

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н.И. Вавилова»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов 1 курса

Направление подготовки
35.03.07 Технология производства и переработки
сельскохозяйственной продукции

Профиль подготовки
Технология пищевых производств в АПК

Саратов 2018

УДК
ББК
Р

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор кафедры «Органическая и биоорганическая химия» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

А.Ю. Егорова

Доктор химических наук, профессор кафедры «Ботаника, химия и экология» ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ

Н.Н. Гусакова

Органическая химия: краткий курс лекций для студентов 2 курса
19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания
/ Сост.: Б.И. Древко // ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. – Саратов, 2014. – 100 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Органическая химия» составлен в соответствии с программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции. Краткий курс лекций содержит теоретический материал по основным вопросам органической химии. Направлен на формирование у обучаемых знаний об основных закономерностях органической химии, на применение этих знаний для понимания процессов, происходящих в природе, для решения экологических проблем. Материал ориентирован на вопросы профессиональной компетенции будущих специалистов.

УДК 54
ББК 24

© Древко Б.И., 2018
© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2018

Лекция 1

Вводная лекция

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. Однако существуют простые вещества, содержащие углерод. Учитывая это, органическую химию следует определять как *химию углеводородов и их производных*, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

1.1 Цели изучения дисциплины

Является формирование навыков проведения простейших органических синтезов и построения аналогии «структура - свойства» у органических соединений для понимания химических аспектов биотехнологических процессов и их использования в профессиональной деятельности.

1.2. Классификация органических соединений.

Наиболее прочной и малозаменимой частью сложного органического вещества является его углеводородная часть - углеродный скелет. Поэтому в основу классификации органических соединений положен характер их углеродного скелета.

Все остальные соединения, содержащие неуглеродные атомы, рассматриваются как производные углеводородов, в которых водородные атомы замещены на эти гетероатомы (по-гречески -гетерос - иной). Исключение делается лишь для таких структур, в которых гетероатом замыкает цепь углеродных атомов в цикле.

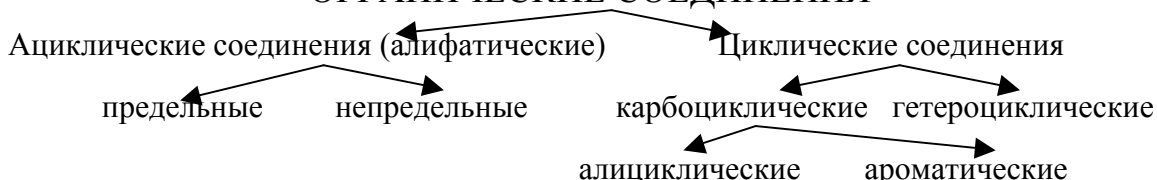
Все органические вещества прежде всего делятся на две большие группы: ациклические соединения с открытой цепью и циклические - с замкнутой цепью.

1. Ациклические соединения иначе называют соединениями жирного ряда или алифатическими. Эта группа включает в себя все углеводороды и их производные с незамкнутой цепью (прямой или разветвленной). Углеродный скелет их может иметь не только простые - связи, но и кратные -связи.

2. Циклические соединения, содержащие в своих молекулах кольца (циклы) делятся на карбоциклические, в которых имеется замкнутая в цикл группировка из нескольких углеродных атомов, и гетероциклические, в которых в замкнутый цикл кроме углеродных атомов входят один или несколько гетероатомов.

Среди них особое место занимают так называемые **ароматические соединения**. Родоначальным соединением класса ароматических соединений является бензол.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ



Понятие о функциональных группах и классах органических веществ

Большое число производных углеводородов представляет собой вещества, молекулы которых состоят из двух частей: углеводородных остатков, химические свойства которых в большинстве случаев близки, и групп, каждая из которых обладает характерной реакционной способностью. Эти группы в основном и определяют химических характер молекул, главнейшее направление химических превращений данного класса органических соединений.

Такие группы как -ОН, NH₂, -COOH, - SO₃H и т.д., в основном определяющие характер химического поведения соединения, называются функциональными или функциями. Или иначе: атом или группа атомов, которая определяет строение данного класса органических соединений и одновременно их свойства, называется функциональной группой.

Чрезвычайно важным является то, что функциональные группы в различных соединениях в основном обладают одинаковым химическим характером.

В молекуле органического соединения может находиться несколько различных функциональных групп и химические свойства такой молекулы будут сочетать их свойства. Каждая из таких функциональных групп, сохраняя в основном свой химический характер, оказывает влияние на другую и сама испытывает воздействие

других атомов. Таким образом, классификация органических соединений основана на сходстве и различии их строения, отображенного структурными формулами.

1.3 Основные классы органических соединений

1. Углеводороды - наиболее простые представители соединений алифатического, алициклического и ароматического рядов.

II. Галогенопроизводные - галогеноалканы. Это вещества, получаемые из углеводородов замещением одного или нескольких атомов водорода на атомы галогена.

III Кислородосодержащие производные.

Спирты или алкоголи содержат в молекуле гидроксильную группу - OH, связанную с алифатическим или алициклическим радикалом. R-OH. Гидроксильная группа, связанная с ароматическим радикалом образует новый класс соединений - фенолы.

Простые эфиры содержат кислород, связанный с двумя одинаковыми или разными радикалами R-O-R.

Альдегиды и кетоны содержат в молекуле двухатомную группу C=O, называемую карбонильной или радикалом-карбонилем. В альдегидах карбонил соединен с атомом водорода и углеродным радикалом, а в кетонах с двумя. R-CO-R'.

Органические карбоновые кислоты содержат в молекуле карбоксильную группу (радикал карбоксил)-COOH. Галогенангидриды - продукты замещения гидроксильной группы карбоксила кислот на галоген. Ангидриды - функциональные производные карбоновых кислот, получаемые отщеплением воды от двух карбоксильных групп одной из различных карбоновых кислот. RCO-O-COR. Сложные эфиры - функциональные производные карбоновых кислот, которые получают замещением гидроксильной группы карбоксила на алкоксильную группу (-OR). Общая формула

IV. Производные, содержащие серу.

Тиоспирты содержат в молекуле сульфгидрильную (тио) группу - SH. R-SH. Тиоэфиры построены по типу простых эфиров. Сульфокислоты содержат одноатомный радикал - сульфоксил. R-SO₂OH

V. Производные, содержащие в функциональной группе азот.

Амины. В аминах атомы азота соединены соответственно с одним, двумя и тремя углеродными радикалами. Нитрилы содержат функциональную группу - C≡N. Амиды - производные карбоновых кислот, получаемые замещением гидроксильной группы карбоксила на аминогруппу. Нитросоединения - содержат в углеводородном радикале одну или несколько нитрогрупп - NO₂. Общая формула R-NO₂

VI. Соединения со смешанными функциями.

Соединения, производимые от углеводородов замещением в них двух или более атомов водорода на одинаковые или различные функциональные группы, называются многоатомными соединениями. Многоатомные соединения, содержащие одновременно две или более различных функциональных групп называются соединениями со смешанными функциями.

1.4. Теория химического строения А.М. Бутлерова.

Основные положения и следствия теории химического строения могут быть сформулированы следующим образом:

1. Химические вещества определенным образом построены. В молекулах веществ атомы соединены друг с другом определенным образом в определенной последовательности, которая и носит название химического строения;

2. Химические (физические) свойства определяются составом и химическим строением молекул;

3. Различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярном весе вещества обуславливает явление изомерии;

4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекул, то изучая продукты химических превращений вещества, можно установить его химическое строение;

5. Химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

2.3. Классификация реагентов

Химические реакции связаны с перераспределением электронной плотности в молекулах реагирующих веществ. В соответствии с этим действие реагентов на молекулу органического соединения осуществляется благодаря тому, что реагент либо атакует атомное ядро, либо электроны атома.

Под реагентом понимают частицу, активно воздействующую на другое вещество, которое в этом случае называют субстратом. Какое из реагирующих веществ отнести к реагенту, а какое к субстрату - это дело исследователя.

Реагенты, имеющие дефицит электронов и образующие новую ковалентную связь за счет электронов субстрата, называются электроноакцепторными или электрофильными. Электрофильный характер наиболее ярко выражен у положительно заряженных частиц: H^+ (протон), Br^+ (бромоний-ион), NO_2^+ (нитроний-ион), R^+ (карбоний-ион, карбокатион). Иначе эти реагенты называются кислотами.

Электрофильными реагентами могут быть не только положительно заряженные ионы, но и нейтральные молекулы: BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ и т.д.

Реагенты, имеющие избыток электронов и образующие ковалентную связь за счет своих электронов (своей электронной пары) называют основными, электродонорными или нуклеофильными. Естественно, что нуклеофильными реагентами в первую очередь являются все отрицательно заряженные ионы: Cl^- , OH^- , $R-O^-$ и др. К нуклеофильным реагентам относятся также нейтральные молекулы, содержащие в своем составе атомы с достаточно подвижными свободными парами электронов: H_2O , ROH , и др., а также соединения, где связь между атомами осуществляется р-электронами.

Иначе говоря, к нуклеофильным реагентам относятся все соединения способные частично или полностью отдавать свои электроны.

Реагенты, образующие новую связь методом коллигации, т.е. спариванием двух электронов с не спаренными спинами, называются радикальными, К радикальным реагентам относятся нейтральные атомы: Cl_2 , Br_2 , H_2 , O_2 .

2.4. Индуктивный и мезомерный эффект

Индуктивный эффект. В большинстве случаев общая пара электронов, осуществляющая ковалентную связь, находится на не равном расстоянии от химически связанных атомов, а смещена к одному из них. Это смещение электронов, образующих ковалентную связь, происходит в результате того, что различные атомы или атомные группы имеют различную электроотрицательность. В соответствии с этим одни из них оттягивают электроны к себе с приобретением частичного или дробного отрицательного заряда (δ^-), другие наоборот нагнетают (передают) свои электроны, приобретая частичный или дробный положительный заряд (δ^+). Эффект смещения электронов по простой ковалентной δ связи называется индуктивным эффектом и обозначается символом J , эффект нагнетания электронов символом $+J$. Атомы или атомные группировки, притягивающие электроны сильнее водорода, называются акцепторами электронов, обладают отрицательным индуктивным эффектом ($-J$). Атомы и атомные группировки, передающие электроны легче водорода, называются донорами электронов и обладают положительным индуктивным эффектом ($+J$). Характерной особенностью индуктивного эффекта является его ослабление при передаче по цепи ковалентных связей.

Мезомерный эффект. Кроме индуктивного эффекта в органических соединениях проявляется мезомерный эффект. Под мезомерным эффектом понимают способность заместителя вступать во взаимодействие с соседней двойной связью ($C=C$, $C=O$ и др.) Знак мезомерного эффекта условно определяют по возникающей поляризации заместителя. Заместители которые могут перемещать электроны в направлении соседней двойной связи, являются донорами электронов и обладают $+M$ -эффектом. Заместители, оттягивающие в определенной степени электроны от соседней двойной связи, являются акцепторами электронов и обладают $-M$ -эффектом.

Распределение электронной плотности в молекуле под влиянием определенных атомов имеет решающее значение при выяснении свойств органических соединений.

2.5 Номенклатура органических соединений

Основной номенклатурой в настоящее время является номенклатура ИЮПАК, которая характеризуется следующими принципами:

а) находят основную характеристическую группу и выбирают для нее обозначение в суффиксе; б) выявляют и называют родовую структуру (основную цепь, основную циклическую структуру); в) определяют степень насыщенности; г) устанавливают характер имеющихся заместителей и располагают их обозначения в алфавитном порядке в префиксной части названия; д) определяют умножающие префиксы; е) проводят нумерацию родовой структуры, придавая главной характеристической группе наименьший из возможных номеров; ж) составляют название из выше указанных компонент.

2.7 Виды изомерии

1. Структурная изомерия – результат различия в химическом строении. К этому типу изомерии относят:

а) изомерию углеродного скелета, обусловленную различным порядком связи атомов углерода; б) изомерию положения, обусловленную различным положением функциональных групп или кратных связей; в) валентную изомерию, при которой изомеры можно перевести друг в друга лишь за счет перераспределения связей.

2. Геометрическая изомерия обусловлена различным пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи или цикла.

3. Пространственная изомерия подразделяется на энантиомерию (оптическую изомерию) и диастереомерию.

Энантиомерами (оптическими изомерами, зеркальными изомерами) являются пары оптических антиподов веществ. Необходимая и достаточная причина возникновения антиподов наличие ассиметрии, которая наиболее часто возникает при наличии ассиметричного атома углерода, т.е. атоме углерода, связанным с четырьмя различными заместителями. Ассиметричными могут быть и другие атомы (азота, кремния, фосфора, серы и др.). Наличие ассиметричного атома не единственная причина энантиомерии. Так имеют оптические антиподы молекулы ассиметричные в целом.

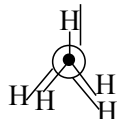
Диастереомерами считают любые комбинации пространственных изомеров, не составляющих пару оптических антиподов.

2.8. Конформационная или поворотная изомерия

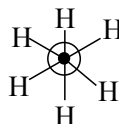
В алканах существует свободное вращение вокруг простой углерод-углеродной связи. Различные расположения атомов, которые могут взаимно превращаться друг в друга путем вращения вокруг простых С-С связей, называются конформациями.

В этане возможно расположение атомов типа I, в котором атомы водорода находятся точно друг за другом, и расположение атомов типа II, когда атомы водорода, связанные с одним углеродным атомом, расположены между атомами водорода, связанными с другим атомом углерода. Кроме того, существует неопределенное число промежуточных расположений. Конформация I называется заслоненной, а конформация II – заторможенной. Промежуточные конформации носят название скошенных

Для изображения различных конформаций очень удобны проекции Ньюмена.



I Заслоненная конформация



II Заторможенная конформация

Потенциальная энергия молекулы минимальна для заторможенной конформации. Эта энергия возрастает при вращении и достигает максимума для заслоненной конформации.

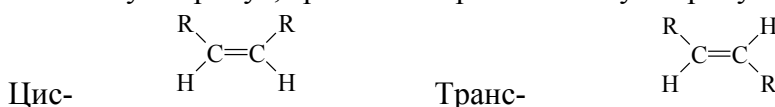
Энергия, необходимая для вращения вокруг углерод-углеродной связи в этане, называется торсионной энергией. Барьер в 3 ккал/моль ($12,56 \cdot 10^3$ Дж) не очень высокий, и считается, что в этане вокруг простой углерод-углеродной связи существует свободное вращение и быстрое взаимопревращение между заторможенными конформациями.

При замене атомов водорода в этане на другие атомы или группы атомов возникают иные факторы, влияющие на относительную устойчивость конформеров: вандерваальсовы силы, диполь-дипольные взаимодействия, водородная связь.

ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ

Цис-транс-изомерия определяется пространственным расположением заместителей относительно двойной связи, тогда как порядок углеродных атомов скелета и положение двойной связи остается неизменным.

Если заместители расположены по одну сторону плоскости, проходящей через двойную связь, говорят, что они находятся в цис-положении относительно друг друга; если по разные стороны – то это транс-положение. Цис-изомер от латинского слова *cis*, означающего “по эту сторону”, транс-изомер *trans* “по ту сторону”.



Существование этих изомеров связано с тем, что π -связь более жесткая чем σ - и не допускает свободного вращения. Переход одного изомера в другой в обычных условиях невозможен и может быть осуществлен при действии факторов, ослабляющих π -связь (освещение, высокие температуры, катализаторы).

Цис- и транс- изомеры – это стереоизомеры, относятся к числу геометрических изомеров. Они не являются энантиомерами, т.к. не будут зеркальными изомерами, поэтому называются диастереомерами.

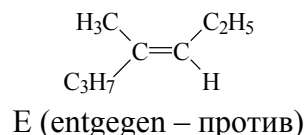
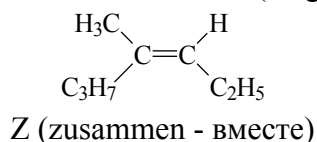
Эти изомеры устойчивы, их можно выделить, они отличаются как по физическим, так и по химическим свойствам. Транс-изомеры более устойчивые, чем цис-изомеры, т.к. в цис-изомерах можно обнаружить некоторое перекрывание метильных групп, а в случае групп большего размера, даже возникают силы отталкивания. В транс-изомерах группы значительно удалены друг от друга, что практически исключает взаимное влияние.

Для изомеров более сложного строения используют E, Z- номенклатуру.

Правила E, Z- системы следующие:

1. Используя систему Кана-Ингольда-Прелога, определяют сначала относительное старшинство заместителей, связанных с двойной связью и дают им номера по старшинству 1 или 2. Старшинство определяется порядковым номером первого атома заместителя. Если порядковые номера атомов равны, то рассматривают последующие номера атомов.

2. Если две наиболее старые группы расположены по одну сторону от плоскости π -связи, то конфигурация заместителей обозначается символом Z (*zusammen*), если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости π -связи, то конфигурацию обозначают символом E (*entgegen*).



Лекция 2

ХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Введение

Алканы, наряду с углеводородами других рядов (циклоалканами и ароматическими углеводородами), входят в состав нефтей. Низшие газообразные алканы - метан, этан, пропан - находятся в природном газе, большая часть которого (до 98%) состоит из метана. Эти же газообразные углеводороды растворены в нефти.

3.1 Способы получения

Обычно методы получения органических соединений делят на две группы: промышленные и лабораторные.

Промышленные способы получения. Фракционная перегонка и крекинг нефти

Важнейшим источником получения парафинов как и циклопарафинов является нефть, а также природные и промышленные нефтяные газы. В состав нефти входят газообразные, жидкие и твердые углеводороды всех видов (предельные, непредельные, циклопарафины, ароматические и т.д.).

Природные нефтяные газы состоят главным образом из метана, этана, пропана, бутана и незначительного количества высших углеводородов.

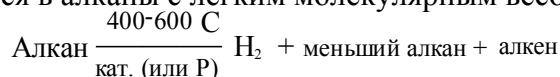
Парафины извлекают из нефти или из отдельных нефтяных фракций (нефтяных погонов) путем фракционной перегонки, а также крекинг-процесса.

Состав нефтяных фракций приведен в ниже.

Фракции	Ткип. °С	Число атомов углерода
Газ	Ниже 20	C ₁ -C ₄
Петролейный эфир	20-60	C ₅ -C ₆
Лигроин (легкий бензин)	60-100	C ₆ -C ₇
Природный бензин	40-205	C ₅ -C ₁₀ и ЦИКЛОАЛКАНЫ
Керосин	175-325	C ₁₂ -C ₁₈ и ароматические углеводороды
Смазочные масла	Нелетучие жидкие продукты	Длинные цепи, связанные с циклами
Асфальт или нефтяной кокс	Нелетучие твердые вещества	Полициклические соединения

Поскольку температура кипения зависит от молекулярного веса, перегонка приводит к грубому разделению алканов в зависимости от числа атомов углерода. Каждая фракция представляет собой очень сложную смесь алканов с различным числом атомов углерода, и каждый алкан представлен несколькими изомерами.

Сущность **крекинга** заключается в расщеплении молекул высококипящих углеводородов на легкие молекулы низкокипящих углеводородов под воздействием высоких температур (450-600°) при повышенном давлении (3-7 атм.) - термический крекинг, либо на катализаторах при более низких температурах (450-500°) и давлении, близком к атмосферному - каталитический крекинг. При термическом крекинге алканы пропускают через колонку, нагретую до высокой температуры. Алканы с высоким молекулярным весом превращаются в алканы с легким молекулярным весом, алкены и водород.



Перегонка каменного угля

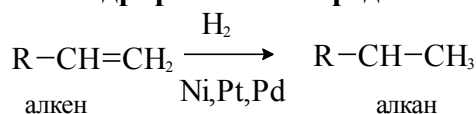
Тонко измельченные бурые угли смешивают с тяжелым маслом, полученным от разгонки продукта гидрогенизацией предыдущей порции угля, добавляя в качестве катализатора железо и действуют водородом при температуре 450-500°С и давлении 200-300 кг/см². Жидкий продукт гидрогенизации разгоняют и выделяют газы, бензин и более тяжелые погоны.

Синтез из оксида углерода (Фишер)

Из промышленных способов получения алканов следует упомянуть синтез из оксида углерода и водорода (синтез - газ). При этом в качестве катализатора используют кобальт-торий - магниевую смесь.

Лабораторные способы получения

Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов

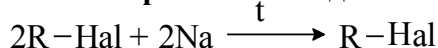


Восстановление алкилгалогенидов

Предельные углеводороды могут быть получены восстановлением галогенпроизводных углеводородов каталитически возбужденным водородом, водород в момент выделения или с помощью восстановителей, каким, например, является иодистый водород:



Действие металлического натрия на галоидные алкилы (реакция Вюрца)



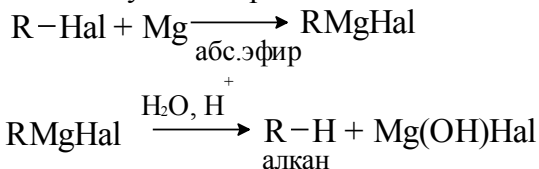
Из соединений с меньшим числом атомов углерода получают соединения с большим числом атомов углерода.

Особенности реакций: если брать в качестве исходных смесь галоидных алкилов, то получится смесь трех углеводородов, которые разделить не всегда возможно, поэтому смеси галоидных алкилов вводят в реакцию Вюрца редко.

Вместо натрия можно использовать и другие металлы: Li, Mg, Zn.

Гидролиз реактива Гриньяра

При взаимодействии галогенпроизводного углеводорода с магнием образуется магниорганическое соединение (реактив Гриньяра), при последующем гидролизе которого получается предельный углеводород.



Разложение солей карбоновых кислот

а). Нагреванием солей карбоновых кислот с едкими щелочами. При этом происходит их декарбоксилирование (отщепление CO_2), и образуются предельные углеводороды с меньшим числом углеродных атомов. Ацетат натрия дает метан.



б). Электролизом, когда анионы распадаются на аноде с образованием свободных радикалов, которые объединяются в молекулы более сложных предельных углеводородов (реакция Кольбе).

Физические свойства

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением.

Первые четыре углеводорода гомологического ряда при нормальных условиях - газы, далее следуют жидкости ($\text{C}_5 - \text{C}_{17}$) и начиная с C_{18} - твердые вещества.

За исключением низших алканов, температуры кипения повышаются на $20-30^\circ \text{C}$ с увеличением длины цепи на одним атомом углерода. сохраняется не только для алканов, но также и для других гомологических рядов.

Для температуры плавления такая закономерность отсутствует, поскольку межмолекулярные силы в кристалле зависят от размера молекул и от того, как они упакованы в кристаллической решетке.

Разница в температурах кипения алканов, содержащих одинаковое число атомов углерода, но имеющих различное строение, несколько меньше. В каждом случае изомер с разветвленной цепью имеет более низкую температуру кипения, чем изомер с прямой цепью. И, кроме того, чем больше разветвлений, тем ниже температура кипения. Подобное влияние разветвлений на температуру кипения наблюдается для всех классов органических соединений. Понижение температуры кипения с увеличением разветвлений вполне понятно: форма разветвленных молекул стремится к сферической; при этом площадь поверхности уменьшается и в результате уменьшаются молекулярные силы, которые теперь преодолеваются при более низкой температуре.

Плотность возрастает с увеличением размеров алканов, но имеет тенденцию к пределу около 0,8; таким образом, все алканы легче воды.

Химические свойства

Алканы часто называют парафинами (от латинского - *parumaffinus*, малое сродство). Это название указывает на незначительную реакционную способность этого класса соединений. При обычных (нормальных) условиях температуры кипения и давления алканы инертны по отношению к кислотам (соляная или серная, щелочам (Едкий натр или едкое кали), окислителям (перманганат калия или бихромат натрия), восстановителям /хлорид олова (II) или металлический натрий/.

Такая химическая инертность алканов обусловлена тем, что их химическое "сродство" по отношению к наиболее часто встречающимся агентам может рассматриваться как "насыщенное", эти, видимо, и объясняется применяемое к ним название "насыщенные".

Однако все насыщенные углеводороды при повышении температуры вступают в химические превращения. При реакциях алканов возможны две принципиально отличные друг от друга схемы химических превращений: реакции с разрывом связи углерод-углерод (C-C связь), реакции с разрывом связи углерод-водород (C-H). При сравнении связи углерод-водород (413,7 кДж/моль) и углерод-углерод (350 кДж/моль) в молекуле этана видно, что для разрыва связи углерод-водород требуется затрата большего количества энергии. Тем не менее для алканов наиболее характерны реакции замещения за счет разрыва связи углерод-водород, а не реакции расщепления, связанные с разрывом связи углерод-углерод, хотя последние также имеют место для алканов. Это, очевидно, связано с тем, что углерод-углеродные связи в алканах расположены глубже в молекуле и поэтому пространственно менее доступны воздействиям реагентов, чем углерод-водородные связи.

Но это, в частности, указывает на тот факт, что реакции, идущие с разрывом связи углерод-углерод, энергетически менее выгодны, чем реакции с разрывом связи углерод-водород.

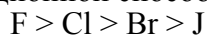
Наиболее характерными реакциями замещения алканов являются реакции : галогенирования, нитрования, сульфирования и реакции внедрения.

Реакции замещения могут осуществляться либо по радикальному, либо по ионному механизму. Реакции алканов обычно идут по механизму S_R .

Основные реакции алканов

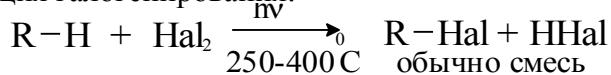
Галогенирование (реакции металлепсии)

Замещение атомов водорода на атомы галогенов - одна из наиболее характерных реакций алканов. Реакции могут идти со всеми галогенами, но со скоростью течения неодинаковой, т.к. она зависит от реакционной способности галогена.

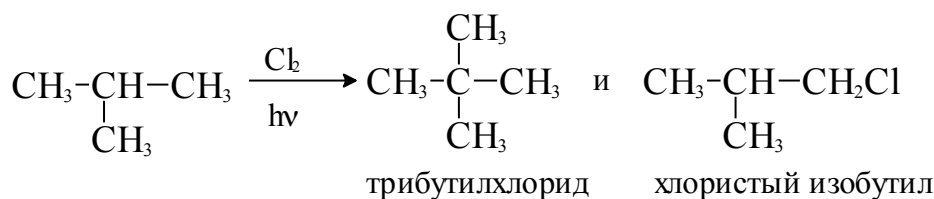


Реакция со фтором очень экзотермична (435,4 кДж/моль) и идет со взрывом. Иодирование алканов происходит очень трудно и не идет до конца.

В общем виде реакция галогенирования:



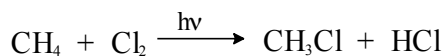
Реакционная способность H: третичный > вторичный > первичный > CH_3H .



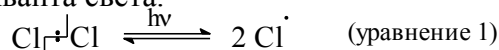
Галогенирование алканов осуществляется по радикальному механизму, который часто называют цепным механизмом, а сами реакции - цепными реакциями. Реакции, включающие ряд стадий, каждая из которых регенерирует реакционно способную частицу, вызывающую следующую стадию, называют цепными реакциями. Различают три стадии цепного механизма:

-инициирование цепи, -развитие цепи (рост цепи), -обрыв цепи.

Механизм галогенирования алканов рассмотрим на примере хлорирования простейшего алкана - метана.

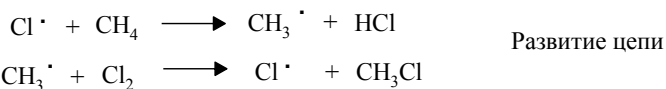


1-я стадия - инициирование цепи, или появление свободных радикалов хлора происходит под действием кванта света.



