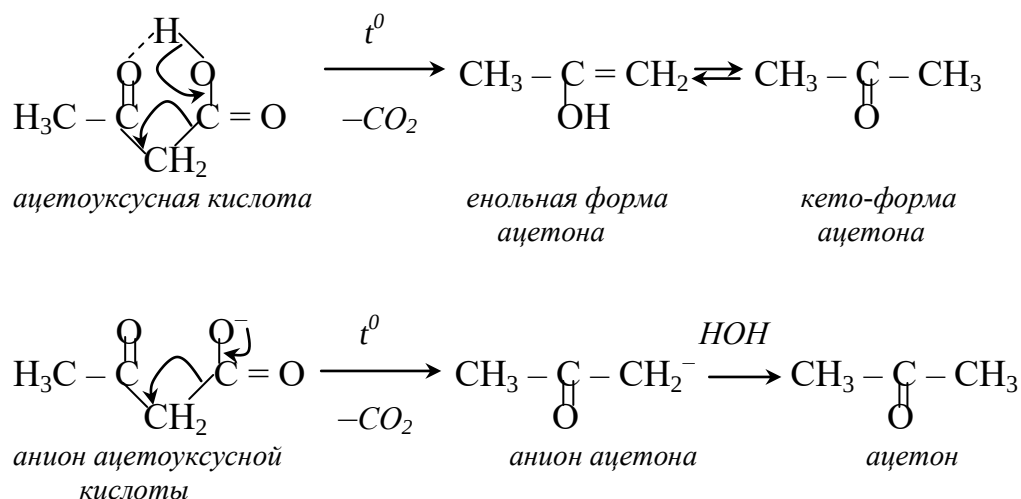
Она является промежуточным продуктом в спиртовом брожении и аэробном окислении глюкозы, жиров в тканях живого организма. Пировиноградная кислота была впервые получена нагреванием виноградной кислоты, откуда и произошло название. По активности это более сильная кислота ($pK_a = 10^{-3}$) по сравнению с пропионовой кислотой ($pK_a = 10^{-5}$) и дает все реакции, характерные для карбонильной и карбоксильной групп.

Наибольший интерес в практике органического синтеза представляет ацетоуксусная кислота.

Ацетоуксусная кислота или β -кетомасляная кислота легко разлагается при слабом нагревании на ацетон и оксид углерода (IV):



Точно также не устойчивы к нагреванию и соли ацетоуксусной кислоты. Как кислота, так и её анион легко декарбоксилируются при слабом нагревании. Реакция идет через образование шестичленного цикла:



У ацетоуксусной кислоты карбонильная и карбоксильная группы обладают отрицательным индуктивным эффектом, вследствие чего α -водородные атомы становятся очень подвижными. Наибольшей подвижностью обладают α -H-атомы у эфиров ацетоуксусной кислоты, что находит применение его в органическом синтезе.

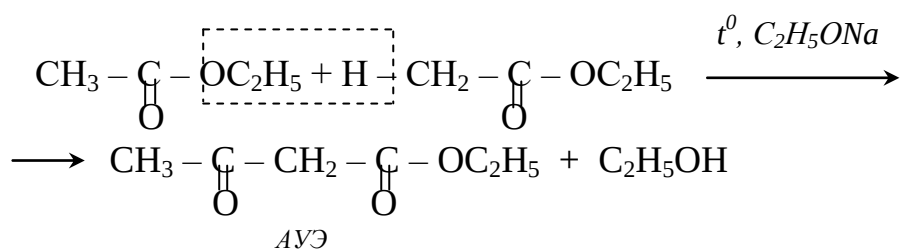
Ацетоуксусный эфир или этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (АУЭ).

Важную роль в органическом синтезе играет этиловый эфир ацетоуксусной кислоты. Он служит для получения кетонов, карбоновых кислот и др. Его называют просто ацетоуксусным эфиром.

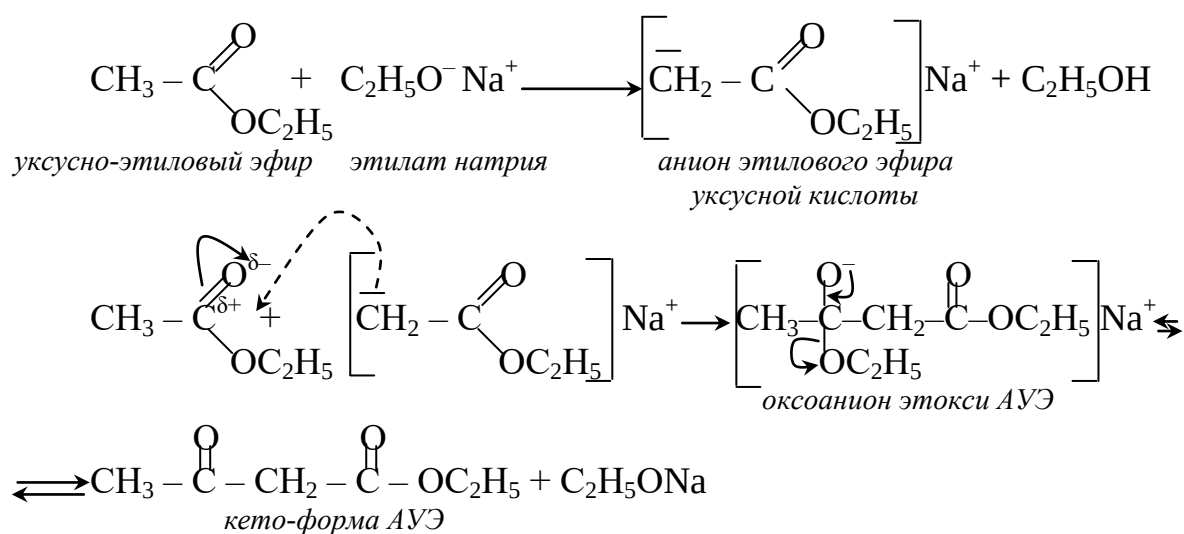
АУЭ – жидкость с приятным запахом, температура кипения 181°C , нерастворим в воде.

Получение АУЭ

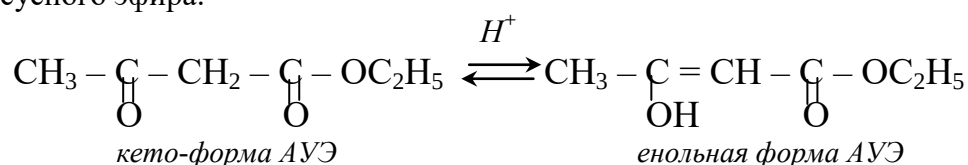
Получают АУЭ сложноэфирной конденсацией Кляйзена, то есть взаимодействием двух молекул этилового эфира уксусной кислоты при нагревании:



Присутствующий в этиловом эфире ацетоуксусной кислоты этанол взаимодействует с металлическим натрием, образуя этилат натрия, который является катализатором реакции Кляйзена. Этилат натрия взаимодействует с этиловым эфиром уксусной кислоты и образует анион этилового эфира уксусной кислоты, который обратимо присоединяется к другой молекуле уксусно-этилового эфира:



При подкислении образуется равновесная смесь енольной и кетонной форм ацетоуксусного эфира:



Ацетоуксусный эфир является как бы смесью двух различных веществ, а именно, этилового эфира β-кетомасляной кислоты и этилового эфира непредельной оксикислоты (этилового эфира β-оксикротоновой кислоты), то есть мы наблюдаем кето-енольную таутомерию у АУЭ. Каждая форма АУЭ, как кето-форма, так и енольная форма вступает в свои химические реакции, образуя ряд производных веществ. То есть АУЭ обладает двойственной природой по химическим свойствам.

Поскольку карбоэтокси-группа и карбонильная группа обладают большим отрицательным индуктивным эффектом, то α-водородные атомы становятся очень подвижными, что придает АУЭ свойства СН-кислоты. АУЭ диссоциирует на протон и сопряженный анион, который является общим для кето-формы и енольной формы АУЭ. Наблюдается таутомерия АУЭ, где на долю кето-формы приходится ≈ 90%, а на долю енольной формы АУЭ приходится ≈ 10%. Енольная форма энергетически менее выгодна, но образование шестичленного цикла с сопряженными связями и внутримолекулярной водородной связью компенсируют затраты энергии, поэтому склонность к енолизации АУЭ возрастает. Именно эти 2 фактора стабилизируют енольную форму АУЭ.

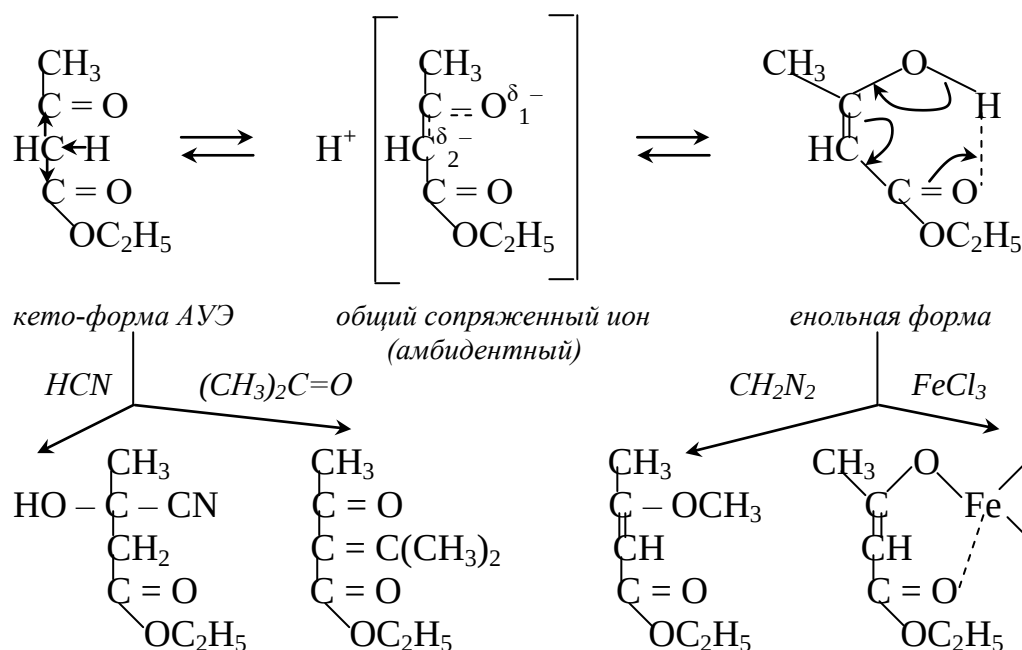
Реакции, характеризующие кетонную форму АУЭ

АУЭ вступает в реакции, типичные для кетонов, например, с HCN. Иногда реакция приобретает специфический характер, так как вступает в реакцию и вторая карбонильная группа. АУЭ является СН-кислотой ($pK_a=10^{-11}$), как и малоновый эфир, то есть α -водородные атомы становятся подвижными за счет отрицательного индуктивного эффекта сложноэфирной и карбонильной групп. Как СН-кислота АУЭ реагирует с карбонильными соединениями, например, с кетонами.

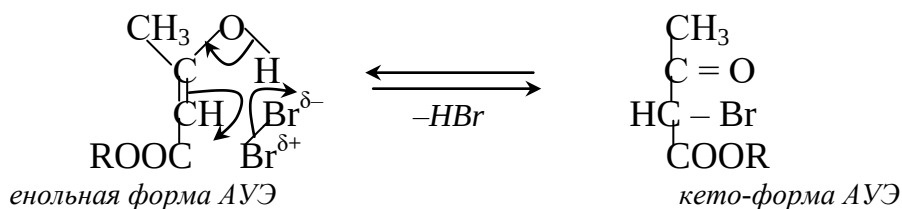
Реакции, характеризующие енольную форму АУЭ

Енольная форма АУЭ взаимодействует с $FeCl_3$, образуя комплексные соли, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. Именно, эта реакция является качественной на енольную форму АУЭ. При взаимодействии с диазометаном, который является характерным реагентом на подвижный атом водорода гидроксильной группы, АУЭ образует метиловый эфир β -оксикротоновой кислоты с выделением газообразного азота.

Таким образом, были выделены устойчивые производные кетонной и енольной форм АУЭ:



Количественным титрованием АУЭ бромом Мейером было установлено, что в обычных условиях при комнатной температуре АУЭ содержит в равновесии 92% кетонной и 8% енольной форм:



Существование равновесия между енольной и кетонной формами подтверждается реакцией с $FeCl_3$. Енольная форма АУЭ с $FeCl_3$ образует комплекс красно-фиолетового окрашивания. При добавлении брома фиолетовая окраска исчезает благодаря бромированию енольной формы. Через некоторое время окраска появляется

вновь, то есть кето-форма превращается в енольную форму. Этот опыт доказывает таутомерию АУЭ.

Явление динамического обратимого превращения изомеров, протекающее с разрывом и образованием связей и сопровождающееся перемещением атомов (чаще протона) и реже групп атомов, называется **таутомерией** (от греческого слова *таута* – «тот же самый» и *мерос* – «часть»), а вещества, способные к таутомерному превращению, называются **таутомерами**.

Впервые представление о таутомерных превращениях органических веществ было дано Бутлеровым А.М. в 1877 году. Это неотъемлемая часть теории химического строения органических соединений. Позднее в 1896 г. Кнорр и Кляйзен подтвердили таутомерию экспериментально.

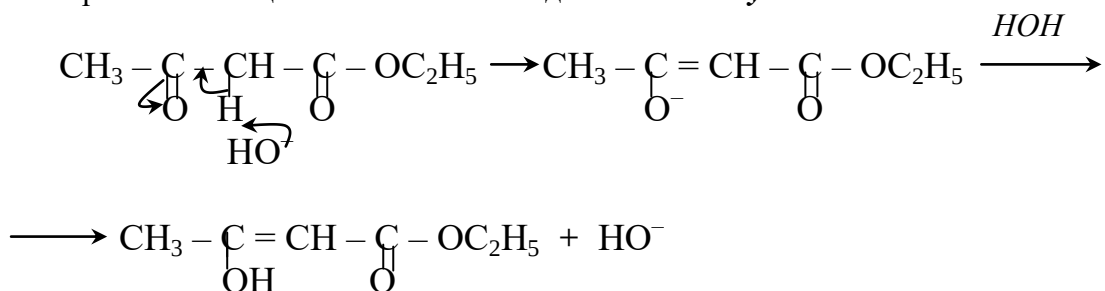
Таутомерные превращения кето- и енольной форм протекают через стадию сопряженного иона, образующегося в результате отщепления протона от кетонной или енольной формы. Установлено, что енольная форма АУЭ имеет цис-строение вследствие возникновения внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей её, поэтому цис-форма енола АУЭ энергетически выгоднее транс-формы енола.

Кабачник М.И. показал, что таутомерные превращения могут быть рассмотрены как равновесие двух кислот, имеющих различные основности, то есть таутомерные превращения подчиняются закономерностям кислотно-основных равновесий.

Кислотно-основные таутомерные превращения этилового эфира ацетоуксусной кислоты

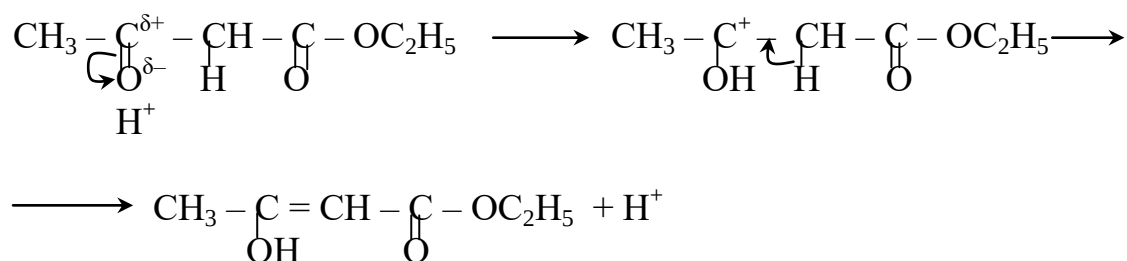
Катализ щелочью

При катализе щелочью атака HO^- идет по **С-атому**:



Катализ кислотой

При катализе кислотой атака HO^- идет по **О-атому**:



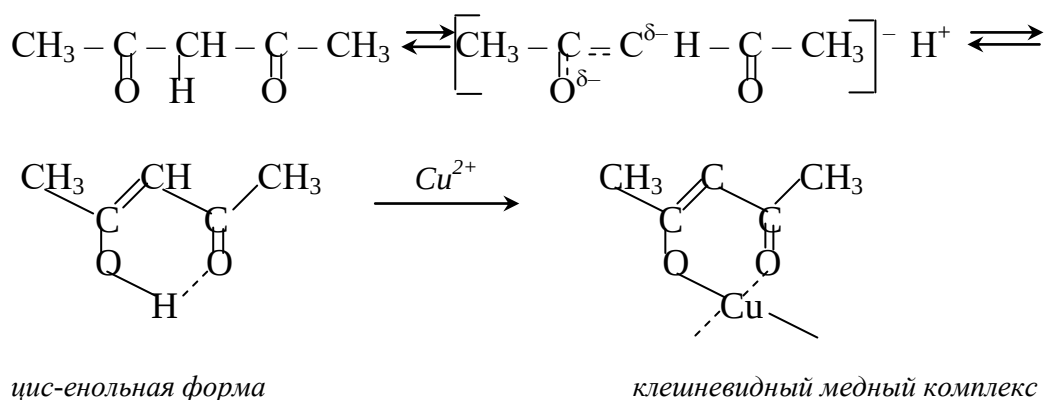
Существенное влияние на положение таутомерного равновесия оказывает **среда**, например, полярные растворители смещают равновесие в сторону кето-формы и понижают содержание енольной формы. Неполярные растворители повышают содержание енольной формы. Например, в ацетоне (полярный растворитель) содержание АУЭ в енольной форме – 7%, а в гексане (неполярный растворитель) содержание АУЭ – 46,4%.

Строение соединения также влияет на таутомерное равновесие. Например, α , α' -диметилАУЭ не способен к енолизации и не дает окрашивания при взаимодействии с FeCl_3 , так как у этого соединения нет α -водородных атомов.

Таутомерия у АУЭ называется кето-енольной таутомерией.

Кето-енольная таутомерия встречается и у **ацетилацетона**.

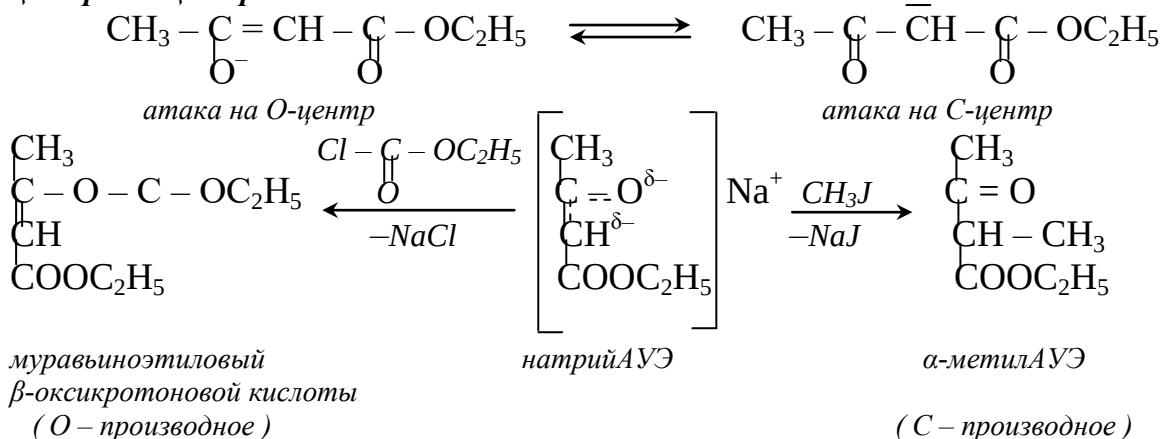
В обычных условиях ацетилацетон содержит 24% кетонной и 76% цис-енольной формы. Температура плавления кето-формы $+23^\circ\text{C}$, цис-енольной формы составляет -9°C . Водородный атом в цис-енольной форме легко замещается различными металлами (Be, Al, Cr, Fe, Cu). При этом возникают циклические комплексы металлов, которые называют клешневидными или хелатными. Подобные клешневидные соединения обладают термической устойчивостью и являются катализаторами некоторых реакций окисления и полимеризации:



Надо отличать таутомерию от изомерии. Таутомерия происходит при нормальной температуре и инертных растворителях, а равновесная изомерия происходит при нагревании и активных катализаторах или других воздействиях.

Но основной признак таутомерных веществ – это двойственное реагирование, то есть способность к образованию двух рядов производных как результат отдельного и самостоятельного реагирования двух находящихся в равновесии таутомерных форм одного соединения.

К понятию таутомерии надо относиться осторожно. Например, натрийацетоуксусный эфир может реагировать с образованием как С-производных (реагирует метиленовая группа), так и О-производных (реагирует гидроксогруппа). Здесь происходит не таутомерия, а двойственная реакционная способность. В зависимости от условий реакции молекула натрийацетоуксусного эфира может реагировать без переноса или с переносом реакционного центра. Например, анион АУЭ в результате кето-енольной таутомерии может иметь два реакционных центра: **О-центр и С-центр**:



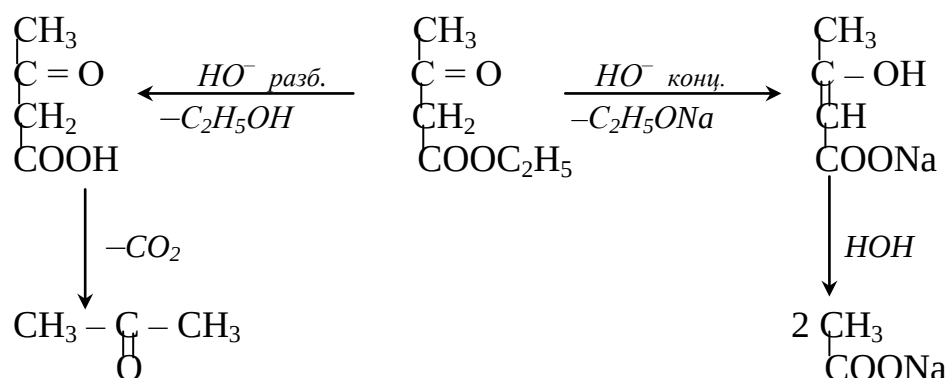
При атаке на анион АУЭ этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты реагирует О – центр и получают О – производное. При атаке другим реагентом, а именно, иодистым метилом реагирует С-центр и получают С – производное. Следовательно, причина двойственного реагирования натрийацетоуксусного эфира заключается не в таутомерии, а является результатом перераспределения электронной плотности в анионе под влиянием атакующего реагента.

К нетаутомерным превращения относится расщепление АУЭ.

Кетонное и кислотное расщепление АУЭ

Кетонное расщепление АУЭ происходит при нагревании с разбавленными щелочами. В результате гидролиза и декарбоксилирования образуется кетон – ацетон.

Кислотное расщепление вызывается нагреванием с концентрированными щелочами, которые расщепляют АУЭ с образованием двух молекул ацетата натрия:



кетонное расщепление

кислотное расщепление

Эти два вида расщепления АУЭ используют в органическом синтезе.

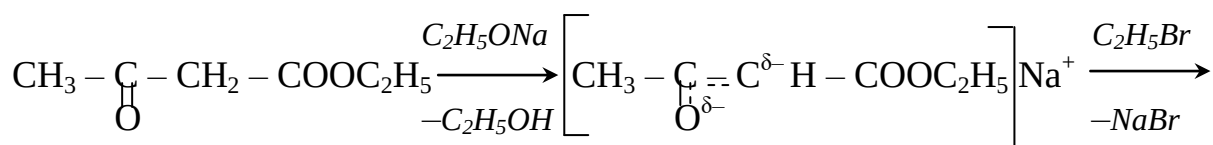
Применение ацетоуксусного эфира

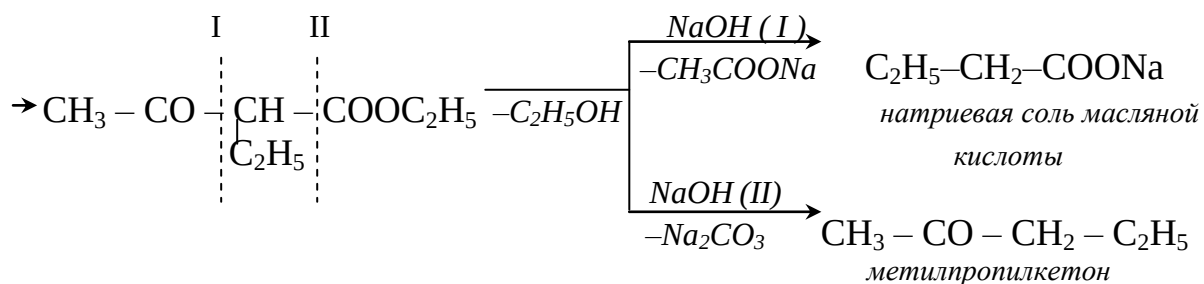
С помощью АУЭ можно получить различные кетоны, карбоновые кислоты, дикетоны и двухосновные карбоновые кислоты.

Примером служит получение метилпропилкетона или масляной кислоты, где атака алкильным реагентом идет по углеродному центру.

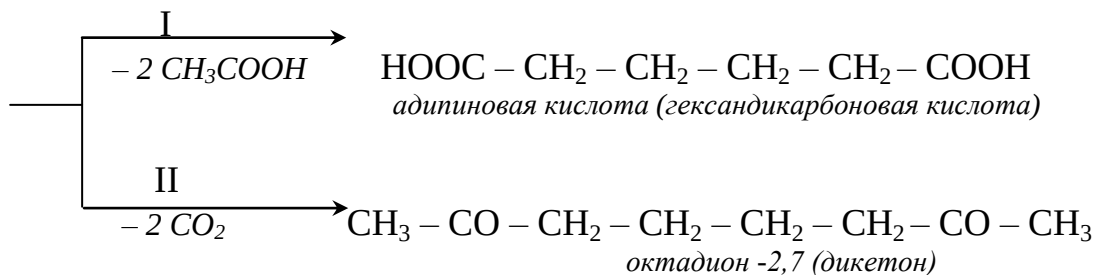
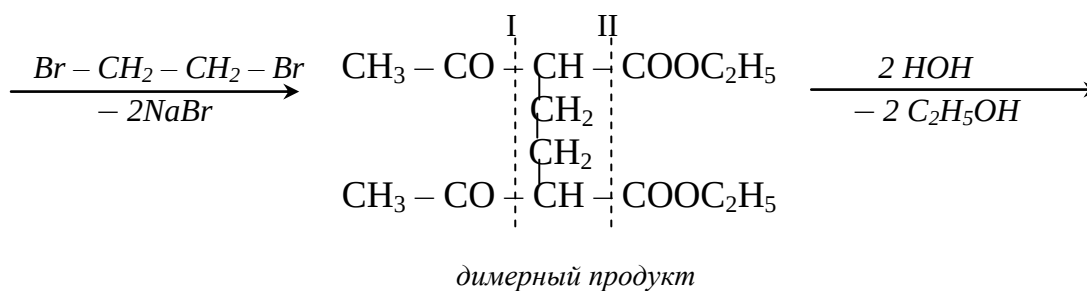
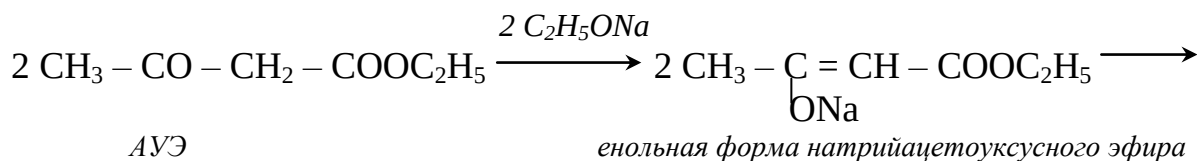
При взаимодействии катализатора этилата натрия и АУЭ образуется амбидентный ион натрийацетоуксусного эфира, у которого отрицательные заряды распределены между двумя атомами: кислородом и углеродом.

При действии на анион АУЭ бромистым этилом образуется **С-производное**, которое расщепляется с обеих сторон от атакуемого углеродного центра. Под действием гидроксида натрия расщепленный продукт образует в первом случае метилпропилкетон, во втором случае получают масляную кислоту:



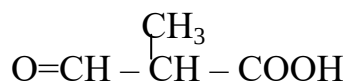


При действии на анион АУЭ другим алкильным реагентом, а именно, дибромэтаном реакция идет по **О-центру**, то есть образуется димерное соединение за счет взаимодействия двух молекул енольных форм АУЭ. При гидролизе димерный продукт реакции расщепляется с равной вероятностью по обе стороны от места присоединения алкильного реагента и образуется дикетон или дикарбоновая кислота:



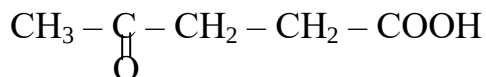
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Оксокислоты. АУЭ»

1. Назвать по систематической номенклатуре соединение:



- А) 3-оксо-2-метилпропановая кислота;
- В) 1-оксо-2-метилпропановая кислота;
- С) 3-оксо-2-метилпропионовая кислота;
- Д) 1-оксо-2-метилпропионовая кислота

2. Назвать по систематической номенклатуре соединение:



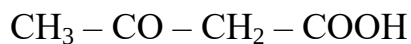
- A) 2-оксовалерьяновая кислота
- B) 2-оксопентановая кислота;
- C) 4-оксовалерьяновая кислота;
- D) 4-оксопентановая кислота.

3. Назвать соединение по тривиальной номенклатуре:



- A) β -формил- α, α' -диметилуксусная кислота;
- B) β -формилпропионовая кислота;
- C) 3-оксо-2,2-диметилпропановая кислота;
- D) 1-оксо-2,2-диметилпропионовая кислота

4. Назвать соединение по исторической номенклатуре:



- A) ацетоуксусная кислота;
- B) метилэтилкетон;
- C) ацетонкарбоновая кислота;
- D) 3-оксобутановая кислота

5. Качественной реакцией на енольную форму АУЭ является взаимодействие его с

- A) FeCl_3 ;
- B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$;
- C) HCN ;
- D) NaOH

6. Подвижность α -водородного атома у АУЭ обусловлена

- A) отрицательным индуктивным эффектом соседних групп;
- B) положительным индуктивным эффектом соседних групп;
- C) отрицательным мезомерным эффектом соседних групп (π - π);
- D) положительным мезомерным эффектом соседних групп (π - π)

7. Таутомерные превращения происходят при:

- A) нагревании;
- B) комнатной температуре;
- C) катализаторах;
- D) пероксидах

8. Дикарбоновые кислоты образуются из натрийацетоуксусного эфира при алкильном реагенте:

- A) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$;
- B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$;
- C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$;
- D) $\text{Br}_2\text{CH}-\text{CH}_3$

9. а) Этиловый эфир хлормуравьиной кислоты и б) йодистый метил при взаимодействии с АУЭ образуют в) О-производные и г) С-производные. Найти соответствие:

- А) ав и бг;
- В) аг и бв;
- С) авг и бвг,
- Д) авг и бв.

10. Таутомерии от динамической изомерии отличается условиями проведения реакций:

- А) нормальная температура, инертные растворители;
- В) нагревание, присутствие катализаторов;
- С) нормальная температура, присутствие катализаторов;
- Д) нагревание, инертные растворители

11. Монокарбоновые кислоты образуются из натрийацетоуксусного эфира при алкильном реагенте:

- А) $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$;
- В) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$;
- С) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$;
- Д) $\text{Br}_2\text{CH-CH}_3$.

12. Кетонное (а) и кислотное (б) расщепление ацетоуксусного эфира происходит при действии разбавленной щелочи (в), концентрированной щелочи (г). Найти соответствие.

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

13. Получение ацетоуксусного эфира – это

- А) сложноэфирная конденсация Кляйзена,
- В) сложноэфирная конденсация Канниццаро,
- С) сложноэфирная конденсация Тищенко,
- Д) сложноэфирная конденсация Мейера.

АМИНОКИСЛОТЫ

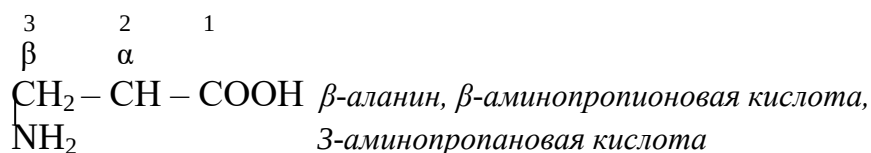
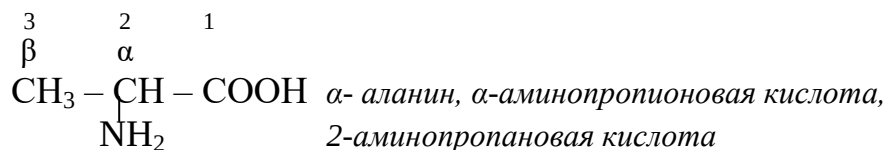
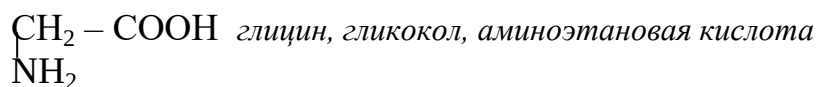
Аминокислотами называются органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную и amino-группы.