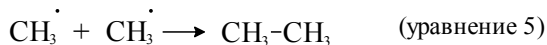
Образовавшиеся радикалы (атомы) хлора (а их требуется совсем немного) способны начать вторую стадию - стадию роста цепи.

2-я стадия - стадия развития цепи. На каждом этапе стадии роста цепи происходит исчезновение одной активной частицы и появление другой; в данном случае это реакция атомов хлора и метаном и метильных радикалов с хлором.

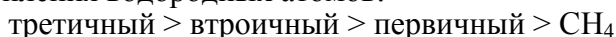


Важной особенностью второй стадии является то, что вместо атома хлора, расходуемого на первом этапе второй стадии, появляется другой атом (радикал) на втором этапе, т.е. реагенты превращаются в продукты реакции, а атомы или радикалы в процессе не исчезают. Со стадиями роста цепи конкурируют стадии обрыва цепи, заключающиеся в исчезновении атомов или радикалов.

3-я стадия - обрыв цепи - происходит при уничтожении "ведущего" радикала в результате взаимодействия с другой радикальной частицей. В случае хлорирования метана это возможно при соединении двух реакционноспособных частиц (уравнения 4,5,6) или при их адсорбции на поверхности реакционного сосуда.

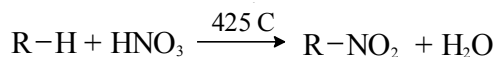


При галогенировании алканов в зависимости от того, какой атом водорода алкана замещается, может образоваться несколько изомерных продуктов. Установлено, что реакционная способность водорода зависит от того, что является ли он первичным, вторичным или третичным, а не от алкана, в котором он находится. Как ранее было показано, легкость отщепления водородных атомов:



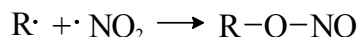
Нитрование (реакция М.И. Коновалова, 1888 г.)

Другой промышленно важной реакцией является нитрование алканов, приводящая к образованию нитропарафинов. Реакция обычно проводится в газовой фазе при повышенных температурах с использованием в качестве нитрующего агента азотной кислоты или четырехоксида азота.



Все имеющиеся данные указывают на свободно-радикальный механизм нитрования, однако, многие аспекты реакции выяснены еще не полностью. По-видимому, первым актом реакции нитрования является дегидратация азотной кислоты с образованием пятиоксида азота и диссоциацией последней на радикалы.

В качестве побочных продуктов возможно образование эфиров азотистой кислоты:



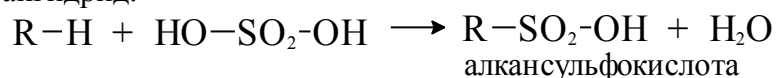
Для реакции нитрования действуют рассмотренные ранее обычные правила замещения, т.е. начиная с пропана образуется смесь нитропарафинов, причем водород у третичного атома углерода замещается легче, чем у вторичного.

На реакцию нитрования расходуется около 40% азотной кислоты. Остальная кислота действует как окислитель, поэтому наряду с нитросоединениями в этом процессе получают и различные кислородные соединения - спирты, альдегиды, кетоны, кислоты. Кроме того, образуются и непредельные углеводороды.

М.И. Коновалов впервые проводил эту реакцию с 13% азотной кислотой в запаянной трубке при 1390-150° С.

Сульфирование

При обычной температуре парафины не взаимодействуют с серной кислотой. Однако, с дымящейся серной кислотой (олеум) при нагревании парафины вступают в химическую реакцию. При этом истинным сульфлирующим агентом является не серная кислота, а серный ангидрид.



Сульфохлорирование

Лучшие результаты дает реакция сульфохлорирования сернистым ангидридом и хлором, осуществляемая по механизму радикального замещения.

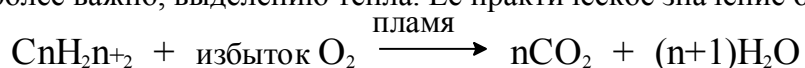
А также сульфоокисление:



Сульфопроизводные высших предельных углеводородов применяются в качестве моющих средств.

Горение алканов (окисление)

Реакция алканов с кислородом, приводящая к образованию диоксида углерода, воды и, что наиболее важно, выделению тепла. Ее практическое значение очевидно.



ХИМИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Основоположителем химии циклоалканов является В. В. Марковников. Он нашел, что наряду с ароматическими углеводородами нефть содержит и насыщенные пяти и шестичленные циклические соединения состава C_nH_{2n} , неизвестные ранее. Существование насыщенных циклических систем он доказал встречным синтезом.

В сельском хозяйстве в борьбе с насекомыми широко применяется гексахлорциклогексан (гамма-изомер).

Циклогексан используется для синтеза адипиновой кислоты и капролактама - полупродуктов для производства синтетических волокон, нейлона, капрона, заменяющих ряд натуральных продуктов (хлопок, металл) при изготовлении сетей, деталей машин, предметов быта и т. д.

Циклогексановые ядра входят в состав природных веществ: алкалоидов, терпенов, антибиотиков, стероидов, витаминов и др. важных соединений.

Гомологический ряд циклоалканов. Теория напряжения Байера. Конформации

Классификация

Циклоалканы подразделяются по следующим признакам:

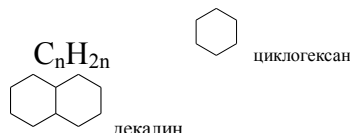
1). размер цикла

C₃-C₄
C₅-C₇
C₈-C₁₂
>C₁₂

малые циклы
обычные
средние
высшие

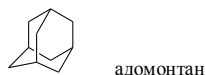
2) .число циклов

моноциклические



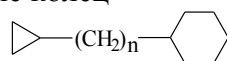
бициклические C_nH_{2n-2}

Трициклические C_nH_{2n-4}

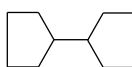


3) взаимное расположение колец

а) изолированные циклы



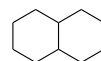
б) циклы ,соединенные С-С связью



в)циклы с одним общим атомом С (спирановые)



г) циклы с двумя общими атомами С (конденсированные)



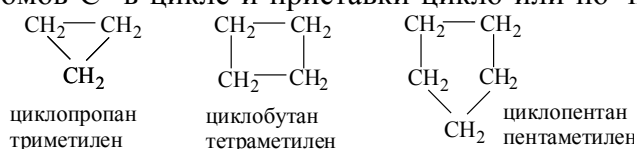
д) циклы с числом общих атомов С более двух (мостиковые)



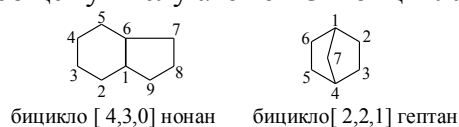
Номенклатура

Название моноциклических углеводородов по систематической номенклатуре образуется от числа атомов С в цикле и приставки цикло или по числу метиленовых

звеньев .

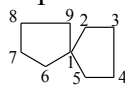


Для бициклических углеводородов ставится приставка бицикло, затем в [] указывается число атомов С, исключая общее. Если общих 2, то 0, если 3, то – 1 и название углеводорода по общему числу атомов С в бициклах.

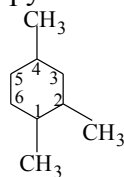


Название спиранов начинается со слова "спиро", далее [] указывается число атомов С в каждом цикле кроме спиранового и далее название углеводорода от общего числа

атомов С в цикле



Заместители нумеруются так, чтобы сумма их номеров была минимальной

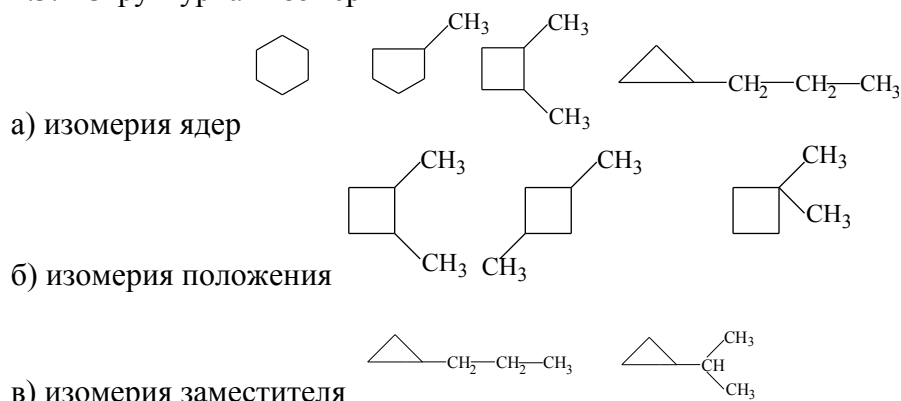


1,2,4- триметилциклогексан

1.3 Изомерия

Для циклоалканов возможны два вида изомерии : структурная и пространственная.

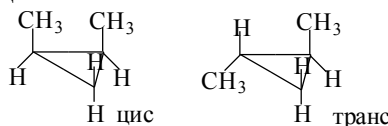
1.3.1 Структурная изомерия



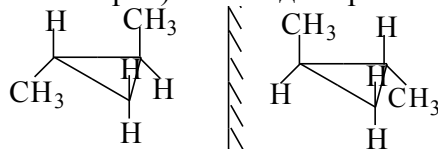
1.3.2 Пространственная (стерео) изомерия

а) геометрическая. При наличии одного заместителя изомеров нет.

При двух и более заместителях возможно образование цис- и транс- изомеров по отношению к плоскости кольца



б) Оптическая изомерия (энантиомерия) только для транс – изомеров.



в)поворотная (конформационная) изомерия

Для циклогексана возможны две конформации: "кресла" и "ванны" образованные вращением по простым С-С связям

Эти формы энергетически не равновесны, переходящие друг в друга только за счет свободного вращения называются конформациями.

В конформации "ванны" 4 атома лежат в одной плоскости, а 2 атома С над плоскостью 4 скошенных и 2 заслоненных конформации.

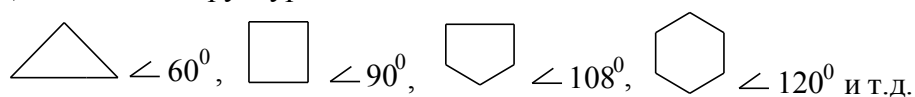
В форме "кресла" атомы С по три расположены в двух параллельных плоскостях. Все 6 скошенных конформаций энергетически более выгодны.

Двенадцать С-Н связей. 6 из них направлены радиально от кольца под углом $109^{\circ}28'$ к оси симметрии — экваториальные (е). 6 других располагаются параллельно оси симметрии и называются осевые или аксиальные (а) имеют место чередование связей а, с, вверх и вниз.

Необходимо отметить, что **е** более выгодно, т.к. при **а** расположении заместитель вступает в стерическое взаимодействие с **а** -Н при С₃ и С₅.

1.4. Теория напряжения Байера. Положения теории Байера

1. Циклические структуры плоские в



2. Чем больше отклонение валентного угла от тетраэдрического, тем больше напряжен цикл и меньше его устойчивость. Напряжение, которое испытывает цикл - угловое напряжение.

Мера напряженности цикла – альфа рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{2} [109^\circ 28' - \frac{2(n-2)}{n} \cdot 90] , \text{ где } n - \text{число атомов С в цикле}$$

	вал.угол	α
циклопропан	60	$24^\circ 44'$
циклобутан	90	$9^\circ 44'$
циклопентан	108	$0^\circ 44'$
циклогексан	120	$5^\circ 16'$

Ближе всего к тетраэдрическому углу валентный угол в циклопентане, более всего напряженность в циклопропане и макроциклах, если они плоские.

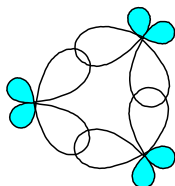
Теория Байера не могла объяснить ряд факторов:

- а) циклогексан не уступает по прочности и легкости образования циклопентану;
- б) теплоты сгорания дельта-Н, рассчитанные на одно метиленовое звено CH_2 , начиная с 5-6 членных циклов и выше составляют приблизительно одинаковую величину;
- в) были синтезированы устойчивые высшие циклы.

Ошибка Байера заключалась в том, что он считал все циклы плоскими.

Противоречия теории напряжения с опытом были устранены работами Саксе и Мора 1890 г. Они показали что, 6 и 7 –членные и высшие циклы не плоские, и могут быть свободны от напряжения. Циклогексан может быть в форме "кресла" и "ванны".

Только для циклопропана теория Байера имеет полное соответствие, если цикл плоский и валентный угол 60° . Но природа связей в циклопропане не так проста, как в пропане и пропене. Для атома С в Sp^3 гибридизации валентный угол $109^\circ 28'$.



За счет взаимного отталкивания Sp^3 гибридных орбиталей, максимум электронной плотности находится не на прямой, связывающей центры атомов.

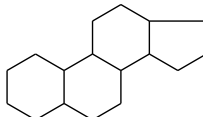
Валентный угол равен не 60° , а 104° , за счет этого угловое напряжение уменьшается, происходит изгибание связей они приобретают частично ненасыщенный характер (банановые связи). Циклопропан по своим свойствам ближе к алкенам, для него характерны реакции присоединения с раскрытием цикла.

В циклобутане и циклопентане один из атомов С непрерывно выходит из плоскости и кольцо колеблется (конверт) это уменьшает общую энергию молекулы. Напряжения которые выводят атом С из плоскости — торсионное напряжение.

Способы получения

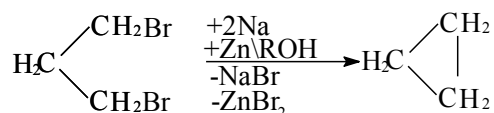
2.1 Источники получения циклоалканов.

В небольших количествах алициклические соединения встречаются в растительных и животных организмах. Например, природный инсектицид – пиретрин, содержащийся в ромашке, имеет молекулу в виде трехчленного цикла. В основе многих молекул физиологически активных веществ /каротиноиды, алкалоиды, стероиды, гормоны, витамины/ лежит структура цикlopентапергидрофенантрена.

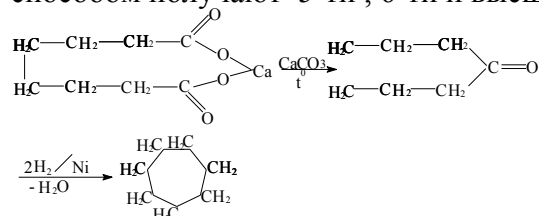


Однако основным источником алициклических одноядерных соединений (5-ти и 6-ти членных), так же как и алканов служит нефть.

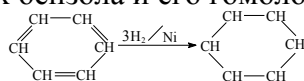
2.2 Действие металлов на дигалоидные соединения с удаленными друг от друга галогенами. Применяют для этой цели натрий (Фрейнд, 1881 г.), а также цинк в спиртовом растворе (реакция Густавсона). Таким способом легко получают циклы с тремя атомами углерода, а 5-ти и 6-ти членные с небольшими выходами.



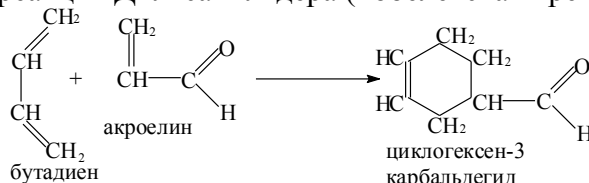
2.3 Сухая перегонка кальцевых солей двухосновных кислот (реакция Ружички). Этим способом получают 5-ти, 6-ти и высшие циклы.



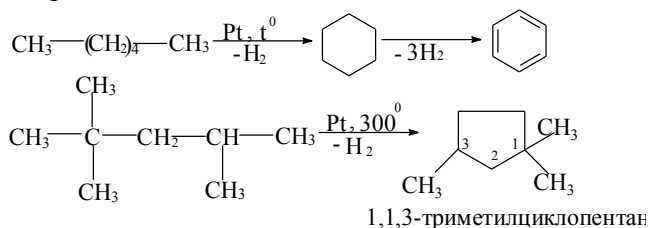
Гидрогенизация производных бензола и его гомологов (Сабатье, Сандеран).



Диеновый синтез, реакция Дильса-Альдера (нобелевская премия 1950 г.).



2.6 Прямая циклизация парафинов (Казанский Б.А.). Реакция идет в присутствии платинового катализатора.



Химические свойства

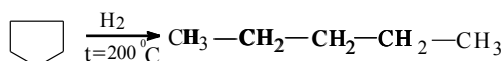
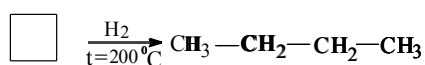
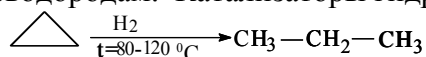
Химические свойства циклоалканов изменяются под влиянием углового напряжения. Чем более напряжен цикл, тем он более реакционноспособен. Циклопропан и циклобутан значительно более реакционноспособны, чем углеводороды с открытой цепью и в химическом поведении похожи на соединения с кратными связями. Для них характерны реакции присоединения. Результатом таких реакций оказывается раскрытие цикла путем разрыва связи С-С и образованием соединений с открытой цепью.

Неустойчивость циклопропанового кольца проявляется в легкости гидрирования (в присутствии платинового катализатора) и во взаимодействии с галогенопроизводными кислотами (бромисто-водородная). Реакции радикального замещения сближают циклоалканы по химическим свойствам с алканами.

4.2. Основные химические реакции.

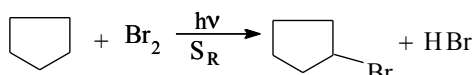
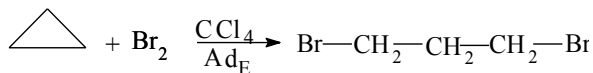
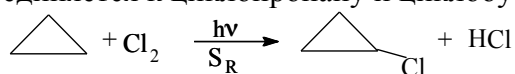
4.2.1. Гидрирование.

Водород присоединяется к циклоалканам более трудно, чем к этиленовым углеводородам. Катализаторы гидролиза Pt, Pd Ni.



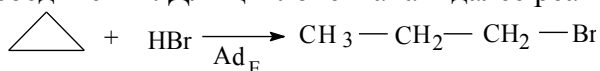
Галогенирование.

Хлор замещает атомы водорода во всех циклоалканах по свободнорадикальному механизму без размыкания кольца. Бром присоединяется к циклопропану и циклобутану в ионизирующих растворителях.

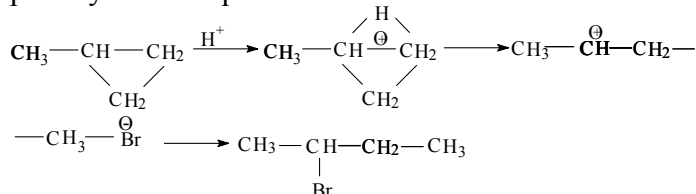


4.2.3. Гидрогалогенирование.

Галогеноводороды размыкают 3-х и 4-х членные циклы и идет реакция присоединения. Для циклопентана и далее реакция не наблюдается.



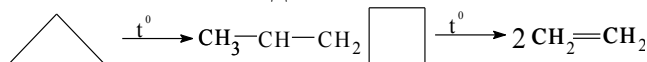
К несимметричным циклогексанам присоединение галогеноводорода протекает по правилу В.В. Марковникова.



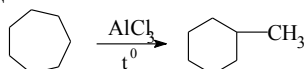
Отмечено, что если в кольцо имеются электронодонорные заместители, скорость реакции электрофильного присоединения увеличивается по сравнению со скоростью самого циклопропана.

Отношение к высокой температуре.

Соединения, содержащие триметиленовый цикл при больших температурах обычно изомеризуются в этиленовые соединения.

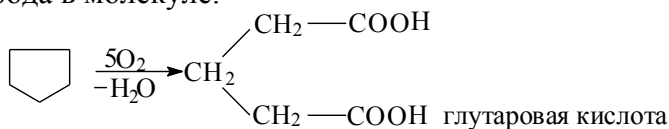


Наиболее устойчивы к нагреванию 5-ти 6-ти членные циклы. Семи, восьми и более - изомеризуются в мелкие циклы.



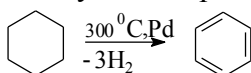
Отношение к окислителям.

При повышении температуры и при действии энергичных окислителей для циклических соединений характерно образование двух основных кислот с тем же числом атомов углерода в молекуле.



Дегидрогенизация.

Высшие циклы (особенно циклогексан), не имеющие двух заместителей при одном и том же атоме углерода, обладают способностью терять шесть атомов водорода, превращаясь в ароматические углеводороды.



Если при одном атоме углерода находятся два заместителя, то один либо отщепляется, либо переходит в орто- или мета- положение.

ХИМИЯ АЛКЕНОВ

Этиленовые углеводороды относятся к непредельным, ненасыщенным углеводородам – большой группе углеводородов, в молекулах которых два или несколько атомов углерода связаны между собой кратными связями (двойными или тройными). В зависимости от характера межуглеродных кратных связей и их количества непредельные углеводороды делятся на три класса: 1) этиленовые (алкены); 2) диеновые (алкадиены); 3) ацетиленовые (алкины).

Этиленовые углеводороды, или алкены – ненасыщенные углеводороды с открытой цепью, содержащие в молекуле одну двойную связь. Простейшим представителем таких углеводородов является этилен C_2H_4 , в связи с чем соединения этого ряда называют также углеводородами ряда этилена. Часто их называют - олефины. Алкены являются соединениями, родственными алканам. Однако наличие двойной связи придает алкенам значительную реакционную способность, по сравнению с алканами.

Благодаря относительно низкой энергии образования π -связи алкены легко вступают в реакцию присоединения по кратной связи. Для алкенов характерно электрофильное и радикальное присоединение (в том числе полимеризация и окисление). Алкены как и другие ненасыщенные соединения, в молекулах которых содержатся различные функциональные заместители, обладают совокупностью свойств непредельных углеводородов и соответствующих классов соединений, а также некоторыми специфическими свойствами, обусловленные взаимодействием заместителя с кратной связью.

Строение, Изомерия и номенклатура

Характерной особенностью строения алкенов является наличие в молекуле двойной углерод-углеродной связи. Двойная связь образуется при помощи двух пар обобщенных электронов (четырёхэлектронная связь).

Углеродные атомы, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, каждый из них образует три σ -связи, лежащие в одной плоскости и под углом 120° . Негибридизованные орбитали p -электронов расположены перпендикулярно к плоскости σ -связей и параллельно друг другу и вследствие "бокового" перекрывания образуют вторую связь, называемую π -связью (электроны называют π -электронами). Электронное облако π -связи частично расположено над плоскостью, а частично под плоскостью, в которой лежат атомы углерода. Таким образом, две пары электронов образуют различные по своей природе, геометрии и прочности σ - и π -связи. Двойная связь представляет собой сочетание σ и π связей. Боковое перекрывание негибридизованных p -орбиталей, образующих π -связь, сближает атомы углерода и расстояние между ними становится короче – длина двойной $C=C$ связи 0,134 нм (длина простой $C-C$ связи 0,154 нм). Влияние двойной связи на свойства алкенов будем рассматривать при изучении их химических свойств.

Номенклатура алкенов

1. Тривиальные названия олефинов образуются из названия радикалов соответствующих предельным углеводородам с добавлением окончания **ЕН**.

2. По рациональной номенклатуре этиленовые углеводороды рассматривают как производные этилена, у которого атомы водорода замещены на радикал. Местонахождение радикалов можно указывать, если углеродные атомы этилена обозначить буквами α и β .

3. По систематической номенклатуре названия этиленовых углеводородов составляются из названий соответствующих предельных углеводородов путем замены

окончания АН на ЕН, цифрой после окончания показывают положение двойной связи (например, атома углерода, за которым следует двойная связь).

В современной литературе цифру, показывающую положение двойной связи, ставят перед названием углеводорода. За главную цепь принимается самая длинная цепь с двойной связью. Нумерация углеродных атомов начинается с того конца, к которому ближе двойная связь.

Названия одновалентных радикалов складывается из названий соответствующих этиленовых углеводородов по систематической номенклатуре + окончание ИЛ. Цифрой указывается положение двойной связи. Часто используются тривиальные названия.

Водородные атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными атомами водорода, образующими двойную связь, часто называют винильными водородами.

Изомерия алкенов

Для простых алкенов характерно три типа изомерии:

- 1) *изомерия углеродного скелета* – структурная изомерия;
- 2) *изомерия положения двойной связи в цепи (структурная изомерия)*;
- 3) *пространственная* (геометрическая) цис-транс-изомерия.

Способы получения алкенов

В противоположность парафинам, олефины встречаются в природе редко. Низшие олефины в небольших количествах могут входить в состав нефтяного газа, высшие в состав некоторых нефтей. Важнейшим промышленным поставщиком олефинов является нефтеперерабатывающая промышленность. Большое количество олефинов образуется при крекинге нефти.

Крекинг нефти

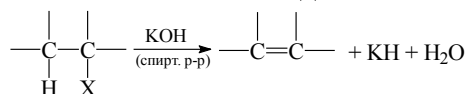
Это главный промышленный путь получения олефинов, нефть представляет собой смесь углеводородов состава C_1 - C_{40} , различного строения.

Крекинг нефти идет при высокой температуре с образованием алканов, алкенов и H_2 . Разрыв углеродной цепи идет по радикальному механизму.

В процессе крекинга осуществляется реакция элиминирования, т.е. отщепляются два атома водорода от соседних атомов углерода.

Реакции элиминирования, приведенные ниже можно использовать не только для синтеза, они, что более важно, представляют общие пути образования двойной связи (углерод-углеродной) в молекуле любого типа.

Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов

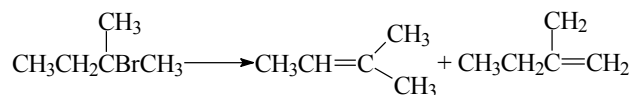


Легкость дегидрогалогенирования: третичные > вторичные > первичные.

Если рассмотреть ряд алкилгалогенидов, то при переходе от первичного к вторичному и затем к третичному, структура становится более разветвленной у атома углерода, связанного с галогеном. Это увеличение степени разветвленности приводит к следующим результатам: во-первых, появляется большое количество атомов водорода для атаки основанием, и следовательно, вероятность элиминирования становится больше, и во-вторых, образуется более разветвленный и более устойчивый алкен (более устойчивое переходное состояние и меньшая $E_{акт.}$). Роль гидроксил-иона заключается в отщеплении иона водорода (протона) от атома углерода: одновременно отщепляется ион галогена в виде аниона и образуется двойная связь.

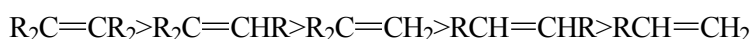
Направление реакции определяется относительными скоростями конкурирующих реакций. Так, в приведенном ранее примере, для втор-бутилхлорида атака основанием

любого из трех атомов водорода при C₁ может привести к образованию бутена-1; атака любого из атомов водорода при C₃ может привести к бутену-2. Бутен-2 является основным продуктом, т.е. образуется быстрее, несмотря на фактор вероятности 3:2, который не благоприятствует его образованию. Этой схеме отвечают и другие примеры: преобладающим продуктом является алкен, имеющий большее число алкильных групп, связанных с атомом углерода с двойной связью.



2-метил-2-бромбутан 71% 29%

Легкость образования алкенов.



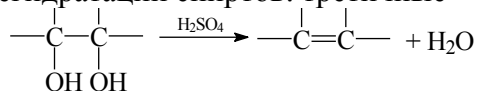
Интересно отметить, что устойчивость алкенов изменяется в точно такой же последовательности. Полезно запомнить правило, чем устойчивее алкен, тем легче он образуется в реакции дегидрогалогенирования.

Закономерность наблюдается при образовании алкенов по реакциям дегидрогалогенирования алкилгалогенидов, а также дегидратации спиртов была изучена русским ученым А.М. Зайцевым и нашла выражение в правилах Зайцева (1875 г.).

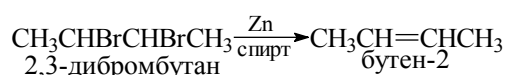
В реакциях дегидрогалогенирования образуется наиболее замещенный, т.е. наиболее устойчивый алкен. Водород реакции элиминирования отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Дегидратация спиртов

Спирты превращаются в алкены дегидратацией, которая протекает в присутствии кислоты и при нагревании. Дегидратацию обычно проводят, либо нагревая спирт с серной или фосфорной кислотой при температуре около 200⁰С, либо пропуская пары спирта над окисью алюминия Al₂O₃ при 350-400⁰С, при этом окись алюминия реагирует как кислота Льюиса. Легкость дегидратации спиртов: третичные > вторичные > первичные.

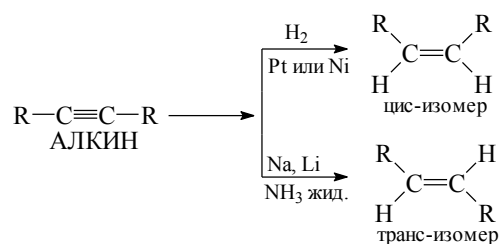


Дегалогенирование вициальных дигалогенов



Дегалогенирование вициальных (от латинского vicinalis соседний) дигалогенидов часто ограничено тем, что эти дигалогениды обычно получают из алкенов. Однако иногда удобно использовать превращение алкенов в дигалогениды, чтобы провести реакции с остальной частью молекулы и затем регенерировать алкен действием цинка; такая операция называется защитой двойной связи.

Восстановление алкинов



При восстановлении тройной углерод-углеродной связи до двойной возможно образование (если только тройная связь не находится на конце цепи) двух изомерных

алкенов: цис- и транс-. Какой из изомеров будет преобладать, зависит от выбора восстанавливающего реагента. Цис-алкен образуется почти исключительно (до 90%) при гидрировании алкинов под некоторыми катализаторами: над платиной, над специально приготовленными палладием или над бромидом никеля. Транс-алкен образуется предпочтительно при восстановлении алкинов натрием или никелем в жидком аммиаке. Подобная реакция, приводящая преимущественно к одному из нескольких возможных стереоизомеров, называется стереоселективной. Стереоселективность цис-восстановления алкинов обусловлена присоединением двух водородов с одной и той же стороны алкина, находящегося на поверхности катализатора.

Химические свойства алкенов

Реакции, в которых происходит соединение двух молекул с образованием одной молекулы нового вещества, называются реакциями присоединения.

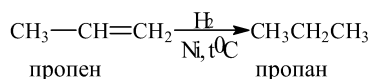
Какие реагенты могут присоединяться к двойной связи углерод-углерод? Во многих реакциях двойная связь углерод-углерод служит донором электронов, т.е. ведет себя как основание. Она реагирует с соединениями, которые обеднены электронами, т.е. с кислотами. Эти кислые реагенты, не имеющие пары электронов, называются электрофильными реагентами (от греческого: любящие электрон). Поэтому типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения, или другими словами, реакции присоединения кислых реагентов.

Существуют реагенты другого типа, также обедненные электронами, вернее, одним электроном – свободные радикалы. Алкены также вступают в реакции свободно-радикального присоединения.

Большинство алкенов содержат не только двойную углерод - углеродную связь, но также и алкильные группы. Кроме реакций присоединения, характерных для двойных связей, алкены могут подвергаться свободно-радикальному замещению.

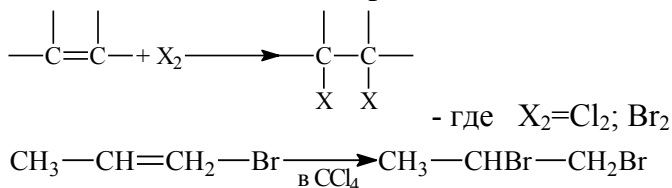
Олефины также способны к реакциям окисления и полимеризации.

Присоединение водорода. Каталитическое гидрирование.



Гидрирование- экзотермическая реакция, однако, в отсутствие катализатора оно протекает с незначительной скоростью, даже при повышенной температуре. Поэтому в отсутствие катализатора реакции должны иметь очень большую энергию активации. Роль катализатора заключается в понижении энергии активации ($K_{\text{акт.}}$) настолько, чтобы реакция могла достаточно быстро протекать при комнатной температуре. Катализатор, конечно, не влияет на суммарное изменение энергии своей реакции; он просто понижает энергетический барьер между исходными и конечными веществами. Количество тепла, выделяющегося при гидрировании 1 моля ненасыщенного соединения, называется теплотой гидратации. Теплоты гидрирования почти всех алкенов равны приблизительно 30 ккал (125,60 кДж).

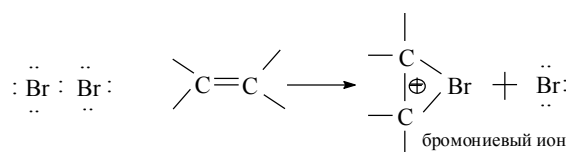
Присоединение галогенов



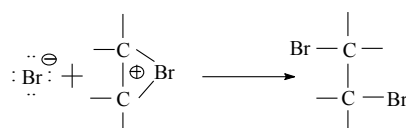
Присоединение брома обычно используется для обнаружения двойной связи. Раствор брома в четыреххлористом углероде окрашен в красный цвет, а дигалогениды,

так же как и алкены бесцветны. Быстрое обесцвечивание раствора брома характерно для соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь. Кроме того, эта реакция до сих пор является лучшим методом получения вицинальных дигалогенидов. Присоединение галогенов к алкенам осуществляется по электрофильному механизму. Реакция присоединения брома к алкенам является высокостереоспецифичной: более того, присоединение происходит целиком по транс-направлению.

Для объяснения стереоспецифичности присоединения брома к алкенам было выдвинуто предположение образования циклического промежуточного соединения, в котором бром связан с обоими атомами углерода двойной связью. Такой “мостиковый” ион получил название бромониевого иона, поскольку бром в нем формально несет положительный заряд.



Реакции завершает атака бромид-иона (бромид-аниона) на атом углерода со стороны, противоположной той, где расположена мостиковая группа с образованием продукта транс-присоединения.



Правило Марковникова и его электронная сущность

Алкены реагируют с хлористым, бромистым или иодистым водородом с образованием соответствующих алкилгалогенидов.

Исследования большого количества таких присоединений, проведенное русским химиком В.В. Марковниковым, позволило установить, что если возможно образование двух изомерных продуктов, то один продукт обычно преобладает. Он сформулировал следующее правило, согласно которому “При ионном присоединении кислоты к двойной углерод-углеродной связи несимметричного алкена водород кислоты присоединяется к атому углерода, который несет наибольшее число атомов водорода (к наиболее гидрогенизированному атому углерода), а галоген к соседнему”.

Правило Марковникова не универсально, но тем не менее им можно с успехом пользоваться, если ограничить сферу его применения полярными реакциями присоединения к углеводородам, содержащим только одну двойную связь. Сам Марковников рассматривал его как одно из частных проявлений общего закона, определяющего взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

В свете современных электронных представлений правило Марковникова нашло простое и естественное объяснение. Углеводородные радикалы при углеродных атомах, связанных кратной связью, обладают способностью нагнетать электроны (отталкивать от себя связующую электронную пару) и проявлять тем самым + J -эффект. В результате чего электроны кратной связи смещаются к наиболее гидрогенизированному атому углерода и он приобретает частичный и дробный отрицательный заряд и становится способным притягивать протон галогеноводородов.

Если при кратной связи стоят электроноакцепторные заместители (заместители более электроноакцепторные, чем водород), двойная связь поляризуется таким образом, что у наименее гидрогенизированного атома углерода наводится частичный или дробный отрицательный заряд и протон галогеноводорода атакует именно атом

углерода против правила Марковникова в его формальном понимании, но в соответствии с его электронной сущностью.

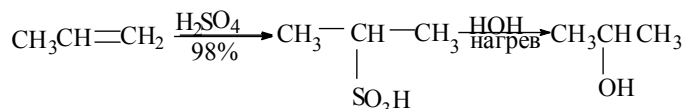
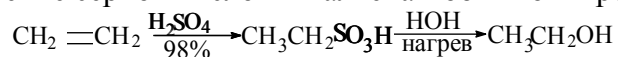
Таким образом, правило Марковникова, с точки зрения электронных представлений, можно оформить так: присоединение реагента H-X к несимметричной двойной связи субстрата происходит таким образом, что катион реагента связывается с отрицательно заряженным атомом углерода, а анион реагента – с положительно заряженным атомом углерода субстрата, с образованием более устойчивого промежуточного карбокатиона.

Вода присоединяется к наиболее реакционноспособным алкенам в присутствии кислот с образованием спиртов в соответствии с правилом Марковникова. Гидратация алкенов широко используется в промышленности для синтеза низших спиртов.

Алкены реагируют на холоду с концентрированной серной кислотой с образованием кислых алкилсульфатов общей формулы ROSO_3H . Присоединение серной кислоты происходит по правилу Марковникова. Важно отметить, что углерод образует связь с кислородом, а не с серой. Кислые алкилсульфаты – твердые гигроскопические вещества, которые трудно выделить.

Если раствор кислого алкилсульфата в серной кислоте разбавить водой и нагреть, то образуется спирт, имеющий ту же алкильную группу, что и исходный кислый алкилсульфат. Кислые алкилсульфаты разлагаются водой с образованием спирта и серной кислоты.

Присоединение серной кислоты к алкенам обычно и проводят с этой целью.



Общепринятым механизмом такого алкилирования является образование карбониевого иона на первой стадии (уравнение 1) и последующего взаимодействия карбониевого иона с другой молекулой алкена с образованием большего карбониевого иона (уравнение 2).

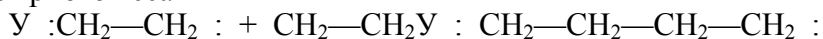
Одной из наиболее важных реакций алкенов является реакция полимеризации. При нагревании этилена под давлением с кислородом образуется соединение с большим молекулярным весом около (20000), которое, по существу, является алканом с очень длинной цепью. Это соединение состоит из многих единиц этилена и поэтому называется полиэтиленом. Он известен большинству из нас как материал, из которого делают пленку для упаковки. Большинство реакций полимеризации алкенов, имеющих промышленное значение, протекают по цепному механизму и может быть отнесено к анионным, катионным и свободнорадикальным реакциям в зависимости от характера соединения, обуславливающего рост цепи.

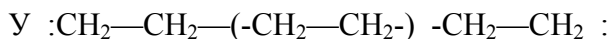
Анионная полимеризация

При анионно-цепном механизме полимеризация алкена инициируется атакой нуклеофильного агента по одному из концов двойной связи, что приводит к образованию карбаниона.

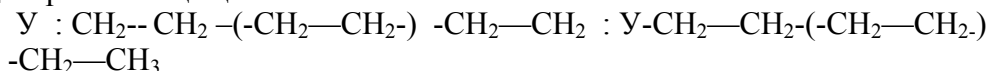


Атака образовавшимся карбанионом другой молекулы алкена приведет к аниону, содержащему четыре углеродных атома: дальнейшие реакции присоединения карбаниона к молекулам алкена будут приводить к образованию аниона более высокого молекулярного веса





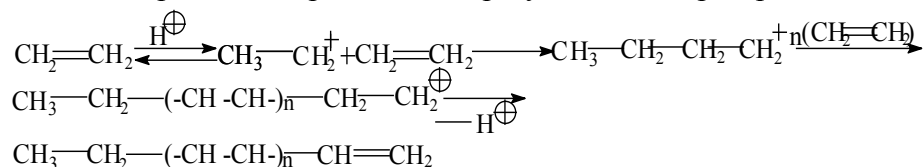
Растущая цепь может оборваться при любой реакции (например, при присоединении протона), которая приведет к исчезновению анионного центра на конце цепи.



Анионная полимеризация незамещенных алкенов осуществляется с большим трудом. Анионная полимеризация осуществляется легко только для алкенов, замещенных электроноакцепторными группами.

Катионная полимеризация

При катионной полимеризации на первой стадии протон кислоты присоединяется к алкену, образуя карбониевый ион. Далее следующая молекула алкена вступает в реакцию за счет электронной пары двойной связи, и образуется катион с более длинной цепью. Многократное повторение этого процесса может привести к катиону высокого молекулярного веса. Обрыв цепи происходит в результате потери протона.

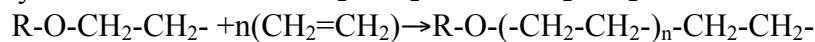


Катионная полимеризация характерна для замещенных этиленовых углеводородов (изобутилен и др.).

Свободнорадикальная полимеризация

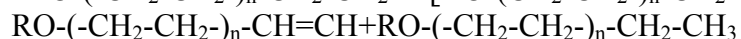
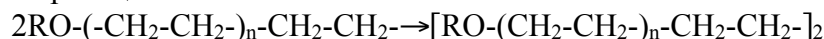
Этилен может полимеризоваться в присутствии перекиси как катализатора при высоком давлении (1000 атм. и более) и при температуре выше 100°C.

Рост цепи происходит путем последовательного присоединения радикалов к молекулам этилена $R-O\cdot + CH_2=CH_2 \rightarrow R-O-CH_2-CH_2\cdot$



Обрыв цепи может быть обусловлен любой реакцией, приводящей к рекомбинации или диспропорционированию свободных радикалов.

Обрыв цепи:

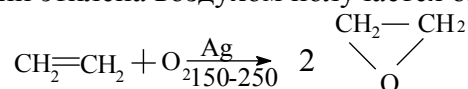


Диспропорционирование

Полиэтилен, получаемый таким образом, содержит в углеводородной цепи 100-1000 звеньев этилена. Пропилен и изобутилен с трудом полимеризуются по свободно-радикальному механизму

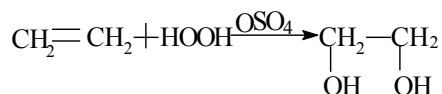
Реакции окисления

При каталитическом окислении этилена воздухом получается окись этилена ($T_{кип.}=10,5^\circ$)



Метод используется в промышленности для производства окиси этилена.

Олефины с перекисью водорода в присутствии катализатора образуют гликоли, двухатомные спирты.



При действии сильных окислителей происходит разрыв молекулы олефина по месту кратной связи с образованием продуктов окисления.

АЛКАДИЕНЫ И АЛКИНЫ

Важность изучения классов диеновых углеводородов обуславливается тем, что они генетически связаны с различными классами природных соединений. Так природные сескви-, ди- и тритерпены образуются в природных объектах за счет объединения нескольких молекул изопрена.

Добываемая промышленным путем из смол хвойных растений живица является богатым источником различных терпеновых соединений (α -пинен, смоляные кислоты и т.д.) Аналогичным образом построены молекулы витамина А и каротина.

Промышленно необходимый натуральный каучук является примером изопрена. Различные диеновые производные используются в качестве исходных продуктов для многотоннажного производства синтетического каучука, так необходимого в химической, автомобильной промышленности, самолето- и ракетостроения.

1. Классификация, номенклатура и изомерия

Диеновые углеводороды (алкадиены) – непредельные углеводороды, включающие две двойных связи (ди – 2, ен – двойная связь). Диеновые углеводороды являются примером полифункциональных соединений, т.е. соединений, содержащих две или большее число функциональных групп.

1.1. Номенклатура

Согласно систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют заменяя окончание «-ан» в предельных углеводородах на «-диен». Положение двойных связей, как обычно указывают цифрами.

1.2 Классификация

Свойства алкадиенов существенно зависят от взаимного расположения двойных связей в молекуле алкадиена. Различают алкадиены с сопряженными, кумулированными и изолированными двойными связями.

1. Алкадиены, в молекулах которых две двойных связи разделены одной простой связью называются соединениями с сопряженными двойными связями.

2. Алкадиены, в молекулах которых две двойных связи примыкают к одному углеродному атому, называются углеводородами с кумулированными двойными связями.

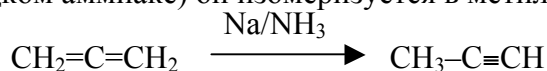
3. Углеводороды, в молекулах которых две двойных связи разделены двумя и более простыми связями называются алкадиенами с изолированными двойными связями. Если в молекуле три двойных связи – ТРИЕН.

Свойства соединений с изолированными двойными связями, в целом, сходны со свойствами простых алкенов. Реакции по изолированным двойным связям проходят так же с теми же реагентами, что и в алкенах. Направление присоединения определяется так же, как в олефинах правилом Марковникова.

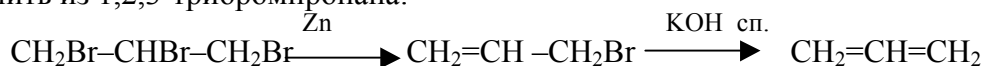
Особенностью соединений с кумулированными двойными связями является то, что центральный углеродный атом, несущий две двойные связи, находится в третьем валентном состоянии, т.е. в Sp -гибридизации, как в ацетилене и, следовательно, все три углеродных атома аллена лежат на одной прямой, два крайних углеродных атома находятся во втором валентном состоянии, т.е. в Sp^2 -гибридизации, как в этилене.

Атомно-орбитальная модель аллена.

π -связи образуются путем перекрывания p -орбиталей центрального атома и p -орбиталью концевых атомов углерода. Таким образом, можно ожидать, что метиленовые группы будут располагаться во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Для замещенных алленов возможны два пространственных изомера, относящихся друг к другу как предмет к зеркальному изображению и не могут быть совмещены, т.е. являются оптическими антиподами. Аллены менее стабильны, чем диены с сопряженными или изолированными двойными связями. При действии на аллен сильных оснований (амида натрия в жидком аммиаке) он изомеризуется в метил ацетилен.



Алкадиены с кумулированными связями труднодоступны. Аллен можно получить из 1,2,3-трибромпропана:



Атомы водорода в аллене не обладают кислыми свойствами в отличие от метилацетилена.

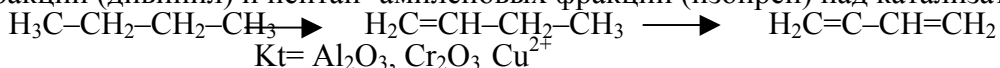
Аллен и его гомологи вступают во многие из обычных реакций двойных связей: они легко гидрируются, присоединяют Br_2 , HBr , H_2O . (HBr , H_2O обычно присоединяются в соответствии с правилом Марковникова).

Аллены легко полимеризуются, как между собой, так и с другими непредельными соединениями, давая четырехчленные циклы.

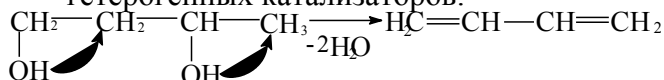
Способы получения алкадиенов-1,3 (сопряженных диенов)

Способы получения алкадиенов-1,3 мало отличается от обычных алкенов.

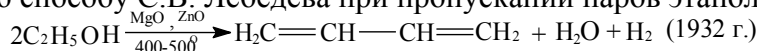
1.1. Дивинил получают в промышленности дегидрированием бутан-бутиленовых фракций (дивинил) и пентан-амиленовых фракций (изопрен) над катализатором:



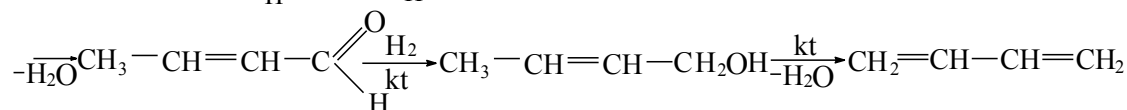
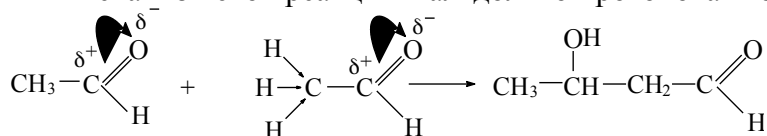
2.2 Дивинил получают из спиртов дегидратацией 1,3-бутандиола в присутствии гетерогенных катализаторов:



По способу С.В. Лебедева при пропускании паров этанола над катализатором.



Механизм этой реакции – альдольно-кетоновая конденсация.



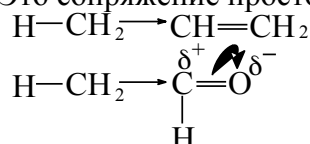
$\text{Kt} = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cu}^{2+}$.

Типы сопряжений

Существуют различные типы сопряжений:

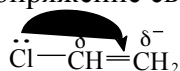
1. σ - π сопряжение (сверх сопряжение или эффект Натана Беккера).

Это сопряжение простое σ -связи с двойной π -связью.



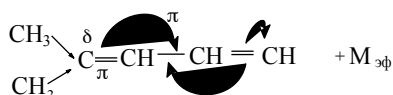
Сверх сопряжение проявляется в том, что атомы водорода в метильной группе пропилена и уксусного альдегида протонированы.

2. p - π -сопряжение - сопряжение свободной пары p -электронов с кратной связью:



Для хлористого винила характерно малая реакционная способность атома галогена и двойной связью.

3. π - π -сопряжение кратных связей. Наличие такого сопряжения в алкадиенах-1,3 обуславливаются их особые химические свойства.



Сопряжение кратных связей имеет две особенности:

а) Оно выражено значительно сильнее, чем σ - π сопряжение.

б) – смещение электронов по сопряженным кратным связям практически передается без ослабления (затухания) в отличие от индуктивного эффекта. Сущность эффекта сопряжения для 1,3-алкадиенов с сопряженными кратными связями состоит в том, что p -электронные облака, образующие 2π -связи, сливаются (перекрываются) не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, но и между вторым и третьим, образуя единое электронное облако. Так в молекуле

бутадиена -1,3 связь между вторым и третьем атомами углерода равны $1,47 \text{ \AA}$, вместо $1,54 \text{ \AA}$, π -связь $C_1 - C_2$ $1,36 \text{ \AA}$ вместо $1,34 \text{ \AA}$ $C=C$.

4. Химические свойства

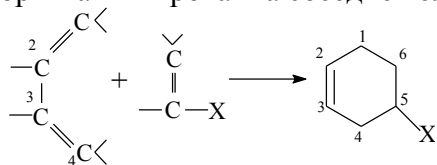
Алкадиены с сопряженными кратными связями вступают в реакции электрофильного и радикального присоединения. Эти реакции протекают легче, чем для большинства алкенов или для диенов с изолированными двойными связями.

Характерной особенностью реакции присоединения является то, что на ряду с 1,2 – присоединением идет присоединение к первому и четвертому атомам углерода, при этом между 2-м и 3-м углеродными атомами возникает двойная связь. При реакции бутадиена-1,3 с бромистым водородом получается два продукта.

Соотношение продуктов реакции зависит от температуры и природы галогена. Выход продукта 1,4-присоединения увеличивается с повышением температуры и при переходе от хлора к йоду.

Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера).

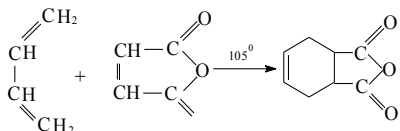
Одной из наиболее важных реакций синтетической органической химии является присоединение к диенам т.к. диенофилов- ненасыщенных соединений, кратная связь которых активирована соседней электроакцепторной группой:



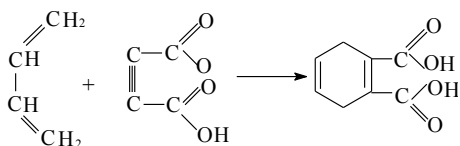
$X = >C=O, -C\equiv N, -NO_2, -COOH$

Первыми примерами диенового синтеза были работы русских ученых Игнатьева (1887 год) и Лебедева (1909 год), проводивших димеризацию бутадиена-1,3 и изопрена.

В препаративном и теоретическом отношении диеновый синтез был подробно изучен О. Дильсом и К. Альдером, открывшими в 1922 году реакцию бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом.



На взаимодействие малеинового альдегида с бутадиеном основано количественное определение бутадиена в газах при производстве синтетического каучука. В качестве диенофилов могут быть использованы и соединения содержащие ацетиленовую связь, а так же группы: $N=C$; $N-C$; $N=N$; $N=O$.



Диен реагирует в такой форме, при которой его двойные связи находятся в s – цис-конформации. В S – цис-конформации – двойные связи лежат в плоскости по одну сторону от соединяющей их простой связи. Конфигурация диена и диенофила сохраняется в аддукте – это говорит о том, что способ сближения реагентов такой, что приводит к цис-присоединению. Что касается реакции Дильса-Альдера, то обычные радикальные и полярные механизмы, в данном случае мало вероятны.

Алкины

Гомологический ряд алкинов, строение, изомерия, номенклатура

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются углеводороды, в молекулах которых имеется тройная связь между атомами углерода. Простейшим представителем ацетиленовых углеводородов является ацетилен – родоначальник гомологического ряда алкинов. Общая формула алкинов $C_n H_{2n-2}$

Номенклатура

По рациональной номенклатуре ацетиленовые углеводороды рассматриваются как производные ацетилена. В названии указывается наименование радикалов, а в конце ставится слово ацетилен.

Ацетиленовые углеводороды по систематической номенклатуре называют, пользуясь теми правилами, что и в случае предельных углеводородов, но суффикс АН заменяется на ИН. Главная цепь выбирается так, чтобы в нее попала тройная связь. Место тройной связи показывают цифрой.

Изомерия

Структурная изомерия ацетиленовых углеводородов начинается с C_4 (также, как и для алкенов). Однако, изомеры C_4H_6 могут отличаться только положением тройной связи. Изомерия скелета отсутствует. Последний вид структурной изомерии (т.е. изомерия скелета) начинается с C_5 – три изомера. В ряду ацетилена отсутствует геометрическая (цис-транс-) изомерия

Способы получения

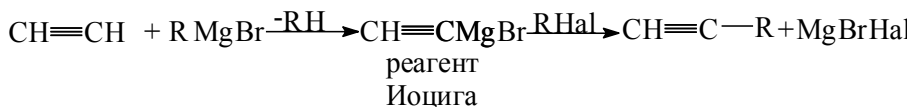
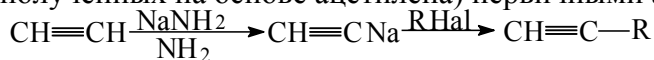
В природе ацетиленовые углеводороды не встречаются, и их получают синтетическим путем. Способы получения алкинов или методы создания тройной связи в цепи углеводородных атомов сводятся, в основном, к следующим:

Исходя из олефинов (алкенов), метод Савича позволяет переходить от алканов к алкинам. Метод заключается в присоединении к молекуле олефина молекулы галоида и отщепление двух молекул галогенводородов при действии основных реагентов (спиртового раствора щелочи и амида натрия). Отщепление идет в две стадии.

Исходя из кетонов (метод Фаворского). Действуя на кетон при $150-170^\circ C$ PCl_5 замещают кислород на два хлора и, как в предыдущем способе, действуя спиртовым раствором KOH , отщепляют две молекулы HCl .

Из тетрагалогенидов алканов при действии на них цинка.

Гомологи ацетилена получают алкилированием ацетиленидов натрия или реактивов Гриньяра (полученных на основе ацетилена) первичными алкилгалогенидами.



Химические свойства

При рассмотрении химических свойств ацетиленовых углеводородов следует учитывать особенности ацетиленовой связи. Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее квантово-химическим строением. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в sp – гибридном состоянии. На внешнем электронном уровне четыре электрона, имеющие различные формы орбитали. В ацетилене осуществляется гибридизация одной $2s$ орбитали и одной $2p$ -х атомной орбитали у каждого атома углерода. Две атомные $2p_y$ и $2p_z$ орбитали сохраняются неизменными. В то время как атомная s -орбиталь не имеет направленного характера, p -орбиталь обладает направленностью по оси rx в разные стороны от углеродного ядра атома C , образуя две связи, угол между которыми равен 180° . Остаются незатронутыми гибридизацией две p -орбитали, расположенные во взаимноперпендикулярных направлениях, которые при боковом перекрывании с двумя p -орбиталями образуют 2 связи.