Аминокислоты имеют большое значение, так как из остатков аминокислот построены белковые вещества.

Изомерия, номенклатура

Название производится от соответствующих карбоновых кислот, обозначая положение amino-группы буквами греческого алфавита (историческая номенклатура) или цифрами (систематическая номенклатура). В практике наиболее применяется историческая номенклатура, то есть эмпирические названия.

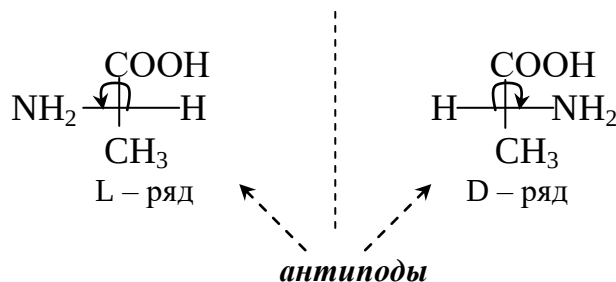
Гомологический ряд начинается аминокислотой:



Изомерия представлена структурной изомерией, выраженной в изомерии углеродного скелета и положением amino-группы, а также оптической изомерией.

В молекуле аминокислот могут быть одна или две amino-группы, одна или две карбоксильных групп.

Все природные аминокислоты кроме глицина оптически активны и принадлежат к L-ряду:



Способы получения аминокислот

В промышленности аминокислоты получают *микробиологическим методом*: в процессе жизнедеятельности бактерий нарушают её обмен белков, и вместо накопления белка микроорганизмы продуцируют какую-то одну аминокислоту, например, лизин. Так получают лизин и глутаминовую кислоту. Лизин увеличивает привес сельскохозяйственных животных, глутаминовая кислота применяется как приправа к пище (занимает 2-ое место после поваренной соли). Глутаминовая кислота улучшает вкус пищи и помогает бороться с некоторыми нервно-психическими заболеваниями.

α -Аминокислоты являются основным компонентом синтетической пищи на углеводной основе, содержит витамины и синтетические вкусовые вещества.

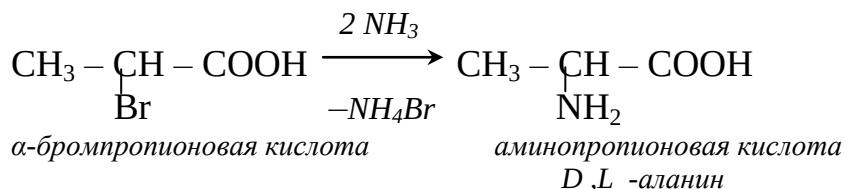
Гидролитический метод: проводят гидролиз натуральных белков (рогов, копыт, крови и так далее), из которых выделяются аминокислоты ($\approx 25\%$), причем две аминокислоты, находящиеся с края полипептидной цепи, которая подверглась гидролизу, выделяется в большем количестве, чем другие. Полученные аминокислоты пропускают через ионообменные смолы.

Оба метода приводят к получению смеси оптически активных α -аминокислот L-ряда.

Синтетические методы
дают рацемические смеси D- и L-аминокислот.

1) Аминирование α -галогенокарбоновых кислот (реакция Перкина)

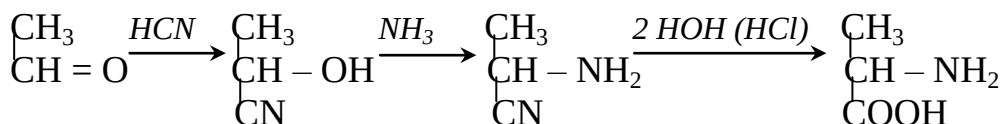
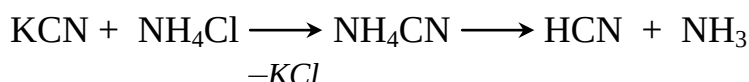
При непосредственном аминировании α -галогенокарбоновых кислот или их эфиров избытком аммиака (для предупреждения образования вторичных и третичных аминов) образуются аминокислоты:



Выходы аминокислот снижаются с усложнением строения карбоновых кислот.

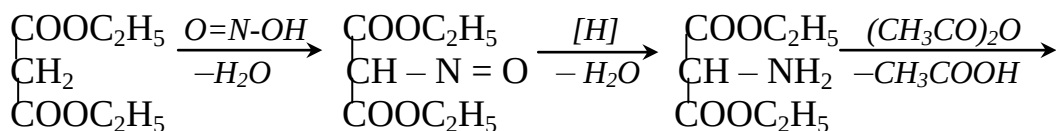
2) Циангидриновый метод – метод Штрекера-Зелинского

Этот метод заключается во взаимодействии альдегидов или кетонов с синильной кислотой в присутствии аммиака. Метод Штрекера заключается в применении смеси аммиака и циангидрина, а метод Зелинского – в применении цианида калия и хлорида аммония:

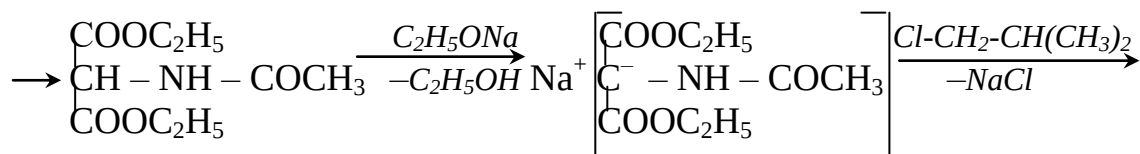


уксусный альдегид *α -оксинитрил пропионовой кислоты* *α -аминонитрил пропионовой кислоты* *D, L -аланин*

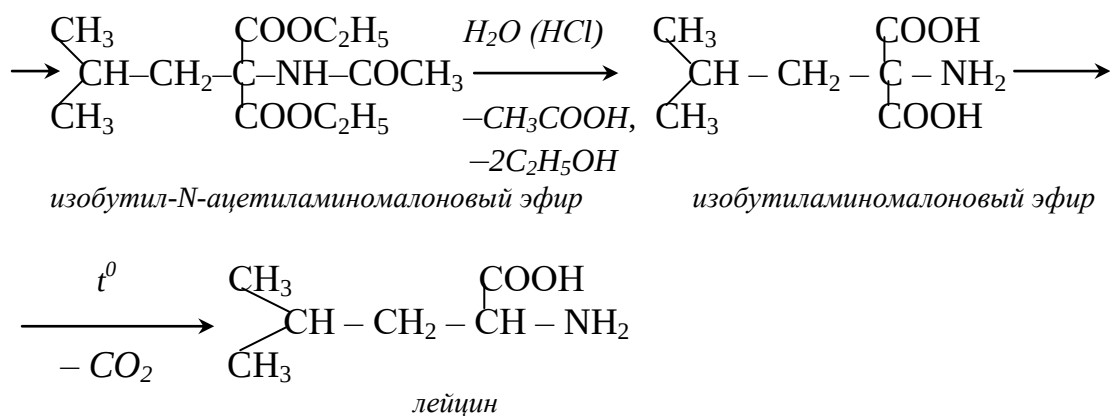
3) Алкилирование аминомалонового эфира



малоновый эфир *нитрозомалоновый эфир* *аминомалоновый эфир*



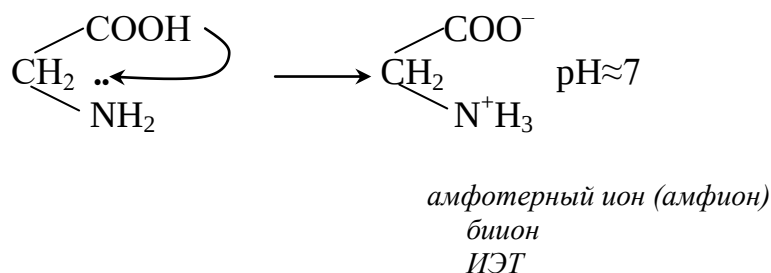
N-ацетиламиномалоновый эфир *Na-N-ацетиламиномалоновый эфир*



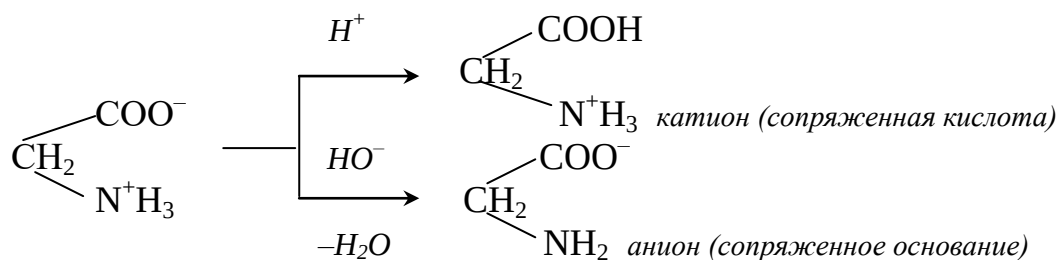
Алкилирование малонового эфира ярко демонстрирует возможности органического синтеза для получения аминокислот. При взаимодействии малонового эфира с азотистой кислотой образуется нитрозомалоновый эфир, который при восстановлении дает аминомалоновый эфир. Далее для защиты amino-группы от побочных реакций вводят в реакцию смесь уксусный ангидрид, который блокирует amino-группу. Полученный N-ацетиламиномалоновый эфир обрабатывают этилатом натрия (реагент на подвижный α -водородный атом) для получения Na-N-ацетиламиномалонового эфира. Последний реагирует с хлористым изобутилом, в результате чего получают изобутил – N-ацетиламиномалоновый эфир. При гидролизе в кислой среде amino-группа освобождается от защиты, то есть восстанавливается, а сложноэфирные группы превращаются в карбоксильные. Две карбоксильные группы у одного углеродного атома неустойчивы, поэтому при нагревании происходит декарбоксилирование и образуется конечный продукт реакции – аминокислота лейцин (2-амино-4-метилпентановая кислота).

Химические свойства

Свободные α -аминокислоты в результате взаимодействия основной (NH_2)-группы и кислой (COOH)-группы в водных растворах существуют в виде внутренних солей, представляющих собой биполярные ионы:



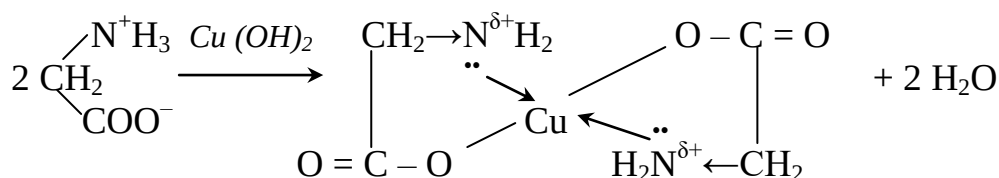
Бион в зависимости от pH среды превращается в катион или анион:



Образование солей

а) Образование комплексных солей

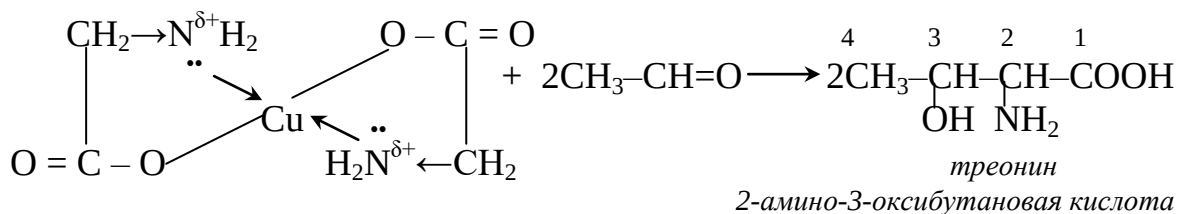
α -Аминокислоты с тяжелыми металлами образуют соли комплексного характера. При взаимодействии с гидроксидом меди (II) аминокислоты дают комплексные соли интенсивно синего цвета:



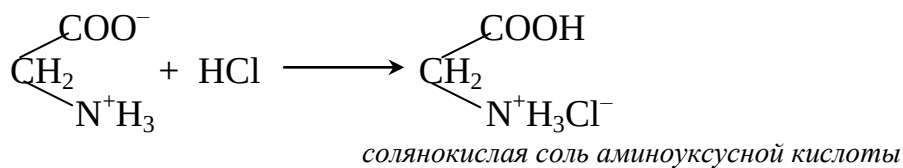
комплексная соль глицилата меди
(комплексная медная соль аминокислотной кислоты)

Клешневидное соединение образуется за счет координационных связей у катиона меди, который имеет свободные d-орбитали. Свободная электронная пара у атома азота занимает эти d-орбитали и возникает донорно-акцепторная координационная связь, то есть атом меди в комплексном соединении имеет две ковалентные и две координационные связи.

Поскольку амино-группа обладает отрицательным индуктивным эффектом, а в комплексном соединении является и электроноакцептором (так как часть электронной плотности ушла на образование координационной связи), то увеличивается подвижность атомов водорода метиленовой группы $-\text{CH}_2-$. Это используется в реакции конденсации с альдегидами для получения других аминокислот:

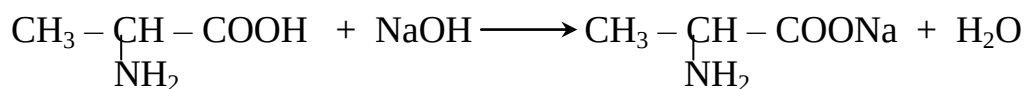


б) Взаимодействие с кислотами:



Эти соли хорошо кристаллизуются.

в) Взаимодействие с основными:

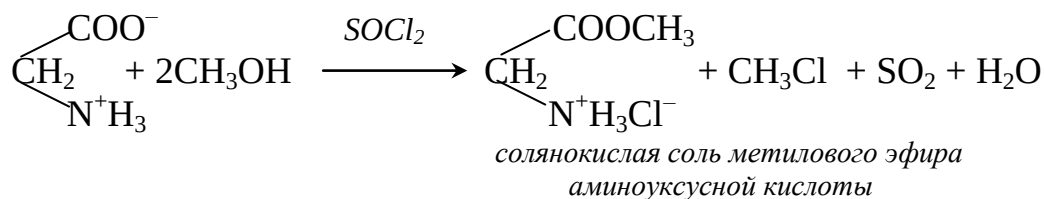


2-аминопропановая кислота

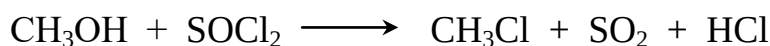
натриевая соль 2-аминопропановой
кислоты (α -аминопропионат натрия)

Реакции по карбоксильной группе

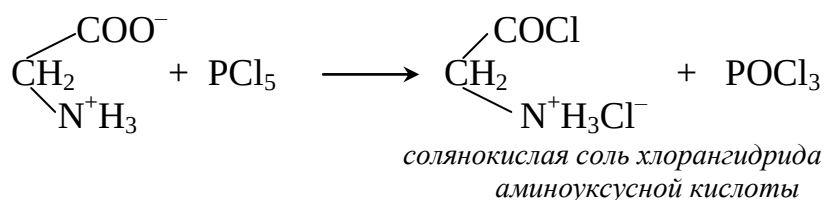
а) Образование сложных эфиров:



SOCl_2 - хлористый тионил применяется для того, чтобы атаковать CH_3 - группу, а не CH_3O^- -анион:

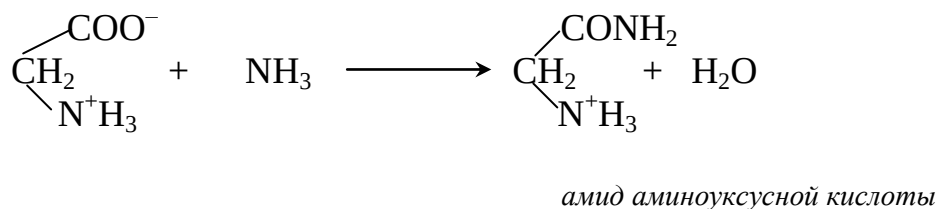


б) Взаимодействие с пятихлористым фосфором:

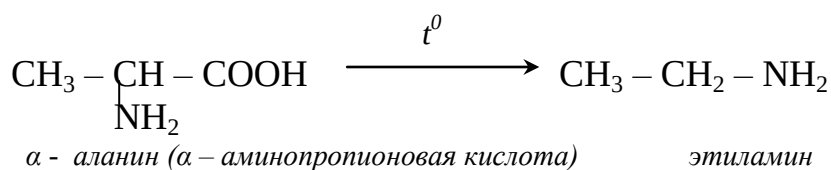


Хлорангидриды неустойчивы и существуют в виде солянокислых солей.

г) Взаимодействие с аммиаком:

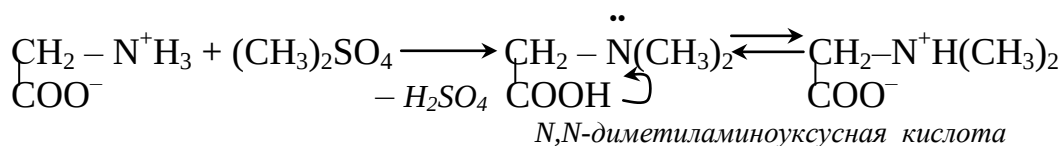


д) Декарбоксилирование:



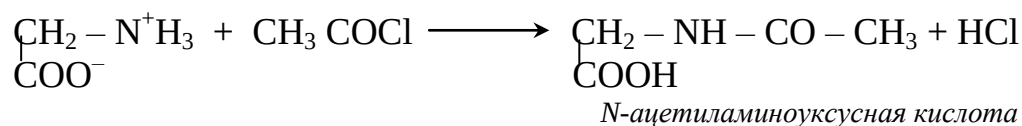
Реакции аминогруппы

а) Взаимодействие с диметилсульфатом:



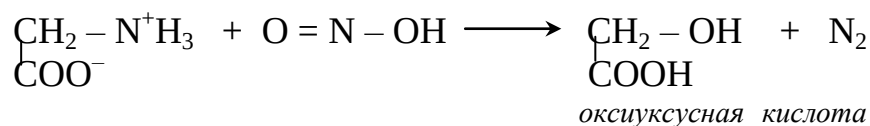
Алкилированием аминокислоты можно получить и четырехзамещенное аммонийное соединение $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, которое представляет собой внутреннюю соль и называется *бетаином*.

б) Ацилирование хлористым ацетилом:



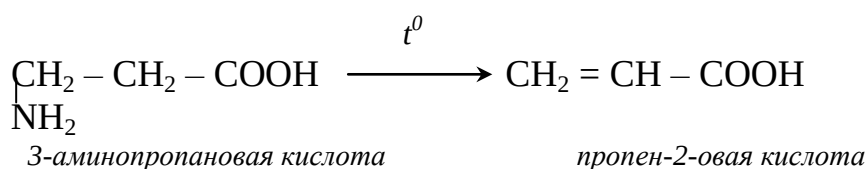
в) Взаимодействие с азотистой кислотой

Взаимодействие с азотистой кислотой, в результате которого амино-группа замещается на гидроксо-группу и выделяется молекулярный азот, является качественной реакцией на первичные амины:



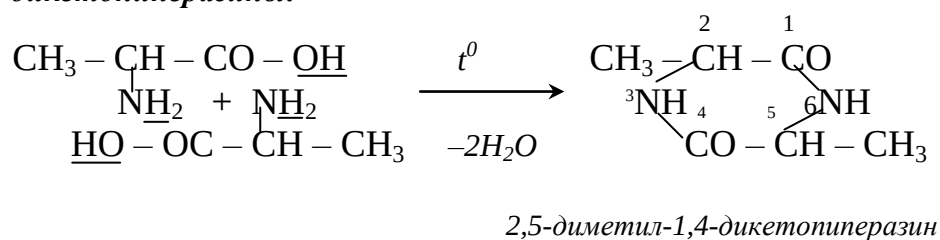
На основании выделившегося азота проводят количественный метод анализа исследуемых соединений.

г) Дезаминирование:



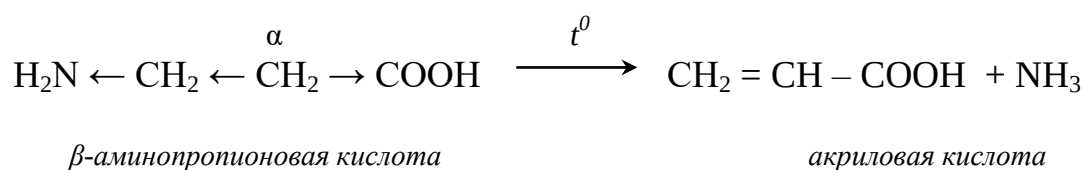
В зависимости от положения амино-группы по отношению к карбоксильной группе аминокислоты ведут себя **при нагревании** различно.

1) α -Аминокислоты при нагревании образуют из двух молекул аминокислот **дикетопиперазины**:

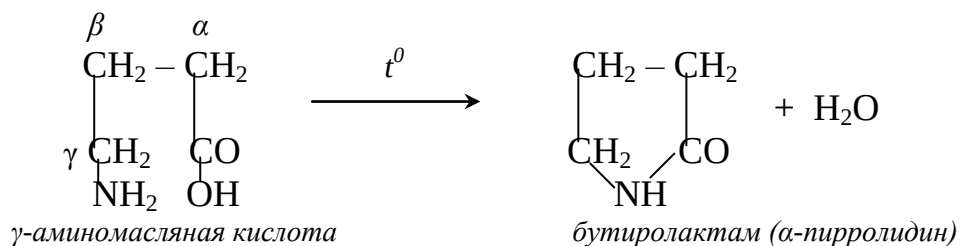


2) β -Аминокислоты превращаются в **непредельные карбоновые кислоты**.

Причина заключается в подвижности α -водородных атомов, электронная плотность которых смещается в сторону карбоксильной и амино-групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом:

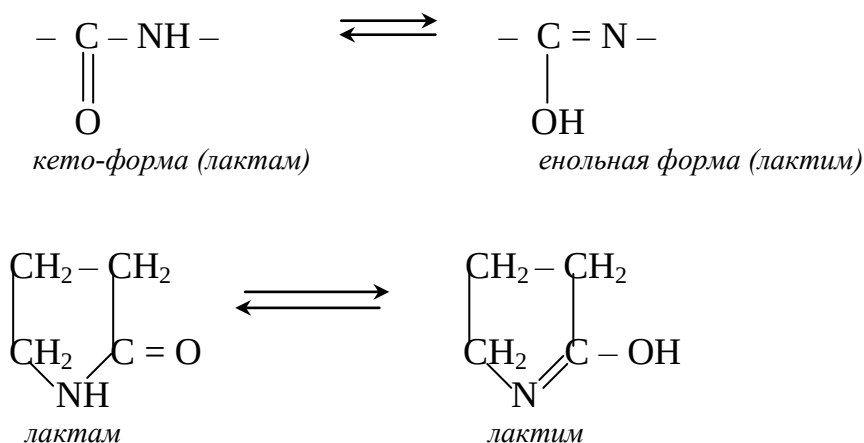


3) γ -Аминокислоты при нагревании образуют лактамы:



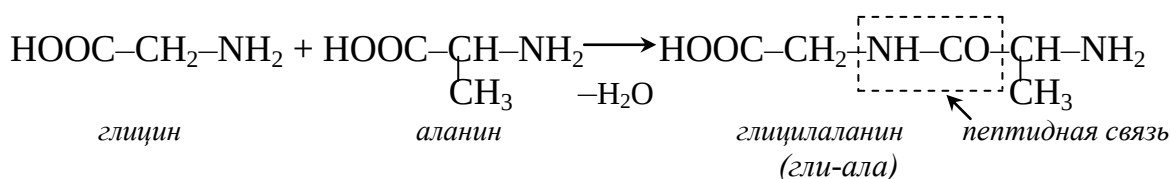
Этим пользуются для установления строения аминокислот, а именно, определяют, в каком положении находится амино-группа по отношению к карбоксильной группе.

Для лактамов характерна **лактам-лактимная таутомерия**:



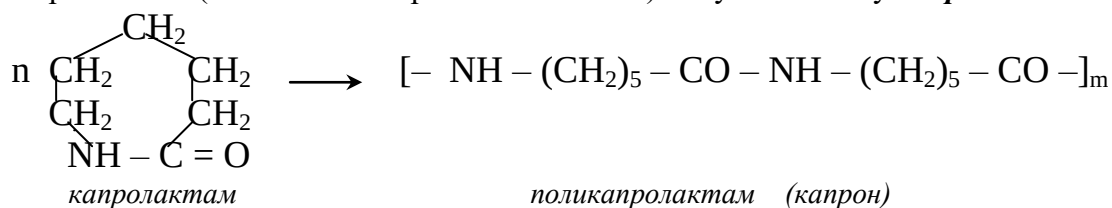
4) Реакция поликонденсации

Аминокислоты взаимодействуют друг с другом и образуют ди-, три-,.... полипептиды:



Ди-, три-, ...полипептиды называют по наименованию аминокислот, составляющих полипептид, в котором все входящие аминокислоты в качестве радикалов заканчиваются на *-ил*, а последняя аминокислота звучит в названии без изменения.

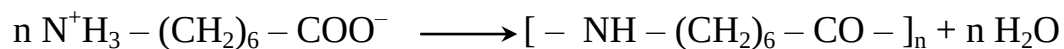
Поликонденсацией ϵ - аминокaproновой кислоты или полимеризацией капролактама (лактам ϵ – капроновой кислоты) получают смолу **капрон**:



Эта смола применяется в производстве синтетического капронового волокна.

Другой пример синтетического волокна – это **энант**.

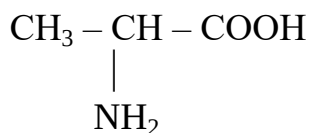
Энант представляет собой полиамид энантовой кислоты. Получают энант поликонденсацией 7-аминогептановой кислоты, находящейся в реакции в виде внутренней соли:



Энант применяется для изготовления синтетического волокна, в получении «искусственного» меха, кожи, пластмасс и др. Для энантовых волокон характерны большая прочность, легкость и упругость.

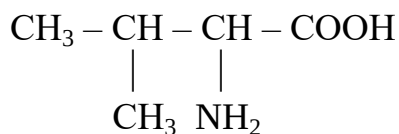
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Аминокислоты»

1. Назвать соединение по систематической номенклатуре



- A) 2-аминопропановая кислота
- B) α-аминопропионовая кислота
- C) α-аланин
- D) 2-аминопропионовая кислота

2. Назвать соединение по исторической номенклатуре

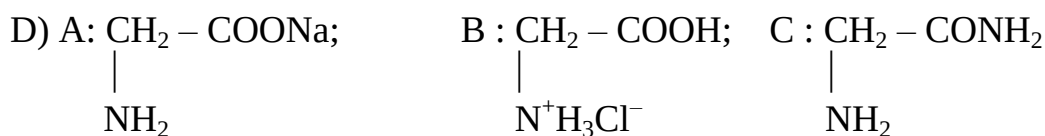
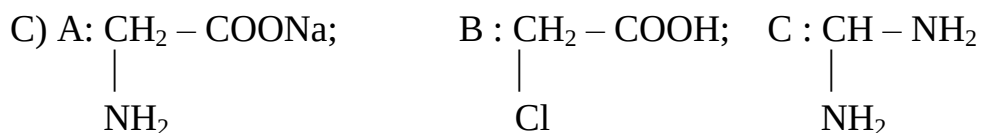
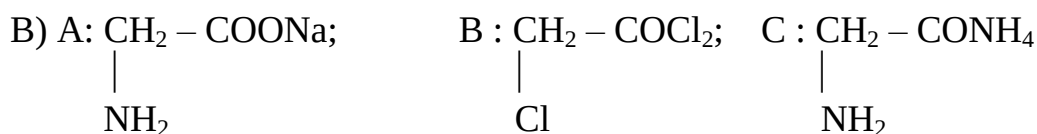
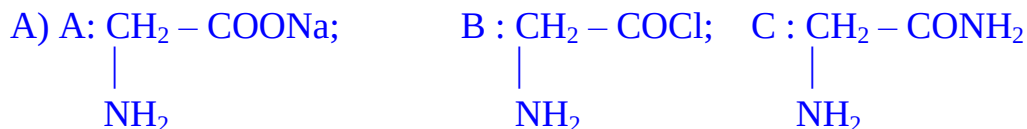
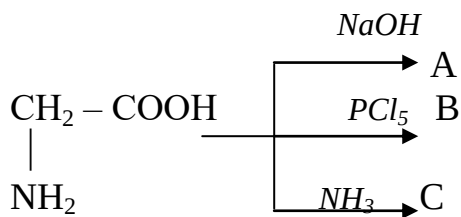


- A) α-амино - β- метилмаслянная кислота
- B) α-метил - β- аминомаслянная кислота
- C) 2-амино- 3 – метилбутановая кислота
- D) 2-метил – 3 – аминобутановая кислота

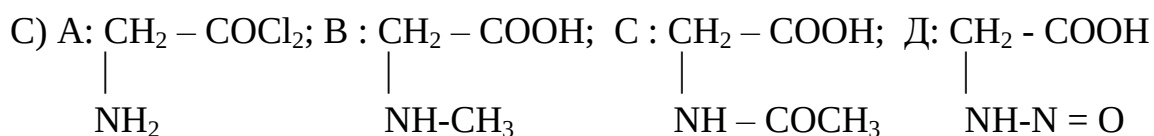
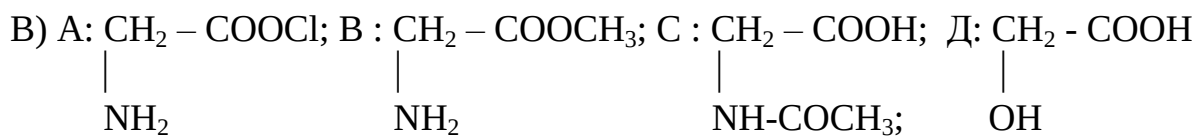
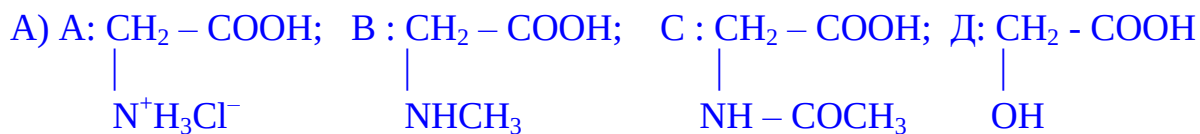
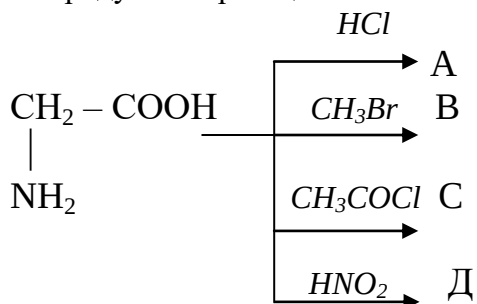
3. Аланин $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ относится к ряду

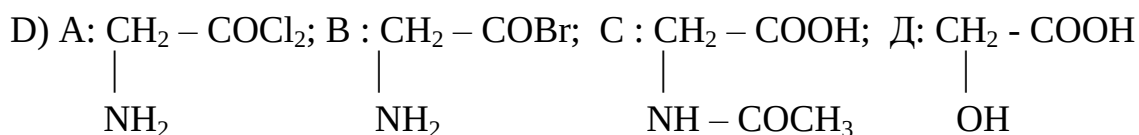
- A) D d
- B) D l
- C) L d
- D) L l

4. Продуктами реакций является



5. Продуктами реакций является





6. α -Аминокислоты при нагревании образуют

- A) лактамы
- В) кетопиперазины**
- С) лактоны
- D) лактиды

7. β -аминокислоты при нагревании образуют

- A) непредельные кислоты**
- В) кетопиперазины
- С) лактамы
- D) лактоны

8. γ -аминокислоты при нагревании образуют

- A) лактамы**
- В) непредельные кислоты
- С) лактиды
- D) лактоны

9. При поликонденсации аминокислот образуются

- A) пептиды**
- В) диены
- С) пиперазины
- D) полиены

10. Пептидная связь в молекулах белка – это

- A) -NH-CO-**
- В) -NH-CH₃
- С) -NH-C =C
- D) -NH-O-

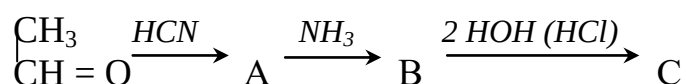
11. Поликонденсация отличается от полимеризации:

- A) Отсутствием образования побочных низкомолекулярных продуктов
- В) Образованием побочных низкомолекулярных продуктов**
- С) Окислением
- D) Разложением

12. Качественной реакцией на α -аминокислоты является реакция с:

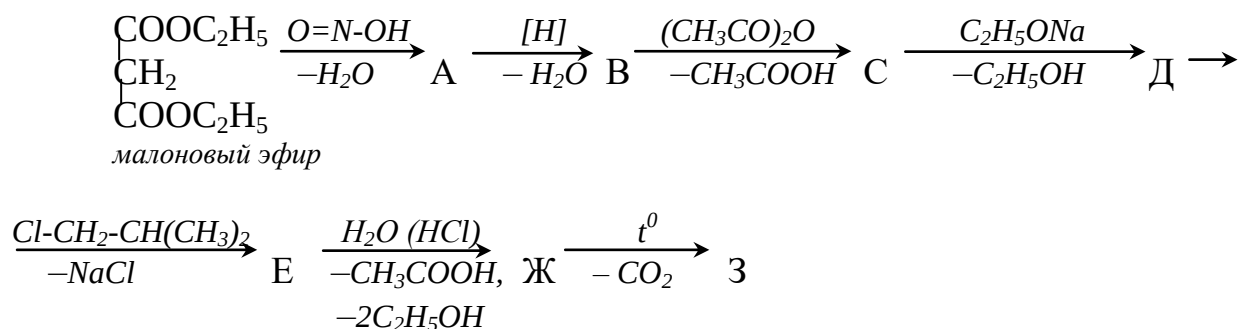
- A) нингидрином**
- В) α -нафтолом
- С) H₂SO₄
- D) NaOH

13. Назовите продукты реакций в синтезе Штрекера-Зелинского:



- А) А- α-оксинитрил масляной кислоты; В- α-аминонитрил масляной кислоты; С- D, L –аланин;
 В) А- α-оксинитрил пропионовой кислоты; В- α-аминонитрил аминопропионовой кислоты; С- D, L –аланин;
 С) А- α-оксинитрил валерьяновой кислоты; В- α-аминонитрил валерьяновой кислоты; С- D, L –треонин;
 Д) А- α-оксинитрил пропионовой кислоты; В- α-аминонитрил пропионовой кислоты; С- D, L –аланин.