Химическое поведение алкинов в синтезах обусловлено, с одной стороны, тем, что тройная связь вступает в реакции электрофильного и, реже, нуклеофильного присоединения и тем, что водород, соединенный с ацетиленовой группой, обладает кислотными свойствами и может замещаться при действии сильных оснований с образованием ацетиленидов. Кислотные свойства ацетиленовых углеводородов невелики по сравнению с минеральными кислотами, но их кислотность в 10^{18} раз больше, чем кислотность водорода в алканах. Константа диссоциации K_a H_2O - 10^{-16} ; $HC\equiv CH$ 10^{-22} ; CH_3-CH_3 - 10^{-40} .

Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи $C-H$ благодаря тому, что в sp гибридной форме углеродный атом (ядро) значительно

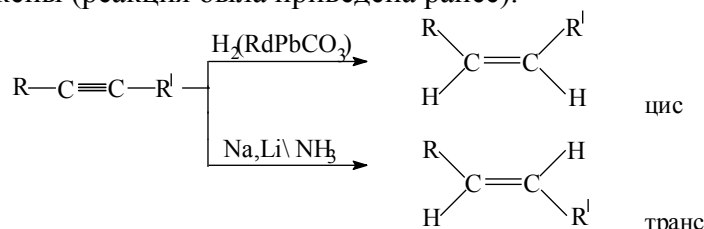
сильнее удерживает электроны, чем в sp^2 и sp^3 гибридизации. Доля s орбиталей соответствует 50 %, а в sp^3 всего 25%, а радиус s орбитали относится к радиусу p орбитали как 1:1,73. Таким образом, чем большим s и меньшим p - характером обладает sp -гибридизованная орбиталь, тем в большей степени форма этой орбитали приближается к сферической и электроны плотнее удерживаются ядром.

Алкины могут вступать в реакции присоединения Ad_e , Ad_r – редко, кроме того возможны реакции замещения, полимеризации, изомеризации и окисления.

Реакции присоединения

Тройная связь по реакционной способности похожа на двойную связь, но не превосходит ее по активности. Присоединения, характерные для кратных связей, в случае тройной связи происходят в две ступени.

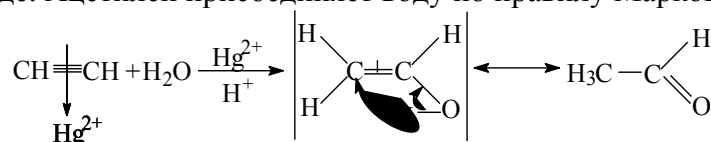
Присоединения водорода (реакции гидрирования). Водород в момент выделения не взаимодействует с тройной связью так же как и с двойной связью, но газообразный водород в присутствии катализатора восстанавливает алкины сразу до алканов. Можно осуществить и первую ступень этой реакции, если взять менее активный катализатор Pd (отрав) $PbCO_3$ при гидрировании получают цис-алкены, а при восстановлении Na , Li в NH_3 транс-алкены (реакция была приведена ранее).



Присоединение галогенов. Реакция протекает в две стадии. Реакция с Br_2 является качественной реакцией на двойную и тройную связь. Энергично протекает первая стадия (транс, присоединение). Скорость реакции уменьшается от Cl_2 к I_2 .

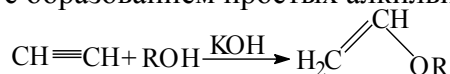
Присоединение галогеноводородов идет в две стадии по правилу Марковникова.

Присоединение воды. Реакция гидратации происходит в присутствии катализатора Hg^{2+} в кислой среде. Ацетилен присоединяет воду по правилу Марковникова.



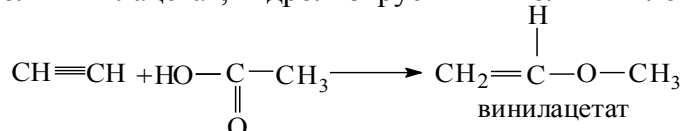
Подобное взаимное превращение енола в альдегид или кетон происходит по правилу Эльтекова. Из гомологов ацетилена получают кетоны. Первая реакция была открыта М.Г. Кучеровым и используется в промышленности для получения ацетальдегида, который затем превращают в уксусную кислоту (А.Е. Фаворский, М.Ф. Шостаковский)

При каталитическом воздействии KOH под давлением ацетилен и его гомологи присоединяются к спиртам с образованием простых алкилвиниловых эфиров.

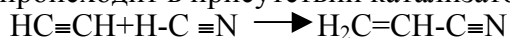


Реакция осуществляется в промышленности для получения полимеров.

В условиях гетерогенного катализа ацетилен присоединяет уксусную кислоту, образуя сложный виниловый эфир (винилацетат) – важный исходный продукт для полимеризации в поливинилацетат, гидролизуемый в поливиниловый спирт.



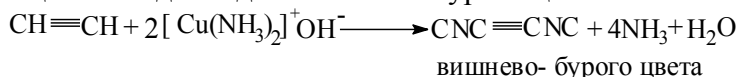
Присоединение HCN происходит в присутствии катализатора $CuCl_2 + NH_3$



Это один из трех промышленных способов получения акрилонитрила.

Водородные атомы легко подвергаются протонизации, о чем было сказано раньше. При взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором окиси серебра или полухло-

ристой меди выпадает осадок нерастворимых ацетиленидов серебра $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$ (белый цвет) и $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ ацетилениды меди – вишнево-бурого цвета.

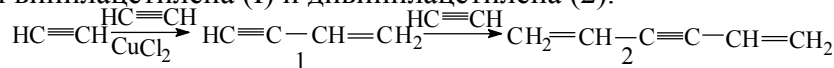


Ацетиленовые углеводороды легко окисляются при действии окислителей. Раствор KMnO_4 обесцвечивается при прохождении в него ацетилена.

Алкины способны полимеризоваться в нескольких направлениях.

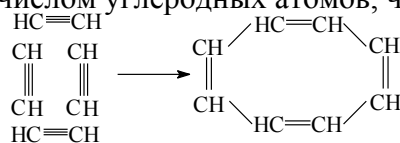
а) при нагревании в присутствии активированного угля (Н. Д. Зелинский) или лучше в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ ацетилен образует бензол: (В. Реппе.)

б) под действием комплексных солей меди происходит линейная полимеризация с образованием винулацетилена (1) и дивинулацетилена (2).



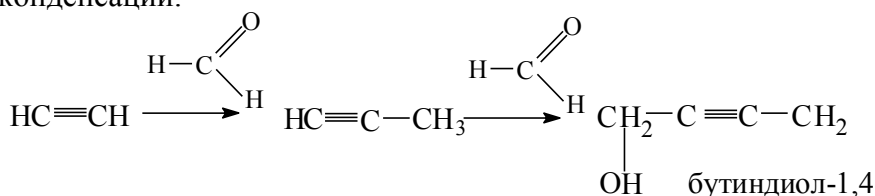
: диметилацетиленил карбинол.

в) при действии на ацетилен комплексным соединением никеля образуются циклические соединения с большим числом углеродных атомов, чем в бензоле. (В. Реппе.)

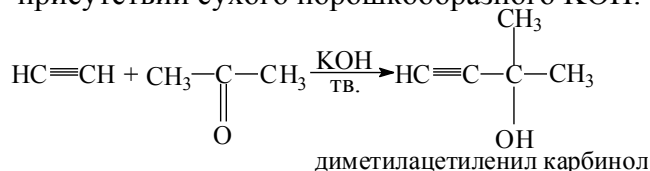


циклооктатетраен

Реакции конденсации.



Реакция Фаворского – конденсация ацетилена с ацетоном в абсолютном эфире, в присутствии сухого порошкообразного KOH :



АРЕНЫ

Название „ароматические“ соединения сложилось исторически в связи с тем, что первые ароматические соединения были выделены из бальзамов, смол и эссенций и обладали характерным приятным запахом.

Состав, строение, понятие ароматичности, изомерия, номенклатура

Циклические соединения содержащие замкнутую систему сопряженных двойных связей подразделяющиеся по термодинамическому признаку на три группы:

а) ароматические; б) антиароматические; в) неароматические

Если энергия открытой системы E_1 > энергии замкнутой системы E_2 , то такая система является ароматической $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $E_1 > E_2$



Если энергия открытой системы E_1 < энергии замкнутой системы E_2 , то такая система является антиароматической. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $E_1 < E_2$



Если энергия открытой системы E_1 = энергии замкнутой системы E_2 , то такая система является неароматической $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$



система является неароматической $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Все ароматические соединения обладают определенными химическими и физическими признаками.

Химические признаки: реакции электрофильного и радиального присоединения, а так же окисления с разрывом π -связи идут в жестких условиях. Основной тип реакции – электрофильного замещения.

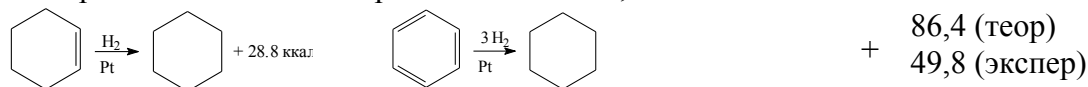
Для того, чтобы быть ароматическим, соединение должно обладать следующими физическими признаками:

1. Замкнутый плоский цикл. Это возможно в том случае, если все атомы С находятся в Sp^2 -гибридизации.

2. Все π -связи сопряжены, т.е. разделяются одной сигма – связью ($= — = — =$).

3. Выполняется правило Хюккеля. Э. Хюккель определил что число сопряженных π -электронов составляет: $N=4n+2$, где N-число делокализованных электронов, n-натуральное число 0,1,2,3, тогда $N=2,6,10,14,18$.

При гидрировании одной двойной связи в циклогексане выделяется 28,8 ккал./моль. Тогда при гидрировании трёх двойных связей должно выделяться 86,4ккал./моль, но экспериментально было определено лишь 49,8.



36,6 ккал./моль – эмпирическая энергия резонанса которая свидетельствует о термодинамической устойчивости ароматических систем.

Нулевому уровню энергии, т.е. системе из изолированных атомов, точнее p-орбиталей соответствует горизонтальная прямая, проведённая через центр окружности. Каждому из углов вписанного n-угольника соответствует МО.

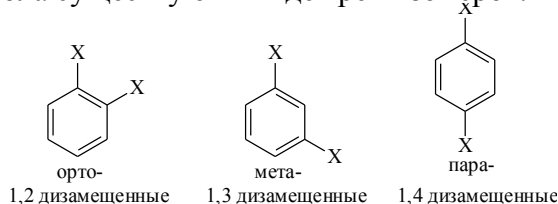
Методом рентгено-структурного анализа установлено, что бензол представляет собой молекулу, в которой шесть атомов С объединены в правильный шести угольный цикл с одинаковой длиной С-С связи $1,4 \text{ \AA}$. Каждый атом углерода связан с одним атомом водорода С-Н связью $=1,09 \text{ \AA}$. Каждый атом С находится в Sp^2 -гибридном состоянии и образует 3 σ связи под углом 120° (угол $CCC =$ углу $HCC = 120^\circ$).

Номенклатура, изомерия

Ароматические углеводороды называют аренами, радикал C_6H_5 арил (Ar) или по тривиальной номенклатуре фенил.

Монозамещенные бензолы изомеров не имеют, поэтому кольцо не нумеруется. Название заместителя обозначается приставкой перед словом бензол.

Дизамещенные бензола существуют в виде трёх изомеров.



Для запоминания полезно правило: орто - "около", мета –"между", двумя заместителями один атом углерода, пара - "против".

Способы получения

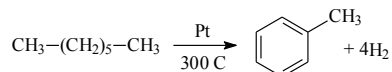
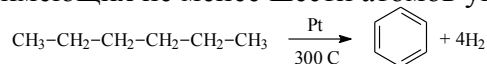
Ароматические углеводороды и некоторые их производные получают из каменноугольной смолы, отдельных видов нефти путем фракционной разгонки, ароматизацией нефти, а также синтетическими способами.

Присухой перегонке каменного угля получается коксовый газ, каменноугольная смола и кокс. Выход каменноугольной смолы не велик- всего около 3%. Каменноугольная смола разделяется перегонкой на пять фракций в интервалах температур. 1) До 170° – лёгкое масло. (углеводороды, бензол, толуол, ксилолы). 2) 170° – 230° – среднее масло, содержит в больших количествах фенолы. 3) 230° – 270° – тяжелое масло – выделяет нафталин. 4) 270° – 340° –антраценовое масло. 5) остаток –пек.

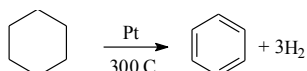
Перегонка углеводородов нефти. В результате перегонки получают несколько фракций, содержащих смесь алканов и циклоалканов с различной длиной углеводородной

цепи. В настоящее время промышленное значение в синтезе бензола и его производных имеет две реакции, основанные на использовании фракции нефти: ароматизация парафинов и дегидрогенизация циклоалканов.

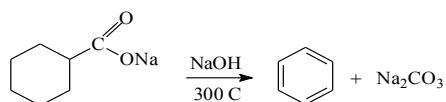
Ароматизация парафинов. Реакция открыта одновременно и независимо в трёх лабораториях СССР и носит название реакции Зелинского – Казанского – Плате. Дегидрирование алканов, имеющих не менее шести атомов углерода.



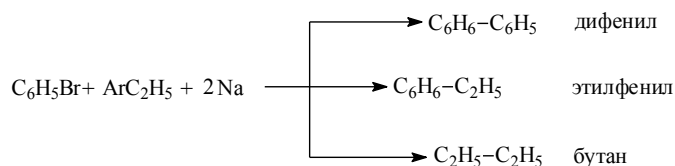
Дегидрогенизация циклоалканов. Зелинский доказал, что в аналогичных условиях реагирует циклоалкан:



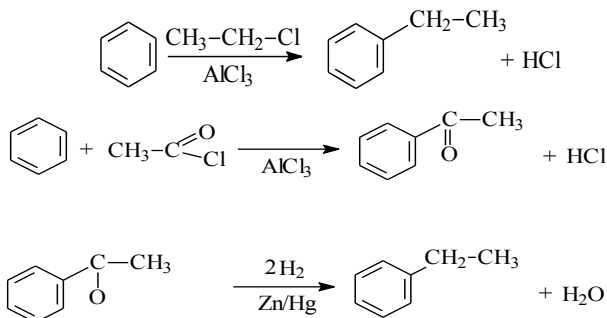
Декарбоксилирование солей бензойной кислоты.



Гомологи бензола легко получают реакцией Вюрца - Фиттига действием металлического натрия на смесь галогенпроизводных ароматических и алифатических углеводородов.



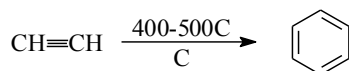
Гомологи бензола получают реакцией Фриделя–Крафтса–Густавсона алкилированием сухих ароматических углеводородов галогеналкилами в присутствии катализаторов (безводные кислоты Льюиса – $\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{BF}_3, \text{ZnCl}_2$).



Восстановление ароматических кетонов (р-ция Клеменса)

Восстановление ведут в присутствии амальгамы Zn в соляной кислоте.

Реакция Зелинского (1922г.). При пропускании ацетилена через нагретый активированный уголь образуется бензол.



Химические свойства аренов

Ароматические углеводороды вступают преимущественно в реакции замещения, что характерно для насыщенных предельных соединений. В отличие от алкенов ароматические углеводороды с трудом вступают в реакции присоединения и окисления.

Наличие повышенной плотности отрицательного заряда по обе стороны от плоскости кольца, образуемого атомами С, является отличной особенностью молекулы бензола. Подобное экранирование электронами атомов С кольца будет защищать их от

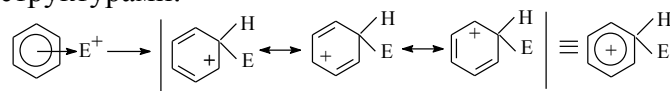
атаки нуклеофильными реагентами и, наоборот, облегчать возможность атаки электрофильными реагентами. Таким образом, для ароматических углеводородов наиболее характерными являются реакции замещения. Кроме того, они могут вступать в реакции присоединения и окисления, а также могут происходить реакции за счет групп, связанных с ядром. Основным тип реакций в ароматическом ряду - реакции электрофильного замещения. В общем виде реакции S_E представляет собой замещение протона (H^+) в бензольном кольце на электрофильную частицу (E^+). Необходимо иметь в виду, что, электрофильная частица образуется из реагента под действием катализаторов - кислот Льюиса или протонных кислот.

Механизм реакции электрофильного замещения. Все реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом ряду протекают по одному и тому же пути и начинаются с образования электрофильной частицы E^+ .

1 стадия: образование электрофильной частицы E^+ : $A \leftarrow E + AlCl_3 \rightarrow E^+ + [AlCl_4 - A]^-$

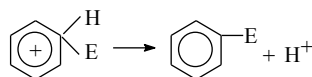
2 стадия: Образование π -комплекса. Арен-донор электронов, т.к. имеет легкополяризуемые π -электроны E^+ - акцептор т.к. имеет вакантную орбиталь. π -комплекс образуется за счёт сил кулоновского взаимодействия.

3 стадия: Образование сигма-комплекса. На этой стадии E^+ вытягивает из кольца пару электронов и за счёт неё образует сигма связь с одним из атомов С кольца этот атом из Sp^2 -гибридизации переходит в Sp^3 -гибридизацию и приобретает тетраэдрическое строение. Сигма комплекс сильная сопряженная кислота углеводорода, карбониевый ион, в котором 4H электрона делокализованы на пяти атомах С. Его строение может быть представлено структурами:



Стадия образования сигма комплекса самая медленная, которая определяет суммарную скорость процесса. Сигма комплекс –неароматическая, неустойчивая система.

4 Стадия. Реароматизация, которая завершается выбросом H^+ от сигма комплекса и восстановлением ароматической структуры. Стадия протекает легко и быстро, так как энергетически выгодно.



5 Стадия. Регенерация катализатора. H^+ активная частица, присоединяется к $[AlCl_4 - A]^-$ и отщепляет от него А с парой электронов, образуя побочный продукт реакции НА и восстанавливая катализатор $AlCl_3$. $[AlCl_4 - A]^- + H^+ \rightarrow AlCl_3 + H-A$

Правила ориентации в бензольном кольце. Заместители I и II рода

Введение в бензольное ядро заместителей существенно меняет порядок связи и нарушает симметричность и равномерность распределения электронной плотности.

Если в бензольном ядре уже содержится какой-нибудь заместитель, то следующий заместитель замещает водород в строго определенном положении по отношению к первому, что зависит от природы и свойств первого заместителя.

Чрезвычайно важным типом влияния заместителей при ароматическом замещении является индуктивный эффект ($-I, +I$).

Помимо индуктивного влияния заместителей, при ориентации существенную и часто определяющую роль играют эффекты сопряжения. Это в особенности верно для заместителей, несущих на атоме, непосредственно связанном с ядром, одну или большее число неподеленных пар электронов. $-OH$, $-O^-$, $-O-CH_3$, $-NH_2$, $-NH-C(O)-CH_3$

Все заместители, по своему ориентирующему действию делятся на две группы:

1) Заместители I-ого рода (электронодонорные заместители) - ориентанты 1 рода, ориентирующие вступающий заместитель в орто - и пара-положение. Эти атомы и группы атомов, обладающими электронодонорными свойствами, для них характерно в основном наличие σ -связей.

В зависимости от силы индуктивного эффекта и эффекта сопряжения заместителя бензольное ядро может быть активировано или дезактивировано им, то есть его реакционная способность будет повышена или понижена. Так, галогены, обладающие большой электроотрицательностью дезактивируют все положения кольца: однако в момент реакции под влиянием реагента усиливается эффект сопряжения с участием электронов атома галогена в результате чего и наблюдается орто – и пара – ориентация. Очевидно, что $-I$ индуктивный эффект галогенов достаточно силен для того, чтобы понизить реакционную способность ядра в целом, но недостаточен для того, чтобы определить ориентацию.

Остальные заместители I-ого рода являются электронноакцепторными, но в меньшей степени, чем галогены, и их индуктивный эффект полностью перекрывается эффектом сопряжения. Вследствие этого замещение при наличии таких заместителей ориентируется в орто – и пара – положение и сопровождается активацией бензольного ядра.

Заместители (ориентанты 2-го рода, ориентирующие вступающий заместитель в мета – положение. Это группы атомов, обладающих электроноакцепторными свойствами. Эти заместители дезактивируют все положения ядра, причем дезактивация орто – и пара – положений больше чем мета – положения. Это происходит потому, что наиболее активными оказываются атомы углерода в мета – положении. Такое распределение электронной плотности затрудняет реакции замещения с электрофильными реагентами.

Существуют пять основных типов заместителей в ароматическом ряду.

1). Заместители, обладающие $+I$ эф и не имеющие M эф., например алкильные заместители. Эти заместители направляют электрофильный агент в орто- и пара- положение и ускоряет реакцию S_E . Положительный I эф. алкильных групп обусловлен различием электроотрицательности атомов $C(2,5)$ и $H(2,1)$.

2). Заместители, обладающие незначительным $-I$ эф. и большим $+M$ эф. Эти заместители сильно ускоряют реакции S_E и ориентируют заместитель в орто – и пара- положение. $-I$ эф. этих групп связан с большей электроотрицательностью атомов O и N по сравнению с атомом C . $+M$ эф. групп OH и NH_2 обусловлен наличием неподелённых электронных пар у атомов O и N , они проявляют себя лишь тогда, когда они связаны с атомом C в Sp^2 гибридизации.

3). Заместители, обладающие большим $-I$ эф. и небольшим $+M$ эф. (F, Cl, Br, I) из за большого $-I$ эф. затрудняют протекание реакции S_E но направляют в о- и п- положения.

4). $+M$ эф. невелик, но он всё равно преобладает над $-I$ эф. Заместители, обладающие $-I$ эф. и $-M$ эф. Эти заместители сильно затрудняют протекание реакций S_E и направляют заместитель в М- положение. При введении групп с $-I$ эф. и $-M$ эф. наибольший дефицит электронной плотности возникает в о- и п- положениях, поэтому электрофильный реагент атакует М- положение.

5). Заместители, обладающие $-I$ эф., M эф. = 0. Эти заместители сильно затрудняют протекание реакции S_E и направляют заместитель в М положение.

Кроме рассмотренных пяти типов заместителей имеются заместители смешанного действия, обладающие как $+I$ эф., так и $-I$ эф. (M эф.=0). К ним относятся: Эти заместители несколько затрудняют протекание реакции S_E и образует смеси трёх изомеров.

Дизамещенные бензолы. В зависимости от типа заместителей и их взаимного расположения различают согласованную им не согласованную ориентацию.

Согласованная ориентация – такое расположение заместителей, когда они благоприятствуют введению третьего заместителя в одни и те же положения бензольного кольца.

1. Знаки M эф. совпадают они находятся в м-положении по отношению друг другу. 2.

Знаки M эф. противоположны, но = 0, а заместители в о- и п- положениях

При несогласованной ориентации заместителей направление реакций определяет заместитель с $+M$ эф.

Реакции присоединения. (Ad_e, Ad_r) в жестких условиях. Образуется смесь галогенопроизводных, наиболее важным из которых является гексахлорциклогексан, используемый в качестве инсектицида.

Лекция 3

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенпроизводные углеводородов относятся к функциональным производным углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещен атомами галогенов (F, Cl, Br, J). Они являются реакционноспособными классами органических соединений, используя их, можно синтезировать спирты, тиоспирты, амины и др.

Классификация галогенпроизводных углеводородов

В основе классификации галогенпроизводных углеводородов лежит атома углерода, с которым связан атом галогена. Т.е. в основу классификации положена гибридизация углеродного атома (sp^3 , sp^2 , sp), связанного с галогеном. Таким образом, все галогенпроизводные углеводороды можно разделить на 3 группы:

1. Галогенпроизводные, в которых галоген связан с атомом углерода в sp^3 гибридизации.
2. Галогенпроизводные со связью sp^2 – галоген.
3. Галогенпроизводные со связью sp – галоген.

Галогенпроизводные со связью sp^3 – галоген:

Классификация, номенклатура, изомерия. К ним относятся:

А) галогеналканы. Они содержат один или несколько атомов галогена и могут отличаться природой галогена. $X = F, Cl, Br, J$

Б) пергалогеналканы, т.е. полностью галогенированы алканы C_nX_{2n+2}

В зависимости от того, расположен ли галоген при первичном, вторичном или третичном углероде атоме, различают первичные, вторичные, третичные производные.

Для некоторых галоген производных сохраняются тривиальные названия:

$CHCl_3$ - хлороформ

CHI_3 - иодоформ

$CNBr_3$ - бромформ

$CH_2=CH-CH_2Cl$ - аллилхлорид

Названия простейших моногалогенпроизводных часто производят от соответствующих одновалентных радикалов. Так, CH_3Cl называется хлористым метилом или метилхлоридом, C_2H_5J - йодистым этилом или этилиодидом. Название простых двухвалентных радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от двух соседних атомов углерода, обычно производят от названий соответствующих алкилов, прибавляя к ним суффикс – **ЕН**: CH_2Cl-CH_2Cl - хлористый этилен. Названия радикалов, получающихся отнятием двух атомов водорода от одного крайнего атома углерода, имеют суффикс – **иден**: CH_2-CHCl_2 - хлористый этилиден.

Галогенпроизводные, у которых все имеющиеся в молекуле атомы водорода замещены на галоген, называются пергалогенпроизводными.

Для полностью фторированных соединений иногда используют вставку "фор", например: CF_4 мет/фор/ан.

Изомерия

Для галогенпроизводных углеводородов характерны два вида изомерии: структурная изомерия, связанная с изомерией углеводородного скелета и различным положением галогена, и стереоизомерия (пространственная изомерия): оптическая и конформационная изомерия.

Оптическая и конформационная изомерия. Подобно алканам, галогеналканы могут содержать в молекуле ассиметрический атом углерода. Это возможно в случае различных галогенов или алкильных групп у одного атома углерода.

Для точного обозначения расположения заместителей у ассиметрического атома углерода в пространстве (абсолютной конфигурации) применяется R, S – номенклатура, которая вошла в правила ИЮПАК. Для этой цели вводится ряд старшинства атомов. В основе определения старшинства лежит атомный номер элемента. Таким образом, самым младшим атомом и заместителем является водород, затем идут Li, Be, B, C, N, O, F и т.д. В случае одинаковых атомов, связанных с ассиметрическим центром, старшинство заместителя (группы) определяет "вторичная оболочка" атомов.

Для применения R, S, - номенклатуры молекула должна быть ориентирована в пространстве определенным образом. Глаз наблюдателя смотрит по оси углерод-

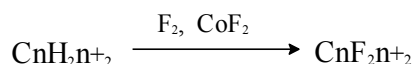
младший заместитель, обычно это связь С-Н. После ориентации молекулы смотрят, как три заместителя располагаются в ряд в направлении от старшего к младшему. В случае R – конфигурации этот порядок соответствует направлению движения по часовой стрелке, в случае S – конфигурации – против часовой стрелки.

Способы получения

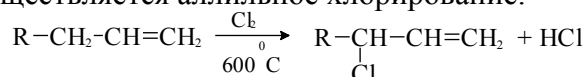
Галогенпроизводные углеводородов получают прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогенводородов к алкенам и алкинам, замещением кислородосодержащих или других групп на галоген.

Прямое галогенирование. Таким методом можно получить фтор-, хлор-, и бромуглеводороды. Прямое иодирование алканов неизвестно. Фтор с алканами реагирует очень энергично, даже специального оборудования взрывом, так как в реакции выделяется много теплоты (большая энергия связи С-Н). Поэтому для фторирования алканов, специальная конструкция реакторов с медными сетками для эффективного отвода теплоты реакции.

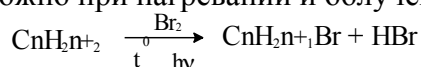
В качестве переносчиков фтора используют фториды металлов (CoF_3 , AgF_2 , MnF_2), которые фторируют алканы. Так получают перфторалканы.



Б) Хлорирование. Алканы реагируют с хлором под действием УФ- облучения или температуры, которые инициируют образование свободных радикалов. Наиболее легко замещается водородный атом у третичного атома углерода, труднее – у вторичного атома. При хлорировании алкенов хлор обычно присоединяется к двойной связи. Только при $400-600^\circ\text{C}$ осуществляется аллильное хлорирование.



В) Бромирование. Прямое бромирование для простейших алканов мало характерно. В принципе бромирование возможно при нагревании и облучении Уф-светом.



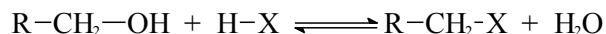
Реакции присоединения к алкенам и алкинам

Реакции идут легко, если $\text{X}=\text{Cl}_2, \text{Br}_2$. Если $\text{X}=\text{J}_2$, то скорость реакции уменьшается. Присоединение фтора связано с выделением большого количества теплоты, поэтому процесс трудно управляем.

Реакции замещения кислородосодержащих или других групп на галоген

Используя различные галогенсодержащие реагенты, можно замещать галогеном атом кислорода в альдегидах, кетонах, группу -ОН в карбоновых кислотах и спиртах. Известны также реакции замещения одного атома галогена другим.

Замещение гидроксильной группы на атом галогена в спиртах происходит под действием галогеноводородов или галогенидов фосфора и серы. При получении хлоридов необходимо применение ZnCl_2 в качестве катализатора.



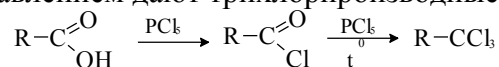
К эффективным реагентам относятся PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 , PJ_3 , SOCl_2 . Очень эффективным фторирующим реагентом является SF_4 – тетрафторид серы.

Использование хлористого тионила имеет преимущество перед пентахлоридом фосфора, так как в качестве побочных продуктов образуются газы, они легко удаляются из сферы реакции.

Получение галогенпроизводных из альдегидов и кетонов. Эта реакция осуществляется при действии PCl_5 , PBr_5 или SF_4 при нагревании:

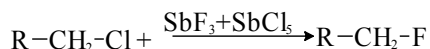
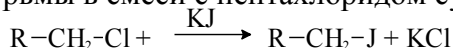
в) Получение галогенпроизводных из карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты под действием PCl_5 превращаются в хлорангидриды, которые только при нагревании под давлением дают трихлорпроизводные:



г) Взаимное замещение атомов галогена в галогенпроизводных. При взаимодействии галогенпроизводных с галогенидами металлов один атом галогена замещается на

другой. Реакция применяется для получения иод- и фторпроизводных, чаще всего используются KI и фториды сурьмы в смеси с пентахлоридом сурьмы $\text{SbF}_3 + \text{SbCl}_5$.



Физические свойства

Прочность связи C-X (в кДж/моль) имеет следующие значения:

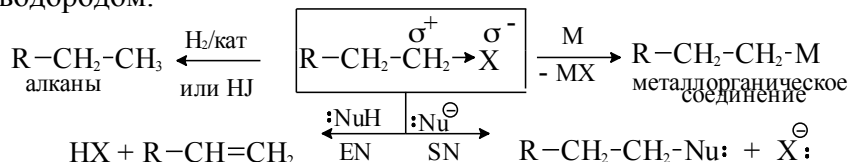
C-J	C-Br	C-Cl	C-F
214	285	340	487

Прочность связи C-H в алканах составляет 415-420 кДж/моль. Наиболее реакционноспособными являются иодпроизводные, а фторпроизводные - самые прочные соединения этого класса.

Химические свойства и применение отдельных представителей

Для галогенпроизводных характерна высокая реакционная способность.

Благодаря электроотрицательности атома галогена они легко вступают в реакции с металлами (M) и различными нуклеофильными реагентами, что ведет к реакциям замещения атома галогена, отщепления галогенводорода. Известны реакции замещения атома галогена водородом.

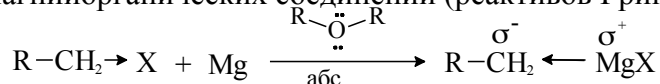


Рассмотрим более подробно приведенные выше реакции.

Замещение галогена атомом металла

Галогенпроизводные углеводородов реагируют с металлами, в результате чего получают металлорганические соединения или продукты их дальнейшего превращения. Так при взаимодействии с металлическим натрием протекает реакция Вюрца. В качестве промежуточных соединений возникают свободные радикалы и натрийорганические соединения.

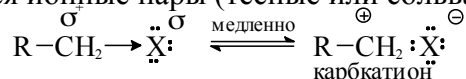
Взаимодействие галогенпроизводных с магнием в растворе диалкиловых эфиров ведет к образованию магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра).



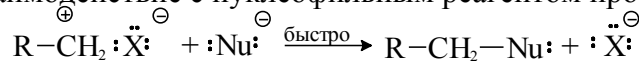
Замещение галогена при взаимодействии с нуклеофильными реагентами

Воздействие нуклеофильных реагентов (анионов и нейтральных молекул с неподеленными парами электронов) на галогенпроизводные углеводородов ведет к замещению атома галогена. Эту реакцию называют реакцией нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома и обозначают символом S_n (S от англ. substitution - замещение, N - нуклеофильное).

Оказалось, что существуют реакции S_n , скорость которых не зависит от концентрации нуклеофильного реагента (реакции первого порядка). В то же время скорость многих реакций S_n зависит от концентрации как нуклеофильного реагента, так и галогенпроизводного (реакции второго порядка). Таким образом, было обнаружено, что возможны два механизма S_n $\text{S}_\text{n}1$ - реакция первого порядка - мономолекулярное нуклеофильное замещение - протекает асинхронно в две стадии. Первая - ионизация галогенпроизводного - является медленной стадией. В результате ионизации могут образоваться ионные пары (тесные или сольваторазделенные:



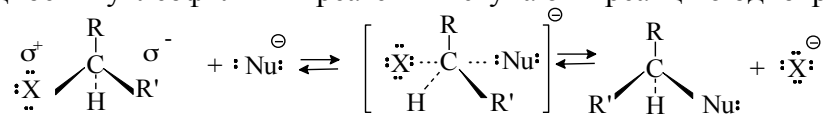
Вторая стадия - взаимодействие с нуклеофильным реагентом протекает быстро:



Общую скорость реакции S_n лимитирует медленная стадия - ионизация. Поэтому скорость реакции не зависит от концентрации и типа нуклеофильного реагента. Такие

реакции называют мономолекулярными и обозначают символом SN1, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации субстрата $V=K$. (субстрата, т. е. R-X)

Реакция второго порядка является более общим случаем. Оба компонента - галогенпроизводное и нуклеофильный реагент - вступают в реакцию одновременно.



Скорость реакции определяется как концентрацией и типом нуклеофильного реагента, так и концентрацией галогенпроизводного. Такие реакции называют бимолекулярными и обозначают символом SN2. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации субстрата и реагента $V=K \cdot$ (субстрата, R-X) [реагента].

Образование переходного состояния возможно при атаке нуклеофилов положительно заряженного атома углерода субстрата со стороны противоположной уходящей группе. Весь процесс замещения осуществляется в одну стадию.

Течение реакции по механизму SN2 облегчается с увеличением частичного положительного заряда на атакуемом атоме углерода, а также если подход реагента к углеродному атому пространственно не затруднен. Это наблюдается в случае первичных (и вторичных) галогеналкилов.

Подход реагента к углеродному атому у третичных галогеналкилов пространственно затруднен (из-за объемных заместителей) и реакция нуклеофильного замещения будет протекать по SN1-механизму, т. е. в две стадии.

Для установления механизма реакции SN, кроме исследования кинетики, т.е. изучение зависимости константы скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, часто используется стереохимический результат реакции.

Реакция SN₂ принадлежит к стереоспецифическим реакциям. Реакция называется стереоспецифической, если исходные вещества превращаются стереоизомерно разные продукты, т. е. R-изомер превращается в S-изомер и наоборот. Так, если взять в реакцию оптически активный 2-хлорбутан (R-изомер), то после его гидролиза происходит "обращение конфигурации" и образуется S-изомер спирта.

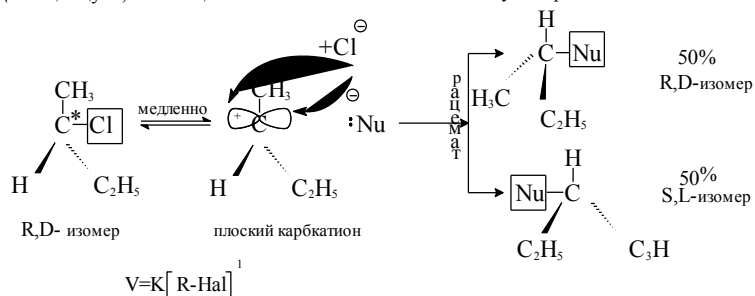


Способность алкилгалогенидов (R-X) вступать в реакции SN2 зависит от R и от природы галогена (X). Для одного и того же "х" скорость реакции в ряду уменьшается $R_{\text{перв.}} > R_{\text{втор.}} > R_{\text{трет.}}$.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение (асинхронное) SN1 - идет в две стадии. Стереохимический результат реакции - рацемизация.

1. Диссоциация, ионизация

2. Нуклеофильная атака



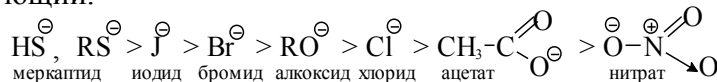
Тенденция R-X вступать в реакцию SN1 зависит от природы R и от уходящей группы X. Для одного и того же "X" скорость уменьшается в ряду: аллил > бензил > R трет. > R втор. > R перв.

В каждой конкретной реакции нуклеофильное замещение осуществляется по обоим механизмам, только сравнительные скорости реакций могут сильно отличаться. В

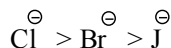
отдельных случаях получается не первый и не второй порядок реакции, а какой-то дробный, из которого можно вычислить отдельно скорости по SN1 и SN2.

В протонном растворителе нуклеофильность аниона тем больше, чем больше размер аниона. Объясняют это различием энергии сольватации галоген - ионов.

Общий порядок реакционной способности нуклеофилов в протонных растворителях следующий.



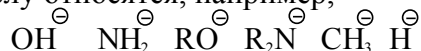
Если протонный растворитель заменить биполярным апротонным (ДМСО, ДМФА), то и порядок нуклеофильности изменится. Например, в диметилформамиде (ДМФА) порядок нуклеофильности для галогенов становится следующим:



Объясняют это тем, что апротонный растворитель не способен сольватировать анионы за счет образования водородных с ним. Благодаря этим обстоятельствам небольшой анион богаче энергией, чем большой, и является более сильным нуклеофилом.

На скорость реакции нуклеофильного замещения, кроме силы нуклеофила, природы растворителя, оказывает влияние и природа уходящей группы.

Необходимо учитывать, что сильные основания обычно бывают плохими уходящими группами. К их числу относятся, например,



Существует обратное отношение между основностью частицы и ее способностью быть уходящей группой. Если соединение является сильной кислотой (например, HА), то отвечающий ей анион (например, А) будет слабым основанием. Например, NH₃ - слабая кислота, ее анион NH₂[−] - сильное основание. В органическом синтезе реакции нуклеофильного замещения используются очень широко.

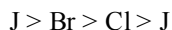
Реакции отщепления, элиминирования /Е/

Отщепление представляет собой процесс, обратный присоединению к двойным связям алкенов. В результате реакции отщепления образуется алкен и две более мелкие молекулы. Один из способов классификации реакций отщепления состоит в использовании греческого алфавита для обозначения атомов скелета, связанных с уходящими группами. Например, в 1 - хлорбутане, атом углерода, связанный с хлором обозначают "α" соседний с ним β, γ, δ и т. д. Если наряду с хлором отщепляется атом водорода, связанный с "α" углеродом, то говорят об α - элиминировании (отщеплении), если "H" отщепляется в β -положении, то β - элиминирование и т. д.

Реакции β - элиминирования являются конкурирующими для реакций нуклеофильного замещения. Аналогично реакциям SN могут протекать по двум различным механизмам: E_{сб}2 - бимолекулярное элиминирование (отщепление) и E_{сб}1 – мономолекулярное отщепление. Реакция отщепления, как правило, идет при действии сильных оснований, т. е. нуклеофильных реагентов, поэтому буква "N" часто опускается.

Механизм этой реакции заключается в том, что атакующее основание OH[−] отрывает протон от β-углерода одновременно с образованием двойной связи и уходом хлорид-иона от α-углеродного атома.

Для R-X с данной группой R скорость отщепления изменяется в зависимости от X в следующем порядке:



При одном и том же "X" скорость отщепления изменяется: третичный R > D вторичный R > первичный R. Пространственные препятствия оказывают на E2-реакции слабое влияние по сравнению с реакциями SN2 и отщепление в случае третичных галогеналкилов проходит легко.

Для проведения E2 реакций обычно требуются сильные основания. В ряду оснований эффективность изменяется параллельно их силе.

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ. СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

Производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами (OH) называют спиртами или алкоголями.

Подобно предельным углеводородам, одноатомные спирты образуют гомологические ряды. **Общая формула предельных спиртов - $C_nH_{2n+1}OH$.**

В зависимости от характера углеродного атома, при котором находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты.

Изомерия. Номенклатура

Изомерия спиртов зависит от строения углеводородной цепи и положения гидроксил-сила в цепи.

В основе названия спирта лежит наименование углеводорода, наличие же гидроксильной группы указывается окончанием **-ол**, с цифрой за ним, указывающей номер атома углерода, при котором стоит гидроксил. При этом углеродная цепь нумеруется таким образом, чтобы гидроксил имел самый малый номер.

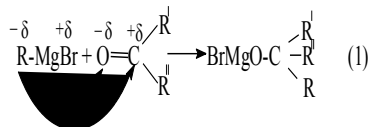
При наличии в соединении более старших заместителей (функций) гидроксильная группа обозначается префиксом **гидрокси-**. Наличие в соединении двух или более гидроксильных групп обозначается соответственно окончаниями **-диол**, **-триол** и т.д.

Способы получения

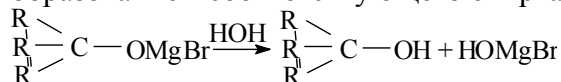
Одним из общих способов введения гидроксильной группы в молекулы органических соединений является гидролиз галогенпроизводных углеводородов в присутствии водных растворов щелочей. Щелочи ускоряют процесс и, нейтрализуя образующуюся кислоту, делают его необратимым.

Способность галогенуглеводородов к гидролизу зависит от природы галоида и от того, с каким углеводородным атомом он связан. По легкости замещения галоиды располагаются в следующий ряд: $I > Br > Cl > F$, т.е. легче всего гидролизуются иодиды.

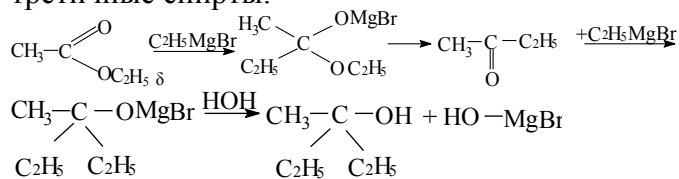
Синтез спиртов осуществляется действием металлоорганических соединений на альдегиды и кетоны.



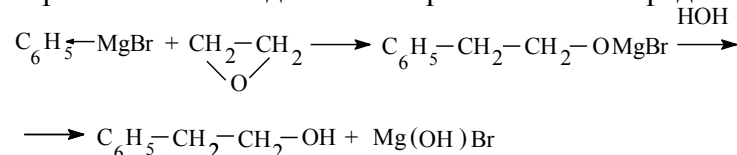
Полученное соединение (1) магнийбромалкоголят легко подвергается гидролизу с образованием соответствующего спирта.



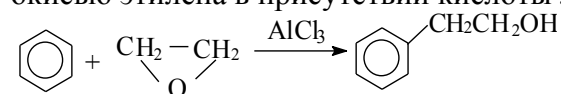
в) При взаимодействии реактивов Гриньяра со сложными эфирами образуются третичные спирты.



г) Рациональным способом получения ароматических спиртов является реакция металлоорганических соединений с ароматическими радикалами с органическими окисями.

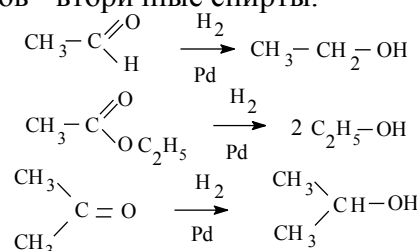


д) В промышленности 2-фенилэтанол-1 выгоднее получать взаимодействием бензола с окисью этилена в присутствии кислоты Льюиса в качестве катализатора



Спирты также получают гидратацией (присоединением воды) этиленовых соединений. Реакция протекает в присутствии катализаторов: серная или фосфорная кислоты.

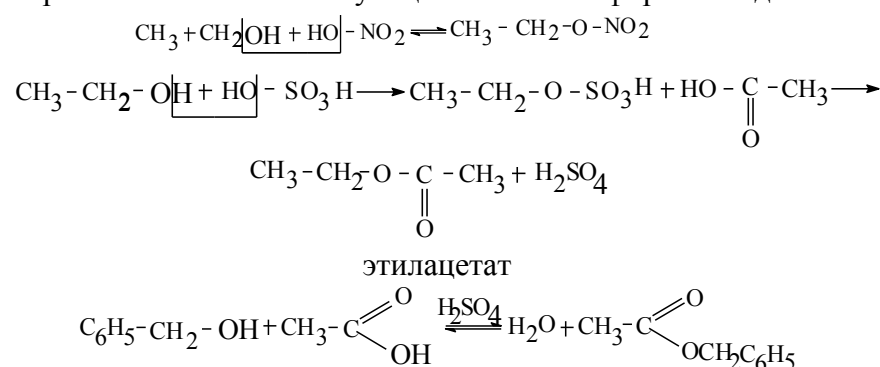
Восстановлением альдегидов, кетонов и сложных эфиров водородом в присутствии катализаторов: Ni, Co, Pt, и др. При восстановлении альдегидов и сложных эфиров - первичные спирты, из кетонов - вторичные спирты.



Альдегиды в промышленности получают оксосинтезом, то есть гидрированием оксида углерода и карбонильных соединений на катализаторах.

Этерификация

Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров и воды:



Скорость образования сложных эфиров, как показал Н.А. Меншуткин, при действии одной и той же кислоты для первичных спиртов в два раза больше, чем - для вторичных и в 20 раз больше, чем для третичных.

Реакции с участием С-О связи.

Замещение гидроксильной группы на галоген. Гидроксильная группа спиртов способна замещаться галогеном при взаимодействии спиртов: а) с галогеноводородными кислотами; б) с галогенидами фосфора; в) с тионилхлоридом.

Дегидратация

При действии на спирты водоотнимающих средств происходит межмолекулярное или внутримолекулярное отщепление воды. Водоотнимающими средствами являются кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCOOH , щавелевая кислота и другие), окиси (Al_2O_3 , Th_2O_3) и другие, некоторые соли (CuSO_4 , ZnCl_2 и т.д.). При межмолекулярной дегидратации спиртов получают простые эфиры: $\text{R}-\text{OH} + \text{HO}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{R}'$

В случае внутримолекулярной дегидратации спиртов, на тех же катализаторах, но при более высокой температуре, образуются непредельные углеводороды. При этом водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода, находящегося по соседству с углеродом, несущим гидроксильную группу (правило Зайцева).

Реакции отщепления воды могут проходить по E1 и E2 механизмам в зависимости от строения спирта и условий реакции. Дегидратация третичных спиртов в присутствии кислот идет по E1 механизму.

Окисление

Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при 300-500°C, такими окислителями как хромовая смесь, KMnO_4 и другие, а также дегидрируются при 100-180°C над Cu, Ag, Ni, Pt, Pd. Во всех случаях первичные спирты дают альдегиды, вторичные кетоны. Третичные спирты окисляются очень трудно с разрывом углеводородного скелета и образованием смеси кислот и кетонов.

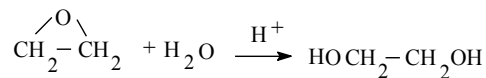
Многоатомные спирты

Производные углеводов, в которых два или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы, называют двух или многоатомными спиртами. Двухатомные спирты называются гликолями.

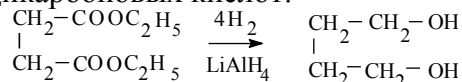
Гликоли могут быть получены аналогично одноатомным спиртам и другими способами. Здесь рассмотрим важнейшие из них.

Гидролиз дигалогенпроизводных предельных углеводов или хлоргидринов:

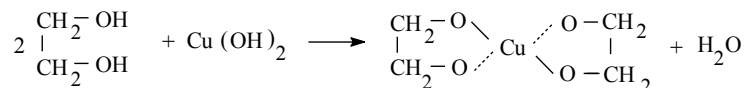
Гидратация-окисей:



Восстановлением эфиров дикарбоновых кислот:

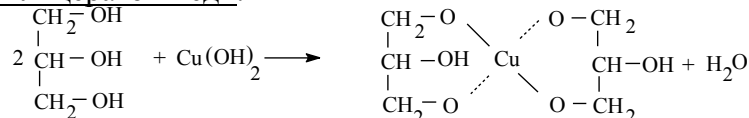


В отличие от одноатомных спиртов гликоли образуют гликоляты и с некоторыми оксидами щелочных металлов, например с гидроксидом меди, что говорит о более кислом характере протона OH группы:



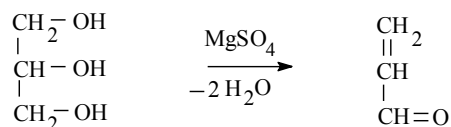
Дегидратация гликолей может иметь внутримолекулярный и межмолекулярный характер. Направление отщепления воды зависит от условий реакции.

Образование глицератов меди.



то есть кислые свойства у глицерина выражены сильнее, чем у одноатомных спиртов.

При действии водоотнимающих средств, таких как KHSO_4 MgSO_4 (безводная) получается акролеин.



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды и кетоны представляют собой производные алканов в молекулах которых два геминальных атома водорода, замещены на кислород (или оксо-группу). Часто альдегиды и кетоны объединяют под общим названием карбонильных соединений, в молекулах которых имеется одна и та же функция: кислород, связанный двойной связью с атомом углерода.

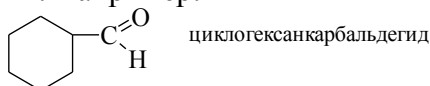
Различие между строением альдегидов и кетонов проявляется в характере связи карбонильной группы в молекуле. Альдегидами называют соединения с карбонильной группой, в которых атом углерода этой группы связан по крайней мере с одним атомом водорода. Кетонами называется карбонилсодержащие соединения, в которых углерод карбонильной группы связан с двумя углеродными радикалами

Характерное для альдегидов сочетание карбонильной группы с водородом называют альдегидной группой, а карбонильную группу кетона называют кетогруппой.

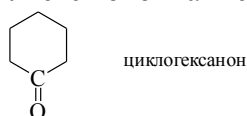
Номенклатура ЮПАК.

По номенклатуре ЮПАК название ациклических альдегидов образуют путем добавления окончания АЛЬ или ДИАЛЬ (для диальдегидов) к названию углеводорода, соответствующего главной цепи. Нумерацию начинают от углеродного атома, принадлежащего альдегидной группе. В названии номер при альдегидной группе не ставится.

Названия циклических альдегидов образуют, добавляя окончание КАРБАЛЬДЕГИД

O=C1CCCCC1 циклогексанкарбальдегид
$$\begin{array}{ccccccc}
 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\
 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} & \text{3- формилгексановая кислота} \\
 | & \\
 \text{H} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} & \text{3-оксопропионовая кислота} \\
 || & \\
 \text{O} &
 \end{array}$$

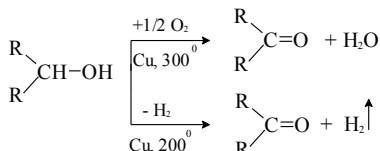
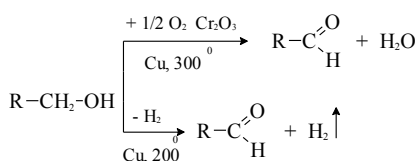
Если в циклической системе группа $-\text{CH}_2-$ замещена на группу $>\text{C}=\text{O}$, то к названию циклической системы добавляется окончание $-\text{ОН}$.



Альдегиды и кетоны изомерны друг другу.

Изомерия альдегидов зависит от изомерии радикалов, связанных с альдегидной группой и начинается с альдегида состава C_3H_7-CHO .

1. Окислением и каталитическим дегидрированием спиртов. При этом первичные спирты дают альдегиды, вторичные – кетоны.



Реакция ускоряется в присутствии щелочей.

4. Восстановлением карбоновых кислот до альдегидов. Превращение карбоновой кислоты в альдегид путем прямого восстановления осуществляется с трудом. Наиболее широко используемые методы основаны на превращении кислот либо в производные, которые восстанавливаются легче.

5. Взаимодействие реактива Гриньяра R-MgHal с производными карбоновых кислот.

Карбонильные соединения - один из наиболее реакционноспособных классов

органических соединений. Реакционная способность карбонильных соединений определяется наличием карбонильной группы ($C=O$). Благодаря поляризации связи $C=O$, углеродный атом карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Соответственно, атом кислорода является нуклеофилом.

С другой стороны, поляризация связи $C=O$ приводит к увеличению подвижности атомов водорода при атоме углерода, находящемся в α -положении к карбонильной группе. Следовательно, для карбонильных соединений характерны два типа химических превращений:

- 1). Реакции нуклеофильного присоединения Ad_N с участием карбонильной группы.
- 2). Реакции по α -водородному атому к карбонильной группе: галогенирование, конденсация.

Альдегиды и кетоны различаются по целому ряду свойств.

Например: альдегиды легче вступают в реакции:

- 1) Нуклеофильного присоединения.
- 2) В реакции окисления, которые протекают без изменения углеродной цепи, в то время как кетоны окисляются с разрывом углеродной цепи.
- 3) Полимеризуются под влиянием кислот.
- 4) Дают окрашивание с фуксинсернистой кислотой.

Кетоны не способны к превращениям 3,4.

Различия в реакциях нуклеофильного присоединения (Ad_N) для альдегидов и кетонов, по-видимому, объясняются совместным действием электронных и пространственных факторов. Рассмотрим строение карбонильной группы.

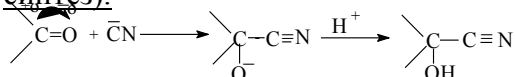
Атом углерода карбонильной группы связан с тремя другими атомами - связями, используя sp^2 гибридизацию. Таким образом, они расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Оставшаяся р-орбиталь атома углерода перекрывается с р-орбиталью кислорода, образуя π -связь.

При нуклеофильном присоединении углеродный атом, связанный с кислородом, переходит из sp^2 гибридизации (тригональной) в sp^3 гибридизацию (тетраэдрическую).

Кетоны, содержащие вторую алкильную группу, создают пространственные затруднения при нуклеофильной атаке и возникновению переходного состояния; с другой стороны, алкильные заместители, обладающие положительным индукционным эффектом, дестабилизируют переходное состояние.