14. Назвать вещества в цепочке превращений:



- А) А-нитрозомалоновый эфир; В –оксиммалоновый эфир; С- N-ацетилоксиммалоновый эфир; Д- Na-N-ацетилоксиммалоновый эфир; Е- изобутил-N-ацетилоксиммалоновый эфир; Ж- изобутилоксиммалоновый эфир; З- изолейцин;
 В) А-нитрозомалоновый эфир; В –иминмалоновый эфир; С- N-ацетилиминмалоновый эфир; Д- Na-N-ацетилиминмалоновый эфир; Е- изобутил-N-ацетилиминмалоновый эфир; Ж- изобутилиминмалоновый эфир; З- треонин;
 С) А-нитрозомалоновый эфир; В –аминмалоновый эфир; С- N-ацетиламинмалоновый эфир; Д- Na-N-ацетиламинмалоновый эфир; Е- изобутил-N-ацетиламинмалоновый эфир; Ж- изобутиламинмалоновый эфир; З- лейцин;
 Д) А-оксиммалоновый эфир; В –нитрозомалоновый эфир; С- N-ацетилнитрозомалоновый эфир; Д- Na-N-ацетилнитрозомалоновый эфир; Е- изобутил-N-ацетилнитрозомалоновый эфир; Ж- изобутилнитрозомалоновый эфир; З- валин.

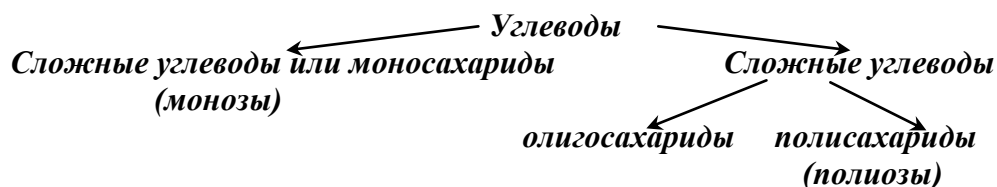
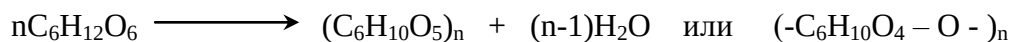
УГЛЕВОДЫ

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.

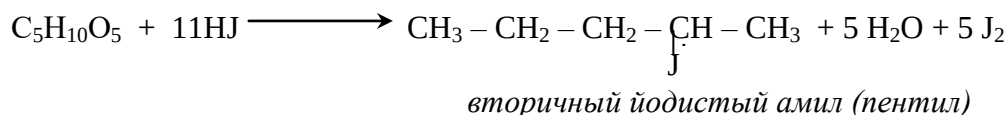
Углеводы делятся на две большие группы – это простые углеводы или моносахариды (монозы), вещества, не подвергающиеся гидролизу, например, глюкоза, фруктоза. В природе больше распространены пентозы и гексозы. Вторая группа – это сложные углеводы, которые при гидролизе дают моносахариды. Сложные углеводы, 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:



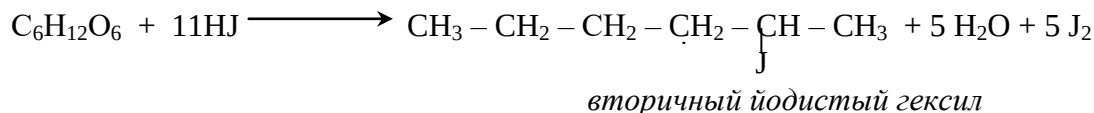
МОНОСАХАРИДЫ

Строение моносахаридов

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



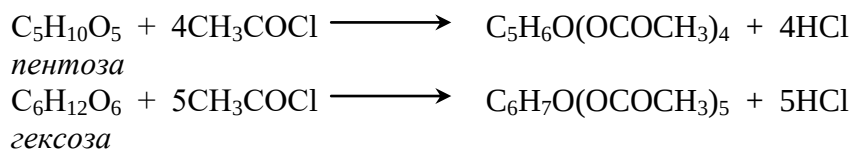
При восстановлении гексозы HJ получают вторичный нормальный йодистый гексил:



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

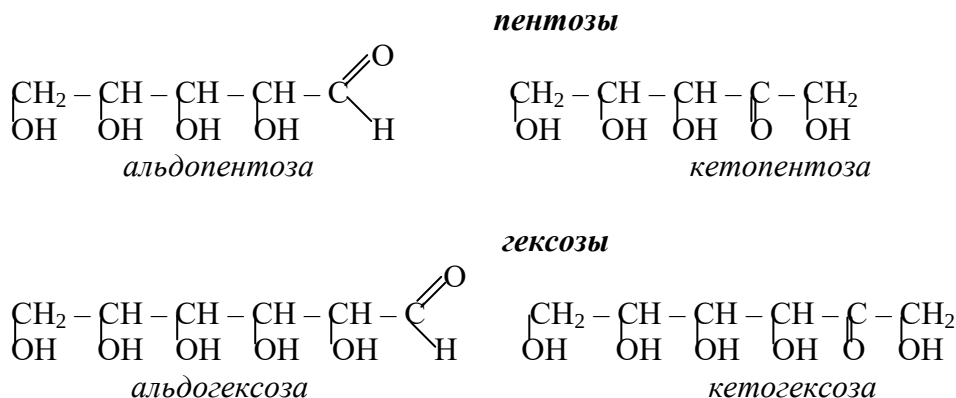
По аналитическим данным и установлению молекулярной массы все пентозы соответствуют эмпирическим (молекулярным) формулам $C_5H_{10}O_5$, а гексозы – $C_6H_{12}O_6$.

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 (- OH)-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).

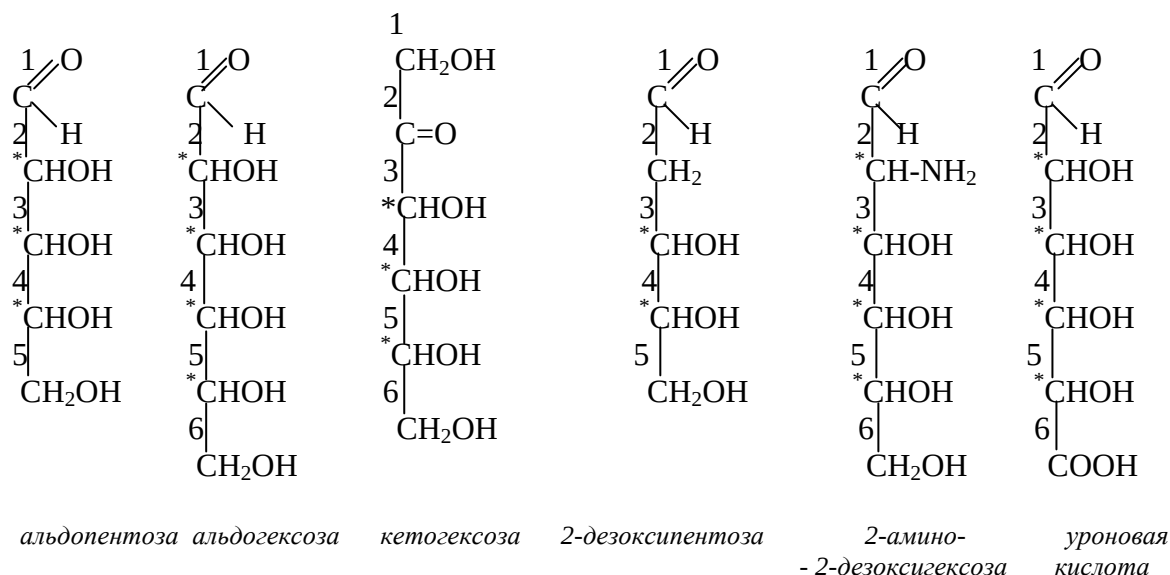
Итак, моносахара – это либо альдегидспирты или **альдозы**, либо кетоспирты или **кетозы**.

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.

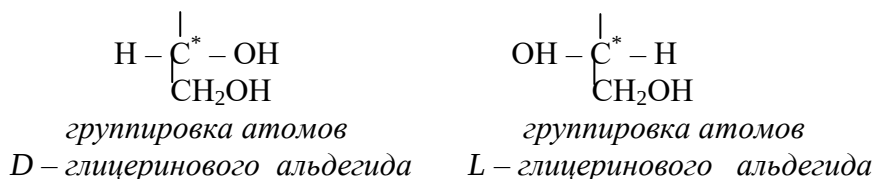
Сtereoизомерия моноз представлена оптической и конформационной изомерией.

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. Эталонами 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.

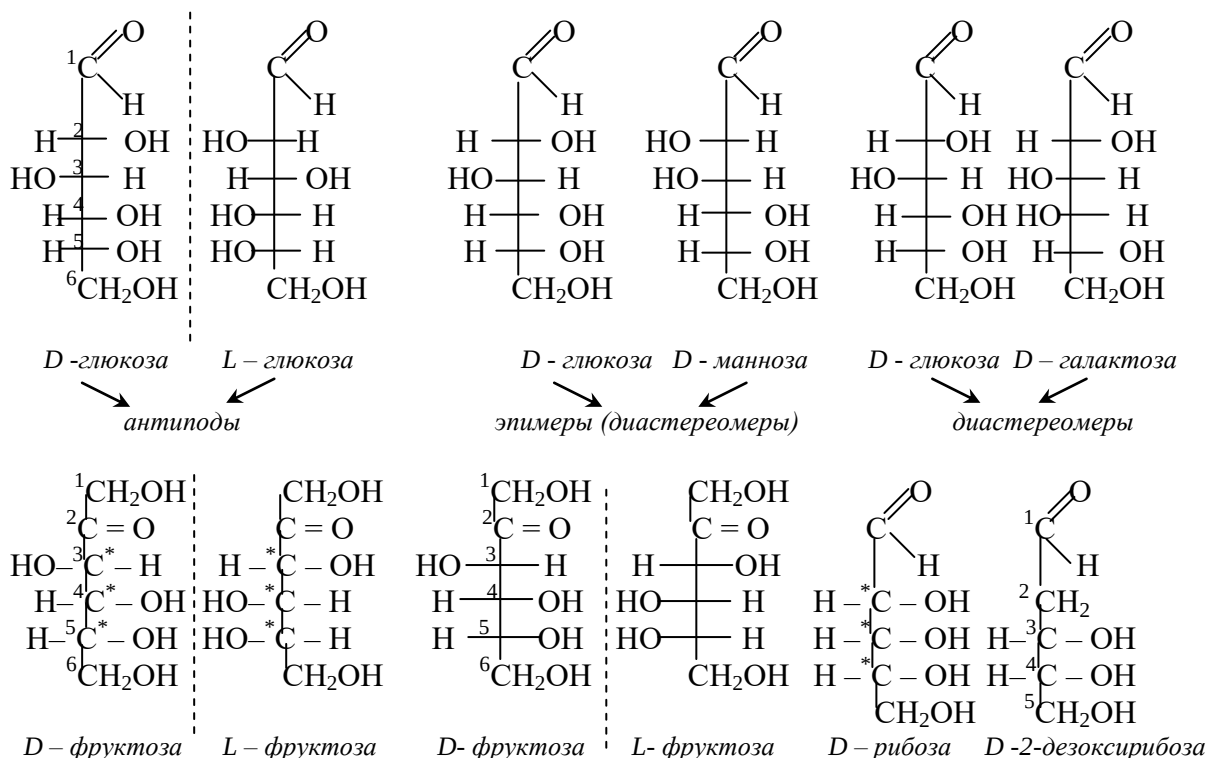
Номенклатура моноз

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.

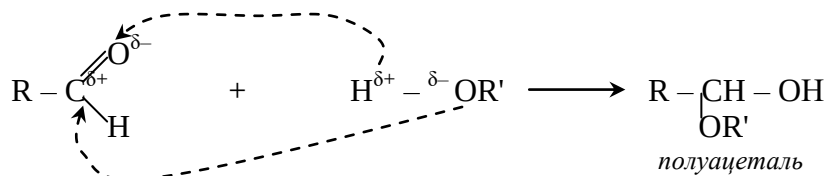
Если альдозы различаются только конфигурацией атомов у второго углеродного атома, их называют **эпимерами**, например глюкоза и манноза.

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

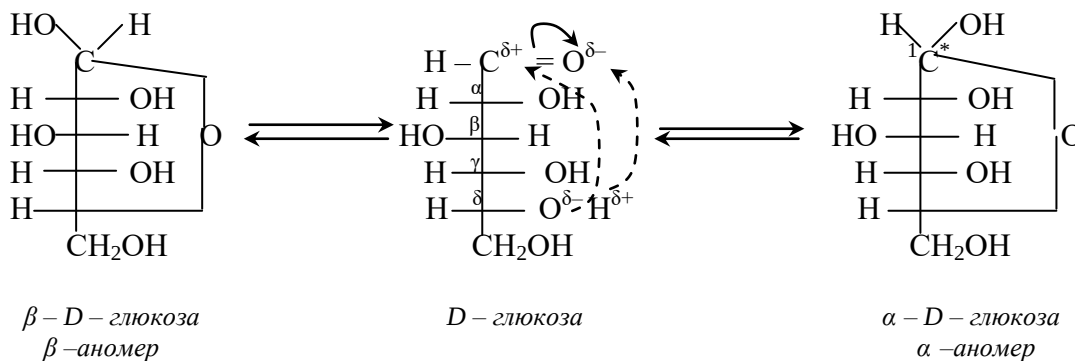


Приведенные линейные формулы углеводов не выражают строения моносахаридов, так как не согласуются с их химическими и физико-химическими свойствами. Так при действии на глюкозу йодистого метила получают пентаметилглюкозу, следовательно, реагируют пять гидроксильных групп. При действии другого метилирующего 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:

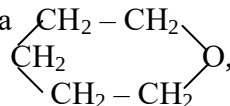


Таким образом, в моносахаридах происходит **оксо-циклотаутомерия** или **кольчато-цепная таутомерия**:

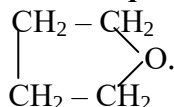


Появляется новый гидроксил у первого углеродного атома. Этот гидроксил обладает особыми свойствами и называется **гликозидным** или **полуацетальным** гидроксидом. Первый углеродный атом становится асимметрическим, у которого возможны два положения гликозидного гидроксиды, а именно, со стороны кольца – 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

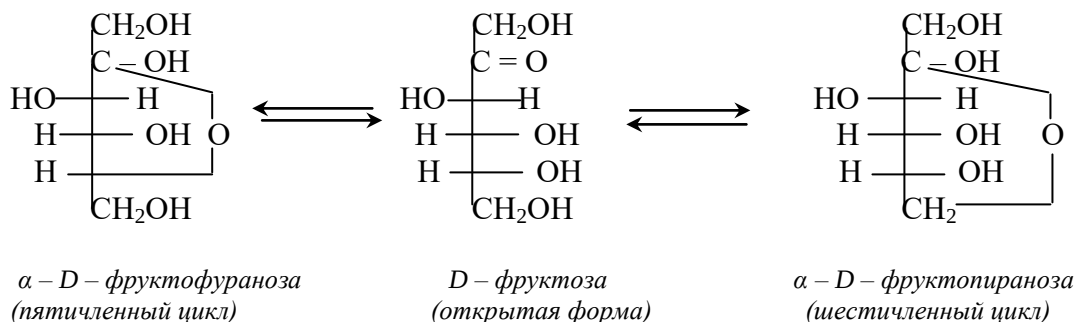


а монозы называются, соответственно, **пиранозами**. Поэтому циклическую шестичленную глюкозу называют **глюкопираноза**. Пятичленные циклы называют **фуранозами** от гетероцикла фурана:



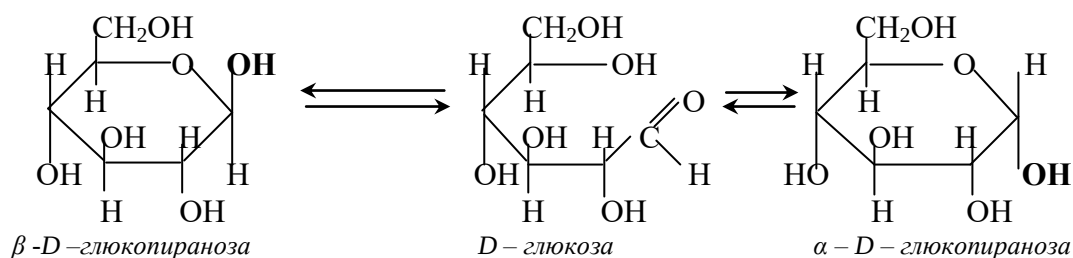
Проекционные формулы Фишера фруктозы:

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

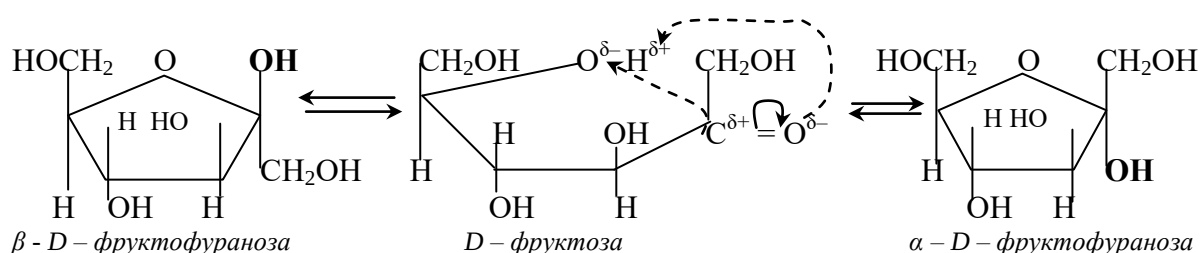


Для более реального изображения моносахаридов как циклических полуацеталей используют так называемые **перспективные формулы Хеурзса**, в которых кольца изображают в виде правильных пяти - и шестиугольников, расположенных перпендикулярно плоскости чертежа, а заместители располагаются над и под плоскостью 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:



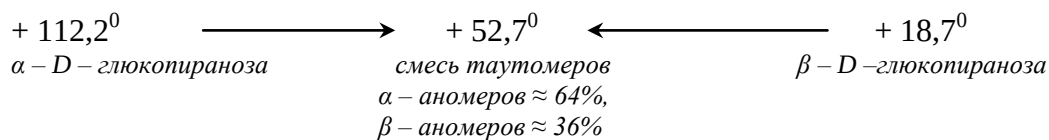
Кольчато-цепная таутомерия фруктозы в виде формул Хеурзса:



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.

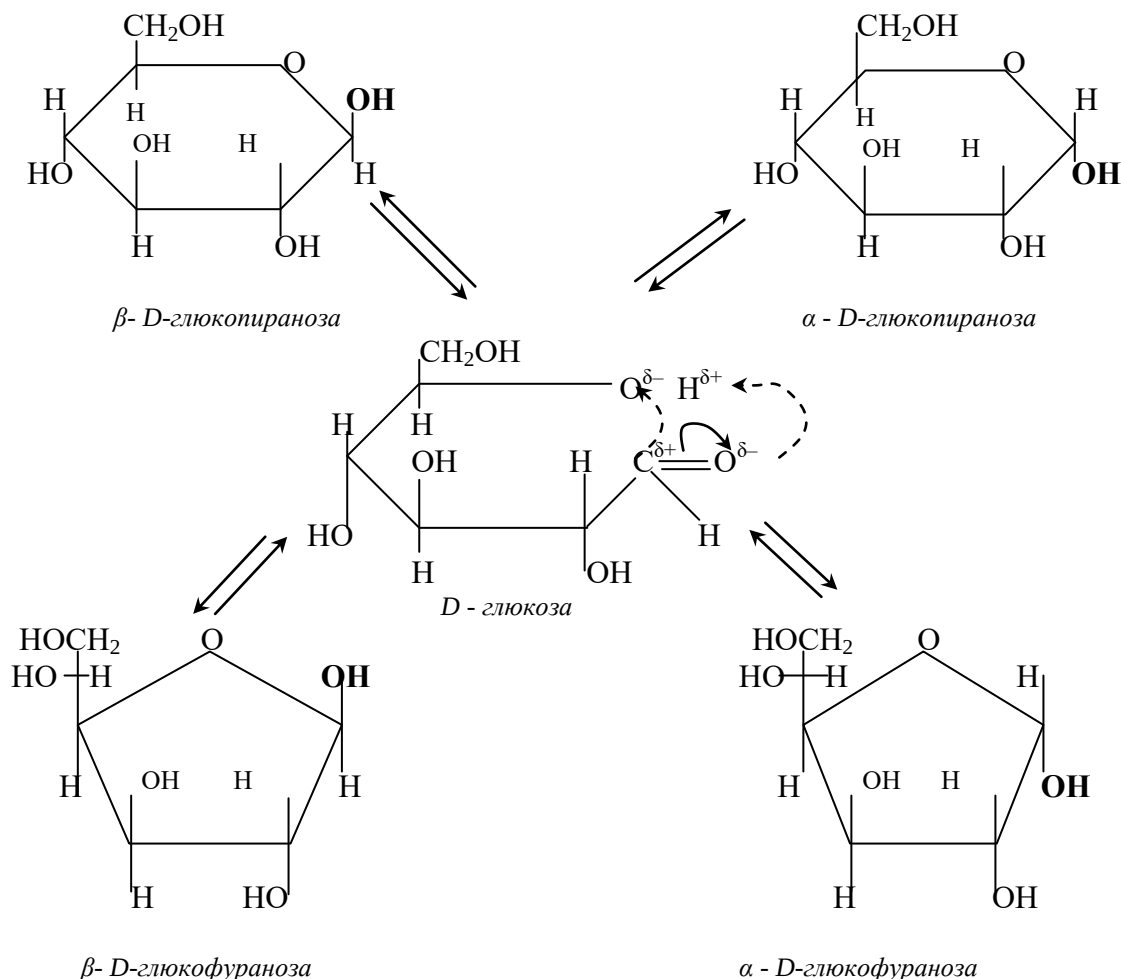
В настоящее время методом ЯМР-спектроскопии установлен состав равновесных таутомерных смесей некоторых моноз.

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:



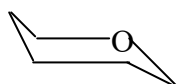
В растворах некоторых моносахаридов обнаружены и фуранозные формы, например глюкозы.

Таутомерия глюкозы по формулам Хеурзса

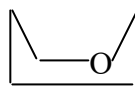


Б. Конформационная изомерия моносахаридов

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:



«кресло»



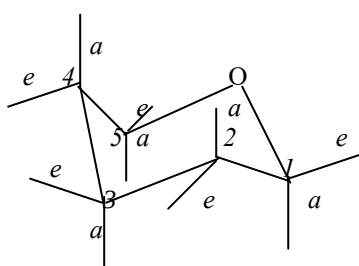
«ванна»

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

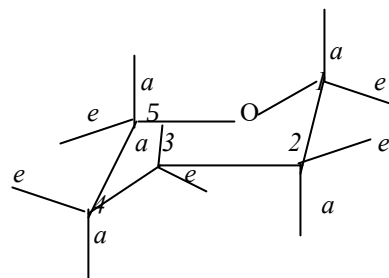
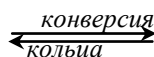
В конформации «кресла» у моноз существуют аксиальные и экваториальные связи. **Аксиальные** связи располагаются перпендикулярно плоскости кольца, строго параллельны друг другу и чередуются «вверх», «вниз», то есть одни связи направлены по одну сторону от плоскости кольца, а другие – в противоположную 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.

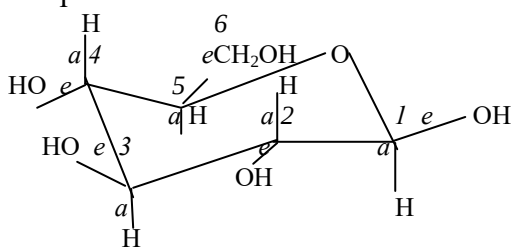


4C1 - конформация

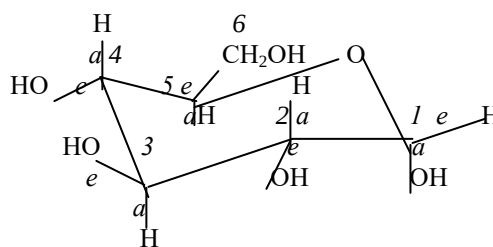


1C4 - конформация

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.



β – D – глюкопираноза (e e e e e)

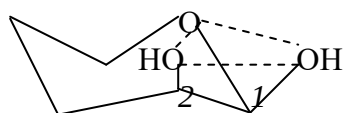


α – D – глюкопираноза (a e e e e)

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.

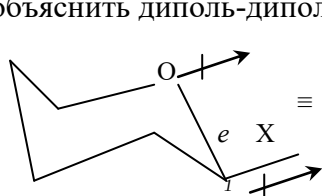
У конформеров существует несколько конформационных эффектов – факторов неустойчивости. Рассмотрим два фактора:

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.

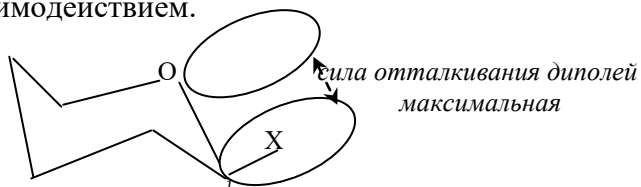


2) Аномерный эффект или эффект «кроличьего уха»

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.

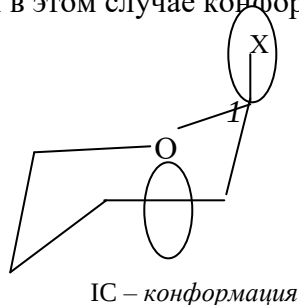


CI – конформация
параллельное дипольное взаимодействие



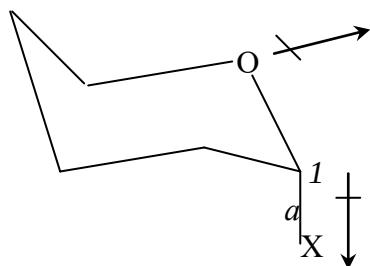
CI – конформация
эффект «кроличьего уха»

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 CI приобретает неустойчивость и переходит в конформацию IC, в которой взаимодействия диполей как такового не наблюдается, и в этом случае конформация IC приобретает устойчивость.

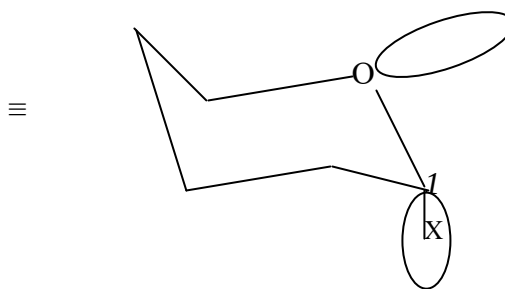


IC – конформация

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



CI – конформация

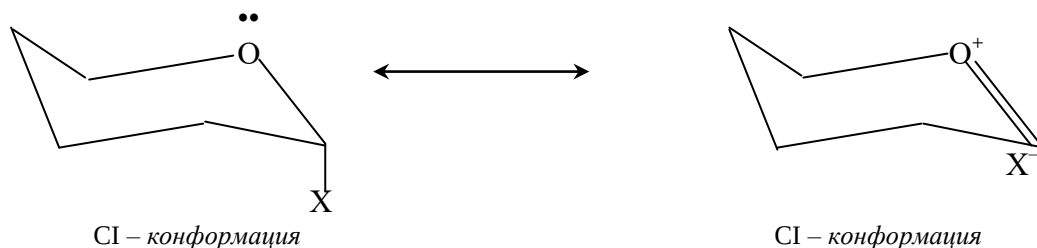


CI – конформация

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 двосвязанной

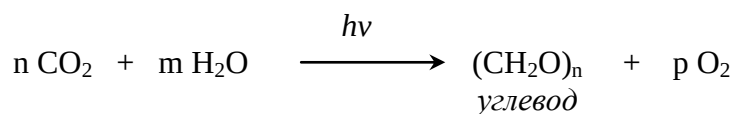
при аксиальной ориентации заместителя (длина связи 0,139 нм) по сравнению с экваториальной (длина связи 0,143 нм).



Методы получения моносахаридов

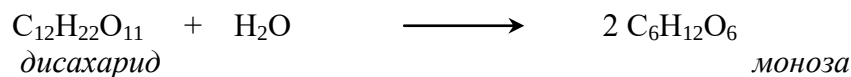
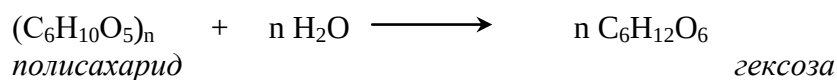
1) Фотосинтез

В природе монозы получают фотосинтезом в растениях:



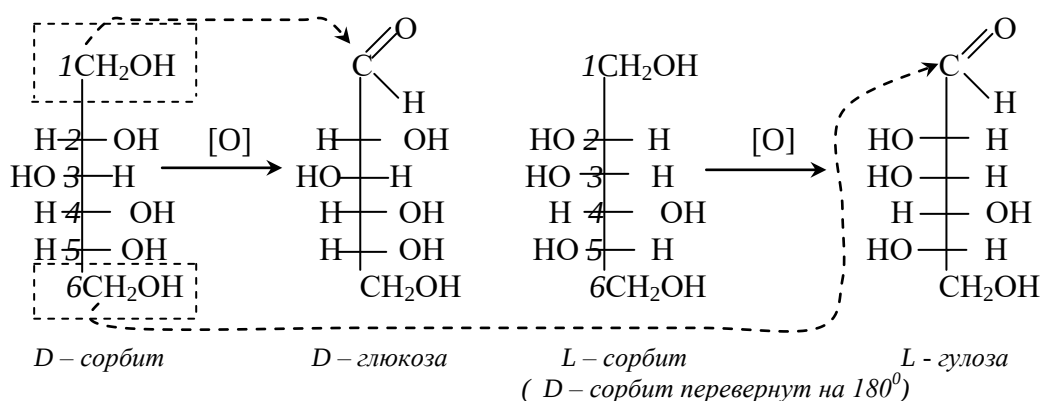
2) Гидролиз природных полисахаридов и дисахаридов

В промышленности моносахариды получают гидролизом природных полисахаридов и дисахаридов. Под влиянием кислот или ферментов (ферментов) получают монозы. В случае дисахаридов в зависимости от их строения получают две одинаковые или разные монозы:



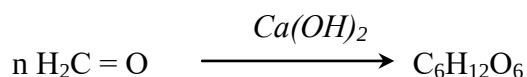
3) Окисление многоатомных спиртов

При окислении многоатомных спиртов получают монозы. Например, D-глюкоза получается при окислении верхней спиртовой группы атомов (CH_2OH), а L-гулоза получается при окислении нижней спиртовой группы:



4) Полимеризация формальдегида

В 1861 году А.М.Бутлеров получил сахаристое вещество действием гидроксида кальция на формальдегид. Этой реакцией А.М.Бутлеров еще раз продемонстрировал, что главным методом органической химии становится **синтез**.



5) Циангидриновый синтез

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.

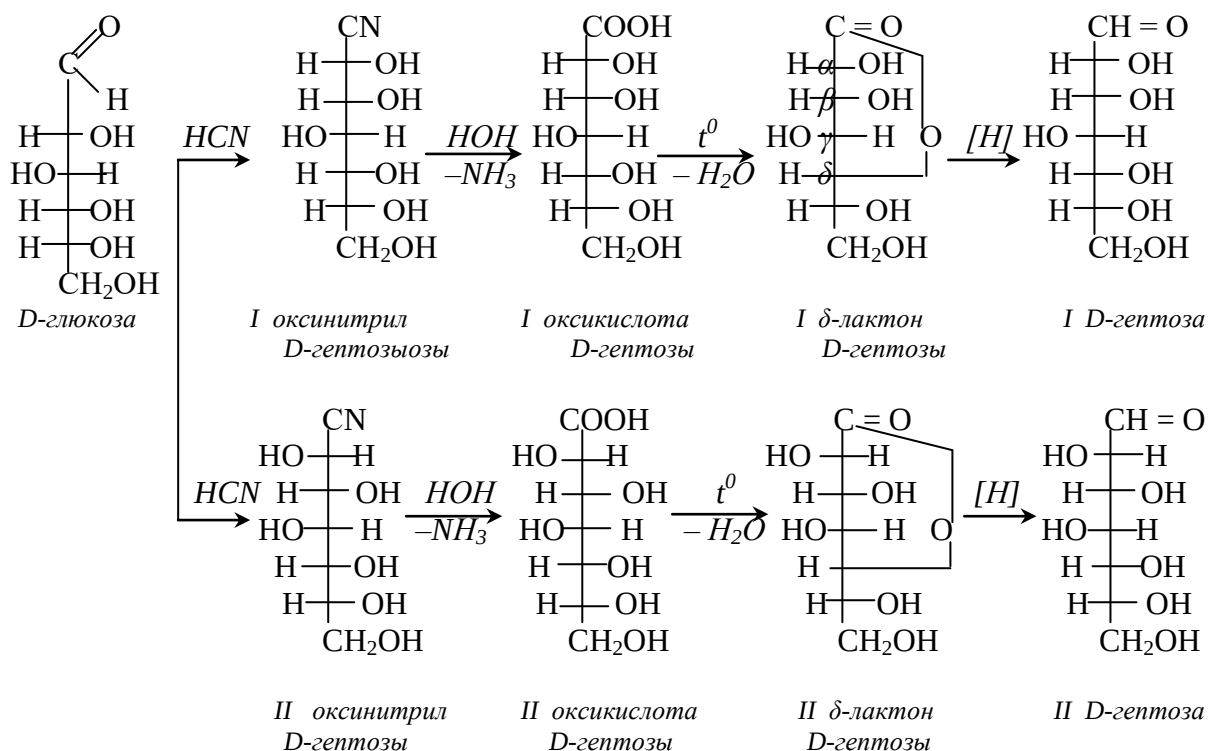
Реакции карбонильных цепных форм моносахаридов

1) Присоединение HCN или циангидриновый (оксинитрильный) синтез

HCN присоединяется к $\text{C}=\text{O}$ 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.

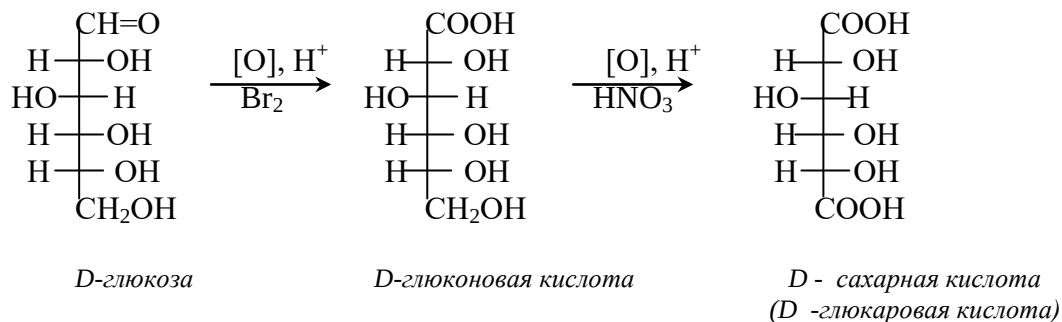
Например, **оксинитрильный синтез D – глюкозы:**



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, сахарная кислота или глюкаровая. Если в монозах при окислении присутствуют как альдегидная, так и карбоксильная группы, стоящие на концах углеродной цепи, то такие кислоты называются альдаровыми, например:

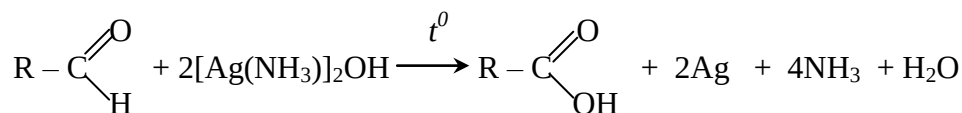
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})_4-\text{COOH}$. Кетозы при взаимодействии с сильными окислителями дают две кислоты, то есть углеродная цепочка разрывается с образованием двух дикарбоновых кислот.

б) в щелочной среде:

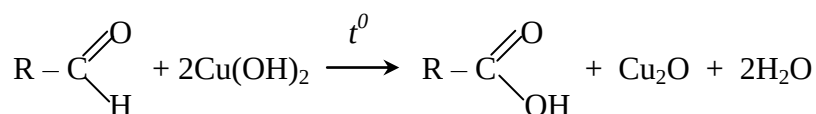
Альдозы и кетозы окисляются в щелочной среде перманганатом калия, аммиачным раствором оксида серебра, гидроксидом меди (II) при нагревании с образованием сложных смесей продуктов окисления – карбоновых кислот. При этом альдозы окисляются легче, чем кетозы.

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

Реакция «серебряного зеркала»



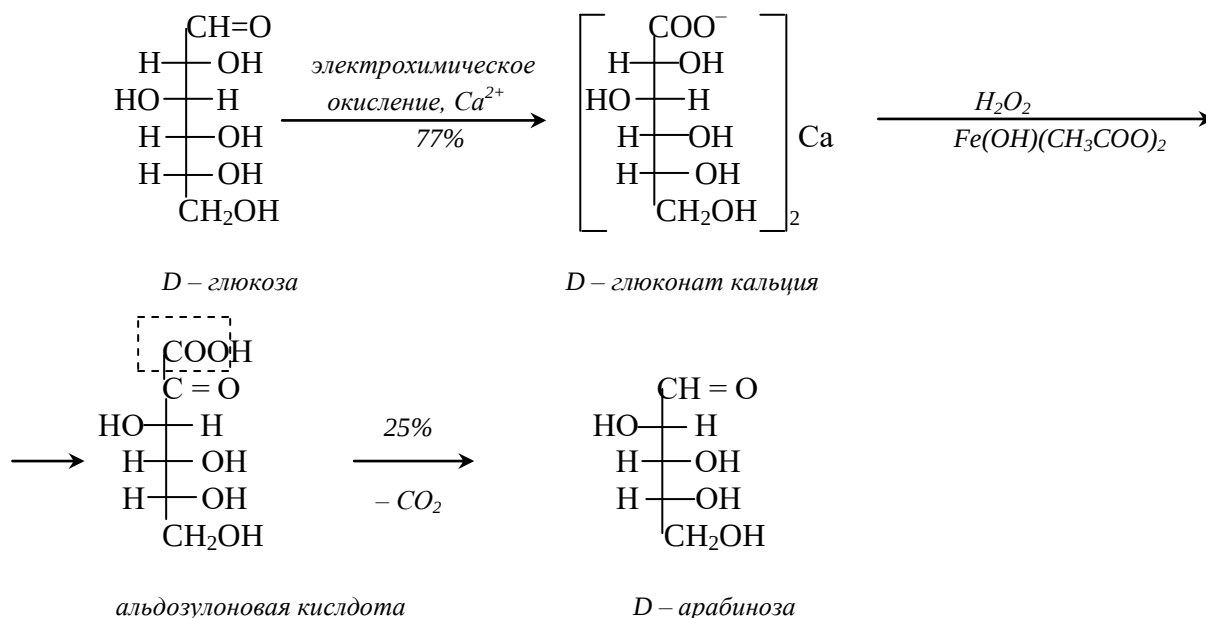
Реакция Троммера



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

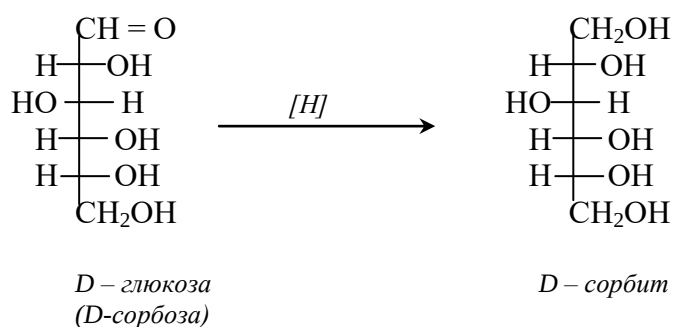
Альдоза окисляется до альдоновой кислоты, которая затем в присутствии основного ацетата железа окисляется до 2 – кетоальдоновой кислоты (альдозулоновой). Последняя превращается в альдозу, содержащую на один атом углерода меньше, чем исходная альдоза:



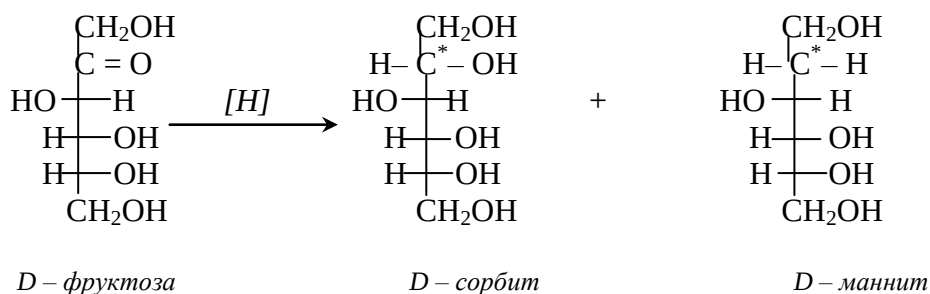
4) Реакции восстановления

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.

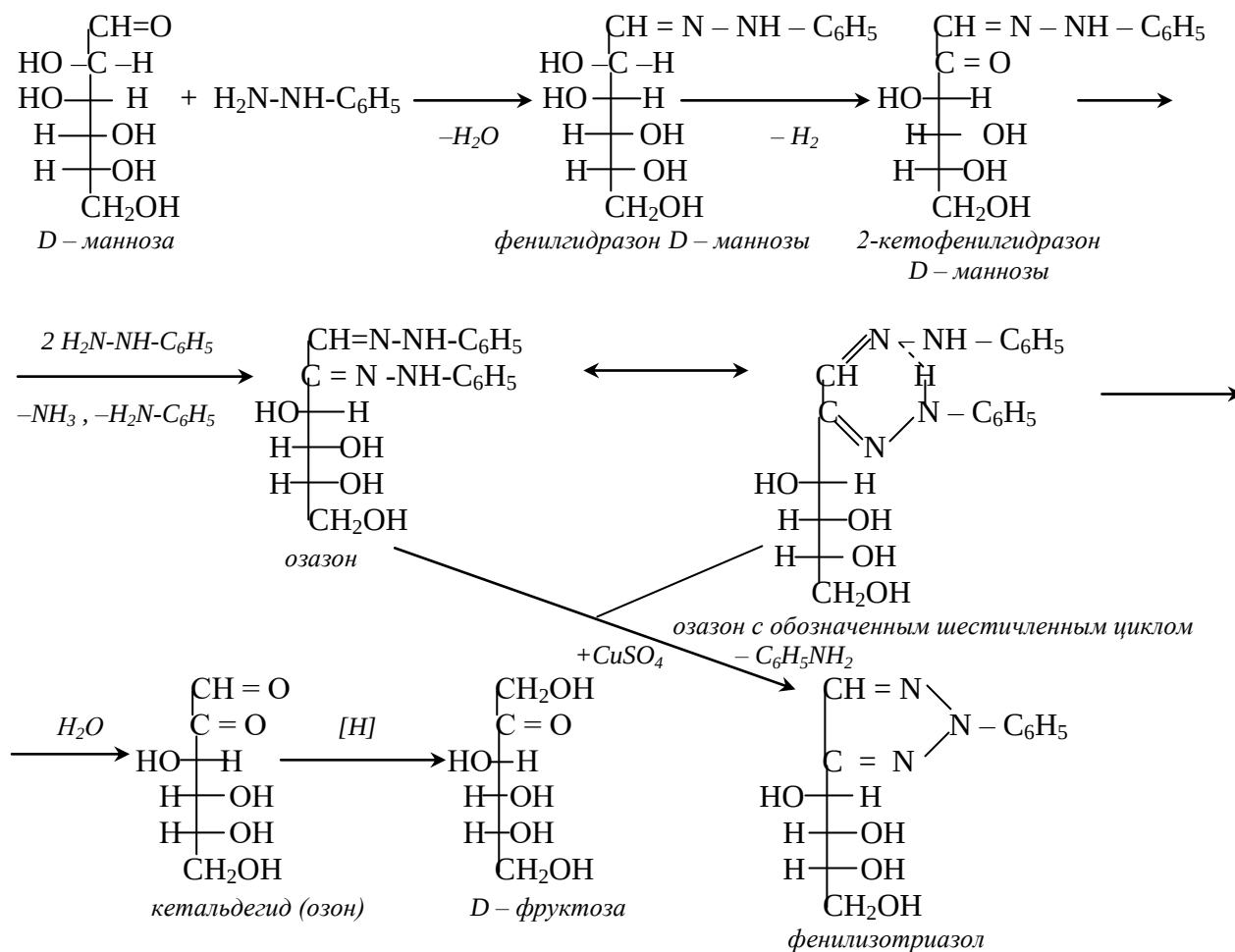


Сахарные спирты представляют собой бесцветные, сладкие вещества, хорошо растворимые в воде, трудно – в спирте. Название спиртов происходит от названия соответствующей монозы с заменой окончания **–оза** на **–ит**.

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.



Образование шестичленного цикла с внутренней водородной связью в озазоне объясняется тем, что в реакции участвуют только первый и второй атомы углерода.

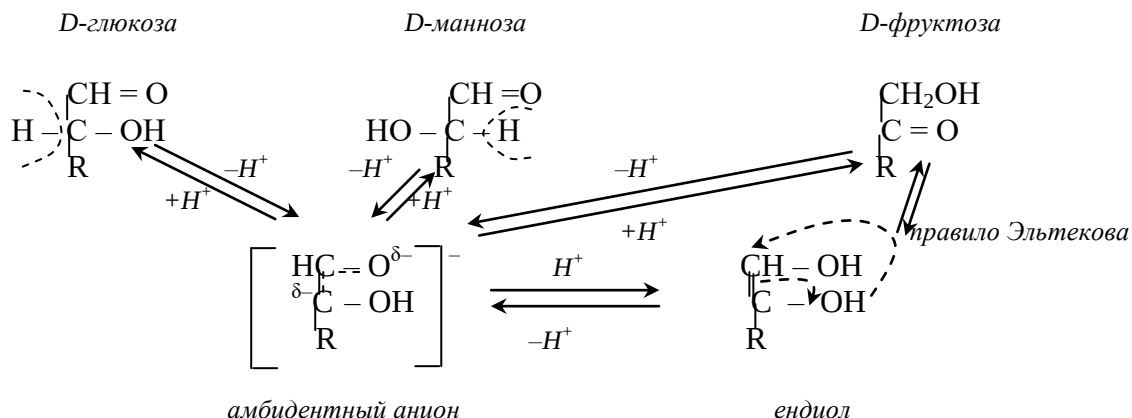
При окислении озазонов, например CuSO_4 , образуются хорошо кристаллизующиеся фенилизотриазолы, которые применяются для идентификации сахаров.

6) Взаимодействие с щелочами

а) с разбавленными щелочами или реакция эпимеризации:

Разбавленные щелочи приводят к изомеризации моноз в смесь сахаров, отличающиеся строением групп атомов у первого и второго атома углерода. Превращения идут у второго атома углерода, поэтому процесс называется эпимеризацией. Такие моносахара, как глюкоза, манноза и фруктоза, отличаются

строением групп атомов у второго атома углерода. И при действии разбавленной щелочи на один из указанных сахаров получается равновесная смесь этих трех моносахаридов.



Причина изомеризации (эпимеризации) заключается в образовании ендиола, который является общим для глюкозы, маннозы и фруктозы. Ендиол образует общий для трех моноз амбидентный ион.

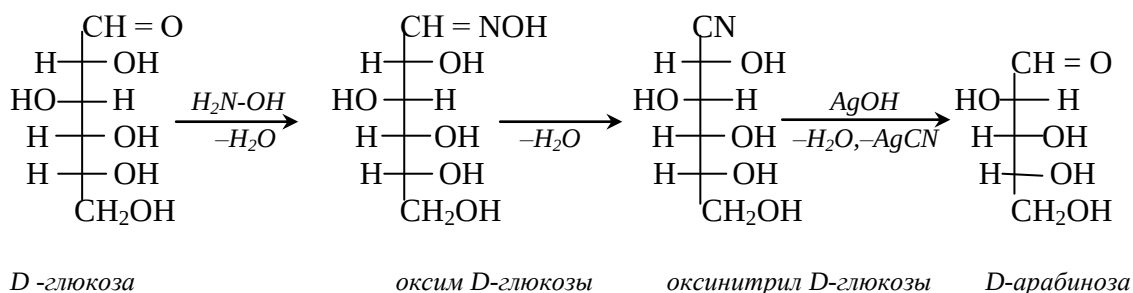
Разбавленные щелочи способствуют енолизации. Подобные превращения происходят в организме под действием энзимов (ферментов).

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.

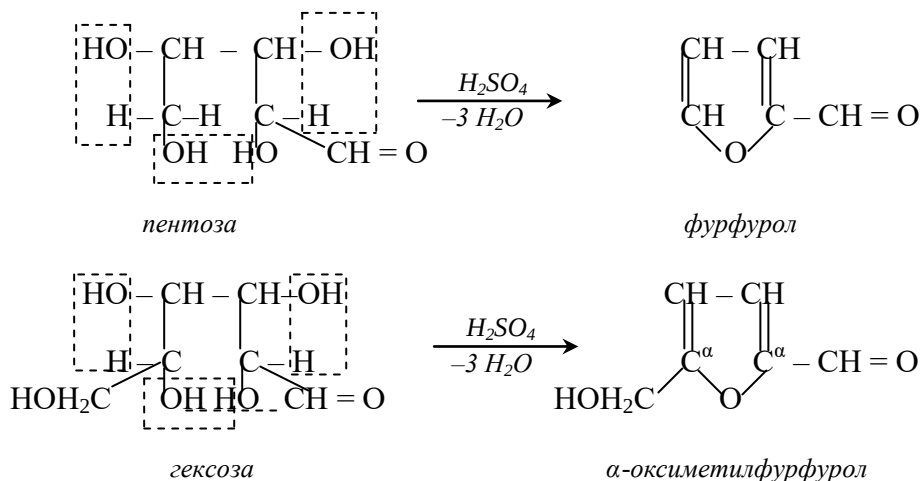
7) Взаимодействие с гидроксиламином

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.

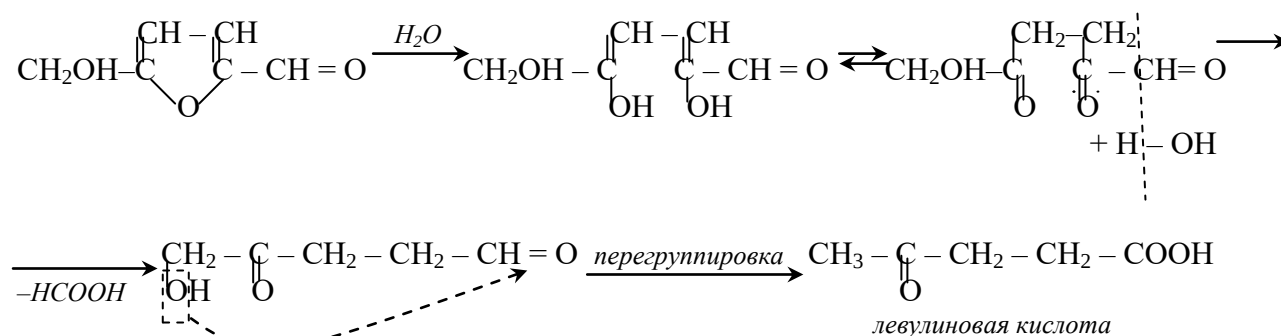


8) Действие кислот на альдозы

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 нестойк и легко гидролизуется до левулиновой кислоты:

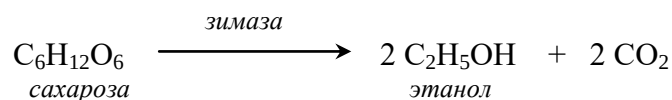


Эта реакция позволяет легко отличить гексозы от пентоз.

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 – спиртовый, происходящий под влиянием фермента дрожжей – зимазы:



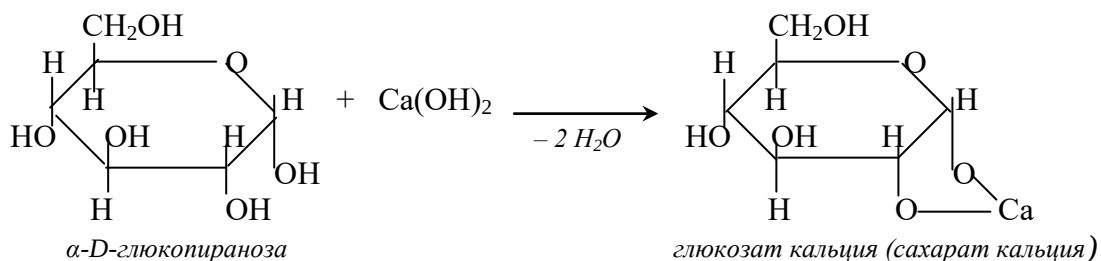
При ацетоно-бутановом брожении образуются ацетон и бутиловый спирт, при лимоннокислом брожении – лимонная кислота и так далее.

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)

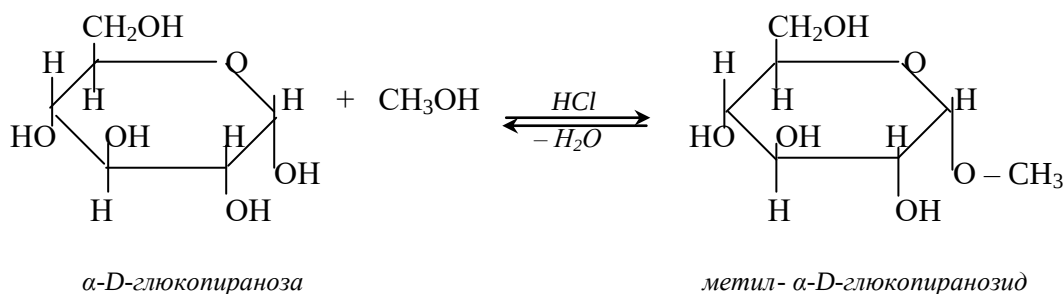
1) Образование сахаратов

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:

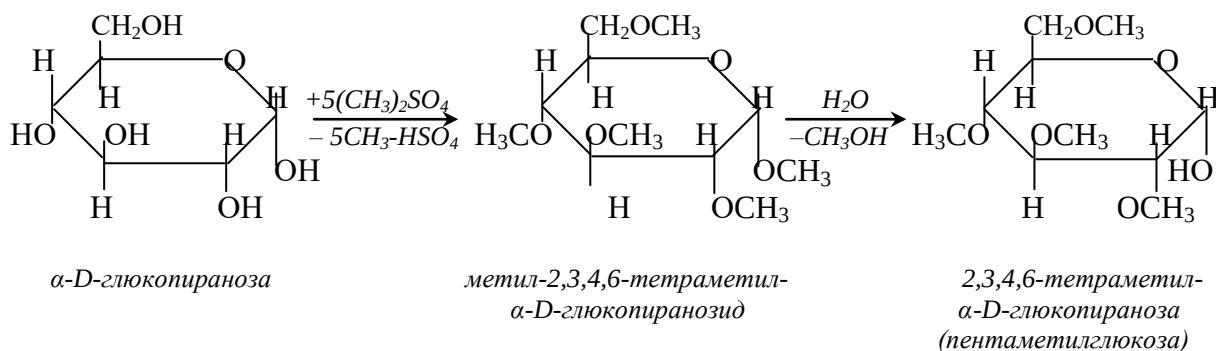


Гликозиды являются производными моноз, в которых в полуацетальном (гликозидном) гидроксиде атом водорода замещен алкильным радикалом или более сложным заместителем. Соединение, от которого происходит радикал, называется **агликоном** (в нашем примере агликон – это CH₃OH). Название гликозида получается 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.

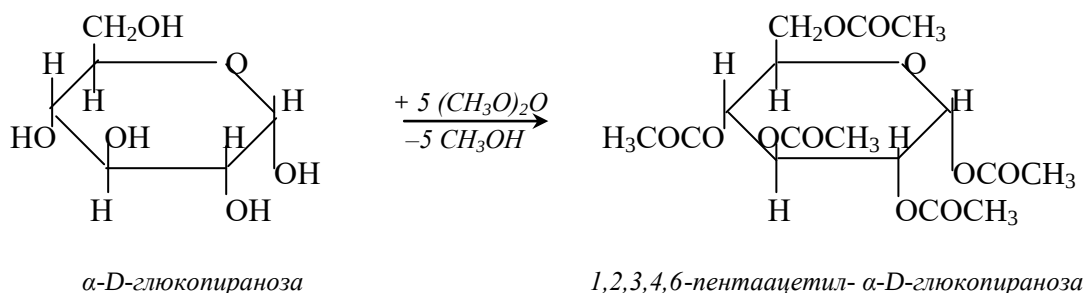
3) Образование простых эфиров

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:

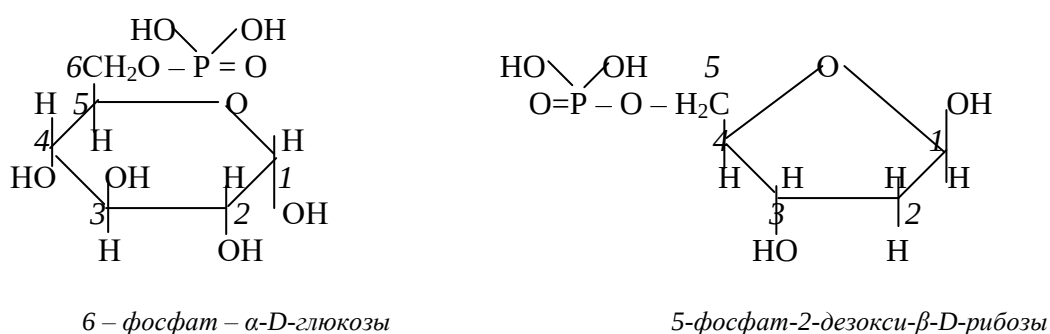


4) Образование сложных эфиров

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

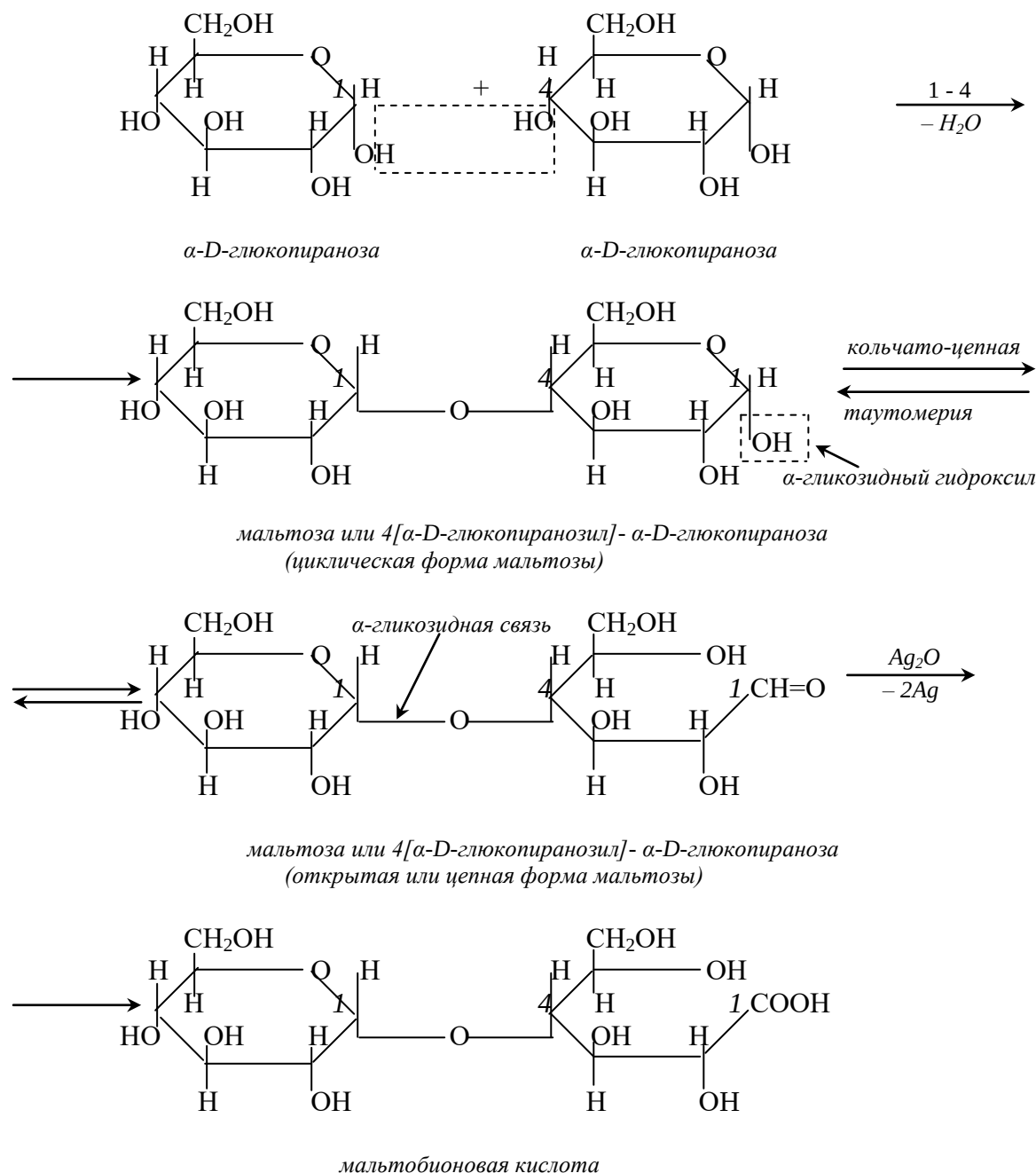
По строению и химическим свойствам дисахаридаы делятся на восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Восстанавливающие сахара

называют *гликозидо – глюкозами*, а невосстанавливающие сахар – *гликозидо – гликозидами*.

1) Восстанавливающие дисахариды

Восстанавливающие дисахариды 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 превращениям.

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



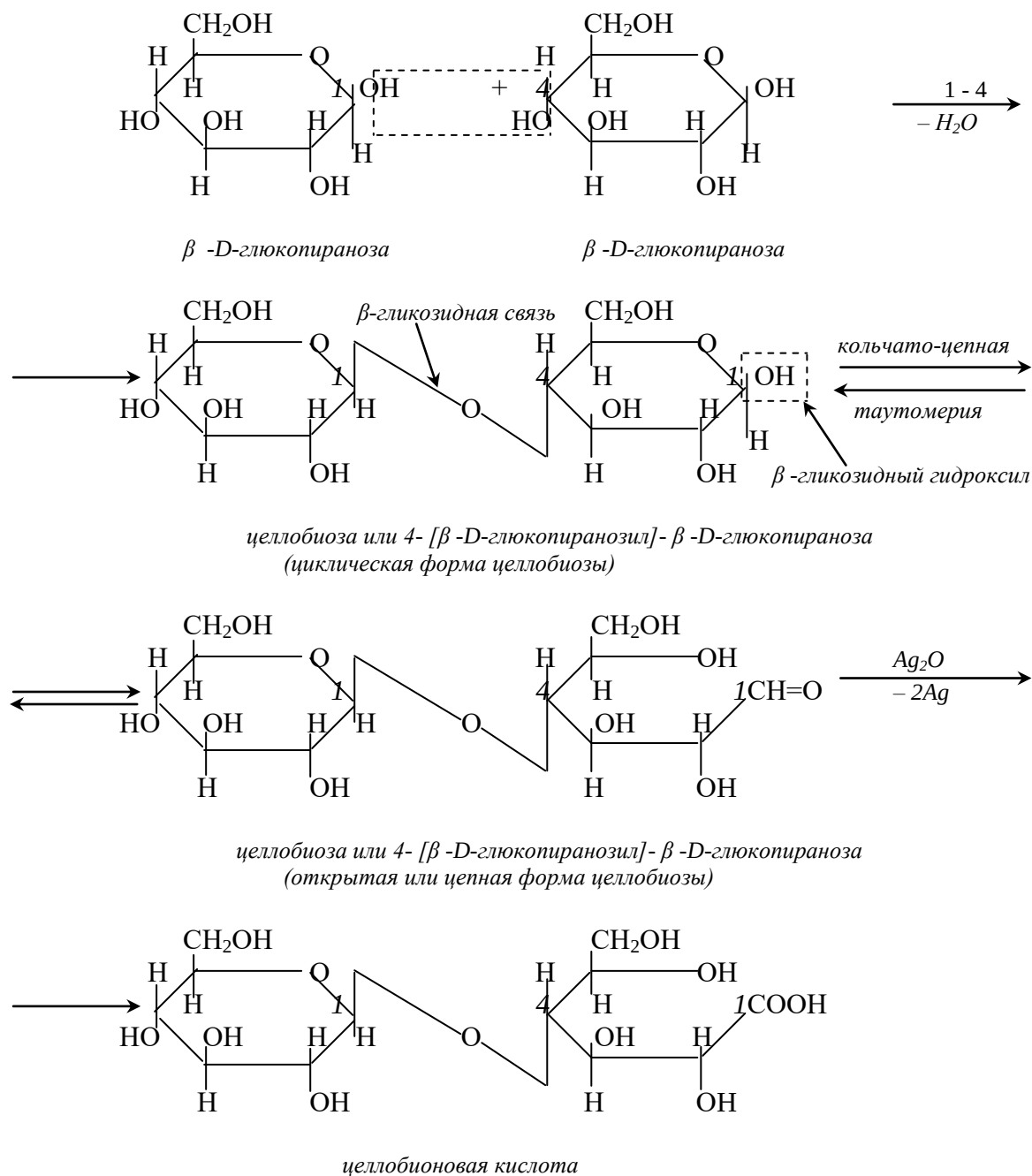
Благодаря наличию в молекулах дисахаридов этого типа гликозидного гидроксила, они способны к кольчато-цепной таутомерии или цикло–оксо – таутомерии. Это проявляется в мутаротации растворов и в том, что эти вещества

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.