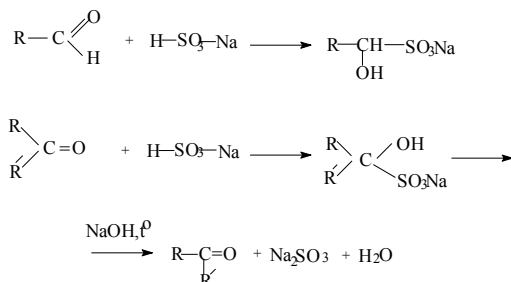
Диальдегиды и дикетоны, содержащие в одной молекуле две карбонильные группы, обладают всеми свойствами альдегидов и кетонов и могут реагировать как с участием одной, так и двух карбонильных групп.

Присоединение синильной кислоты с образованием циангидринов (циангидринный синтез).



Синильная кислота малодиссоциирована, поэтому в качестве катализатора применяют основной катализатор, чтобы увеличить диссоциацию. При этом образуется циан-анион (сильный нуклеофил).

Присоединение бисульфита натрия.

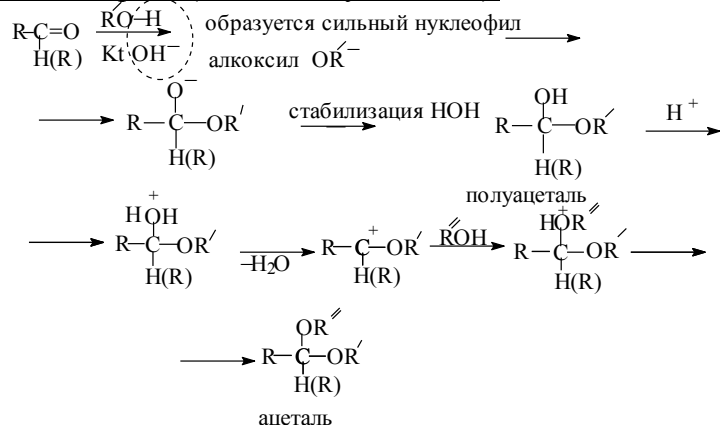


При присоединении бисульфита натрия к карбонильным соединениям образуются кристаллические вещества, называемые бисульфитными производными альдегидов и

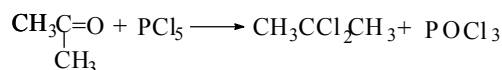
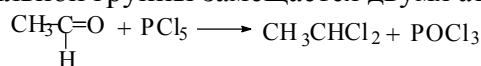
кетонов. Данная реакция используется для качественного определения альдегидов и кетонов, для их выделения и очистки. Так, при нагревании с раствором соды бисульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона.

Реакции альдегидов с реактивами Гриньяра приводят к образованию спиртов: первичных и вторичных, кетоны образуют третичные спирты.

Присоединение спиртов (синтез полуацеталей).

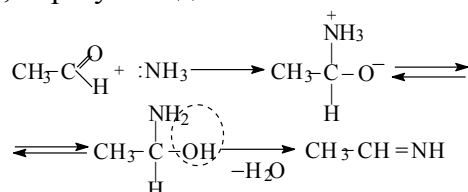


Реакция с пятихлористым фосфором. При действии PCl_5 (PBr_3) на альдегиды или кетоны кислород карбонильной группы замещается двумя атомами галогена:

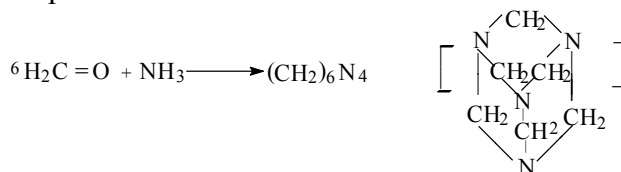


Присоединение аммиака, гидроксиламина, гидразина и его производных.

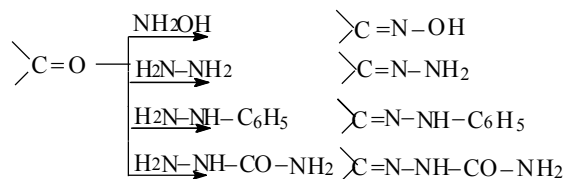
Реакции нуклеофильного присоединения-отщепления с замещением карбонильного кислорода. Присоединение аммиака позволяет различить альдегиды и кетоны. Альдегиды выделяют воду, образуя альдимины:



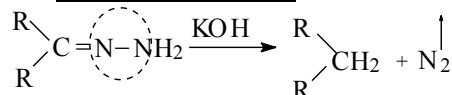
Альдимины легко циклизуются. Наиболее важное значение имеет реакция формальдегида с аммиаком с образованием гексаметилентетрамина -уротропина, синтезированного впервые А. М. Бутлеровым.



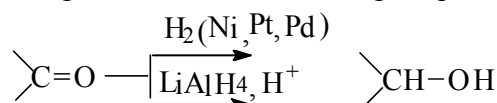
С гидроксиламином, гидразином и его замещенными: фенилгидразином, семикарбазидом, альдегиды и кетоны, выделяя воду, образуют оксимы, гидразоны, фенилгидразоны и семикарбазоны. Это кристаллические вещества. Они служат для качественного и количественного определения карбонильных соединений, а также для их выделения и очистки. Под действием разбавленных кислот все эти соединения, присоединяя воду, выделяют исходные соединения:



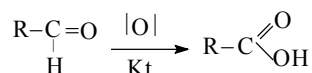
Гидразоны под действием твердых едких щелочей разлагаются с выделением азота и предельных углеводородов. Эта реакция позволяет перейти от альдегидов и кетонов к предельным углеводородам. Это реакция Кижнера:



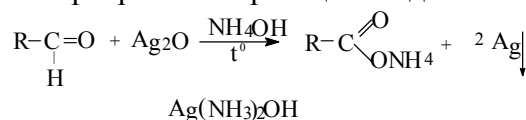
Альдегиды восстанавливаются в первичные, а кетоны во вторичные спирты либо в результате каталитического гидрирования, либо путем использования таких восстановителей, как алюмогидрид лития LiAlH_4 и боргидрид натрия NaBH_4 .



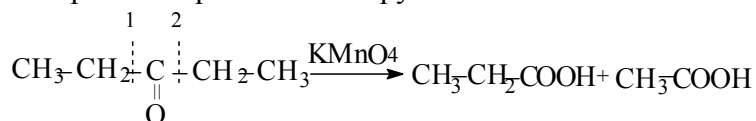
Альдегиды легко окисляются в карбоновые кислоты с таким же, как в исходном альдегиде, числом углеродных атомов:



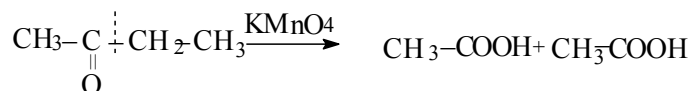
Кетоны не окисляются слабыми окислителями, а под действием сильных окислителей их молекулы распадаются, образуя кислоты (иногда кетоны) с меньшим числом углеродных атомов. Различное отношение к действию слабых окислителей используется для качественного открытия альдегидов (в отличие от кетонов). Так, альдегиды окисляются аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала), а кетоны не окисляются оксидом серебра и этой реакции не дают.



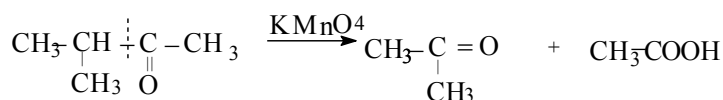
Кетоны окисляются труднее по правилам, установленным Поповым. Если кетонная группа связана с двумя одинаковыми первичными радикалами, то разрыв углеродной цепи возможен с двух сторон от карбонильной группы:



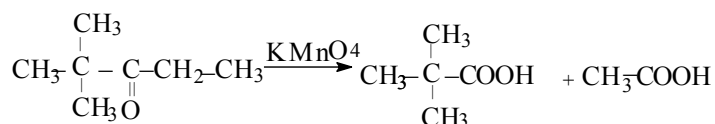
Однако, если радикалы разной длины, то группа CO останется с наиболее коротким радикалом.



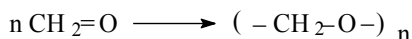
Если один радикал первичный, а другой вторичный, то цепь рвется со стороны вторичного радикала.



Если один радикал третичный, то $\text{C}=\text{O}$ группа останется с ним.



Альдегиды, особенно, их низшие представители, очень склонны к реакции полимеризации в результате разрыва двойных связей альдегидных групп.

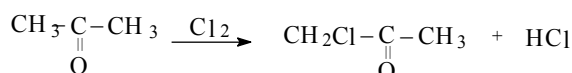


Формальдегид полиформальдегид

СН-кислоты. Реакции карбонильных соединений с участием α-водородных атомов.

Реакции галогенов с карбонильными соединениями.

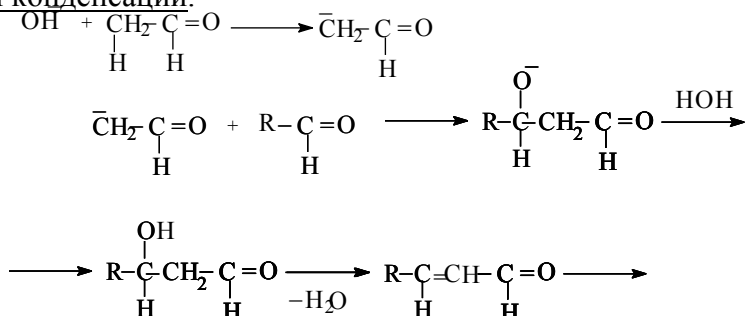
При действии галогенов на альдегиды и кетоны происходит замещение атомов водорода в α-положении к карбонильной группе на галоген.



Альдольная и кротоновая конденсации.

Реакциями конденсации называются различные процессы удлинения цепи (уплотнения органических молекул), приводящие к образованию более сложных соединений, в результате возникновения новых связей между углеродными атомами.

В реакцию вступают две молекулы, одна из которых реагирует свободной карбонильной группой, а другая- углеродным атомом, содержащим подвижный атом водорода в α-положении к карбонильной группе. Гидроксильный ион отрывает протон от α-углеродного атома молекулы альдегида или кетона, образуя сильный нуклеофил (енолят-анион), который атакует электрофильный углерод второй молекулы альдегида. В результате возникает новая С-С-связь, и образуется вещество, содержащее одновременно альдегидную и спиртовую группы: Это вещество было названо альдолом (альдегидо-алкоголь), а конденсация – реакцией альдольной конденсации. В альдольной конденсации могут участвовать молекулы разных альдегидов и кетонов. Кетоны вступают в реакцию, главным образом, за счет атомов углерода и водорода, находящихся в α-положении к карбонильной группе, сама же карбонильная группа кетонов в этих реакциях значительно менее активна, чем карбонильная группа альдегидов. Процессы альдольной конденсации имеют большое значение в природе: в частности, таким путем в растениях образуются молекулы углеводов. При соответствующих условиях реакция альдольной конденсации не останавливается на образовании альдоля; она может идти дальше при нагревании с отщеплением воды за счет подвижного α-водородного атома и гидроксила при β-углеродном атоме с образованием непредельного альдегида. От названия образующегося кротонового альдегида конденсация молекул карбонильных соединений, протекающая с выделением воды и образованием непредельных карбонильных соединений, получила название кротоновой конденсации.



Лекция 4

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты являются реакционноспособным классом соединений. На их основе можно получить сложные эфиры, амиды, нитрилы и другие классы соединений. Многие представители карбоновых кислот и их производные находят широкое применение в народном хозяйстве, в медицине, в кожевенной промышленности, в пищевой промышленности. Как исходные мономеры в синтезе полимерных волокон, смол (орлон, нитрон) – исходным сырьем используется нитрилакриловая кислоты – НАК, получают орг. стекло на основе эфиров метакриловой кислоты и т.д.

Состав, строение, классификация, номенклатура и изомерия карбоновых кислот

Карбоновыми кислотами называются производные алканов, у которых один или несколько атомов водорода замещены карбоксильной группой (функцией).

Классификация.

1. По числу карбонильных групп в молекуле различают одноосновные и многоосновные (двух, трех и т.д.) кислоты.
2. В зависимости от природы углеводородного радикала кислоты могут быть:
 - предельными (насыщенными) – карбоксил связан с предельным радикалом;
 - непредельными (ненасыщенными) – карбоксил связан с непредельным радикалом.

Номенклатура и изомерия.

Тривиальная. Некоторые карбоновые кислоты получили свое название по источнику их выделения из природных продуктов или на основании определенных физических свойств (запах и т.д.).

Женевская номенклатура устанавливает для карбоновых кислот названия, производимые от соответствующего предельного углеводорода (алкана). Суффикс ОВАЯ добавляется к названию углеводорода с наиболее длинной цепью в состав которой входит углеродный атом соединенный с карбоксильной группой. Отметим, что карбоксильная функция обычно имеет преимущество перед гидроксильной.

Изомерия карбоновых кислот связана с изомерией углеводородного скелета. Кислотные радикалы (ацилы) - остатки кислот образованные отнятием гидроксильной группы от карбоксила. Названия их происходят из корня латинского названия кислоты и окончания –ИЛ. Так, радикал муравьиной кислоты называется формилом, уксусной – ацетилом и т.д.

Систематические названия ацилов происходят изменения окончания соответствующей кислоты –ОВАЯ на –ОИЛ.

Способы получения.

Реакции гидролиза.

а) Гидролиз нитрилов. Реакция катализируется кислотой или основанием. Первоначально образуется амид, который гидролизуется до кислоты.

б) Омылением производных кислоты (гидролиз: эфиров, хлорангидридов и амидов).

Реакции окисления.

а) окисление парафинов (основной промышленный способ). б) окисление спиртов, альдегидов и кетонов. в) окисление алкенов

Карбонизация металлоорганических соединений.

Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот обусловлены наличием в молекуле карбоксильной группы и алкильного радикала и их взаимным влиянием друг на друга. Карбоксильная функция представляет собой сочетание гидроксильной группы и карбонильной группы, но эти группы расположены настолько близко, что свойства одной из них зависят от присутствия другой. Можно ожидать поэтому, что свойства карбоксильной и карбонильной групп в карбоновых кислотах не будут типичными для соответствующих групп в спиртах, альдегидах и кетонах. Так карбоновые кислоты будучи слабыми кислотами по сравнению с минеральными кислотами являются намного порядков

сильнее, чем спирты. Кислые свойства карбоксильной группы объясняются взаимным влиянием атомов и групп атомов ее составляющих (наличие рл -сопряжения).

1. Образование сложных эфиров (реакции этерификации). При взаимодействии со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот образуются сложные эфиры. Функция кислого катализатора, например концентрированной серной кислоты или сухого хлористого водорода, заключается в протонировании карбонильного кислорода; карбонильный атом углерода становится при этом более положительным и более "уязвим" к атаке нуклеофильного агента, которым является молекула спирта.

Все приведенные реакции представляют собой равновесные процессы, вследствие чего избыток одного из компонентов, обычно спирта благоприятствует образованию сложного эфира.

2. Образование производных кислот: ацетилхлоридов, ангидридов, амидов, нитрилов кислот.

При взаимодействии карбоновых кислот с PCl_5 , PCl_3 , $SOCl_2$ и др. образуются ацилхлориды (хлорангидриды кислот). Кислоты, ангидриды кислот, ацилхлориды, нитрил кислоты являются ацилирующими агентами.

Восстановление карбоновых кислот.

В целом карбоновые кислоты с трудом поддаются восстановлению как путем каталитического гидрирования, так и при действии натрия в спирте, но восстановление до первичных спиртов при действии литий алюминий гидрида происходит энергично.

Декарбоксилирование карбоновых кислот. Легкость, которой карбоксильная группа теряет двуокись углерода, в чрезвычайно большой степени зависит от природы кислоты. Для некоторых кислот требуется нагревание их натриевых солей в присутствии натронной извести.

Термическое декарбоксилирование кислот происходит с большей легкостью в тех случаях, когда с $\checkmark$ -углеродом связана сильная электроноакцепторная группа. Декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот в присутствии брома или хлора (реакции Хундликера) часто оказывается полезной для синтеза алкилгалогенидов.

Реакции $\checkmark$ -углеродных атомов карбоновых кислот. Бром энергично реагирует с карбоновыми кислотами в присутствии небольших количеств фосфора, образуя исключительно $\checkmark$ -бромкарбоновые кислоты. Хлор в присутствии следов фосфора реагирует аналогичным образом, но в целом менее селективно, поскольку конкурентно может происходить свободно-радикальное хлорирование во все положения цепи (как при галогенировании углеводов).

Реакции, сопровождающиеся разрывом О-Н связей

Диссоциация карбоновых кислот. По сравнению с минеральными кислотами карбоновые кислоты являются слабыми. Степень их диссоциации в водном растворе относительно невелика. При изучении структуры образующегося карбоксилат-аниона было показано, что атомы кислорода в ней являются абсолютно эквивалентными.

Любой фактор, под действием которого анион стабилизируется в большей степени, чем кислота, будет увеличивать кислотность последней. Так, электроноакцепторные заместители, стабилизируют анион и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, отталкивая электроны, усиливают отрицательный заряд, дестабилизируют анион и тем самым уменьшают кислотность.

Солеобразование. При взаимодействии карбоновых кислот с металлами, их окислами и гидроокисями происходит замещение водорода карбоксила металлом и образуются соответствующие соли.

Двухосновные кислоты.

Кислоты, в которых две карбоксильные группы разделены цепью шести или более углеродных атомов ($p > 5$), в большинстве случаев не обладают каким-либо специфическим свойством. Если же карбоксильные группы расположены ближе одна к другой, то возможности их взаимодействия увеличиваются.

Кислотные свойства дикарбоновых кислот.

Можно ожидать, что дикарбоновый эффект одной карбоксильной группы приведет к увеличению кислотных свойств другой, и в соответствии с этим сила дикарбоновых

кислот (на основании первой константы диссоциации K_1) выше, чем уксусной кислоты и уменьшается, при увеличении расстояния между двумя карбоксильными группами.

Характер превращений, происходящих при нагревании дикислот, решающим образом зависит от длины цепи, разделяющей карбоксильные группы. Циклизации обычно способствует возможность образования пяти- или шестичленных циклов. Янтарная и глутаровая кислоты реагируют иначе. Обе кислоты образуют циклические ангидриды.

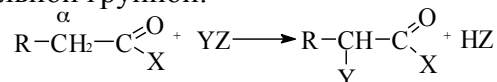
Производные карбоновых кислот

К функциональным производным карбоновых кислот относятся все соединения, которые при гидролизе, т.е. при реакции с водой, вновь образуют карбоновую кислоту. Наибольшее значение из производных карбоновых кислот имеют: галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Функциональные производные карбоновых кислот представляют собой вещества, образующиеся при замещении гидроксильной группы кислоты на какую-либо другую полярную группу X.

Производные карбоновых кислот, как и сами кислоты, содержат карбонильную группу. Эта группа сохраняется в продуктах большинства реакций этих соединений. Для производных карбоновых кислот характерны два типа химических превращений:

Первый тип реакций - реакции нуклеофильного замещения $/S_N/$, в которых группы OH, Cl, $-OOCR$, NH_2 , OR замещаются на другие группы. Это в основном реакции ацилирования, реакции с металлоорганическими соединениями и реакции восстановления.

Второй тип реакций - замещение подвижного водорода при α -углеродном атоме, активированное карбонильной группой.

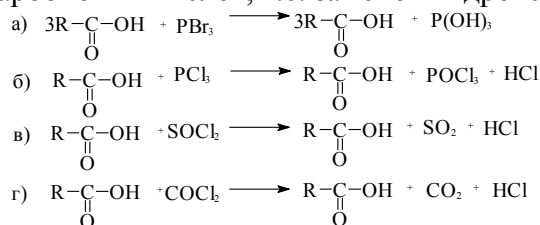


Галогенангидриды карбоновых кислот (Ацилгалогениды)

Галогенангидридами кислот называют продукты замещения гидроксильной группы в кислоте на атом галогена. В качестве галогенов могут быть: F, Cl, Br, I. Названия галогенангидридов образуют из названия соответствующей кислоты с прибавлением слова галогенангидрид или из названия ацила и названия галогена в качестве приставки.

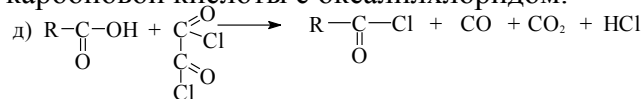
Способы получения галогенангидридов

Галогенированием карбоновых кислот, т.е. заменой гидроксила кислоты на галоген.

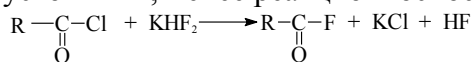


Хлор нуклеофильного реагента атакует углерод карбонильной группы внутри одной молекулы с разрывом связи C - O.

Превосходным методом получения ацетилхлоридов является взаимодействие карбоновой кислоты с оксалилхлоридом.



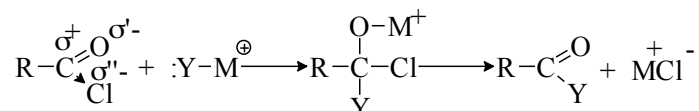
Фторангидриды синтезируют обменом на фтор галогена в хлорангидридах, действуя на них бифторидом калия (KF, HF). Иодангидриды малоустойчивы, поэтому не находят практического применения. Ароматические хлорангидриды ($ArCOCl$) более устойчивы, менее реакционноспособны, чем алифатические ($R-COCl$).



Химические свойства

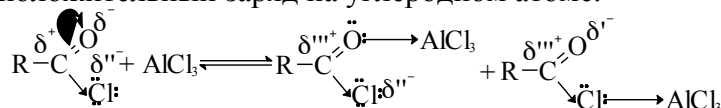
Два типа реакций характерны для ацилгалогенидов: -реакции нуклеофильного замещения (S_N) (реакции ацилирования, взаимодействие с металлоорганическими соединениями, реакции восстановления); -реакции α -водородного атома.

Реакции нуклеофильного замещения проходят по мономолекулярному S_N1 или бимолекулярному S_N2 механизму. S_N1 механизм преобладает в разбавленных растворах.

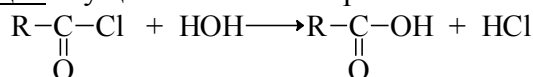


Реакции осуществляются почти с любым нуклеофилом. Скорость реакции ацилирования зависит от величины положительного заряда $+\delta/$ на углероде карбонильной группы и основности уходящей группы. Чем меньше основность, тем лучше уходит данная группа.

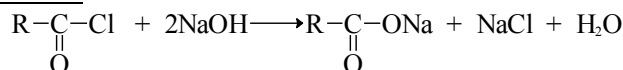
В случае слабых нуклеофильных реагентов (например аренов) ацилгалогенид должен быть активирован, что достигается присутствием кислот Льюиса ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$ и др.). Реакция ацилгалогенида с кислотой Льюиса приводит к донорно-акцепторному взаимодействию (координации), в результате чего увеличивается положительный заряд на углеродном атоме.



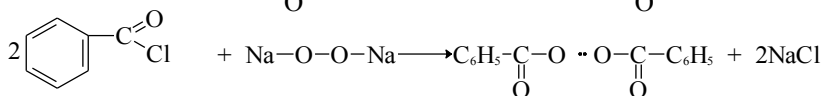
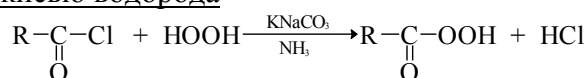
Гидролиз ацилгалогенидов осуществляется быстро.



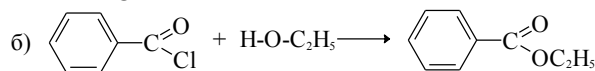
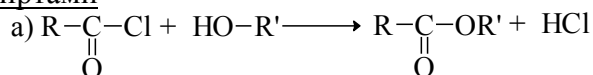
Взаимодействие со щелочами



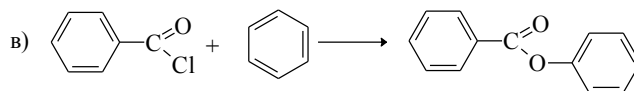
Взаимодействие с перекисью водорода



Взаимодействие со спиртами

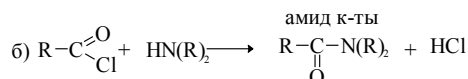
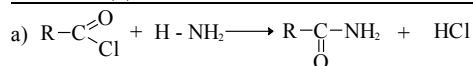


этилбензоат

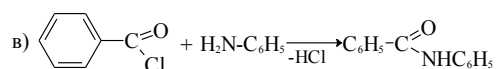


фенилбензоат

Взаимодействие с аммиаком и аминами

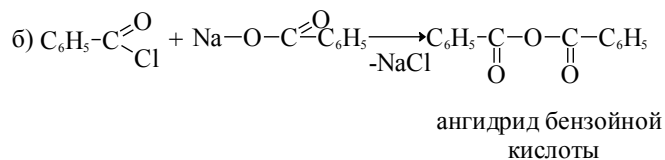
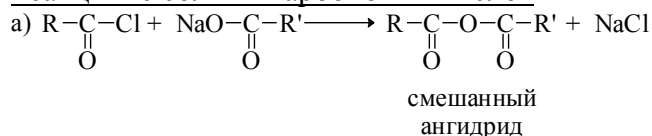


диалкиламид
к-ты

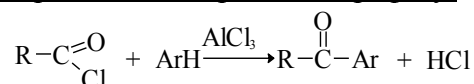


N-фениламид
бензойной к-ты

Реакции с солями карбоновых кислот

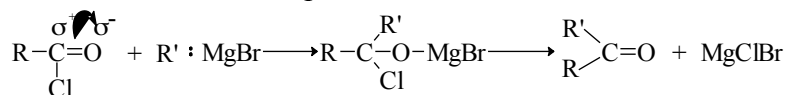


Образование кетонов. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу.

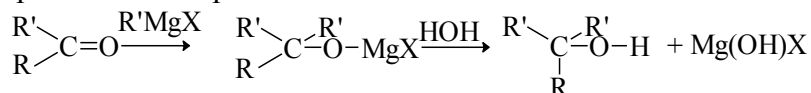


Ароматические хлорангидриды менее реакционноспособны, чем алифатические.

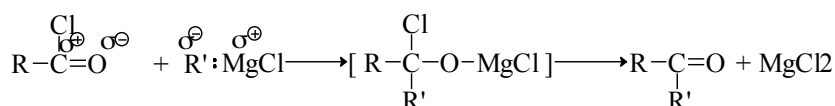
Реакции с металлоорганическими соединениями



Полученный кетон может далее реагировать с реактивом Гриньяра с образованием третичного спирта

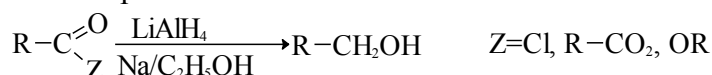


Образование кетона при реакции металлоорганического соединения с ацилгалогенидом можно рассматривать или как результат реакции прямого замещения галогена, или как реакцию присоединения к карбонильной группе с последующим отщеплением дигалогенида металла по следующей схеме:



Восстановление производных кислот

Ацетилхлориды, ангидриды и сложные эфиры восстанавливаются по общей схеме с образованием первичных спиртов



Восстановление ацил- и ареилгалогенидов водородом на отравленном катализаторе Pd/BaSO₄ приводит к синтезу альдегидов.

Реакции α-водородного атома. Если в ацилгалогенидах имеется α-водородный атом, возможны реакции енолизации и отщепления галогенводорода с образованием кетонов. Это вызвано повышенной полярностью связи C-H.

Ангидриды карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот представляют собой продукты дегидратации кислот. Иначе говоря, ангидриды карбоновых кислот - это продукты замещения водорода в

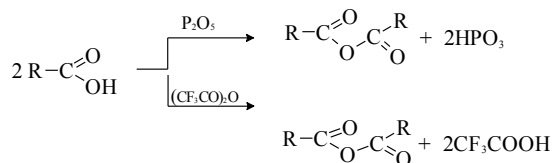
карбоксильной группе на ацил. Общая формула ангидридов является $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$, где R и R' могут быть одинаковыми или разными. Названия простых ангидридов (R=R'), незамещенных одноосновных и циклических ангидридов двухосновных кислот образуются прибавлением слова ангидрид к названию кислоты.