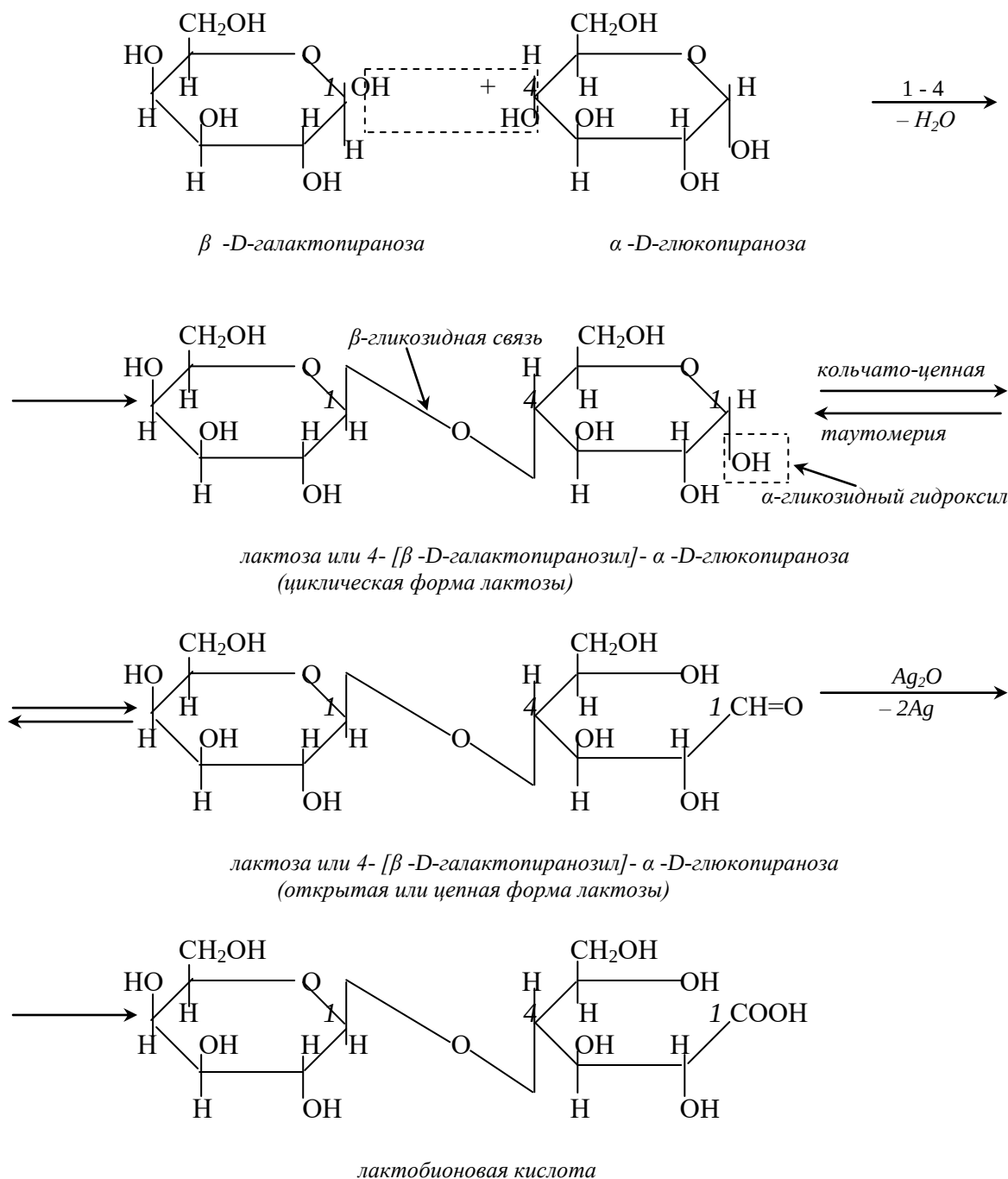
Мальтоза или солодовый сахар содержится в солоде, то есть в проросших зернах злаков.

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.

Лактоза (молочный сахар) также относят к восстанавливающим сахарам. Она состоит из остатков молекул β -D-галактозы и α -D-глюкозы. В состав ее молекулы входит β -гликозидная связь. Лактоза называется 4-[β -D-галактопиранозил]- α -D-глюкопираноза:

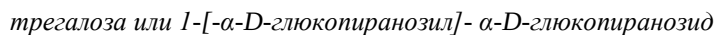


Лактозу получают из молочной сыворотки после удаления творога. Ее содержание в коровьем молоке составляет 4 – 5%. Она менее сладкая, чем свекловичный сахар, используется для питания грудных детей и при изготовлении фармацевтических препаратов.

2) Невосстанавливающие дисахариды

Невосстанавливающие дисахара образуют гликозидную связь между двумя монозами за счет обоих гликозидных гидроксильных групп, то есть соединение происходит в

Например, **трегалоза**. Эта биоза состоит из двух молекул α - D-глюкозы, соединенных гликозидной связью в положении 1 – 1. Вторая молекула глюкозы повернута на 180^0 . Трегалоза называется 1-[- α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопиранозид.

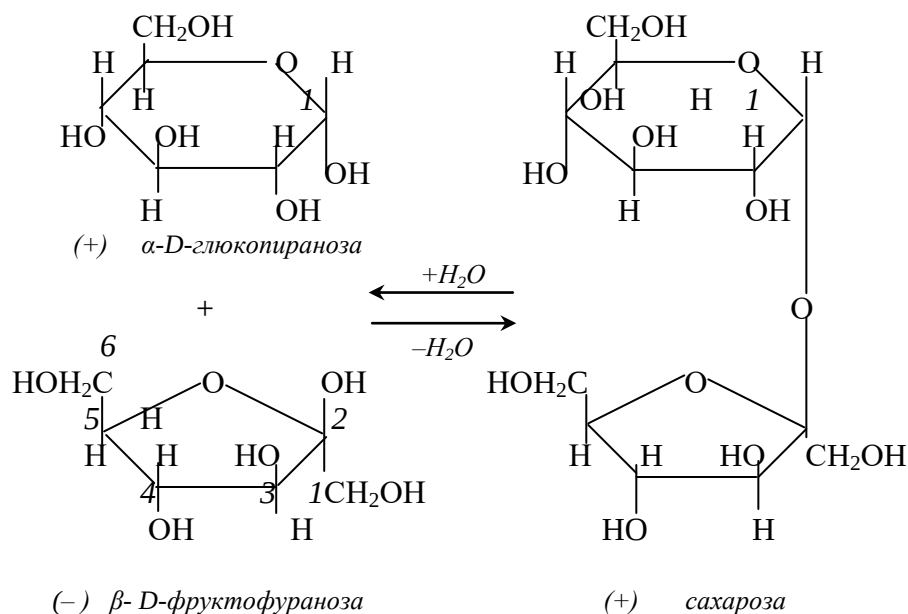


Сахароза или свекловичный сахар, тростниковый сахар состоит из двух молекул моноз, одна из которых является α - D-глюкопиранозой, а другая - β - D-фруктофуранозой. Полученный дисахарид относится к **гликозидо-фруктозидам** и называется 2-[α - D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофуранозид.

α -D-глюкопираноза (+) + β -D-фруктофураноза (-) $\xrightleftharpoons[+H_2O]{инверсия}$ сахароза (+) + $\xleftarrow[-H_2O]{реверсия}$ 2-[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофуранозид

300

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.

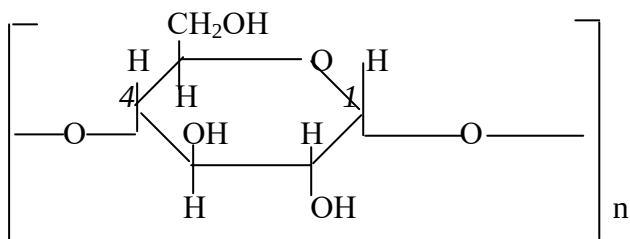
Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ – резервное питательное вещество растений, содержится в семенах, клубнях, корнях, листьях растений.

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.

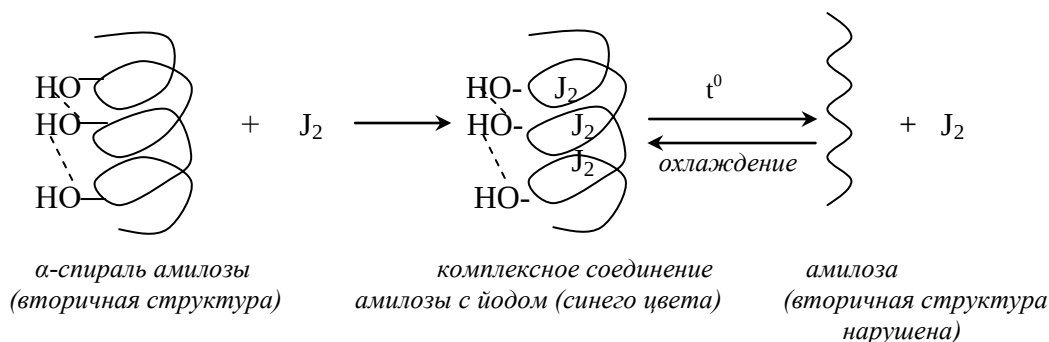
Крахмал используется в пищевой промышленности для получения патоки, глюкозы, в текстильной, бумажной, полиграфической промышленности и др. Он является важным источником пищи человека и животных.

Элементарной ячейкой крахмала является α -D-глюкопираноза:



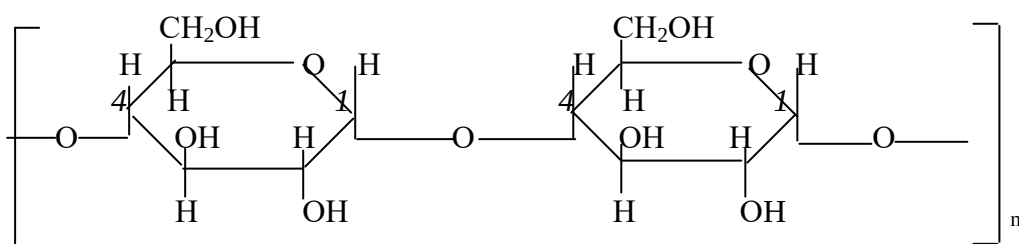
Биополимер крахмал, в свою очередь, представляет собой смесь двух полисахаридов, различающихся строением цепи молекул, - это амилоза(25%) и амилопектин(75%). Их разделяют при обработке крахмала бутиловым спиртом, а также методом хроматографической адсорбции.

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



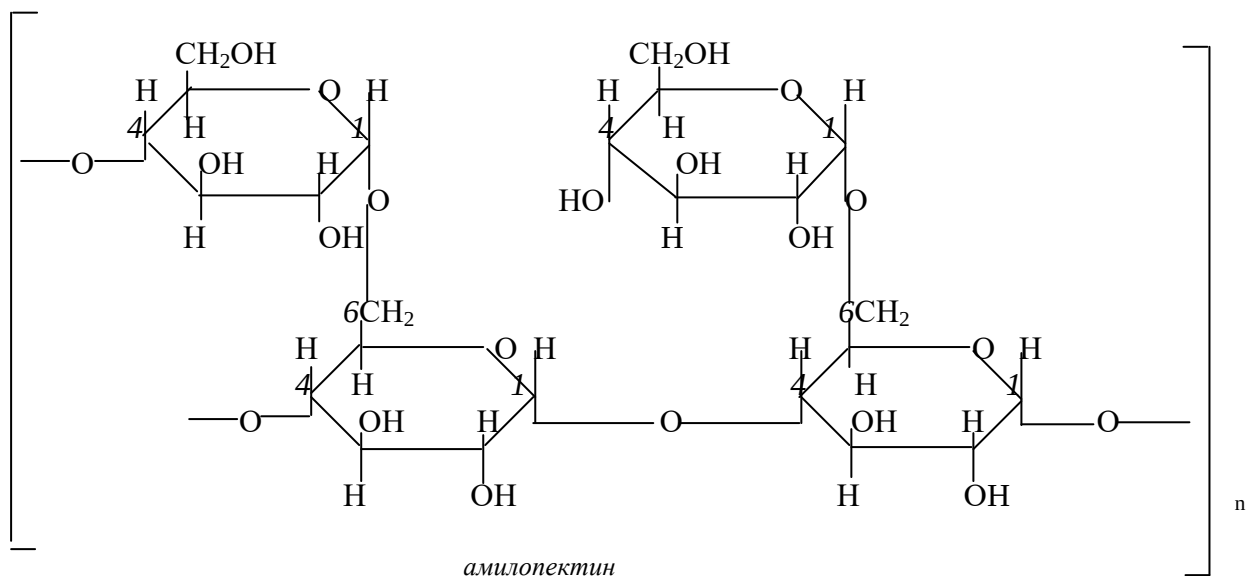
Качественной реакцией на крахмал, конкретно на амилозу, является реакция с йодом. При этом образуется комплексное соединение крахмала с йодом, окрашенное в синий цвет. Амилоза, имея нитчатое строение, образует вторичную структуру в виде α -спирали, которая поддерживается внутренними водородными связями 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 моноз 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 гидролизуются в мягких условиях с выделением промежуточных продуктов:

крахмал $\rightarrow$ растворимый крахмал $\rightarrow$ декстрины..... $\rightarrow$ мальтоза $\rightarrow$ 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.

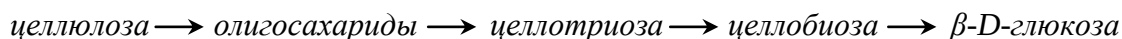
В древесине помимо целлюлозы содержится гемицеллюлоза, представляющая собой гетерополисахариды небольшой молекулярной массы ($\approx 30\,000$), состоящая из разных моноз. В значительной степени они представлены пентозами (D-ксилозами, D-арабинозами), а также гексозами (D-галактозами, D-маннозами, D-глюкозами).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

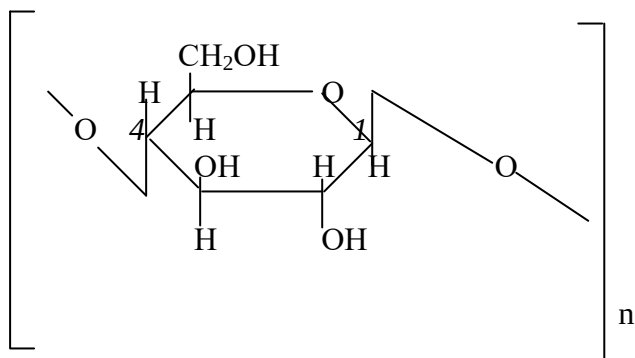
Целлюлозу используют для производства лучших сортов бумаги, химических волокон, пластмасс, пороха, лаков и так далее.

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 целлюлоза образует следующие продукты реакции:



Элементарной ячейкой целлюлозы является $\beta\text{-D-глюкопираноза}$:

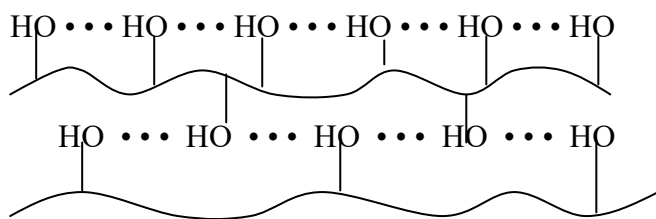


Каждое звено целлюлозы содержит три гидроксо-группы, поэтому в общем виде формулу целлюлозы можно видоизменить следующим образом:



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

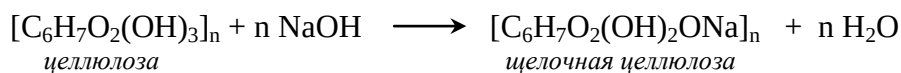
1) Взаимодействие с реактивом Швейцера

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.

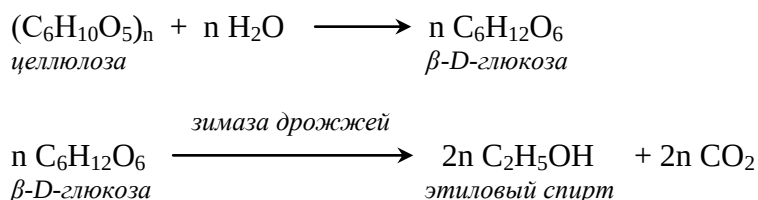
2) Взаимодействие с щелочами

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.

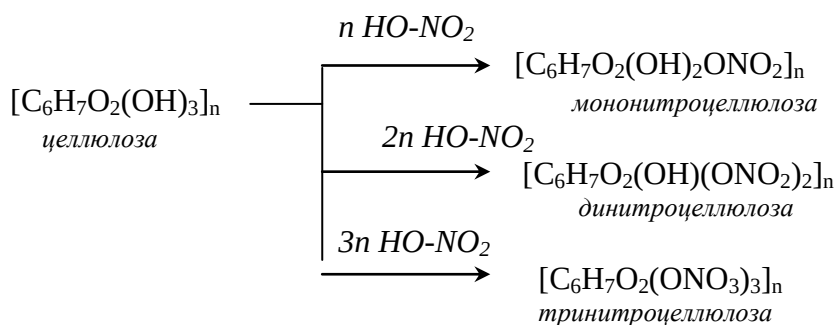


4) Образование эфиров

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:



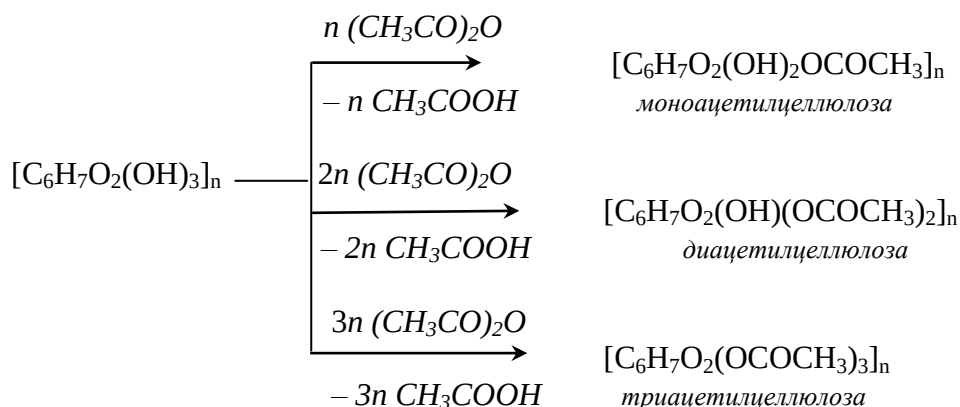
Все нитроцеллюлозы растворимы в органических растворителях, что делает их очень ценными в органическом синтезе.

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.

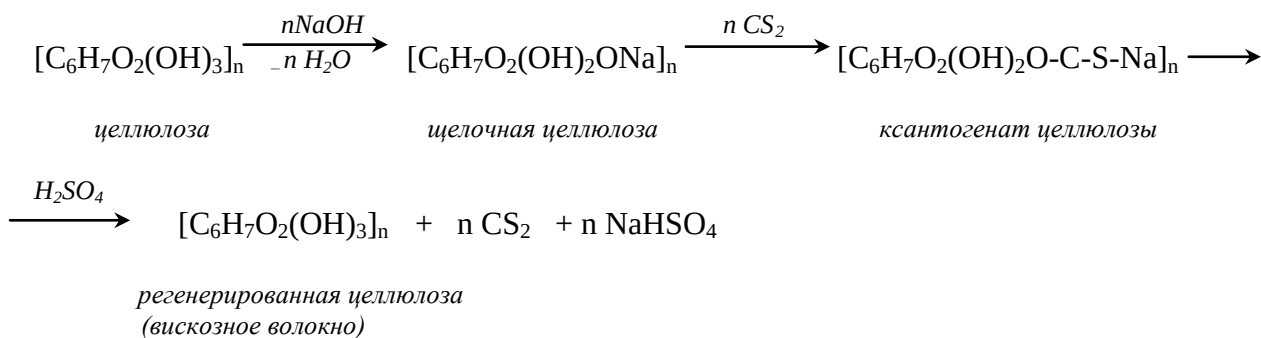
Ацетилцеллюлозу получают в технике взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот:



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

в) образование вискозы

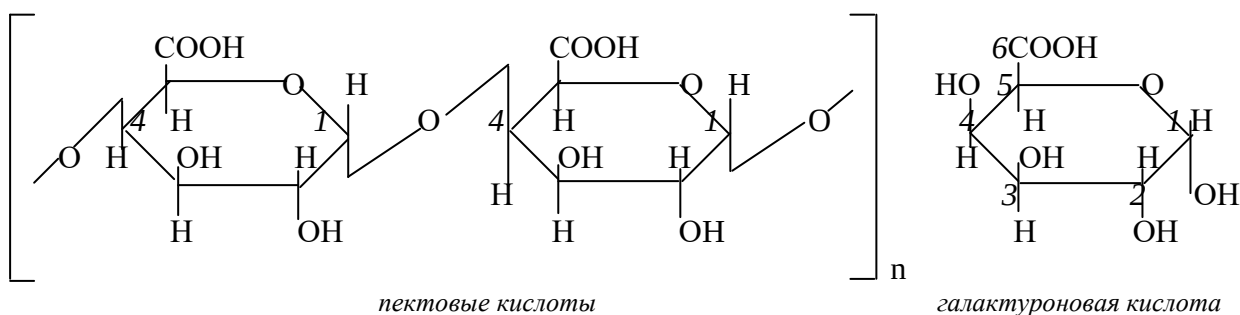
При действии сероуглерода на щелочную целлюлозу образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты – ксантогенат целлюлозы. Этот эфир растворяется в щелочах, и такой раствор называется **вискозой** (от латинского названия *viskozus* – клей). Кислоты разлагают его с образованием регенерированной целлюлозы.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



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

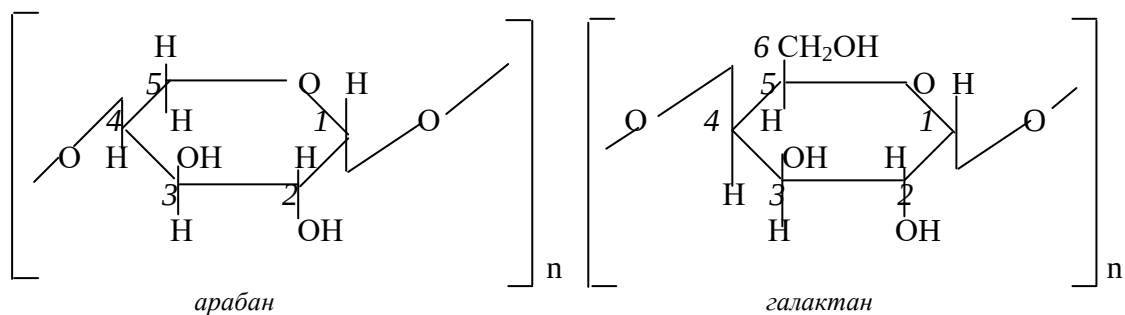
Пектиновые вещества

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:

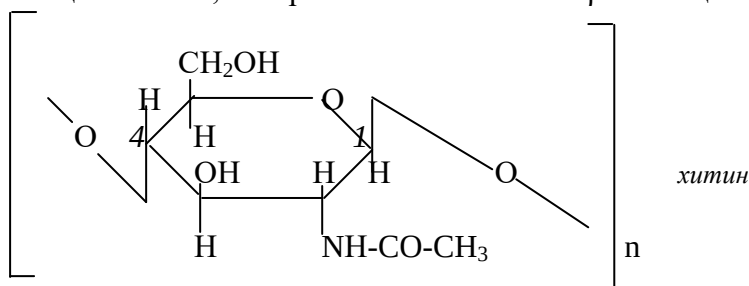


Неполные эфиры пектовых кислот называются **пектиновыми кислотами**. Пектиновые кислоты частично обуславливают густую консистенцию джемов и варений.

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 входят в состав пектиновых веществ:



Панцирь раков и насекомых состоит из **хитина** – полисахарида типа целлюлозы, построенного из остатков β -N – ацетилглюкозамина:



Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Углеводы»

- Глюкоза и фруктоза – это:
 - структурные изомеры,
 - оптические изомеры,
 - конформационные изомеры,
 - геометрические изомеры
- Д и L – конфигурацию у моноз определяют по расположению гидроксигруппы у:
 - последнего асимметрического центра,
 - первого асимметрического центра,

- С) второго асимметрического центра,
- Д) четвертого асимметрического центра

3. Д-глюкоза и L- глюкоза являются:

- А) антиподами
- В) структурными изомерами
- С) диастереомерами
- Д) геометрическими изомерами

4. Д-глюкоза и Д-манноза являются:

- А) эписомерами
- В) антиподами
- С) структурными изомерами,
- Д) геометрическими изомерами

5. Д-глюкоза и Д-галактоза являются:

- А) диастереомерами
- В) антиподами
- С) рацематом
- Д) эписомерами

6. Д-глюкоза + L- глюкоза являются:

- А) рацематом
- В) антиподами
- С) эписомерами
- Д) диастереомерами

7. Глюкоза – это:

- А) альдегидоспирт;
- В) многоатомный спирт;
- С) аминоспирт;
- Д) дикарбоновая кислота;

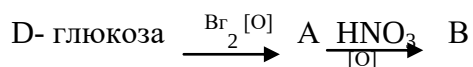
8. Реакция «серебряного зеркала» характерна для следующей группы веществ:

- А) глюкоза, муравьиная кислота, уксусный альдегид;
- В) глюкоза, сахароза, формальдегид;
- С) глюкоза, глицерин, сахароза;
- Д) глицерин, метанол, сахароза;

9. Мутаротация- это:

- А) равновесие α- и β-аномеров с карбонильной формой монозы.
- В) равновесие α-аномера и карбонильной формой монозы
- С) равновесие β - аномера и карбонильной формой монозы
- Д) окисление моноз

10. Продуктами реакции являются:



- А) А: D-глюконовая кислота, В - сахарная кислота
- В) А: D-глюконовая кислота, В - альдегидокислота
- С) А: D- глюконовая кислота, В - щавелевая кислота

D) A: D-сахарная кислота, В- щавелевая кислота

11. Продуктами реакции являются:



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

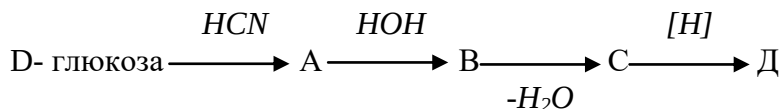
12. В реакции получения озазона глюкозы участвуют атомы углерода:

- A) 1 и 2
B) 1 и 4
C) 1 и 3
D) 1 и 5

13. Оксинитрильный синтез D- глюкозы – это:

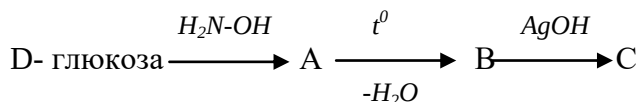
- A) увеличение углеродного скелета и сохранение конфигурации молекулы
B) уменьшение углеродного скелета и сохранение конфигурации молекулы
C) увеличение углеродного скелета и обращение конфигурации молекулы
D) уменьшение углеродного скелета и обращение конфигурации молекулы.

14. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



- A) A: оксинитрил гептозы; В: оксикислота гептозы; С:- δ-лактон гептозы;
Д: D- гептоза
B) A: оксинитрил глюкозы; В: оксикислота глюкозы; С: δ-лактон глюкозы;
Д: D- гексоза
C) A:оксинитрил глюкозы; В: оксинитроокислота глюкозы; С- δ –оксилактама
глюкозы;
Д: D-пентоза
D) A: оксинитрил глюкозы; В:оксикислота глюкозы; С: δ –лактама глюкозы;
Д: D-гептоза

15. Назвать продукты реакций в цепочке превращений:



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

Д) с увеличением углеродного скелета и обращением конфигурации

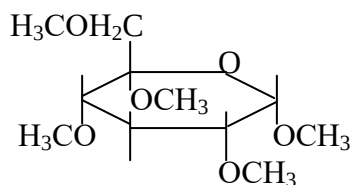
17. Реакцией «серебряного зеркала» нельзя отличить альдегидную группу от кетонной в монозах по причине:

- А) эпимеризации
- В) таутомерии
- С) изомеризации
- Д) перегруппировки

18. Фруктозу от глюкозы можно отличить реакцией:

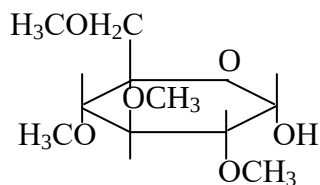
- А) Селиванова
- В) Канниццаро
- С) Тищенко
- Д) Коновалова

19. Назвать соединение глюкозы:



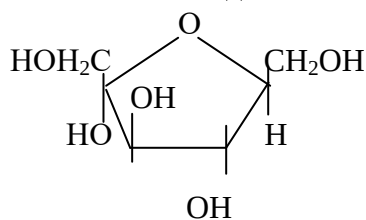
- А) метил-2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопиранозид
- В) 1,2,3,4,6-пентаметил- α -D-глюкопираноза
- С) метил-2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопиранозид
- Д) 1,2,3,4,6-пентаметил- β -D-глюкопираноза

20. Назвать соединение:



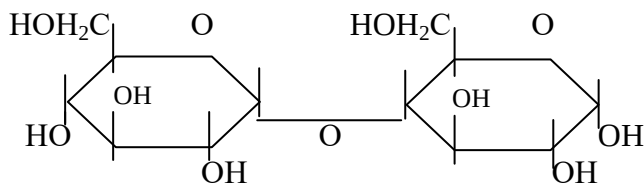
- А) 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза
- В) 2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопираноза
- С) 2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопиранозид
- Д) 2,3,4,6-тетраметил- β -D-глюкопиранозид

21. Назвать соединение:



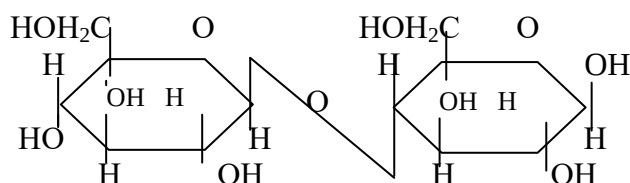
- А) α -D-фруктофураноза
- В) β -D-фруктофураноза
- С) α -D-фруктопираноза
- Д) β -D-фруктопираноза

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) целлобиоза
- D) лактоза

27. Кольчато-цепной таутомерии подвергается:

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

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) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при t^0
- B) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без 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) I_2
- B) NaOH
- C) H_2SO_4
- D) FeCl_3

36. Крахмал состоит из двух полимеров:

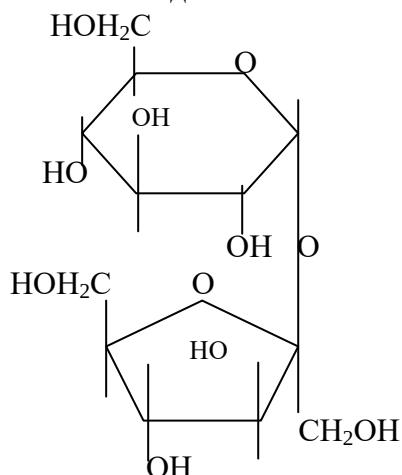
- A) амилозы и амилопектина ;
- B) амилозы и амилазы;
- C) амилопектина и целлобиозы;
- D) амилопектина и лактозы

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

- A) 1)- линейное, 2)- разветвленное;
- B) 1)-разветвленное, 2)-линейное;

- С) 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

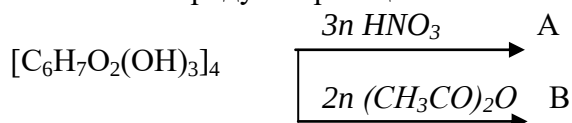
39. Целлюлоза имеет строение:

- 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 гидроксильного атома:

- A) у последнего асимметричного атома углерода;
- B) у первого асимметричного атома углерода;
- C) у первого углеродного атома;
- D) у второго углеродного атома.

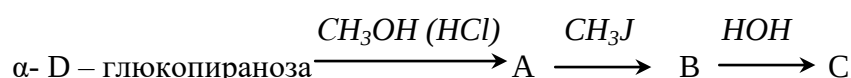
46. α – и β – Аномеры относятся к:

- A) циклическим формам моноз,
- B) открытым формам моноз,
- C) антиподам,
- D) 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.

- A) АС, ВД
- B) АД, ВС
- C) АД, ВД
- D) ВС, АС

48. Назвать соединения в цепочке превращений:



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

49. Более устойчивыми у моноз являются конформации:

- A) кресло - С1
- B) ванна

- С) кресло – IC
D) твист

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

- а) мальтоза,
б) целлобиоза,
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
D) А – б,в,г; В – а,д

51. Мальтоза отличаются от сахарозы реакцией с:

- А) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при t^0
В) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ без t^0
С) 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.

- А) А – а, В – б
В) А – б, В – а
С) А – в, В – б
D) А – а, В – в

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

- А) А-2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофуранозид,
В - 4 [α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопираноза;
В) А – 2[α -D-глюкопиранозил]- β -D-фруктофураноза,
В - 4 [α -D-глюкопиранозил]- α -D-глюкопиранозид;
С) 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:

- А) фруктозу,
В) глюкозу,
С) 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, Неницеску и других.

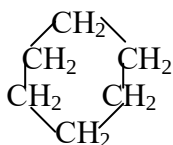
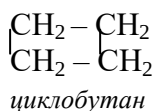
Число атомов углерода в циклах колеблется от трех до нескольких десятков. Например, Ружичка получил кетон, содержащий 34 атома углерода в цикле.

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

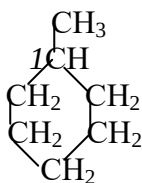
Известны предельные циклические углеводороды – **циклоалканы** с одним циклом и общей формулой C_nH_{2n} и непредельные циклические углеводороды – **циклоалкены** с общей формулой C_nH_{2n-2} , **циклоалкины**, **циклодиены** с общей формулой C_nH_{2n-4} и другие.

Номенклатура

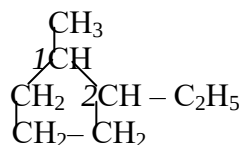
Правила в названии циклов сохраняются как и у ациклических соединений с добавлением слова «цикло». Например:



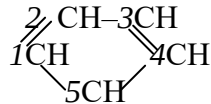
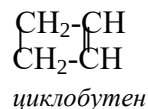
циклогексан



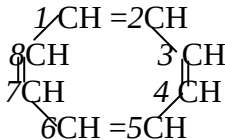
метилциклогексан



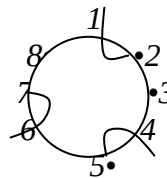
1-метил-2-этилциклопентан



циклопентадиен-1,3



циклооктатетраен-1,3,5,7



1,4,6-триметил-
циклооктатриен-1,4,6

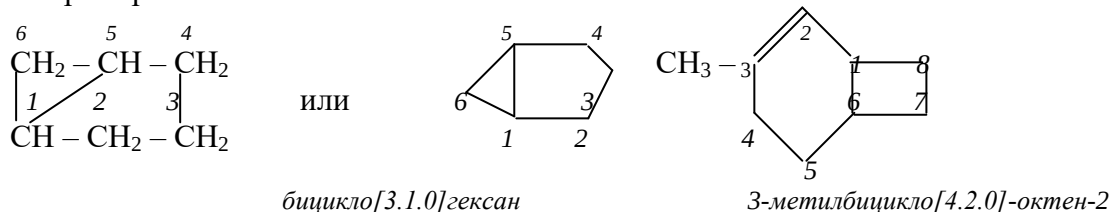


циклопропан

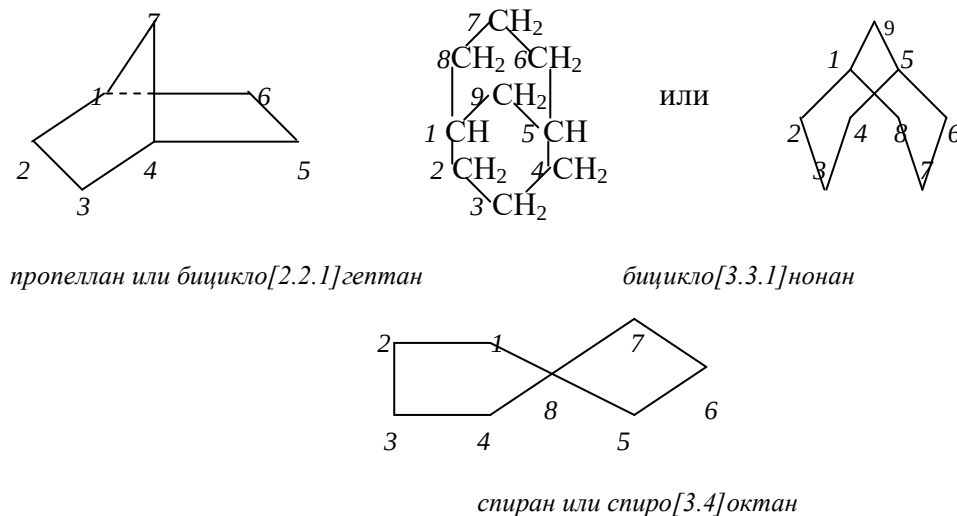
Циклические углеводороды обозначаются либо в виде формул с указанием атомов углерода, либо в виде правильной геометрической фигуры, а высшие циклические углеводороды могут обозначаться в виде окружности, где точками обозначаются атомы углерода, штрихами – метильные группы, а дугами – двойные связи.

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:



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



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.

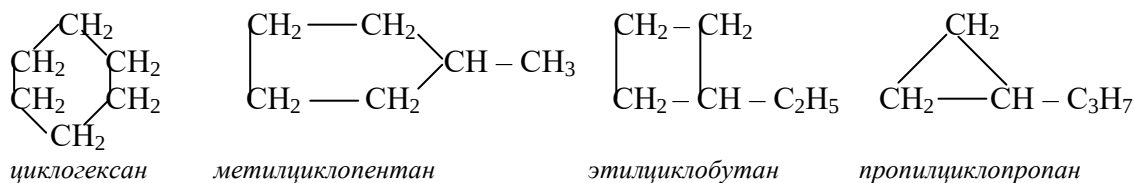
Изомерия

Для моноциклов характерна структурная и пространственная изомерия.

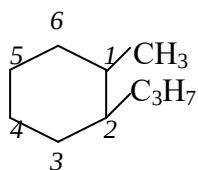
А. Структурная изомерия

Структурная изомерия моноциклов представлена тремя видами:

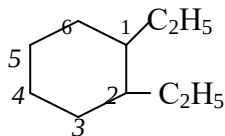
1) Размером кольца или по числу атомов углерода в кольце



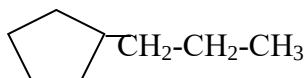
2) Строением боковой цепи или по числу углеродных атомов в заместителях



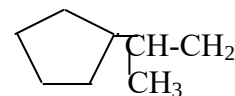
1-метил-2-пропил-
циклогексан



1,2-диэтил-
циклогексан

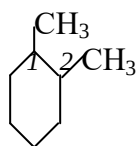


пропилциклопентан

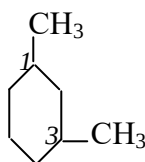


изопропилциклопентан

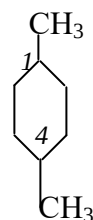
3) По расположению заместителей в кольце



1,2-диметилциклогексан



1,3-диметилциклогексан



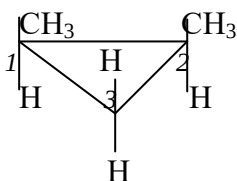
1,4-диметилциклогексан

Б. Пространственная изомерия или стереоизомерия

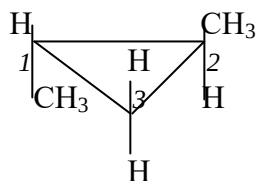
Сtereoизомерия моноциклов представлена геометрической, оптической и конформационной (поворотной) изомерией.

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.



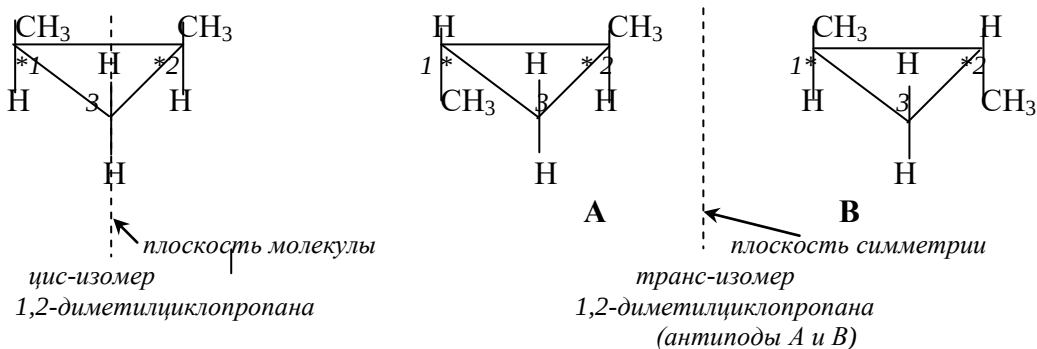
цис-изомер
1,2-диметилциклопропана



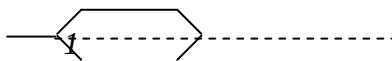
транс-изомер
1,2-диметилциклопропана

2) Оптическая изомерия

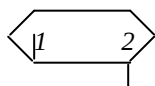
Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии. В случае цис-изомеров молекула имеет плоскость, поэтому для таких веществ не существует оптической изомерии и оптических антиподов. У транс-изомеров нет плоскости молекулы, поэтому у таких молекул появляется возможность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



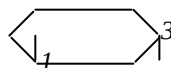
В циклогексановом ряду у монозамещенных нет оптических изомеров, поскольку молекула имеет плоскость:



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

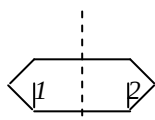


транс-1,2-дизамещенное циклогексана

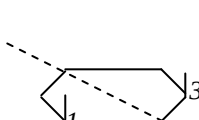


транс-1,3-дизамещенное циклогексана

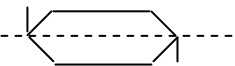
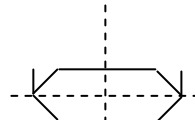
При другом пространственном расположении двух заместителей оптических изомеров не наблюдается из-за наличия плоскости молекулы в этих соединениях:



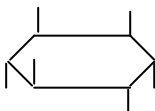
цис-1,2-дизамещенное
циклогексана



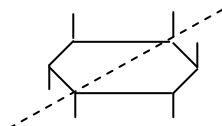
цис-1,3-дизамещенное
циклогексана



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.

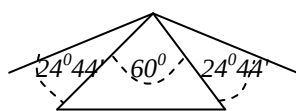
Четыре фактора неустойчивости алициклических конформеров

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.

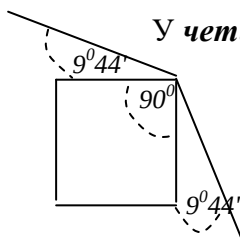
Для объяснения различной устойчивости циклических систем А. Байер в 1885 г. предложил теорию, применимую к трех-, четырех- и пятичленным циклам. Согласно этой теории в тех циклических соединениях, в которых направление валентных связей отклоняется от тетраэдрического угла ($109^{\circ}28'$), возникает 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:



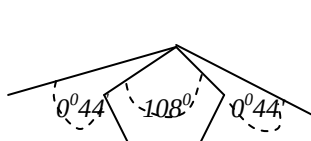
$$\frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = +24^{\circ}44'$$

У **четырёхчленного** цикла байеровское напряжение равно:



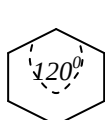
$$\frac{109^{\circ}28' - 90^{\circ}}{2} = +9^{\circ}44'$$

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.

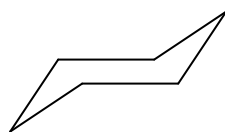
Значения напряжений циклов, определенные по теплоте сгорания группы ($-\text{CH}_2-$), представлены в таблице. Малые циклы имеют повышенный запас энергии по сравнению с другими циклами, которые по энергии приближаются к алканам (см. таблицу). Это свидетельствует об отсутствии байеровского напряжения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

Таблица

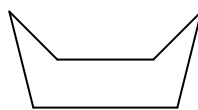
Размер кольца	Теплота сгорания на ($-\text{CH}_2-$)-группу, Ккал/моль
алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	157,4
циклопропан	166,6
циклобутан	164,0
циклопентан	158,7
циклогексан	157,4
циклононан	158,8
циклододекан	157,6
циклотетрадекан	157,4

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»:

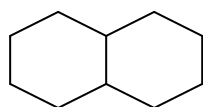


«кресло»

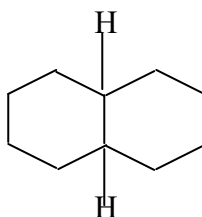


«ванна»

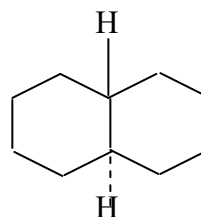
Немецкий ученый Мор продолжил учение Заксе и показал, что можно построить две модели бицикла декалина – цис- и транс- формы, которые в дальнейшем можно будет разделить:



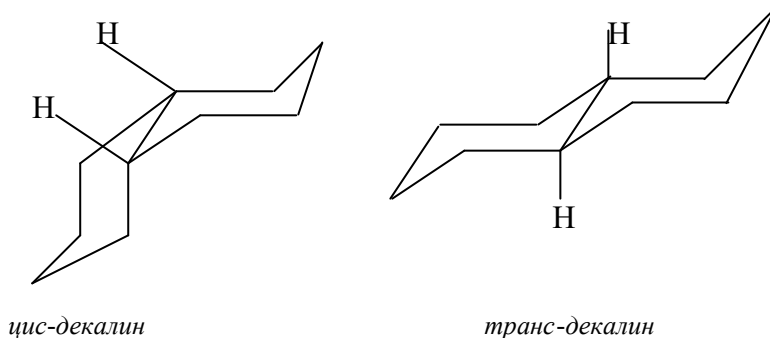
декалин или
бицикло[4.4.0]декан



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».

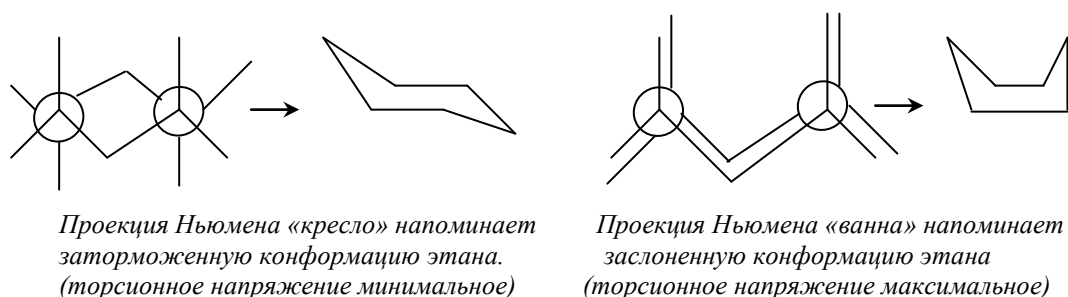
2) Второй фактор – Торсионное напряжение или напряжение Питцера представляет собой отклонение от энергетически более выгодной «заторможенной конформации» (вращение вокруг σ -связи).

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 цикlopентане, 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:



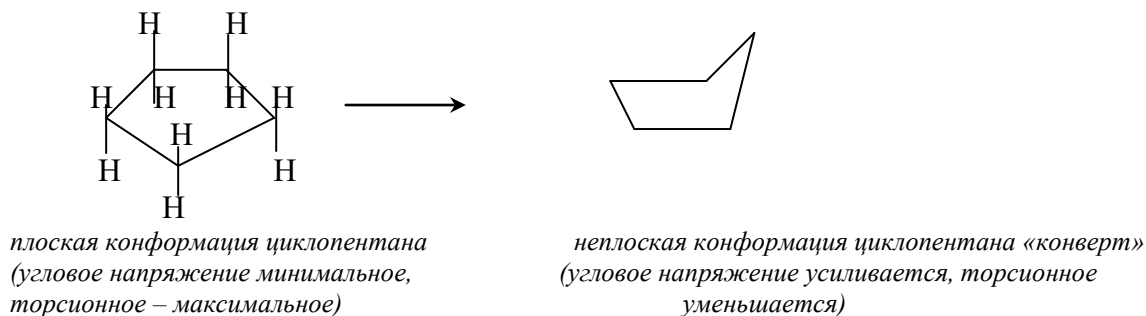
У циклогексана существуют конформации «кресло» и «ванна».



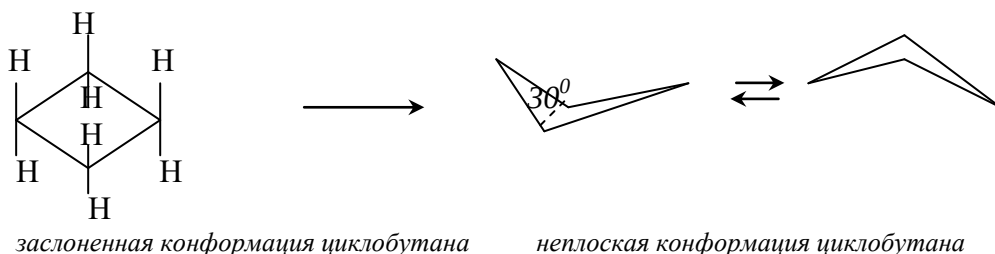
Между формами «кресло» и «ванна» возможны переходы, на больше циклогексан существует в форме «кресло».

У цикlopентана 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:

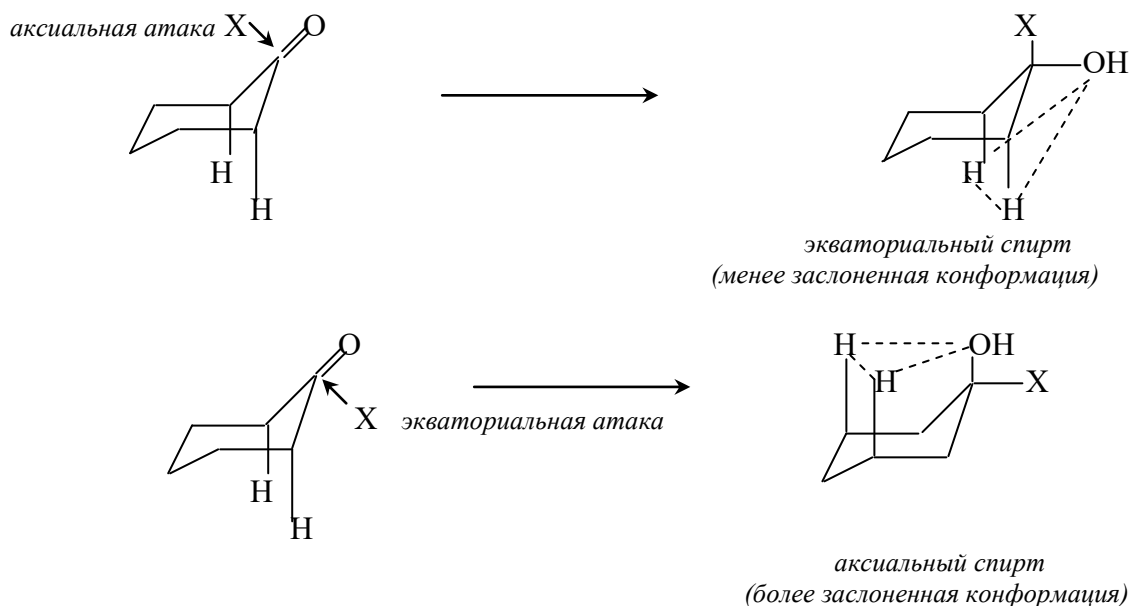


У циклобутана угловое напряжение очень большое, как и торсионное, потому что кольцо находится в заслоненной конформации. Напряжение как угловое, так и торсионное частично снимается за счет неплоского кольца:

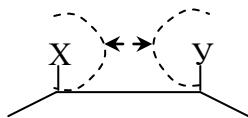


В плоской конформации находится только **циклопропан**.

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:

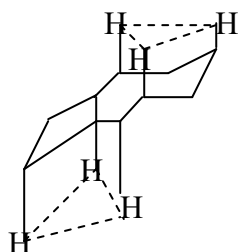


3) **Напряжение, связанное с ван-дер-ваальсовым взаимодействием.** Это напряжение связано с отталкиванием сближенных атомов (вицинальных) на расстоянии ван-дер-ваальсовых радиусов.

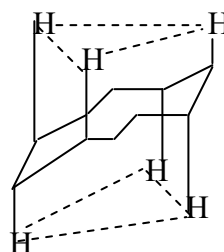


4) **Напряжение, связанное с трансанулярным эффектом, или трансанулярное напряжение (напряжение Прелога).** Это напряжение обусловлено изменением межатомных расстояний, связанных с трансанулярным взаимодействием или взаимодействием атомов через кольцо. Чаще всего это взаимодействие происходит при 1,3 -, 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:



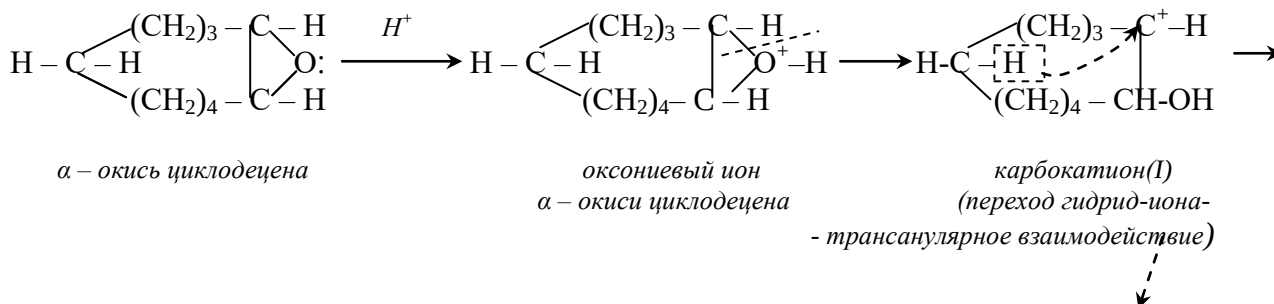
1,3 – взаимодействие атомов
«через поле»

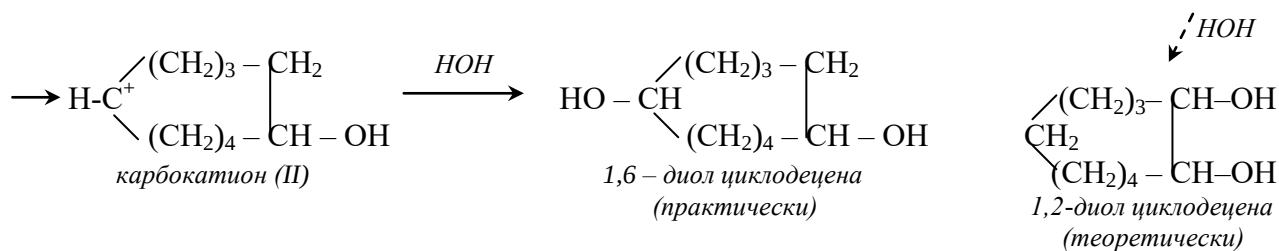


1,5 – взаимодействие атомов
«через поле»

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:



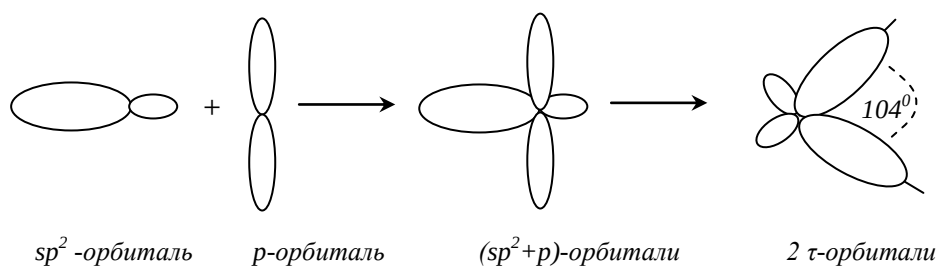


ЦИКЛОПРОПАН

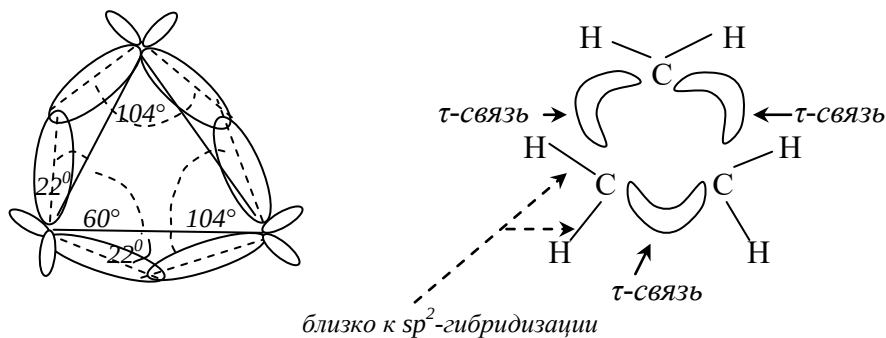
Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки всегда лежат в одной плоскости). По теории Байера искажение валентных углов при sp^3 -гибридизации орбиталей углеродных атомов должно составлять: $(109^\circ 28' - 60^\circ) : 2 = 24^\circ 44'$, то есть циклопропан является самой напряженной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

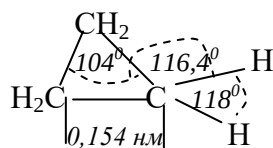
Наряду с σ , π – описанием химических связей, которое не является единственно возможным, существует τ – описание С-С-связей. Тау (τ) описание С – С-связей следующее: при описании sp^2 -гибридизации, например, у этилена, присутствует набор трех sp^2 -гибридных орбиталей и одна р-негибридная орбиталь.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



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



Электрoнoгpaфичecкe cвoйcтвa циклoпрoпaнa:



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:

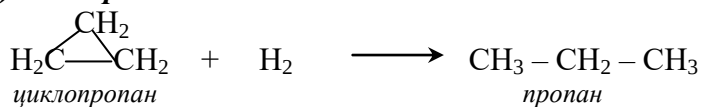


Химические свойства циклопропана

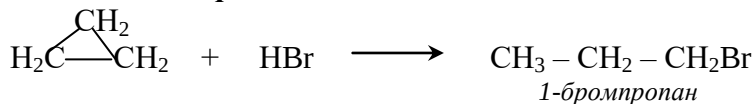
Реакции присоединения

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

а) с водородом

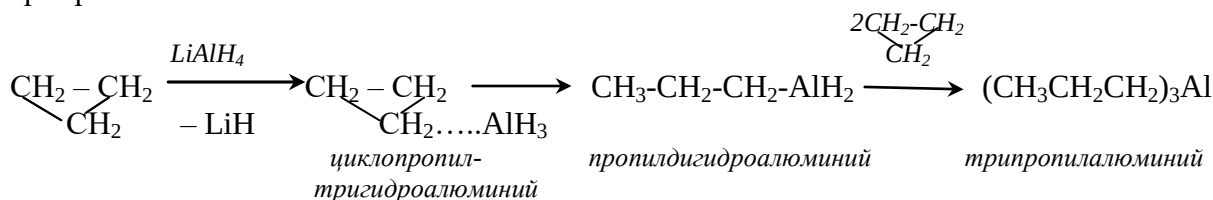


б) с галогеноводородами



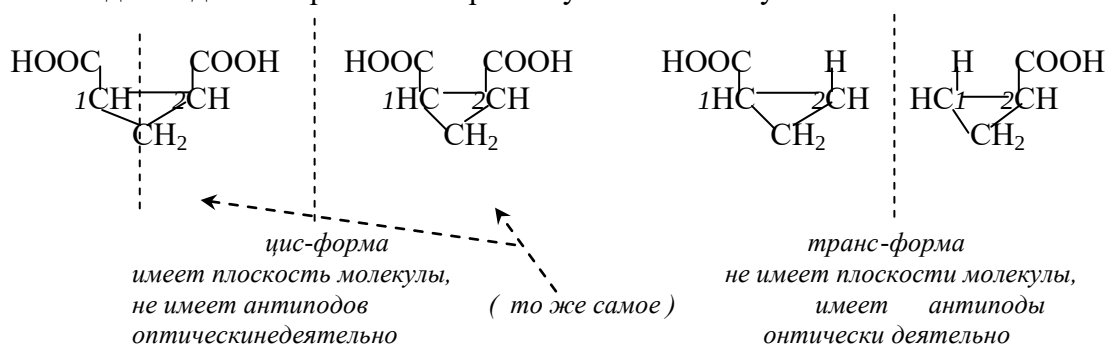
в) с алюмогидридом лития

По аналогии с пропиленом циклопропан с LiAlH_4 образует трипропилалюминий:



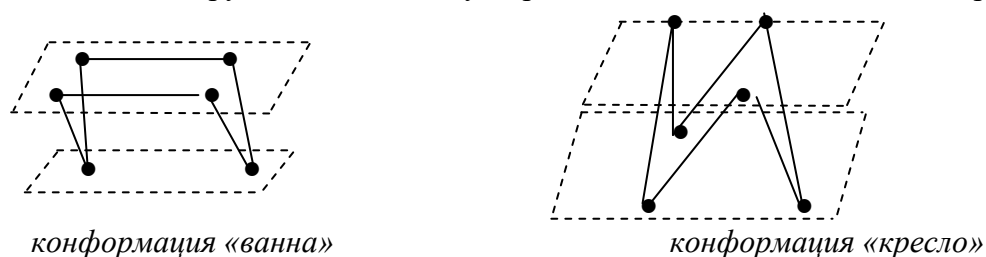
Однако в такие реакции, типичные для непредельных углеводородов, как озонирование, окисление перманганатом калия, полимеризация, циклопропан не вступает.

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

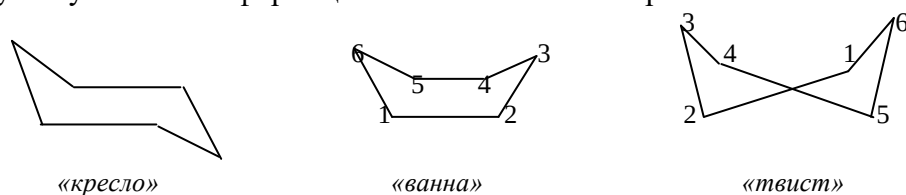


ЦИКЛОГЕКСАН

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:

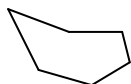


Различными физико-химическими методами исследования (ИК-, ПМР-спектры, спектры комбинационного рассеивания, термохимические данные) было показано, что в обычных условиях циклогексан находится в конформации «кресло», у которого двугранные углы равны между собой и знаки их чередуются (атомы водорода пространственно 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.



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

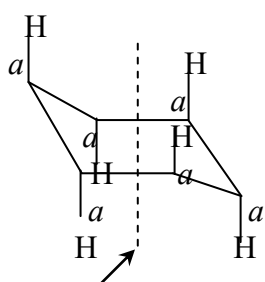
Быстрое взаимное превращение при обычных температурах делает возможным их разделение. Существует еще одна конформация «конверт», где 5 атомов углерода лежат в одной плоскости, а один атом углерода выходит из этой плоскости:



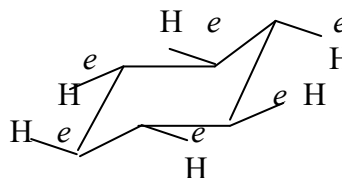
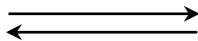
«конверт»

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:

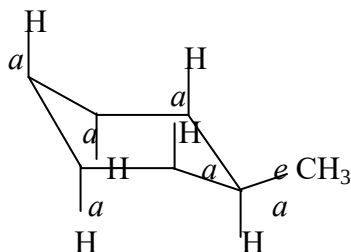


ось симметрии
конформация *CI*

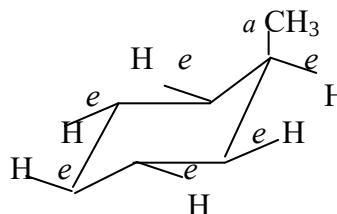
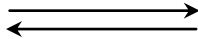


конформация *IC*

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**.