Способы получения ангидридов кислот

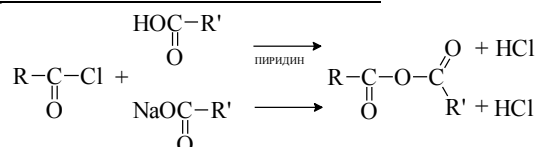
Ангидриды получают из карбоновых кислот при их термической ангидридизации или взаимодействием с сильными водоотталкивающими реагентами. Ангидриды

образуются также при взаимодействии ацилхлоридов с карбоновыми кислотами или их солями и при реакции карбоновых кислот с кетонами.

Дегидратация кислот



Ацилирование карбоновых кислот и их солей



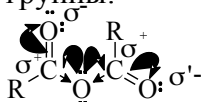
Этот метод используется наиболее часто в лабораторной практике; им могут быть получены простые или смешанные ангидриды.

Из кетена и карбоновых кислот

Ацилирование уксусной кислоты кетеном является основным промышленным способом получения уксусного ангидрида.

Химические свойства

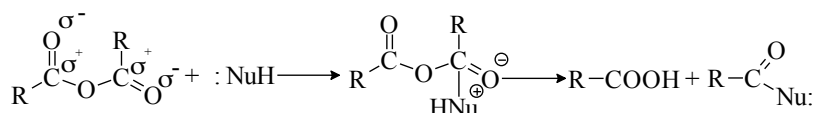
Связи в молекулах ангидридов карбоновых кислот сильно поляризованы, но меньше, чем случае ацилгалогенидов. По сравнению с карбоновыми кислотами ангидриды имеют более электрофильный характер, т.к. в этом случае на один атом кислорода приходится две ацильные группы:



Наиболее типичными реакциями для ангидридов являются реакции нуклеофильного замещения (S_N): ацилирования с металлорганическими соединениями, восстановления и реакции замещения при α -углеродном атоме.

Реакции нуклеофильного замещения

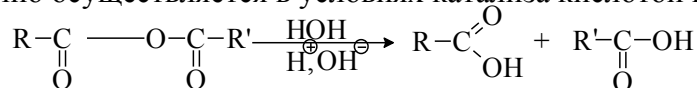
Ангидриды карбоновых кислот подобно ацилгалогенидам легко реагируют с различными нуклеофильными реагентами. Скорость реакций меньше, чем в случае ацилгалогенидов:



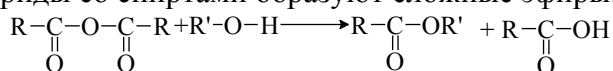
При реакции ангидридов карбоновых кислот с нуклеофильными реагентами выделяется молекула карбоновой кислоты, в случае циклических ангидридов получают монозамещенные производные дикарбоновой кислоты. Ангидриды карбоновых кислот, также как ацилгалогениды, активируются кислотами Льюиса и являются хорошими ацилирующими средствами, несколько уступающие кетенам и хлорангидридам. Необходимо иметь ввиду, что в случае смешанных ангидридов ацилирующим агентом будет ацил более слабой кислоты.

К числу наиболее важных реакций ацилирования, протекающих по механизму нуклеофильного замещения относятся следующие:

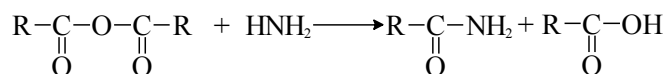
Гидролиз, обычно осуществляется в условиях катализа кислотой или основанием



Алкоголиз. Ангидриды со спиртами образуют сложные эфиры.

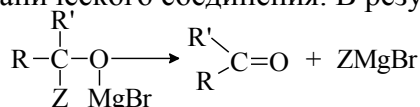


Аммонолиз. С аммиаком и аминами ангидриды образуют амиды.

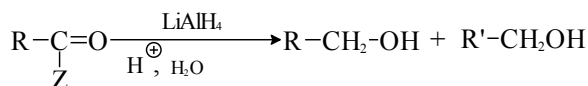


Реакции с металлоорганическими соединениями. Идут аналогично ацилхлоридам. Ключевой стадией этих реакций является присоединение органического остатка металлоорганического соединения (в виде карбаниона) к карбонильному атому углерода. Металл при этом соединяется с карбонильным атомом кислорода.

Реакция обычно не останавливается на этой стадии. В приведенной выше реакции отщепляется ZMgBr , и образующийся кетон реагирует со второй молекулой металлоорганического соединения. В результате гидролиза образуется третичный спирт.

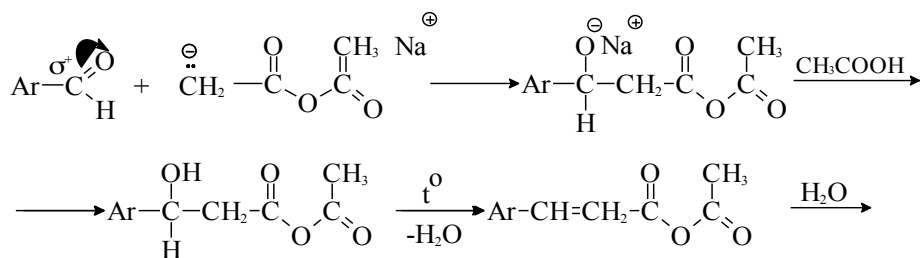
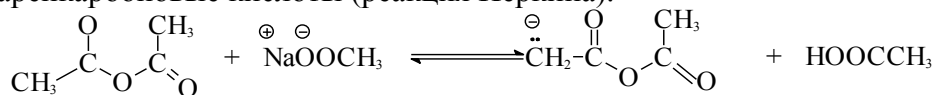


Реакция восстановления. Ангидриды восстанавливаются с помощью литийалюминийгидрида до первичных спиртов подобно восстановлению карбоновых кислот.



Реакции α -водородного атома. Связь C-H в α -положении в молекулах ангидридов карбоновых кислот, также как и в карбонильных соединениях, поляризована.

В присутствии оснований (соли карбоновых кислот, третичные амины) ангидриды карбоновых кислот конденсируются с аренкарбальдегидами, образуя ненасыщенные аренкарбоновые кислоты (реакция Перкина).



Сложные эфиры

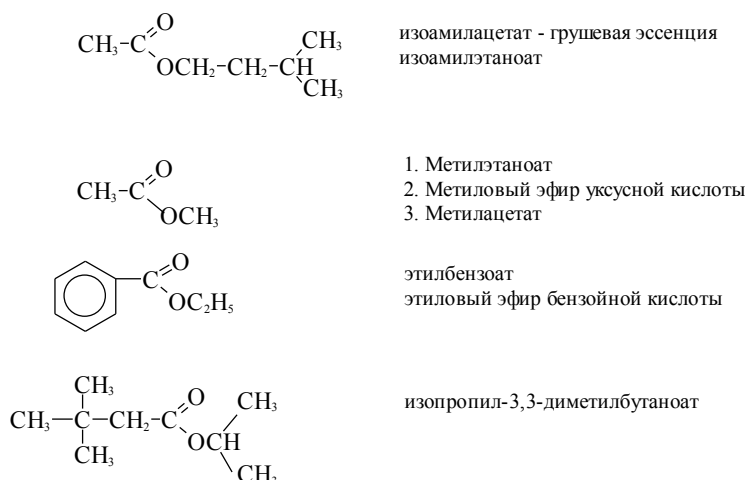
Сложные эфиры широко распространены в природе. Многие из них входят в состав эфирных масел и обуславливают их приятный запах. Эфиры глицерина и высших жирных кислот являются основой жиров. Сложные эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основной компонент воска и спермацета. Техническое использование эфиров очень разнообразно.

Сложные эфиры (как и ангидриды, галогенангидриды) являются функциональными производными карбоновых кислот. Их легко представить производными кислот, если заместить гидроксильную группу кислоты на алкоксильную группу - OR' . Общая

формула сложных эфиров:



Номенклатура. По систематической номенклатуре названия сложных эфиров образуют из названия спиртового радикала в качестве приставки и названия кислоты, в котором окончание ОВАЯ заменяется на ОАТ. Их также называют по спиртовому радикалу и кислоте с добавлением слова "эфир".

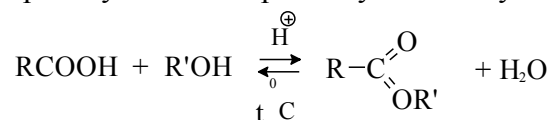


Способы получения

Сложные эфиры карбоновых кислот легко получают взаимодействием спиртов с карбоновыми кислотами, ацилгалогенидами и ангидридами или алкилированием солей карбоновых кислот. Известны также специфические методы получения (реакция Тищенко, окислением кетонов по Байеру-Виллигеру).

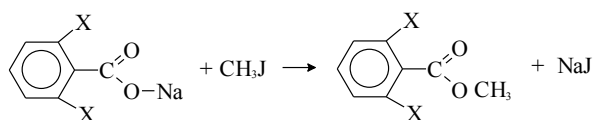
Этерификация карбоновых кислот спиртами

В смеси карбоновой кислоты и спирта медленно образуется сложный эфир. В реакции выделяется вода. Реакция этерификации обратима, т.к. сложные эфиры при взаимодействии с водой гидролизуются на карбоновую кислоту и спирт:

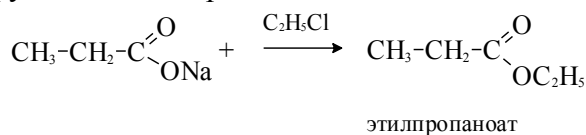


Реакционная способность спирта определяется рядом: первичные > вторичные > третичные. Метод применим лишь к первичным спиртам. В качестве катализаторов используют H_2SO_4 , HCl , BF_3 . Для смещения равновесия вправо необходимо иметь избыток одного из реагентов, либо удалять из сферы реакции один из образующихся продуктов реакции. Чем разветвленнее радикал спирта или кислоты тем труднее идет реакция. Ароматические карбоновые кислоты в реакции этерификации вступают аналогично алифатическим, если в орто-положении по отношению к группе нет объемных заместителей. В противном случае реакция не идет или идет с малой скоростью (орто-эффekt).

Алкилирование



Аналогично реагируют и соли жирных кислот.



Химические свойства

Полярность связей в молекуле сложного эфира подобна полярности связей в карбоновых кислотах. Существенное отличие состоит в том, что здесь нет подвижного про-

тона, вместо него находится углеводородный остаток. Электрофильный центр находится на углеродном атоме карбонильной группы. Кроме того, положительно поляризован углеродный атом в алкильной группе сложного эфира.

Электрофильность сложного эфира зависит от строения углеводородного остатка у кислородного атома. Реакционная способность увеличивается, если углеводородный остаток с атомом кислорода образует сопряженную систему, как это имеет место в виниловых и ариловых эфирах (активированные эфиры).

Сложные эфиры карбоновых кислот реагируют с нуклеофилами, при этом замещается алкокси группа - происходит ацилирование нуклеофила. Иногда наблюдается алкилирование нуклеофила. Для сложных эфиров с α -водородным атомом характерны реакции с участием этого атома (сложноэфирная конденсация).

Для сложных эфиров характерны те же типы реакций, что и для ацилхлоридов и ангидридов:

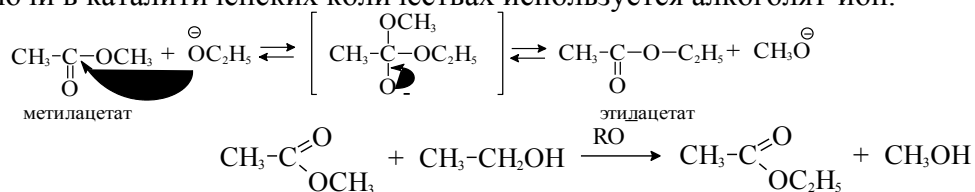
- реакции нуклеофильного замещения;
- замещение α -водородного атома.

Гидролиз (омыление). Сложные эфиры подвергаются гидролизу как в кислой, так и щелочной среде. Различие действия этих сред состоит в том, что в присутствии кислот - гидролиз обратим, и в зависимости от условий реакции может быть сдвинут как в сторону гидролиза, так и этерификации (реакция получения сложного эфира). В присутствии щелочи гидролиз практически необратим и в ряде случаев скорость реакции в 10^3 раз выше, чем в условиях кислотного катализа. Очевидно такой эффект можно объяснить большей нуклеофильностью гидроксила по сравнению с нуклеофильностью нейтральной молекулы воды (при кислотном катализе).

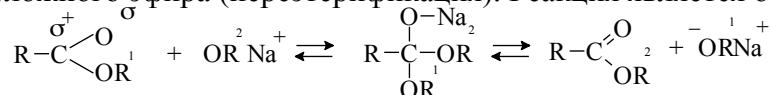
В присутствии кислоты идет гидролиз и образуется карбоновая кислота. Гидролиз в кислой среде обратим.

Минеральные кислоты ускоряют оба процесса, протонируя кислород карбонильной группы и тем самым увеличивая склонность углерода карбонильной группы к присоединению нуклеофила. В гидролизе нуклеофилом служит молекула воды, а уходящей группой - спирт. При этерификации - они меняются ролями. С помощью меченых атомов (тяжелого изотопа O^{18}) было показано, что вода выделяемая в процессе этерификации образуется за счет водорода спирта и гидроксила кислоты.

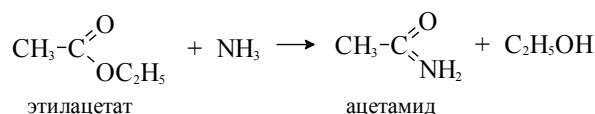
Перезетерификация спиртами. Реакция замещения остатка спирта в молекуле сложного эфира на остаток другого спирта - т.е. расщепление сложного эфира спиртом, называется перезетерификацией. Эта реакция может быть катализируема как кислотой (H_2SO_4 или сухим HCl), так и основанием. Перезетерификация, катализируемая основанием аналогична реакции омыления сложного эфира, за исключением того, что вместо щелочи в каталитических количествах используется алколят-ион.



Взаимодействие с алкоксидами в растворе соответствующего спирта ведет к обмену алкильных групп сложного эфира (перезетерификация). Реакция является обратимой:

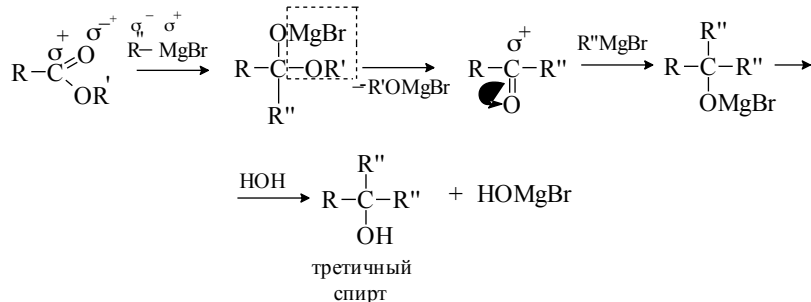


Аммонолиз сложных эфиров. Обработка сложного эфира аммиаком (в растворе C_2H_5OH) приводит к образованию амида. Механизм реакции состоит в нуклеофильной атаке основания (аммиака) по электронодефицитному атому углерода.



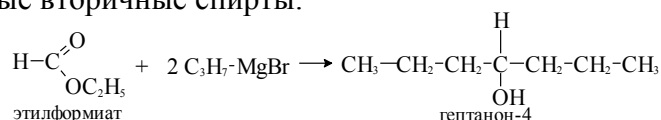
Реакции с металлоорганическими соединениями. Реакция эфиров карбоновых кислот с реактивами Гриньяра прекрасный метод получения третичных спиртов. Как и в реак-

ции с альдегидами и кетонами, нуклеофильная алкильная группа реактива Гриньяра присоединяется к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы.



Сложные эфиры более доступны, чем кетоны, а поэтому этот метод получения спиртов является более предпочтительным.

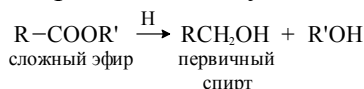
Эфиры муравьиной кислоты HCOOR' при взаимодействии с реактивом Гриньяра образуют симметричные вторичные спирты.



Восстановление. Подобно многим органическим соединениям, сложные эфиры можно восстанавливать двумя путями:

- каталитическим гидрированием с помощью молекулярного водорода;
- с применением химических восстановителей.

В любом из методов сложный эфир расщепляется, давая помимо спирта, эфиром которого он является, еще первичный спирт, соответствующий кислотному остатку эфира.



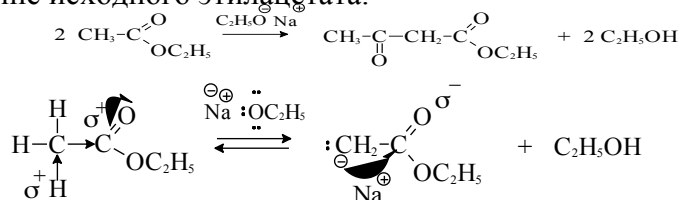
Химическое восстановление сложных эфиров проводят натрием в спирте или чаще алюмогидридом лития, например:



Реакции α-водородного атома. Сложно-эфирная конденсация

Сложные эфиры карбоновых кислот, имеющие α-водородный атом, при взаимодействии с сильными основаниями (алкоксидами), подобно карбоновым соединениям, образуют карбанион. Образование карбаниона вызывает дальнейшую реакцию конденсации со второй молекулой сложного эфира.

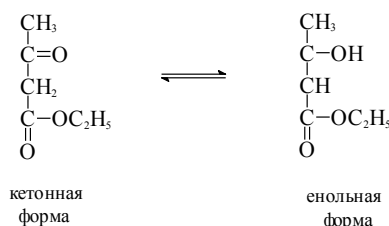
Одной из наиболее важных в синтетическом отношении реакций сложных эфиров, происходящих под действием оснований, является автоконденсация этилацетата, вызываемая этилатом натрия и приводящая к ацетоуксусному эфиру (конденсация Кляйзена). Реакция заключается в образовании сложного эфира β-кетокислоты из сложного эфира в присутствии этилата натрия и протекает по типичному механизму альдольно-кетоновой конденсации. Общепринятый механизм конденсации Кляйзена состоит в следующем: этилан-анион отрывает протон из α-положения к сложноэфирной группе исходного этилацетата.



Образовавшийся карбанион является сильным нуклеофилом и атакует углерод карбонильной группы второй молекулы сложного эфира.

Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Ацетоуксусный эфир способен к кето-енольной таутомерии, вследствие того, что водородные атомы, расположенные у

углеродного атома между двумя карбонильными группами отличаются очень высокой подвижностью.



Обе формы могут быть получены в свободном состоянии:
кетонная - вымораживанием; енольная - перегонкой в кварцевой посуде (кипит при более низкой температуре, чем кетонная форма).

Однако обе эти формы неустойчивы и легко превращаются в равновесную смесь с содержанием енольной формы менее 10%.

В химических превращениях ацетоуксусный эфир в зависимости от реагента ведет себя, как кетон или как енол.

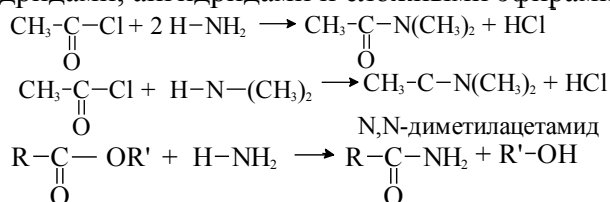
Амиды карбоновых кислот

Амиды, производные кислот, представляют собой соединения, в которых гидроксил в карбоксильной группе замещен на NH_2 группу.

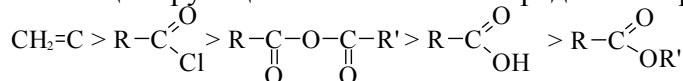
Амиды называют по названию кислоты, от которой они произведены или по названию ацилов.

Способы получения

Ацилирование аммиака или первичных и вторичных аминов кислотами или хлорангидридами, ангидридами и сложными эфирами.

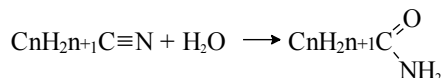


Активность ацилирующих агентов можно представить рядом:



Самым слабым ацилирующим веществом является карбоновая кислота, поэтому при взаимодействии с аммиаком она образует аммонийную соль, которая при сухой перегонке переходит в продукт ацилирования аммиака – амид карбоновой кислоты.

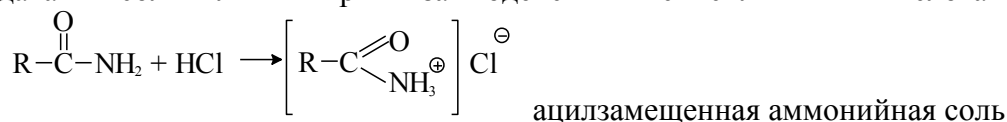
Гидролиз нитрилов. При проведении реакции омыления в определенных условиях (96% серной кислотой или перекисью водорода в растворе NaOH) можно получить из



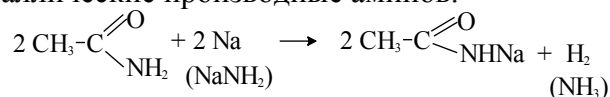
нитрила амид карбоновой кислоты:

Химические свойства амидов

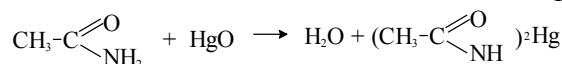
Солеобразование. Слабые основные свойства амидов выражаются в их способности давать соли лишь при взаимодействии с сильными кислотами, например:



В то же время, амиды, содержащие N-H связи, являются более кислыми соединениями, чем аммиак и амины. Водород в амидной группе более подвижен и может быть замещен на металл. Так, при действии на амиды металлического натрия в жидком аммиаке образуются металлические производные аминов.



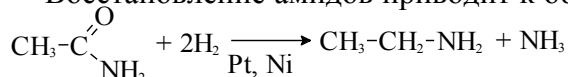
Подобными превращения объясняется способность амидов растворять окись ртути.



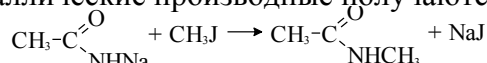
И все же амиды – чрезвычайно слабые кислоты, и в практическом плане их следует рассматривать, как вещества лишенные кислых свойств в водных растворах.

Характерной особенностью амидов является их способность к реакциям ацилирования, хотя она выражена значительно слабее, чем у галогенацилов, ангидридов и сложных эфиров карбоновых кислот.

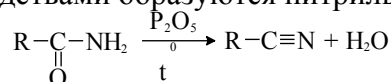
Восстановление амидов приводит к образованию аминов с тем же числом атомов С.



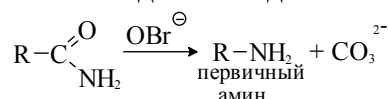
Алкилирование галогеналкилами. При действии галогеналкилов на амиды или их металлические производные получают N-замещенные амиды:



Дегидратация. При нагревании амидов с фосфорным ангидридом (P_2O_5) или с другими водоотнимающими средствами образуются нитрилы кислот.



Перегруппировка Гофмана. Для получения аминов часто используют реакцию взаимодействия амидов с бромом в присутствии щелочи или с белильной известью, которая носит название реакции Гофмана. При этом образуются амины с углеродной цепью на один атом углерода меньше, чем в исходном амиде.

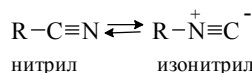
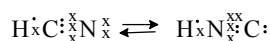
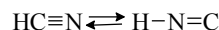


Нитрилы карбоновых кислот

Нитрилами (цианистыми соединениями) называют производные карбоновых кислот, полученные замещением $\text{O}=\text{C}-$ и $\text{O}=\text{C}-$ групп в карбоксильной группе на азот.

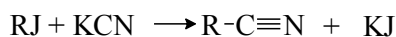
Нитрилы называют по названиям кислот с тем же углеродным составом с добавлением слова НИТРИЛ или по ацилам с изменением окончания ИЛ на О и добавлением слова НИТРИЛ.

Нитрилы могут существовать в двух таутомерных формах – нитрильной и изонитрильной:



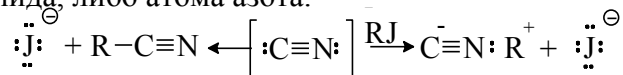
Способы получения

Алкилирование солей синильной кислоты.



При взаимодействии солей синильной кислоты и щелочных металлов с галогеналкилами образуются преимущественно нитрилы, с солями серебра – изонитрилы.

Одновременное образование нитрила и изонитрила, по-видимому объясняется тем, что алкильная группа галогеналкила связывается с неподеленной электронной парой либо С-атома иона цианида, либо атома азота.



Дегитратация амидов, аммонийных солей карбоновых кислот и оксимов альдегидов.

Дегидратация аммониевых солей

Лекция 5

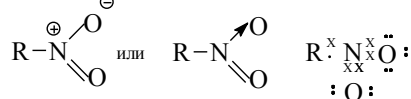
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ, АМИНЫ И АМИНОСПИРТЫ

Нитросоединения являются очень важным классом азотистых производных углеводов, содержащих связь C-N. Мононитропарафины имеют очень большое значение как промежуточные продукты в синтезе разнообразных веществ (аминов, нитроспиртов, альдегидов, кетонов), их также применяют в качестве растворителей для красителей, смол, каучуков и т.д. Среди нитросоединений есть важные лекарственные вещества, например, левомицитин, фурацилин, 5-НОК. Многие нитросоединения токсичны, введение карбоксильной и оксигруппы уменьшает их токсичность.

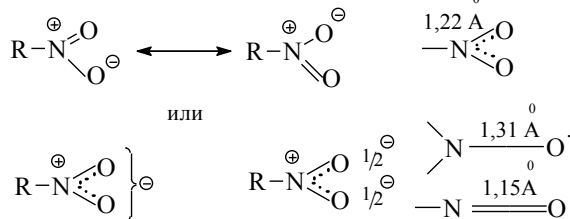
Нитросоединениями называются производные углеводов, которые получаются при замещении одного или нескольких атомов нитрогруппами- NO₂, при этом образуется непосредственная связь углерод-азот.

Общая формула нитросоединений: R-NO₂. В зависимости от того, с каким атомом углерода связана нитрогруппа, различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения. Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты (алкилнитритам).

Строение нитросоединений можно представить формулами:



Однако приведенные выше формулы нитросоединений являются упрощенными. В действительности как показали исследования, оба атома кислорода в нитросоединениях совершенно равноценны и азот находится в sp² гибридном состоянии и имеет кратные связи с кислородом. Аналогично, карбоксилат-аниону нитрогруппа может быть представлена в виде гибрида двух эквивалентных граничных структур:



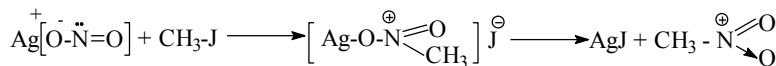
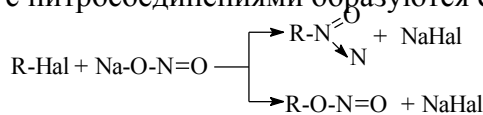
Номенклатура.

По систематической номенклатуре – по названию углеводорода с приставкой НИТРО- и цифрой местоположения нитрогруппы.

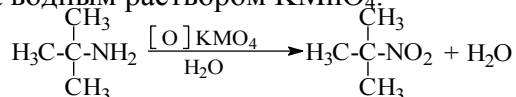
Способы получения

Нитрование парафинов (См. алканы).

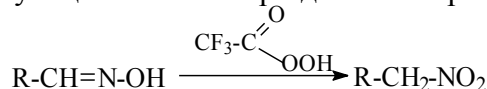
Алкилирование солей азотистой кислоты. Хорошим растворителем для этой цели является диметилсульфоксид (CH₃)₂SO и диметилформамид HCON(CH₃)₂. В результате реакции наряду с нитросоединениями образуются сложные эфиры азотистой кислоты:



Окисление аминов. Третичные нитросоединения могут быть получены окислением соответствующего амина водным раствором KMnO₄.