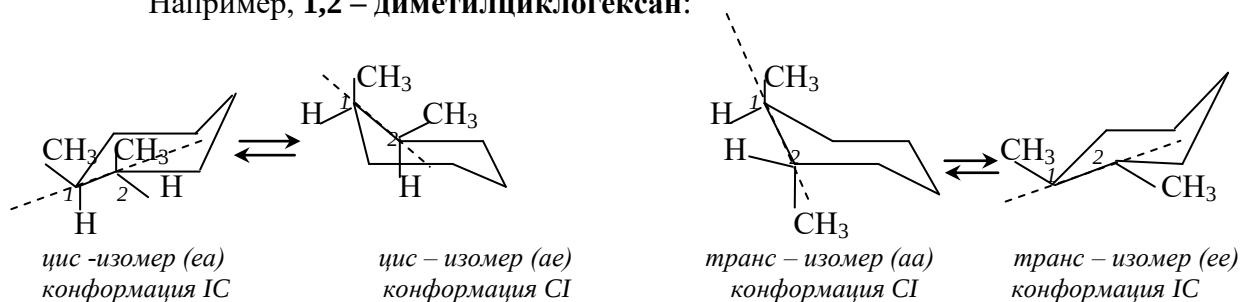
Плоскостью молекулы у циклогексана служит средняя:



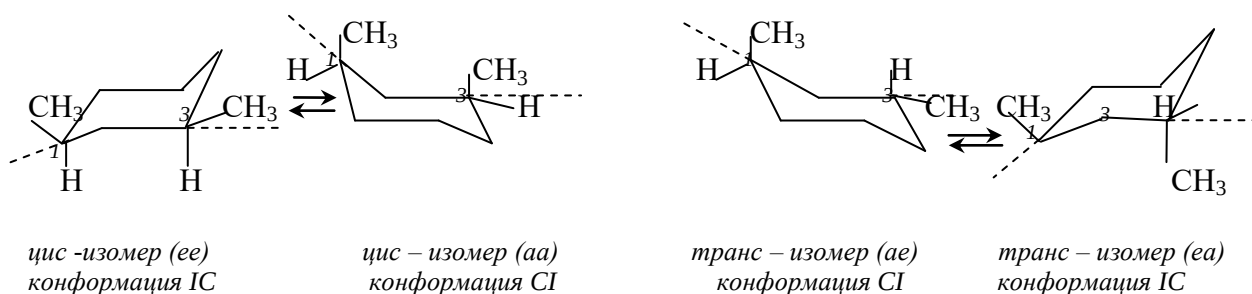
Геометрическая изомерия

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**:

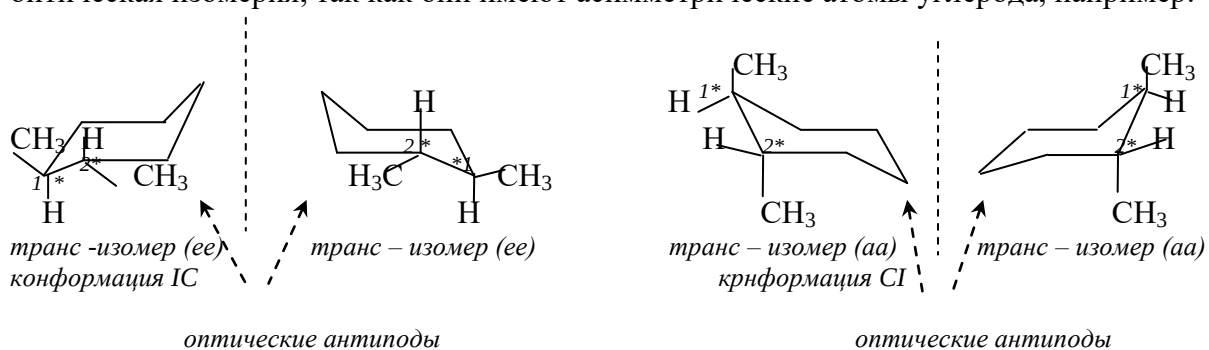


или **1,3 – диметилциклогексан**:

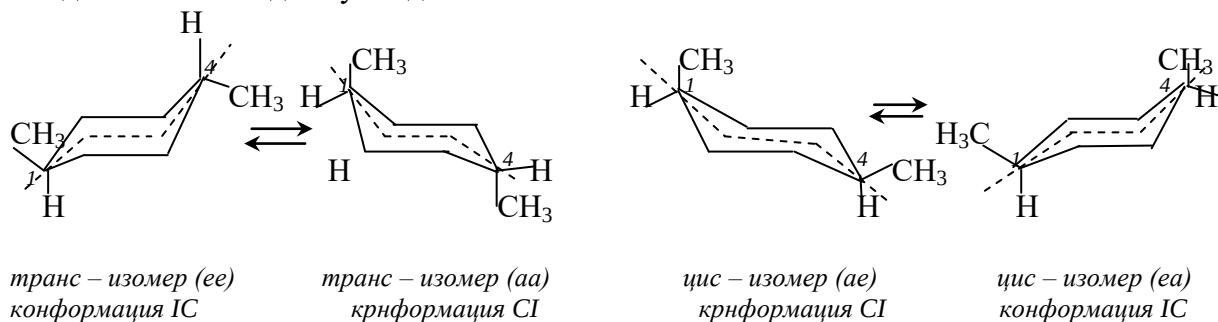


Оптическая изомерия

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



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



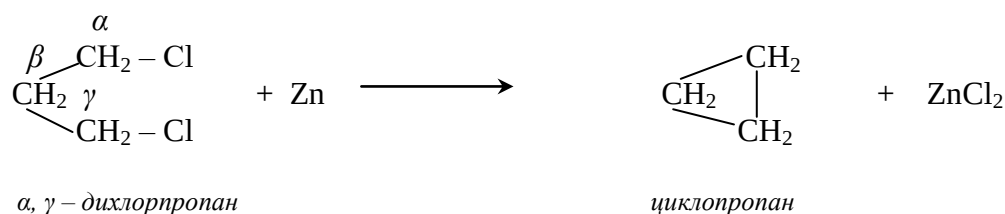
В ряду 1,2 – и 1,4 – дизамещенных циклогексана транс – изомеры устойчивее цис – изомеров, а в ряду 1,3 – дизамещенных циклогексана цис – изомеры энергетически более устойчивы, чем транс – формы. Это объясняется максимальной удаленностью групп друг от друга.

Способы получения малых циклов

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

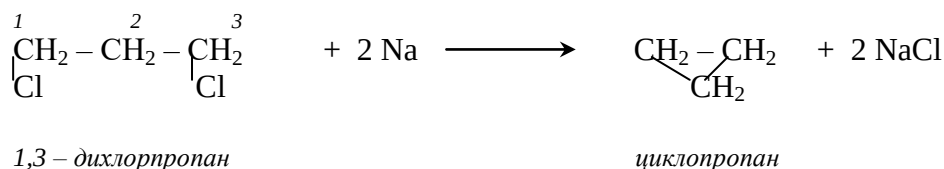
Общие методы

1) Циклизация α ... ω дигалогеноалканов (дегалогенирование дигалогенопроизводных алканов). Указанная реакция иначе называется **реакцией Густавсона**:



Это технический метод получения циклопропана.

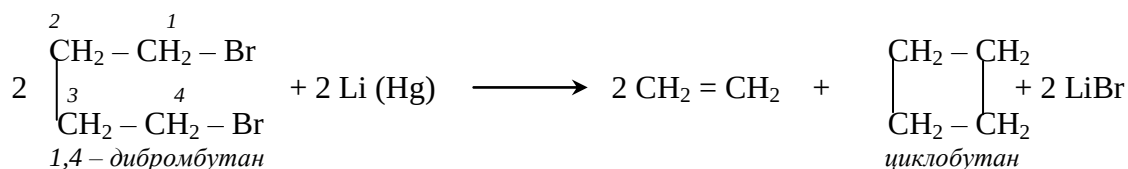
Если вместо цинка взаимодействует металлический натрий с дигалогеноалканом, то реакция называется **реакцией Фрейнда**:



По существу – это внутримолекулярная реакция Вюрца.

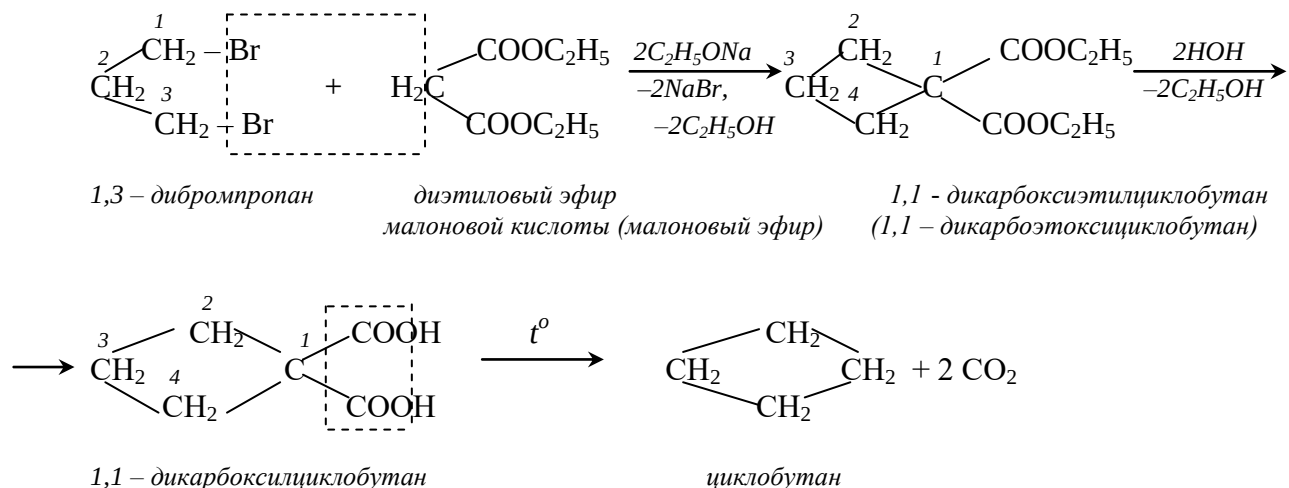
Четырех-, пяти- и шестичленные циклы этим методом образуются с трудом вследствие преобладания конформаций, неблагоприятных для циклизации.

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



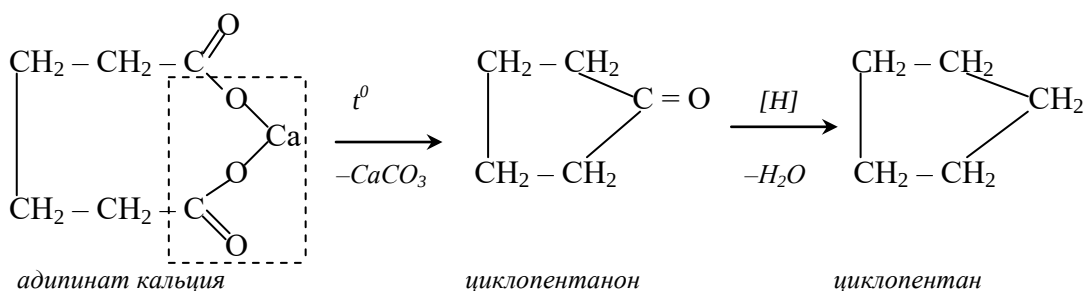
2) Алкилирование малонового эфира 1,2 -, 1,3 -, 1,4 - и 1,5 - дигалогеноалканами.

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:



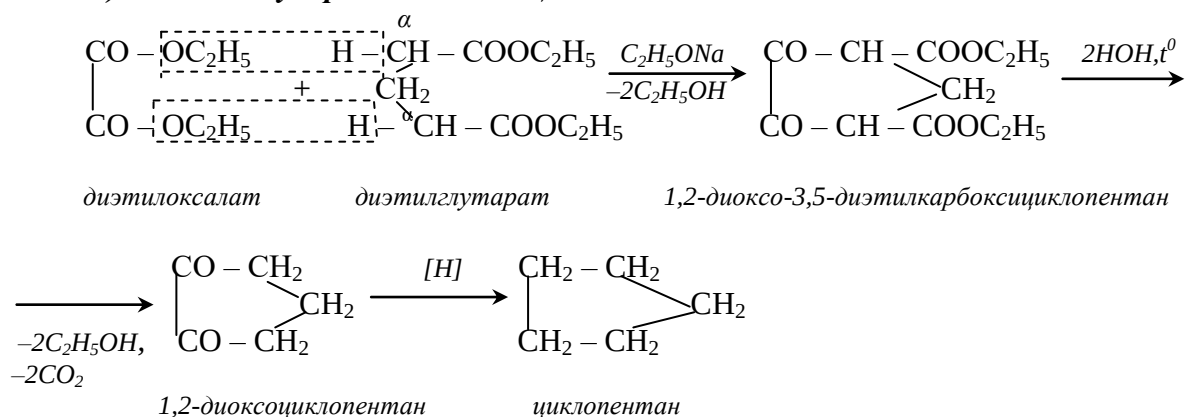
Этот метод получил широкое распространение для получения 5 – и 6 – членных циклов и не пригоден для получения циклопропана и циклобутана.

4) Сложноэфирная конденсация (реакция Дикмана)

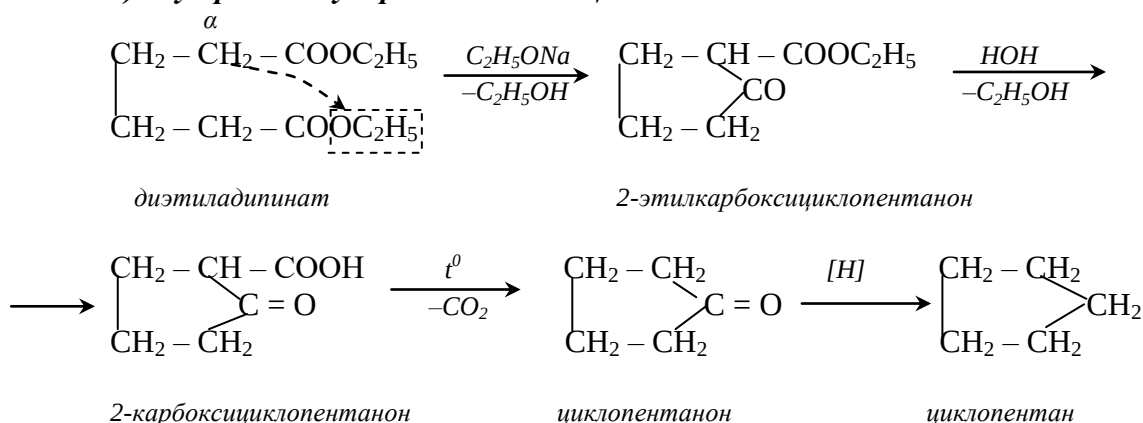
Сложноэфирная конденсация заключается во взаимодействии эфиров дикарбоновых кислот с последующим декарбоксилированием и восстановлением полученных продуктов реакций. Катализаторами служат алкоголяты щелочных металлов. Этим методом получают 5 – и 6 – членные циклы.

Сложноэфирная конденсация бывает межмолекулярной и внутримолекулярной.

а) межмолекулярная конденсация

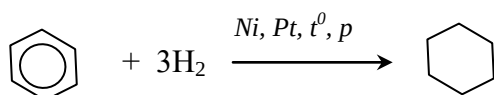


б) внутримолекулярная конденсация



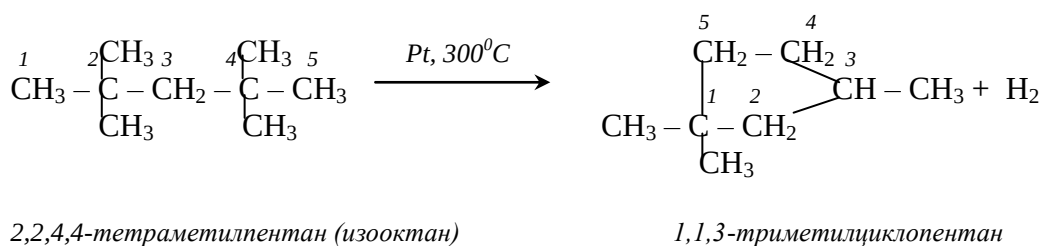
5) Гидрирование ароматических углеводородов

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

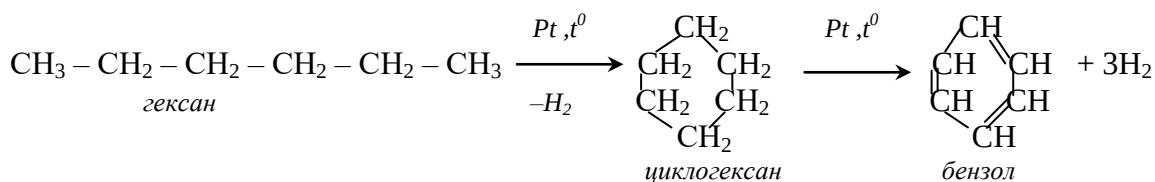


б) Дегидроциклизация алканов

При пропускании над платиновым катализатором при 300°C 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.

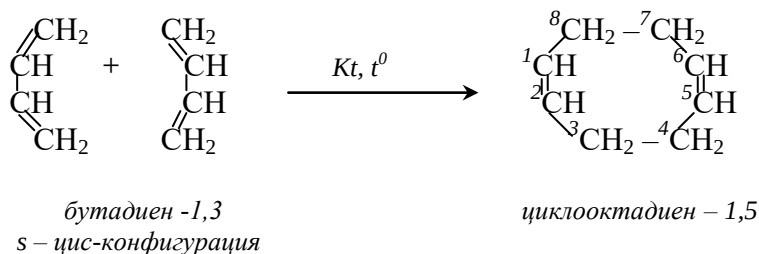
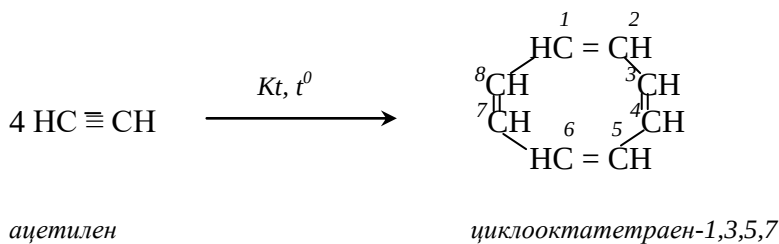


В исходном алкане обязательно должен присутствовать четвертичный атом углерода, который препятствует ароматизации. В противном случае реакция идет до образования ароматических углеводородов:



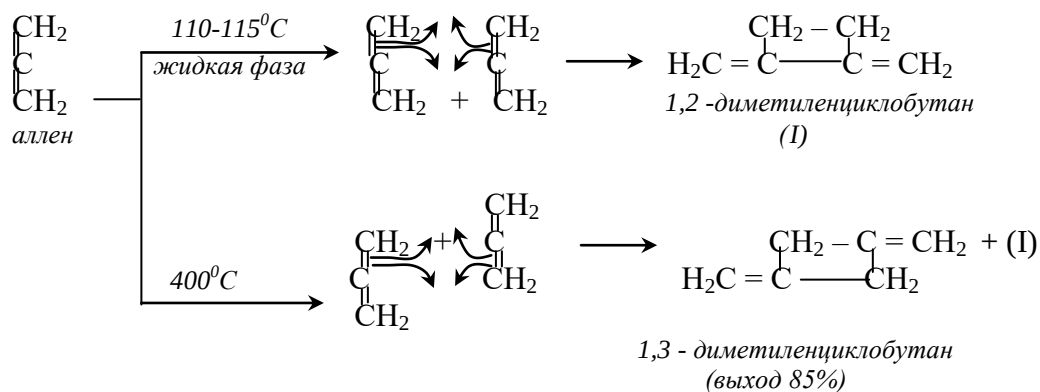
Специальные методы

1) Циклизация непредельных соединений

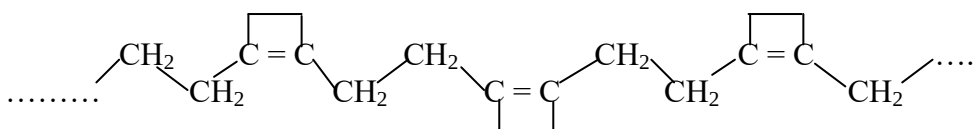


2) Димеризация аллена

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.

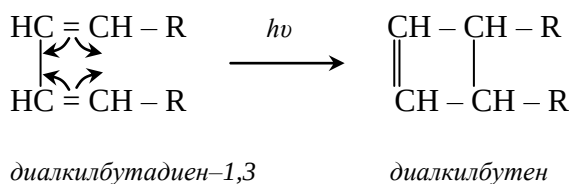
Характерными чертами всех трех типов синхронных реакций являются:

- 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.

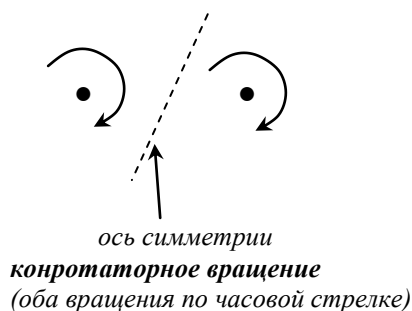
Теория синхронных реакций разработана Вудвордом Р. и Гофманом Р. в 1965 г. (США).

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:

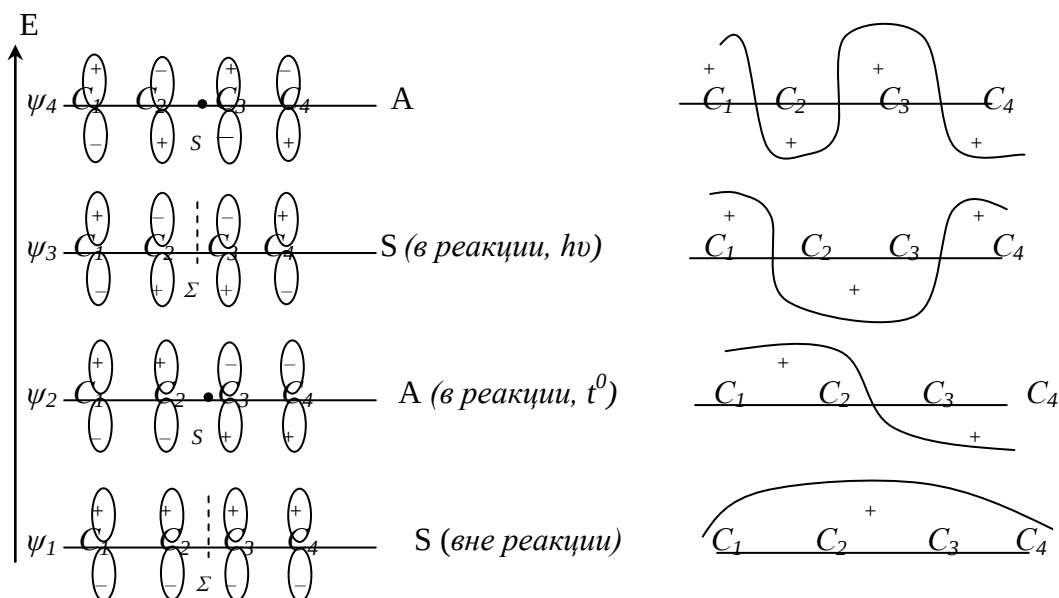


Вудворд и Гофман интерпретировали пространственную направленность реакций, исходя из принципа сохранения в системе симметрии орбиталей. Вращение заместителей, сопровождающееся замыканием циклов, может быть конротаторным (имеет ось симметрии) и дисротаторным (имеет плоскость симметрии).



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

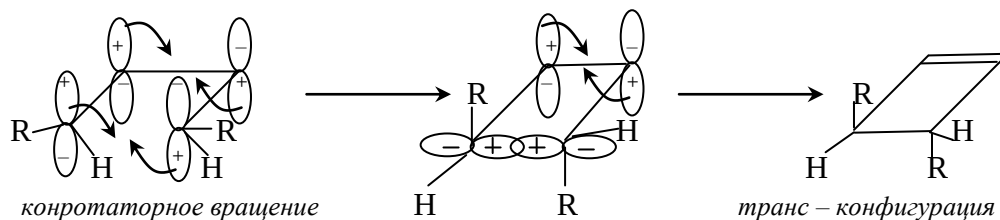
Классическим примером сопряженных диенов является бутадиен – 1,3 и его алкилпроизводные. Бутадиен – 1,3 имеет 4р негибридные орбитали, которые поочередно симметричны относительно плоскости (Σ) или оси симметрии (S).



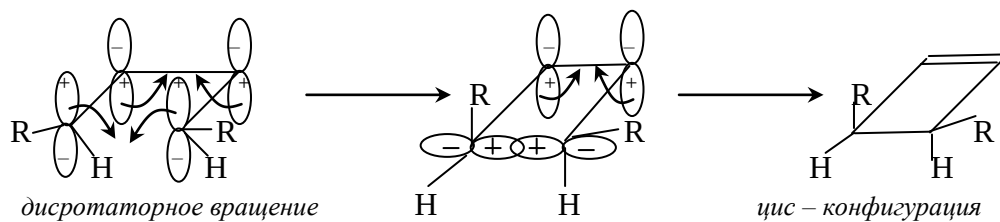
A – симметрична, S – несимметрична

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° .

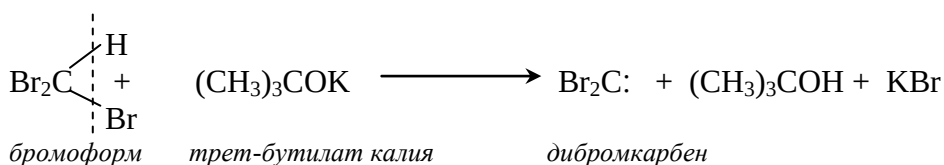


К специальному методу получения циклов относят **присоединение к олефинам карбенов**, присоединяющихся строго стереоспецифично.

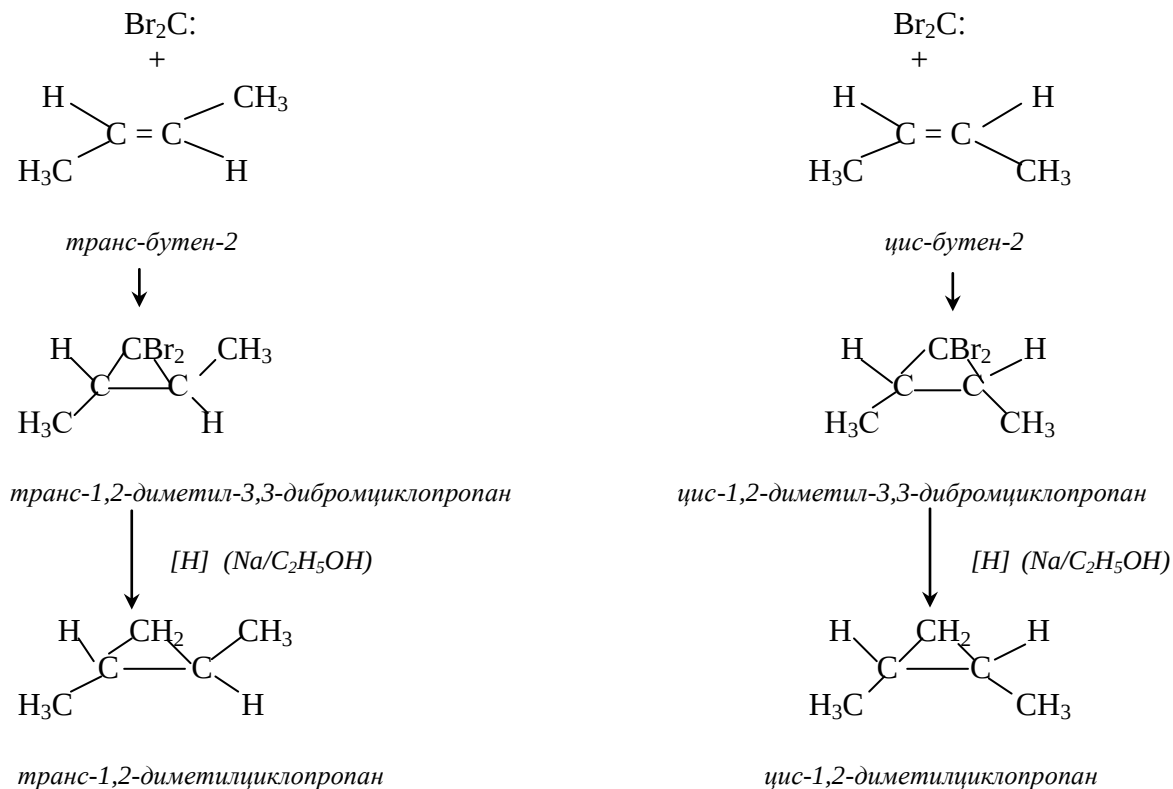
Карбены обладают одновременно свободной электронной парой и «дыркой для дублета», то есть вакантной негибридной p-орбиталью. Вследствие дефицита электронов – это электрофильная частица. Во время реакции карбен из триплетного состояния переходит в синглетное.

Например, *получение гомологов циклопропана*.

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



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

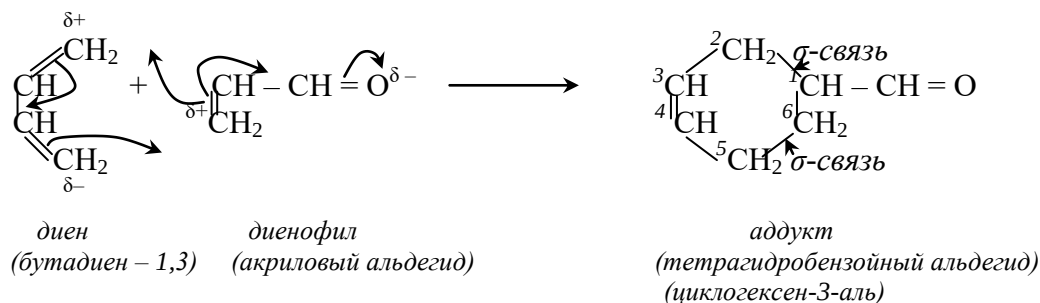
Реакции диенового синтеза были открыты в 1928 г. и названы в честь ученых, которые открыли и изучили эти реакции, реакциями Дильса – Альдера.

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, цикlopentadiен и другие, а диенофилами могут быть малеиновый ангидрид, акрилонитрил, акриловый альдегид, нитроэтилен и другие.

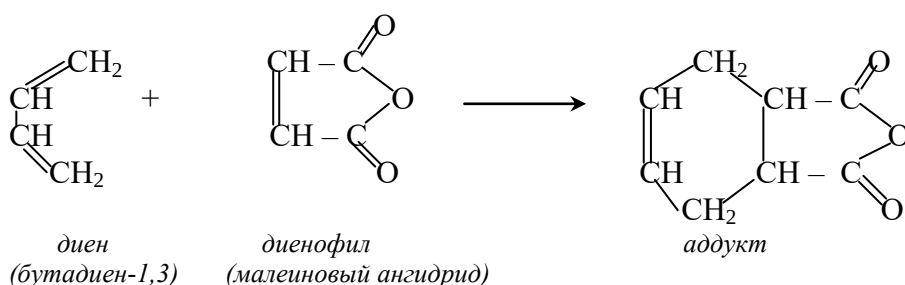
Реакция диенового синтеза протекает *по синхронному циклическому механизму*. Она характеризуется согласованным смещением электронных плотностей, которое, раз начавшись, протекает спонтанно и сопровождается одновременным разрывом кратных π -связей и образованием простых σ -связей.

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

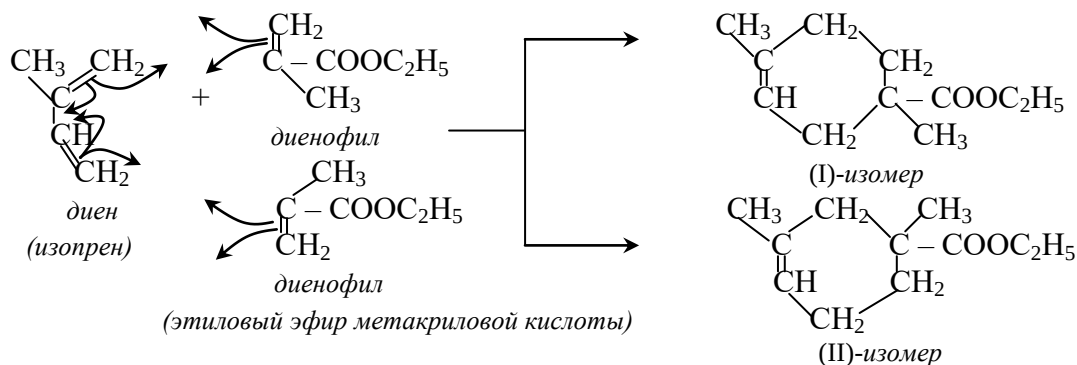


В диенофиле π – связь (C – C) очень активна за счет сопряженной с ней C = O группой, поэтому π – связь (C – C) в диенофиле легко разрывается и взаимодействует с диеном. В результате образуются простые σ -связи.

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:

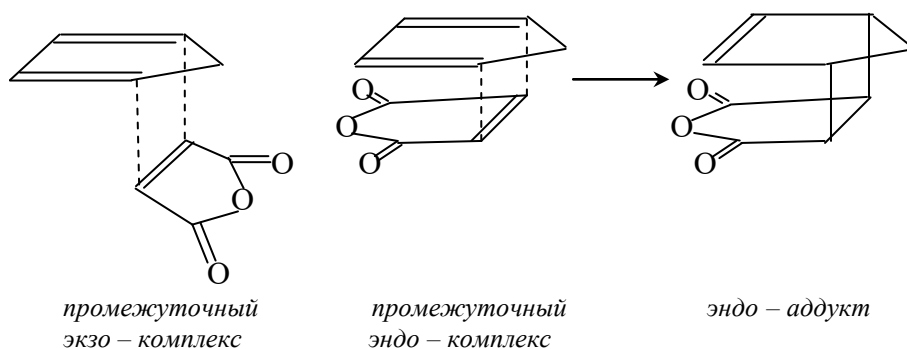


Промежуточной стадией является образование молекулярного комплекса, который возникает в результате жесткого взаимного ориентирования компонентов и стабилизируется затем путем перераспределения связей в конечный продукт реакции. Этот промежуточный комплекс (π) снижает энергию активации реакции.

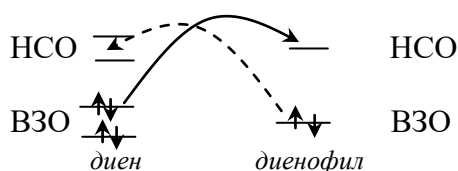
Структурная направленность диенового синтеза определяется сложным взаимодействием электронных и стерических эффектов заместителей в диене и диенофиле.

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.

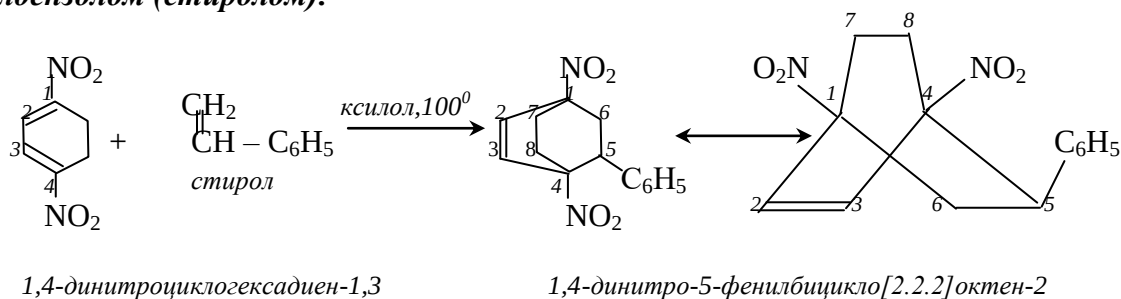


На основе представления об уровнях граничных молекулярных орбиталей показано, что реакция диенового синтеза протекает в результате взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали диена (ВЗО) с низшей свободной молекулярной орбиталью диенофила (НСО) (эта стадия является определяющей) и в результате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

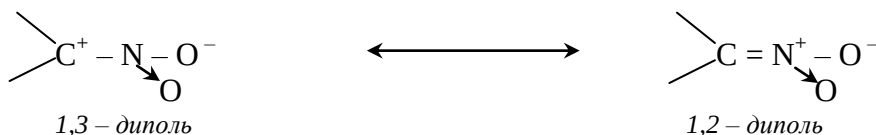


С) Реакции 1,3 – дипольного циклоприсоединения

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

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

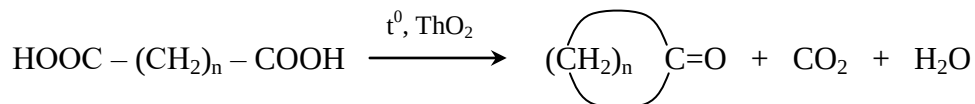
1,3-Диполями могут быть самые различные группы атомов, часто это азот, например, нитросоединения:



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, прокаливая 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.

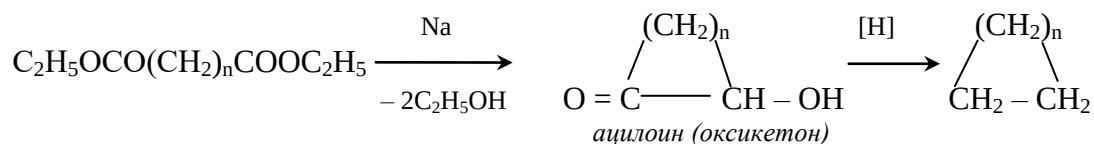
2) Метод сверхразбавления или конденсация карбоновых кислот

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

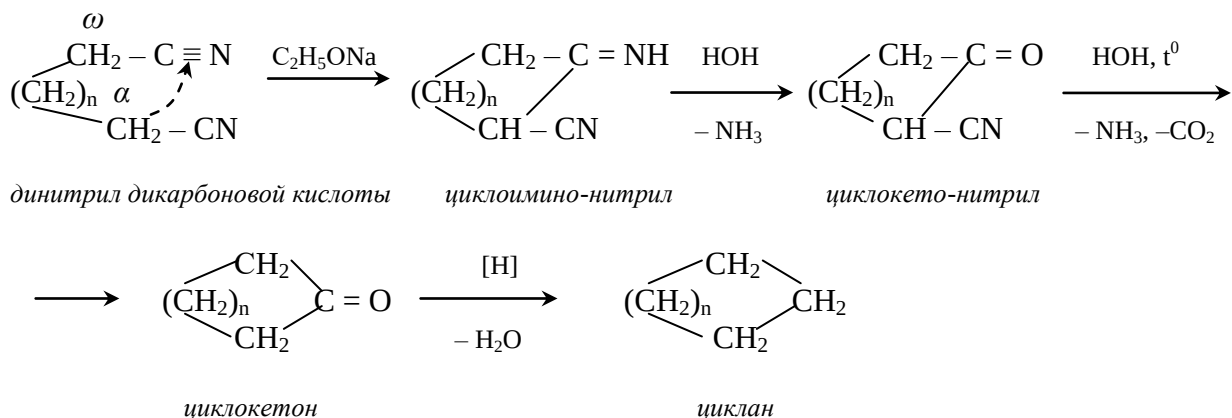
Этот метод изучили и предложили ученые Штоль и Прелог. Метод заключается в конденсации сложного эфира дикарбоновой кислоты на поверхности металлического натрия и дает большие выходы средних циклов. При медленном введении сложного эфира дикарбоновой кислоты в кипящий растворитель (ксилол, толуол), содержащий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



4) Циклизация α...ω динитрилов дикарбоновых кислот (реакция Циглера – Торпе)

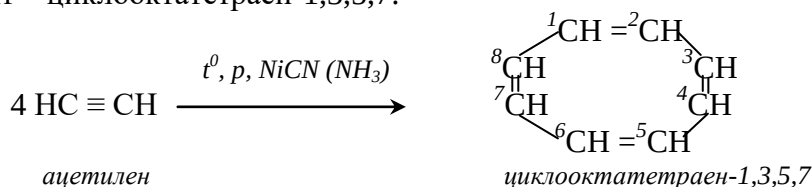
Реакция заключается во взаимодействии α-атома водорода с нитрильной группой внутри одной молекулы динитрила дикарбоновой кислоты. Полученный циклический имино-нитрил гидролизуется до кето-нитрила с выделением аммиака. При

гидролизе с последующим нагреванием кето-нитрил дезаминируется и декарбоксилируется, образуя циклический кетон. Последний при восстановлении дает карбоциклический продукт реакции:

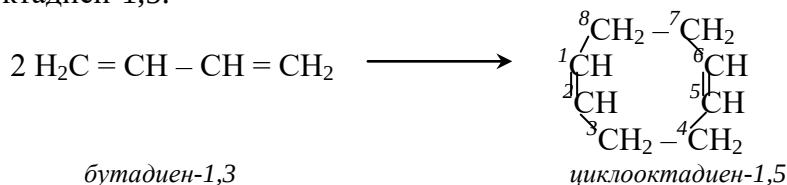


5) Олигомеризация ацетилена и бутадиена

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:



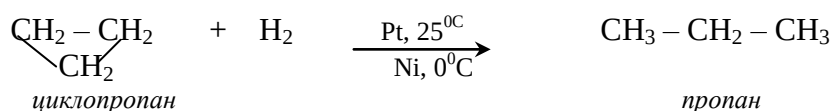
Химические свойства

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 C – C-связи, что имеет сходство с алкенами, то есть легко присоединяет атомы водорода:



У алкилзамещенных циклопропана реакция идет двумя путями:

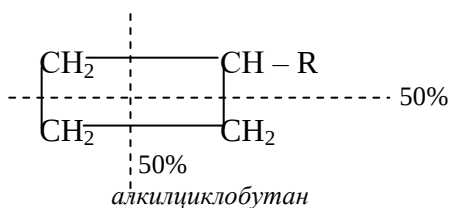
1) происходит разрыв С – С-связи между наиболее насыщенными углеродными атомами;

2) сначала алкилзамещенные циклопропана изомеризуются в алкены с разрывом связей у менее насыщенного углеродного атома, потом идет процесс гидрирования.

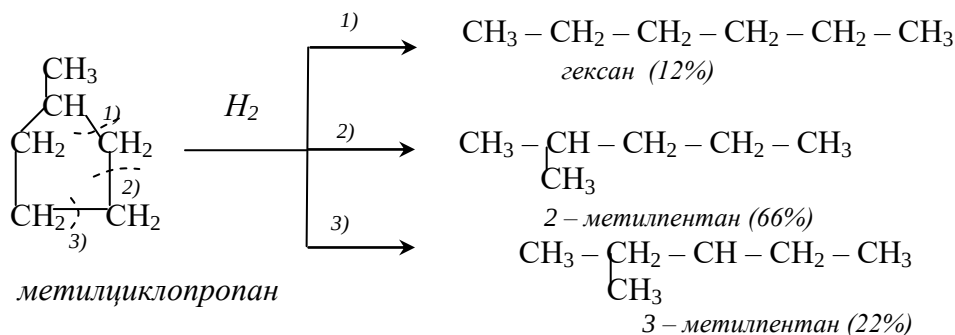
Эти пути зависят от катализатора:



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:

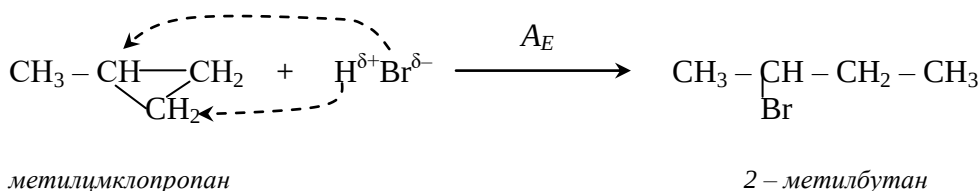


Трудность разрыва С – С-связи возрастает в порядке 2 > 3 > 1.

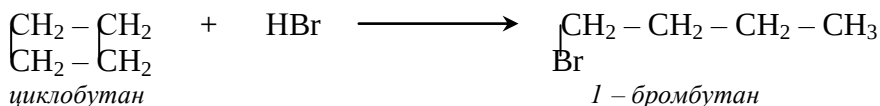
Циклогексан уже не гидрируется.

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:



Циклобутан присоединяет галогеноводороды с трудом и при нагревании:

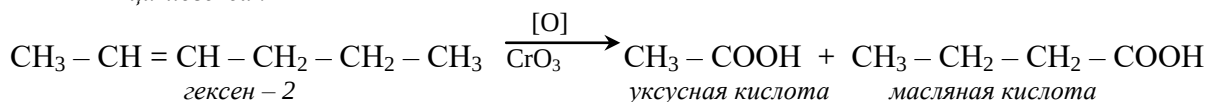
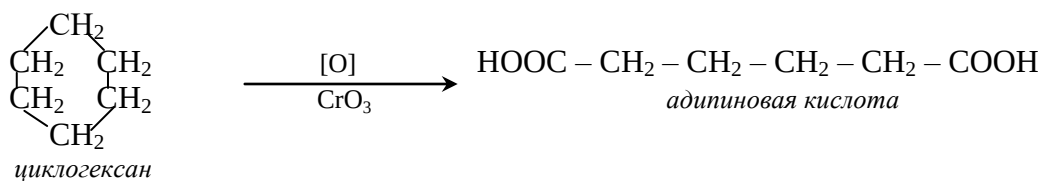


Остальные циклоалканы галогеноводороды практически не присоединяют.

3) Окисление

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

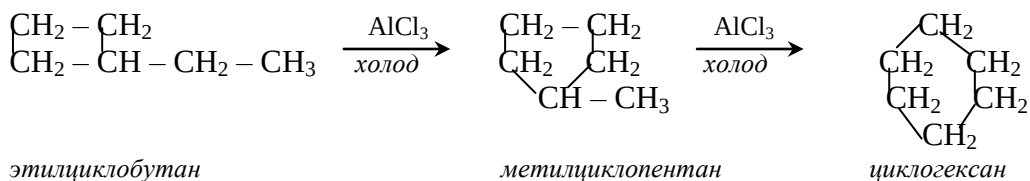
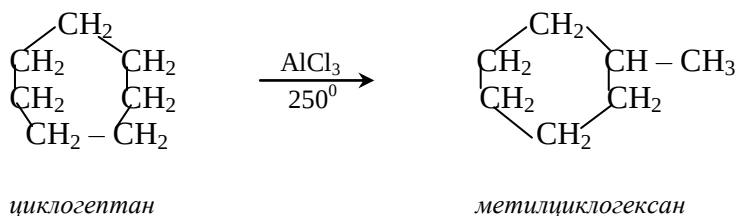
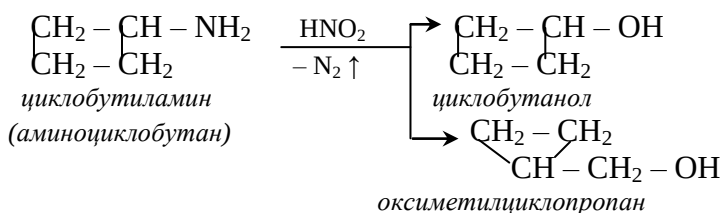
В жестких условиях при действии сильных окислителей циклы разрываются с образованием двухосновных кислот с тем же числом атомов углерода, что и исходное соединение. Этим отличаются циклоалканы от алкенов, которые окисляются в подобных условиях с разрывом углеродной цепи по месту нахождения двойной связи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



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

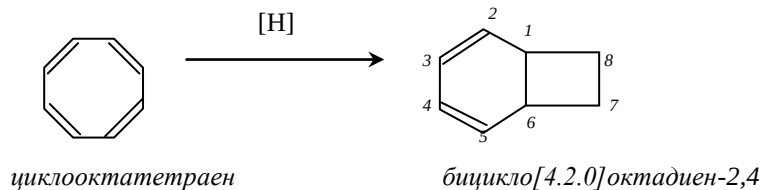
При сужении кольца атомы углерода кольца переходят в боковую цепь. Расширение цикла – наоборот, внедрение в кольцо атомов углерода из боковой цепи.

В качестве мягкого окислителя применяют азотистую кислоту:



4) Трансанулярная циклизация циклоалканов

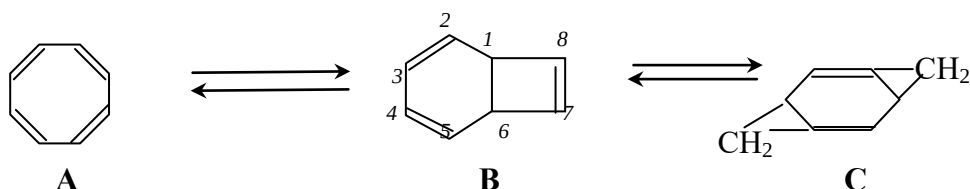
8-, 9- и 10-членные циклы при взаимодействии с водородом при температуре 800⁰С претерпевают трансанулярную дегидроциклизацию с образованием бициклических систем:



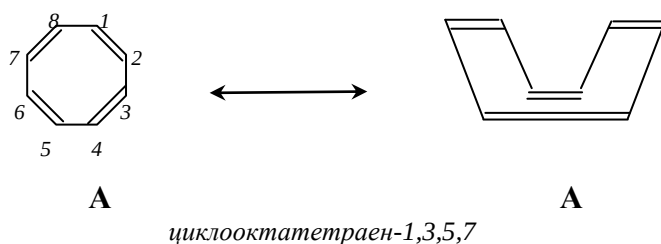
Циклооктатетраен

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:

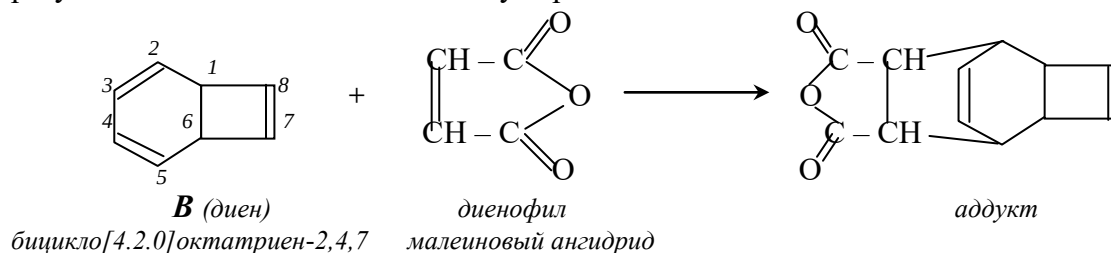


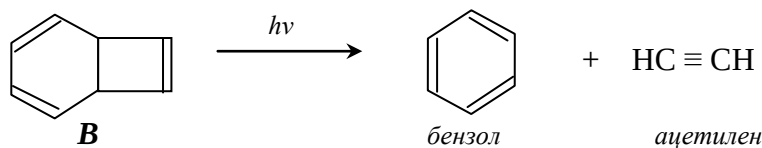
Форма **А** является нереакционноспособной для диенового синтеза, так как является неплоской системой:



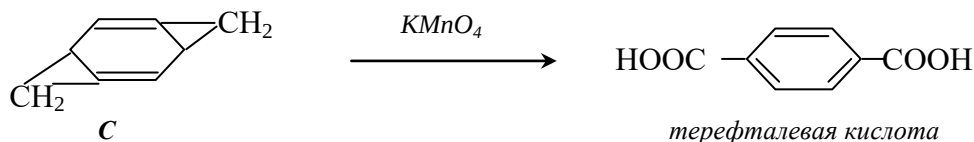
Но зато форма **А** легко гидрируется над Pt или Ni до циклооктана. В других условиях он может быть восстановлен как до циклооктана, так и до циклооктатриена.

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:





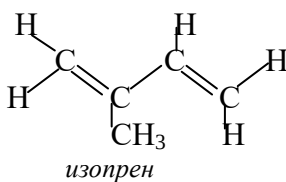
Таутомер **C** может окисляться в присутствии перманганата калия до терефталевой кислоты или *n*-бензолдикарбоновой кислоты:



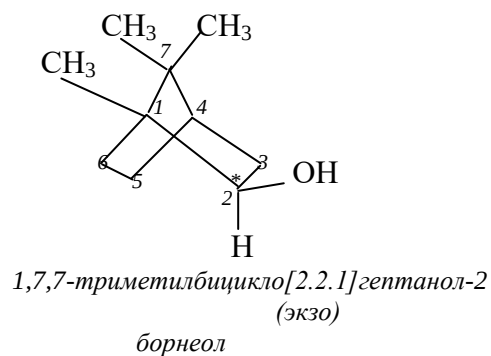
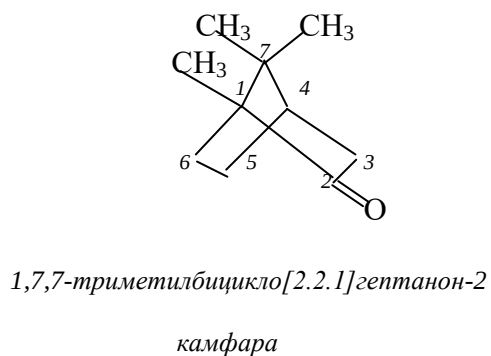
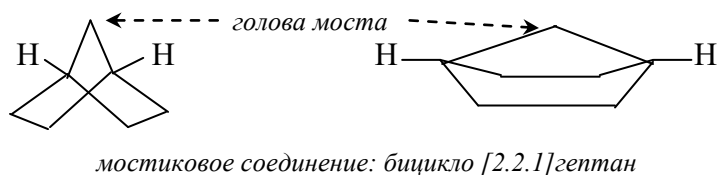
Природные алициклы

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:

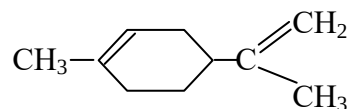


Примерами терпенов являются **камфара и борнеол** – бициклические соединения, входящие в состав камфарного масла. Это мостиковые соединения, в голове моста которых находятся метильные радикалы.

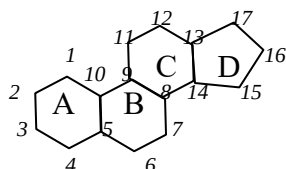


Заместители, расположенные экваториально ближе к голове моста, называются экзо-заместителями. Заместители, расположенные внутри от головы моста, называются эндо-заместителями. В случае борнеола гидроксо-группа при втором атоме углерода занимает экзо-положение.

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

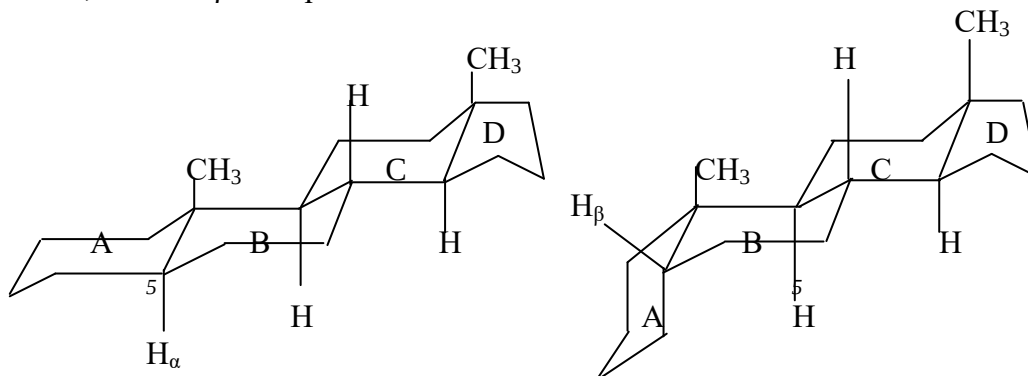


Стероиды – группа соединений, содержащая 4 кольца (три – шестичленных и одно – пятичленное) или это соединения, состоящие из двух конденсированных систем: декалиновой (кольца А и В) и гидриндановой (кольца С и D).



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:

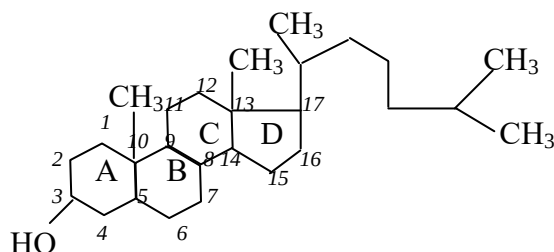


5α -стероид (транс А / В)

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.

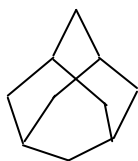


холестерин

Полиэдрические алициклы

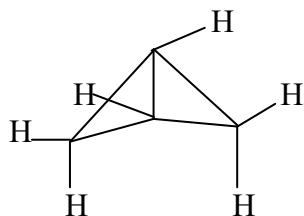
Полициклические алициклы – это объемные геометрические структуры, имеющие уникальные свойства и перспективное практическое применение.

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.

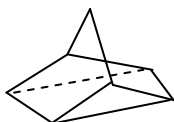


Производные адамантана проявляют высокую биологическую активность. Например, аминок адамантан является активным препаратом против вируса гриппа. Фениладамантаны проявляют противотуберкулезную активность.

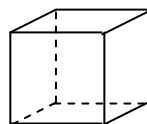
Весьма напряженными циклами являются бициклобутан, квадрициклен (тетрациклопентан), кубан (пентациклооктан), призмат (тетрациклогексан):



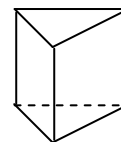
бициклобутан



квадрициклен



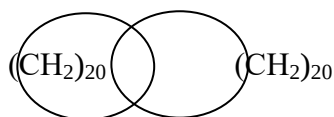
кубан



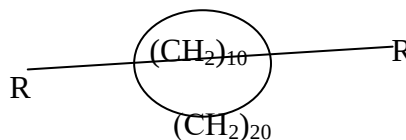
призмат

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:

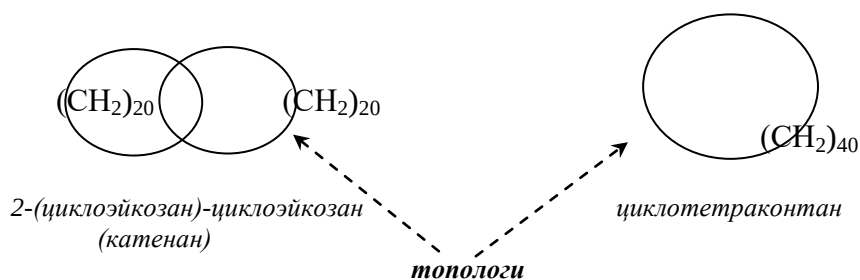


2-(циклоэйкозан)-циклоэйкозан
(катенан)



(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**:



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



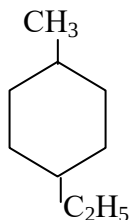
Тесты для самоконтроля знаний по теме: «Алициклы»

- Структурных изомеров по размеру кольца в C_6H_{12} будет
 А) 4;
 Б) 5;
 В) 2;
 Г) 3.
- Структурных монозамещенных изомеров циклопропана общей формулы C_7H_{14} будет
 А) 4;
 Б) 5;
 В) 3;
 Г) 2.
- Структурных дизамещенных изомеров циклопропана общей формулы C_8H_{16} будет
 А) 3;
 Б) 2;
 В) 4;
 Г) 5.
- Оптическая изомерия цикланов характерна для
 А) транс изомеров;
 Б) цис – изомеров;
 В) CI-конформеров;
 Г) IC-конформеров.
- Для тау- связей характерны реакции:
 А) присоединения;
 Б) замещения;
 В) перегруппировки;
 Г) изомеризации.

6. Циклопропан образует C - C-связи вида

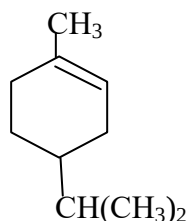
- A) тау;
- B) сигма;
- C) π ;
- D) ионные.

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 C – C –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 Прелого (аномерный эффект)-это
 А) взаимодействие атомов через поле (пространство) цикла;
 В) отклонение от заторможенной конфигурации молекулы;
 С) отклонение от тетраэдрического угла молекулы;
 D) отталкивание атомов на расстоянии Ван-дер-ваальсовых радиусов.

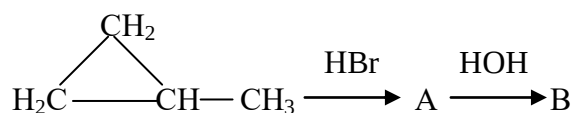
13. Самой устойчивой конфигурацией циклогексана является
 А) кресло;
 В) ванна;
 С) твист;
 D) конверт.

14. Самой устойчивой конфигурацией глюкозы является
 А) eeeee;
 В) aeeee;
 С) aaeee;
 D) aaaaa.

15. При нагревании производных бутадиена – 1,3 образуется единственный продукт:
 А) транс-изомер цикла;
 В) цис-изомер цикла;
 С) кресно- конформация;
 D) ванна –конформация.

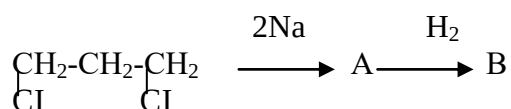
16. При облучении производных бутадиена-1,3 образуется единственный продукт:
 А) цис- изомер цикла;
 В) транс-изомер цикла;
 С) кресло- конформация;
 D) ванна- конформация;

17. Указать продукты реакций:



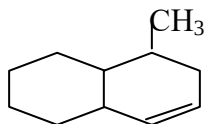
А) А: 2-бромбутан, В: бутанол-2;
 В) А: 1-бромбутан, В: бутанол-1;
 С) А: 2-бромпропан, В: пропанол-2;
 D) А: 1-бромпропан, В: пропанол -1.

18. Указать продукты реакций:



А) А-циклопропан; В-пропан;
 В) А-пропилен; В-пропан;
 С) 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:



- A) спиро [5.4]декан;
- B) спиро [4.4]нонан;
- C) спиро [5.4]нонан;
- D) спиро [6.5]декан.

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

- A) кресло CI, aa;
- B) кресло CI, ae;
- C) кресло CI, ea;
- D) кресло CI, ee.

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

- A) транс-изомеров;
- B) цис-изомеров;
- C) заторможенной конформации;
- D) заслоненной конформации.

23. Расположить в порядке убывания устойчивости следующие циклы:

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

- A) $a > б > в > г$;
- B) $a > в > б > г$;
- C) $a > б > г > в$;
- D) $г > б > в > a$.

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

- A) трансанулярный эффект;
- B) торсионное напряжение;
- C) байеровское напряжение;
- D) Ван-дер-ваальсовое взаимодействие.

- А) А-2-этилкарбоксициклопентанон; В-2-карбоксициклопентанон;
 С- циклопентанон; Д- циклопентан;
- В) А-1-этилкарбоксициклопентанон; В-1-карбоксициклопентанон;
 С- циклопентанон; Д- циклопентан;
- С) А-6-этилкарбоксициклопентанон; В-6-карбоксициклопентанон;
 С- циклопентанон; Д- циклопентан;
- Д) А-4-этилкарбоксициклопентанон; В-4-карбоксициклопентанон;
 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) цикlopentadiен, б) малеиновый ангидрид, в) бутадиен-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;

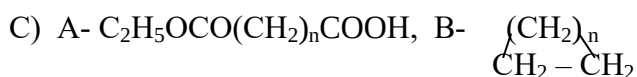
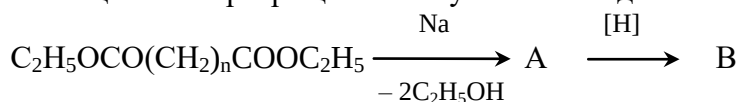
С) π -электроны с 1,3-диполя на свободную р-орбиталь диполярофила, а р-электроны 1,3-диполя – на свободную π^* -орбиталь диполярофила;

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

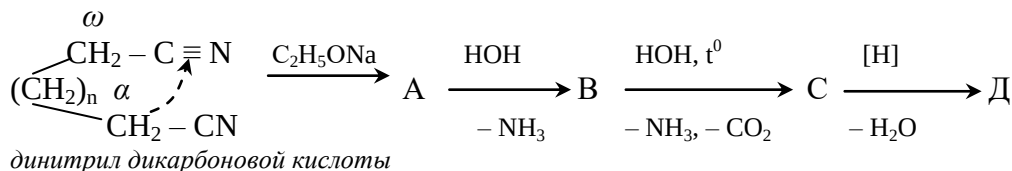
34. В синхронных реакциях получения циклов синглетное (а) состояние атома углерода и триплетное (б) состояние атома углерода соответствуют гибридизации (в) sp^2 или (г) sp и является более реакционноспособным (д) или менее реакционноспособным (е). Найти соответствие.

- 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:



- А) А- циклоимино-нитрил; В- циклокето-нитрил; С- циклокетон; Д- циклан;
 В) А- циклокето-нитрил; В- циклоимино-нитрил; С- циклокетон; Д- циклан;
 С) А- циклокетон; В- циклокето-нитрил; С- циклоимино-нитрил; Д- циклан;
 D) А- циклоимино-нитрил; В- циклокетон; С- циклокето-нитрил; Д- циклан.

37. Как изменяется гидрогенолиз циклоалканов в ряду:

- А) $C_3 > C_4 > C_5 > C_6$;
 В) $C_3 > C_5 > C_4 > C_6$;
 С) $C_6 > C_4 > C_5 > C_3$;
 D) $C_5 > C_4 > C_3 > C_6$.

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.

- А) а-в, б-г;
 В) а-г, б-в;
 С) 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.
А) цикланы -1, алкены-2;
В) цикланы -2, алкены-1;
С) 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;
D) 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;
D) 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,
D) все формы.
43. Какая из таутомерных форм циклооктатетраена подвергается диеновому синтезу?
А) В,
В) А,
С) С,
D) все формы.
44. Какая из таутомерных форм циклооктатетраена при окислении образует терефталевую кислоту?
А) С,
В) А,
С) В,
D) 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;
D) 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;
D) 5 α -цис А / В; 5 β -цис А / В.

47. Адамантан, квадрициклен, кубан, призмат, конгрессан, ротоксан, катенан, бициклобутан являются полиэдрами. Какие из этих соединений имеют механическое сочленение частей в молекуле?
- A) катенан, ротоксан;
 - B) адамантан, кубан;
 - C) призмат, 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) призмат,
 - C) бициклобутан,
 - D) кубан.
50. Стероиды – это группа соединений, содержащая кольца в количестве:
- A) 4,
 - B) 3,
 - C) 2,
 - D) 6.

Череватова Н.К.

Органическая химия

Часть I

Объем 44,8 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*