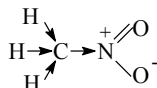
Окислением соответствующих оксимов при действии трифторнадуксусной кислоты.



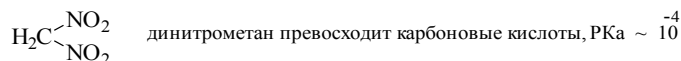
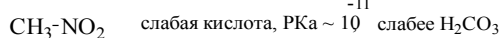
Нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают прямым нитрованием бензола и его гомологов с использованием смеси концентрированных азотной и серной кислот.

Химические свойства

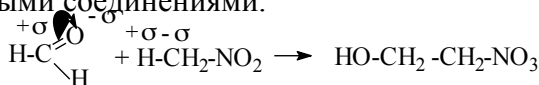
Наличие полного положительного заряда на ключевом атоме – причина того, что нитрогруппа сильнейшая электроноакцепторная группа, обладающая -I - эффектом. Смещение электронных пар ковалентных связей происходит посредством сильного индуктивного эффекта.



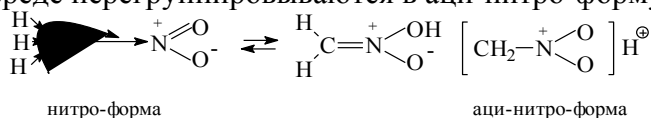
Нитрогруппа в насыщенных соединениях, подобно карбонильной группе, активизирует α- водородные связи, что делает нитросоединения склонными к реакциям α-замещения и в этом своем химическом поведении нитросоединения жирного ряда напоминают свойства рассмотренных ранее альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.



Подвижность α-водородных атомов проявляется также в том, что первичные и вторичные нитросоединения могут играть роль метиленовой компоненты в реакциях конденсации с карбонильными соединениями.

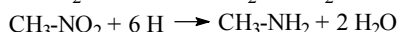
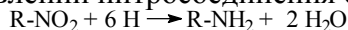


Кроме – I-эффекта, нитрогруппа проявляет и M- эффект (σπ-сопряжение) действующий в том же направлении, что приводит к увеличению подвижности α- водородных атомов и что проявляется в таутомерии первичных и вторичных нитросоединений, которые в щелочной среде перегруппировываются в аци-нитро-форму (кислотную).



Нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в нитро- и аци-нитро-формах. Поэтому нитросоединения называют псевдокислотами, способными диссоциировать с образованием аниона. Для псевдокислот характерно, что сами они нейтральны, не обладают электропроводностью, тем не менее образуют нейтральные соли щелочных металлов – нейтрализация нитросоединений основаниями (образование нейтральных солей) происходит медленно, а истинных кислот, как известно мгновенно. Активность водородных атомов у углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой проявляется и в реакциях с азотистой кислотой, в реакциях конденсации с альдегидами и в реакциях с галогенами. Кроме того, нитросоединения склонны к реакциям восстановления, сами выступая в качестве окислителя.

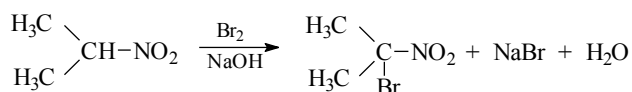
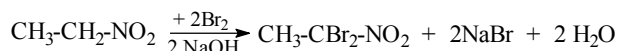
Восстановление. При восстановлении нитросоединения образуют первичные амины.



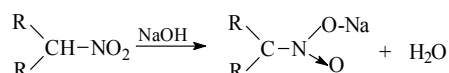
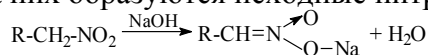
Ароматические нитросоединения восстанавливаются водородом в момент выделения до ароматических аминов.

В нейтральном или щелочном растворе активность обычных восстанавливающих агентов по отношению к нитробензолу меньше, чем в кислом растворе, поэтому появляется возможность задержать восстановление на различных промежуточных стадиях.

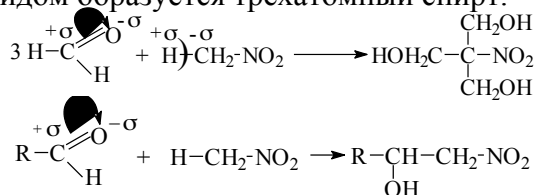
Галогенирование. При галогенировании первичных и вторичных нитросоединений в щелочной среде образуются α-галогензамещенные нитросоединения.



Реакция со щелочами. Первичные и вторичные нитросоединения растворимы в щелочах с образованием солей. Полученные натриевые производные имеют характер солей, при действии кислот на них образуются исходные нитросоединения.



Конденсация. Первичные и вторичные нитросоединения под действием щелочей легко вступают в реакции конденсации с альдегидами за счет атома водорода, находящегося в α-положении к нитрогруппе. При этом формальдегидом реагируют все имеющиеся α-атомы водорода, а с другими альдегидами только один такой атом. Соответственно, нитрометан с формальдегидом образуется трехатомный спирт.



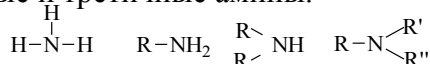
Активированная двойная связь делает возможное участие нитроолефинов в реакции Дильса-Альдера в качестве диенофилов.

Амины

Амины представляют собой практически очень важный класс органических соединений. Они являются полупродуктами в производстве азокрасителей, многих лекарственных препаратов (например, сульфимидных препаратов: фтивазида, ПАСКа - для лечения туберкулеза) высокомолекулярных соединений.

Аминами называются производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. В зависимости от R амины могут быть разделены на амины жирного, ациклического ароматического и гетероциклических рядов.

По числу атомов водорода, замещенных углеводородными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины.



Группа-NH₂, входящая в состав первичных аминов. Называется АМИНОГРУППОЙ.

Группа >NH, входящая в состав вторичных аминов, называется ИМИНОГРУППОЙ.

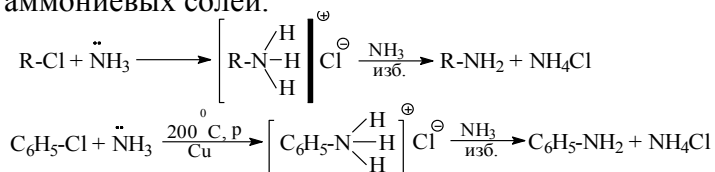
По систематической номенклатуре амины называют по названию углерода с наиболее длинной цепью и вводят названия замещающих аминогрупп в виде префиксов:

Изомерия аминов зависит от местоположения аминогруппы в углеродной цепи и от количества и природы радикалов, связанных с атомом азота. Например, для аминов состава C₄H₁₁N можно написать 8 изомеров (4 первичных и вторичных и 1 третичный).

Способы получения

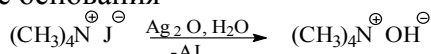
Действием аммиака на галогенопроизводные получают смесь первичных, вторичных и третичных аминов, а также соли четвертичных аммониевых оснований.

Алкилирование происходит путем присоединения алкила к неподеленному дуплету азота с образованием аммониевых солей.

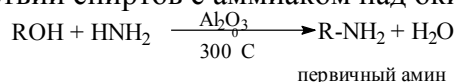


Соли четвертичных аммониевых оснований напоминают соли щелочных металлов,

при действии влажной окиси серебра они переходят в гидроокиси тетраалкиламмония, представляющие собой сильные основания

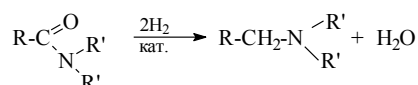
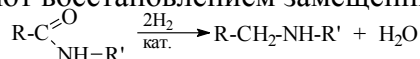


Алкилирование аммиака первичными спиртами является современным промышленным методом получения первичных, вторичных и третичных аминов жирного ряда и заключается во взаимодействии спиртов с аммиаком над окисью ThO_2 или Al_2O_3 .



Первичные ароматические амины получают восстановлением нитрилов, расщеплением амидов карбоновых кислот по Гофману, восстановительным аминированием.

Вторичные и третичные амины, в особенности содержащие различные радикалы, с успехом получают восстановлением замещенных амидов.



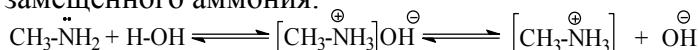
Химические свойства

Почти во всех реакциях аминов первой стадией является образование связи с участием неподеленной пары электронов атома азота. Амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства. Они способны присоединить протон при действии широкого круга кислот, однако первичные и вторичные амины могут выступать также в качестве кислот, хотя очень слабых.

Например, литиевые соли таких аминов легко могут быть получены в эфирном растворе при действии фениллития на амин.

В химическом отношении амины являются нуклеофилами - они имеют несвязанную пару на валентной оболочке атома азота, и в реакциях, протекающих с разрывом связей, характерной первоначальной стадией почти всегда является нуклеофильная атака за счет неподеленной пары электронов атома азота (реакции алкилирования, ацилирования с реактивами Гриньяра, хлорирование и др.).

Гидратация. Амины проявляют основные свойства и являются органическими основаниями. Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию, т.к. амины с водой образуют гидроокиси замещенного аммония.



Основность изменяется в зависимости от природы групп, связанных с атомом азота. Основность аминов выше, чем аммиака.

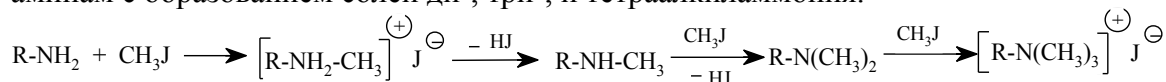
Солеобразование. Подобно аммиаку амины, как сухие, так и в водных растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли.



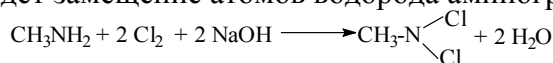
Замещение атомов водорода в аминогруппе.



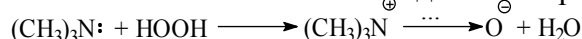
Галоидные алкилы, подобно галогенводородным кислотам присоединяются к аминам с образованием солей ди-, три-, и тетраалкиламмония.



Хлорирование. При действии хлора на первичные или вторичные амины в присутствии щелочи легко идет замещение атомов водорода аминогруппы на хлор:



Окисление первичных, вторичных аминов идет очень трудно и практически значения не имеет. Третичные амины окисляются легко до окиси третичного амина.



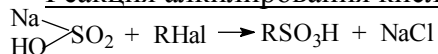
СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сульфокислотами называются производные углеводородов, получающиеся путем замещения атома водорода в углеводородной молекуле на сульфогруппу: R-SO₃H

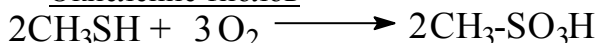
Названия сульфокислот по систематической номенклатуре складываются из названия углеводорода с добавлением суффикса сульфоновая кислота (сульфокислота) или префикса "сульфо".

Способы получения.

Реакция алкилирования кислых солей сернистой кислоты.



Окисление тиолов



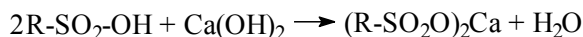
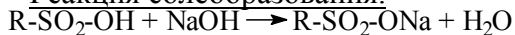
Реакции сульфирования алканов. (См. свойства алканов)

Реакция фотохимического сульфохлорирования парафинов (См. свойства алканов)

Химические свойства

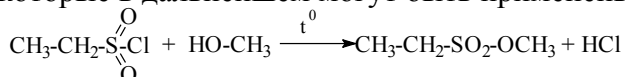
Сульфокислоты по своей силе сравнимы с серной и хлорной кислотами, т.к. являются сильными кислотами, хорошо растворимы в воде. Их соли хорошо кристаллизуются.

Реакция солеобразования.

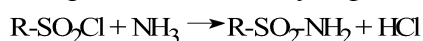


Образующиеся соли по своим свойствам подобны солям серной кислоты. Основное преимущество сульфонатов натрия в качестве моющих средств перед натриевыми солями жирных кислот, используемых в обычных мылах, заключается в том, что соответствующие кальциевые и магниевые соли растворимы в гораздо большей степени и при использовании воды сульфонаты не образуют хлопьев.

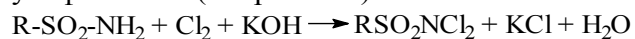
Образование производных сульфокислот. При действии на сульфокислоты PCl₅ образуются хлорангидриды сульфокислот или сульфохлориды. Сульфохлориды используются в промышленности для получения сложных эфиров алкансульфокислот, которые в дальнейшем могут быть применены в качестве алкилирующих средств.



При действии на сульфохлориды аммиаком образуются амиды сульфокислот.



Сульфамиды при хлорировании их в щелочной среде образуют хлорамиды сульфокислот (хлорамины).

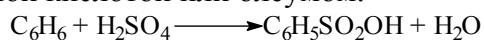


Сульфокислоты ароматического ряда

Ароматическими сульфокислотами называют производные бензола или его гомологов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода бензольного ядра замещены на сульфогруппы. Общая формула ароматических сульфокислот: Ar-SO₂-OH.

Способы получения

Ароматические сульфокислоты получают реакциями сульфирования бензола и его гомологов 100% серной кислотой или олеумом.



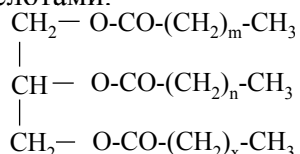
Лекция 6

ЛИПИДЫ. ЖИРЫ. ОКСО- И ОКСИКИСЛОТЫ

Липиды не являются химически однородным классом веществ. К ним принадлежат жиры и воска, которые относят к постым липидам, а также фосфатиды и гликолипиды, относимые к сложным липидам. Часто к этой группе веществ относят стероиды и каротиноиды. Липиды нерастворимы в воде, однако хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Жиры

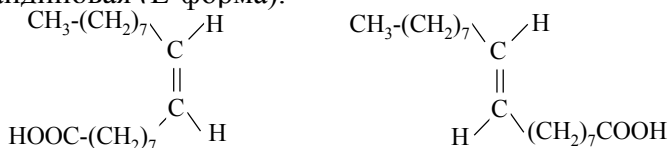
Жиры представляют собой полные сложные эфиры глицерина с алифатическими кислотами.



Благодаря процессам биосинтеза большинство природных жирных кислот имеет неразветвленный углеродный скелет и четное число атомов углерода.

Наиболее распространенные насыщенные кислоты: лауриновая (додекановая), миристиновая (тетрадекановая), пальмитиновая (гексадекановая), стеариновая (октадекановая). Наиболее распространенные ненасыщенные кислоты: олеиновая (октадеценовая), линолевая (октадекадиеновая), линоленовая (октадекатриеновая).

У ненасыщенных кислот существует π -диастереомерия: олеиновая (Z-форма) и элаидиновая (E-форма).



Олеиновая кислота

элаидиновая кислота

На температуру плавления жиров оказывает влияние как длина углеродной цепи, так и содержание ненасыщенных кислот. Жиры – жидкие при комнатной температуре часто называют маслами. Для характеристики различных жиров используют иодное число, число омыления и кислотное число.

Иодное число служит мерой содержания ненасыщенных жирных кислот. Под этим термином понимают количество иода в граммах, которые могут присоединить 100 г жира.

Числом омыления называют количество гидроксида калия в миллиграммах, необходимое для омыления 1 г. жира.

Кислотное число измеряется в миллиграммах гидроксида калия, расходуемого для нейтрализации 1 г жира.

Воска

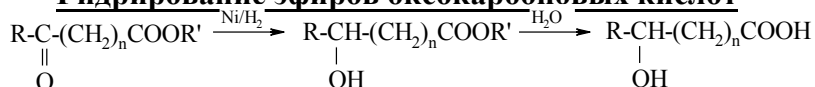
Воска представляют собой сложные эфиры высших монокарбоновых кислот с неразветвленной цепью с высшими одноатомными неразветвленными цепями (C₁₄-C₁₈).

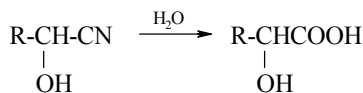
Оксикарбоновые кислоты

В оксикарбоновых кислотах один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале заменены на гидроксильные группы. Оксикарбоновые кислоты подразделяют на две группы: кислоты, содержащие спиртовые и содержащие фенольные гидроксильные группы. По систематической номенклатуре оксикислоты рассматриваются как замещенные карбоновые кислоты.

Способы получения

Гидрирование эфиров оксикарбоновых кислот

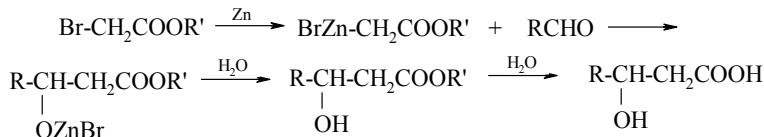




Гидролиз циангидринов.

Гидролиз галогенкарбоновых кислот.

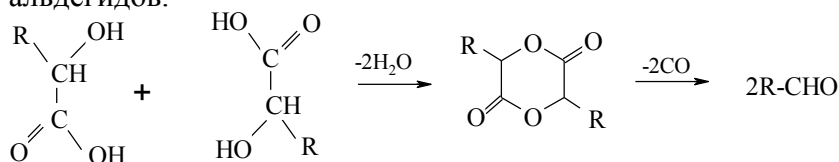
Реакция Реформатского. Из сложных эфиров галогенкарбоновых кислот.



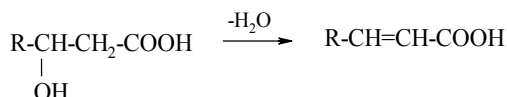
5. Окисление оксиальдегидов.

Химические свойства

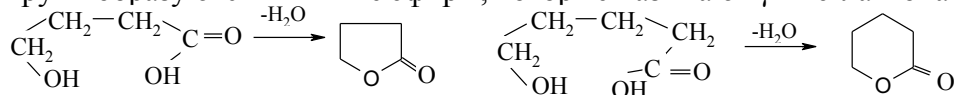
α -Оксикислоты дегидратируются с образованием 3,6-диалкил-1,4-диоксанионы-2,5. Эти соединения называют лактидами. Лактиды могут быть расщеплены гидролитически. При их перегонке происходит декарбонилирование с образованием альдегидов.



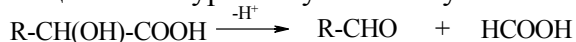
β -оксикислоты дегидратируются с образованием непредельных кислот



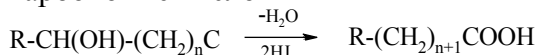
Из γ - и δ -оксикислот с отщеплением воды из гидроксильной и карбоксильной групп образуются сложные эфиры, которые называют γ - и δ -лактонами.



α -Оксикислоты при нагревании с разбавленной серной или соляной кислотой отщепляют муравьиную кислоту.

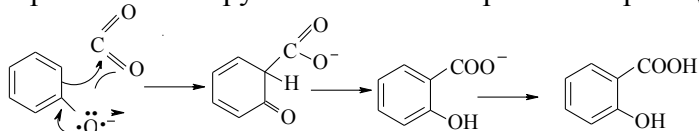


При реакции с иодистым водородом оксикислоты превращаются в незамещенные карбоновые кислоты



Фенолкарбоновые кислоты

Для синтеза фенолкарбоновых кислот могут быть использованы любые реакции, при помощи которых в бензольное кольцо вводятся гидроксильная или карбоксильная группы. Наиболее приемлема реакция Кольбе-Шмитта.



Ацилированием салициловой кислоты уксусным ангидридом в присутствии пиридина получают ацетилсалициловую кислоту.

Оксокарбоновые кислоты

Получение

1. Гидролиз оксонитрилов.
2. Конденсация кляйзена
3. Янтарный ангидрид с реактивом Гриньяра

УГЛЕВОДЫ

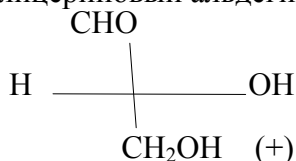
Класс оксикарбонильных соединений интересен тем, что к нему относят соединения, называемые углеводами. Углеводы широко распространены в животном и растительном мире, они играют исключительную роль во многих жизненных процессах. Углеводы составляют 80% от сухой массы растений и 2% от сухой массы животных организмов. Углеводы, синтезируемые растениями, служат важными пищевыми веществами для животных организмов. К важнейшим углеводам, образующимся в результате фотосинтеза, относятся крахмал и свекловичный (тростниковый) сахар. Оболочки растительных клеток состоят главным образом из углеводов (целлюлозы).

Оксиальдегидами и оксикетонами (оксикарбонильными соединениями) называются соединения, содержащие одновременно в углеводородной цепи гидроксильную и карбонильную группы ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$). Название этих соединений образуют, используя номенклатуру карбонильных соединений, обозначая наличие $-\text{OH}$ группы приставкой окси- и указывая положение гидроксила относительно карбонильной группы.

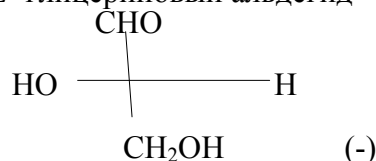
Для оксикарбонильных соединений различают:

1. Структурную изомерию, обусловленную: наличием альдегидной или кетонной функции (например, глицериновый альдегид и диоксиацетон); расположением $-\text{OH}$ группы относительно карбонильной функции, т.е. различают α -, β -, γ -, δ - и другие карбонильные соединения.
2. Оптическую изомерию, связанную с наличием в молекуле асимметрического атома С. Так, глицериновый альдегид существует в виде двух оптически активных изомеров (энантиомеров). Один вращает плоскость поляризации света вправо (+), другой – влево (-). Для них установлена абсолютная конфигурация и правовращающий изомер назван D-изомером, левовращающий – L-изомером. Оптические изомеры изображают проекционными формулами Фишера.

(+) D-глицериновый альдегид



(-) L-глицериновый альдегид



Конфигурацию D- и L- изомеров глицеральдегида используют для классификации других хиральных соединений, т.е. для отнесения их к D- или L- ряду. Т.о., принадлежность к оптическому ряду определяется совпадением пространственного расположения заместителей у асимметрического атома С с расположением заместителей в D- и L-изомерах глицеральдегида.

Большинство углеводов имеют общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ - отсюда и произошло название углеводы (К. Шмидт, 1844 г.). Например: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Большой класс углеводов делят на две группы:

1. простые углеводы (или простые сахара)
2. сложные углеводы (или сложные сахара).

Простыми углеводами (моносахаридами или монозами) называют такие углеводы, которые не способны гидролизаться с образованием более простых углеводов.

Большинство этих веществ имеет состав, соответствующий общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, т.е. у них число атомов углерода равно числу атомов кислорода.

Пентозы: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ арабиноза, рибоза, ксилоза

Гексозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза.

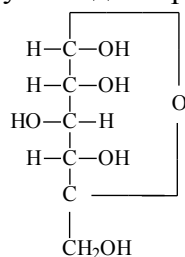
Моносахариды являются полиоксикарбонильными. Их классифицируют по числу углеродных атомов в молекуле (тетрозы $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, пентозы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, Гексозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) и присутствию альдегидной или кетогруппы: альдозы и кетозы.

Сложными углеводами (полисахаридами или полиозами) называют такие углеводы, которые способны гидролизаться с образованием более простых углеводов. Большинство этих веществ имеет состав с общей формулой $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$. Сложные углеводы подразделяются на олигосахариды (oligos – мало) и полисахариды.

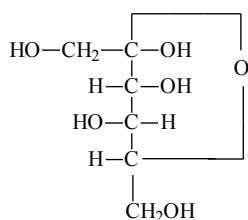
Олигосахариды	дисахариды	Сахароза /Г+Ф/ Мальтоза /Г+Г/ Лактоза /Г+Гал/
	трисахариды	Рафиноза /Г+Ф+Гал/
Полисахариды		Крахмал, гликоген, целлюлоза

Для моносахаридов существует 3 вида изомерии:

1. Структурная – по наличию альдегидной или кетонной функции. Например, структурными изомерами являются глюкоза и фруктоза. Оба соединения имеют состав $C_6H_{12}O_6$, но в молекуле глюкозы присутствует альдегидная группа, а в молекуле фруктозы – кетонная.
2. Цикло-цепная таутомерия. Также как γ - и δ - оксикарбонильные соединения, углеводы образуют в растворах циклические полуацетали, полукетали.



полуацеталь



полукеталь

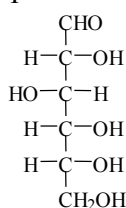
3. Пространственная (оптическая; стерео-) изомерия.

Молекулы моносахаридов хиральны, имеют два или более ассиметрических атома С. Количество оптических изомеров находят по формуле Фишера: $N = 2^n$, где N – количество оптических изомеров, n – количество ассиметрических атомов углерода. Оптически активные изомеры, не являющиеся зеркальными, называются диастереомерами.

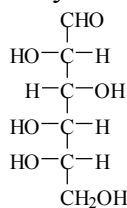
Энантиомеры моноз различаются только направлением вращения плоскости поляризации света, имеют одинаковые названия. Направление оптического вращения обозначают знаками (+) и (-). Буквами D и L обозначают принадлежность данного моносахарида к D или L ряду, сравнивая расположение заместителей у последнего ассиметрического углеродного атома с глицериновым альдегидом.

Стереоизомерия моноз

Природной D-глюкозе соответствует синтетический антипод- L-глюкоза.



D-глюкоза



L-глюкоза

Хотя альдегидные и кетонные формулы строения моносахаридов и хорошо объясняли многие реакции этих веществ, они не могли объяснить некоторые факты.

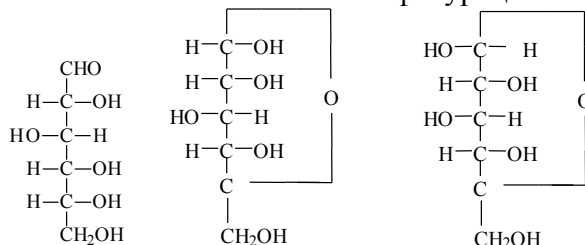
- I. Альдогексозы, вступая в реакции, характерные для альдегидов (окисление, присоединение HCN), не обнаруживают некоторых альдегидных реакций, например, не образуют бисульфитного соединения с $NaHSO_3$.
- II. При стоянии свежеприготовленных растворов моносахаридов изменяется угол вращения плоскости поляризации света. Это явление называется мутаротацией.
- III. Одна из пяти спиртовых гидроксильных групп глюкозы оказывается наиболее реакционноспособной.

Все эти факты становятся понятными, если принять что в растворах моносахаридов большинство их молекул содержится в виде таутомерных циклических форм,

представляющих собой внутримолекулярные полуацетали многоатомных альдегидо- или кетоспиртов. В дальнейших работах было показано, что такие моносахариды, как глюкоза, манноза, галактоза образуют шестичленные циклы, тогда как фруктоза, находится в форме пятичленного цикла.

При образовании циклического полуацетала (полукетала) карбонильный углерод становится хиральным (асимметрическим) центром. Следовательно, каждый ациклический стереоизомер образует два циклических. Их называют аномерами, а новый хиральный центр - аномерным центром. Для указания его конфигурации используют обозначение α и β , связанные с взаимной ориентацией заместителей у аномерного центра и у С-атома, определяющего принадлежность к D - или L- ряду.

Обозначение α получает тот аномер, в котором OH- группы аномерного центра и С-атома, по которому определяется DL-конфигурация находятся по одну и ту же сторону от углеродной цепи в проекционной формуле Фишера. Если же эти группы находятся на противоположных сторонах, то такой аномер получает обозначение β . Префиксы α , β используют только в сочетании с конфигурационными префиксами (D, L).

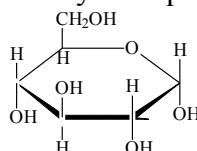


D-глюкоза

α -D-глюкопираноза

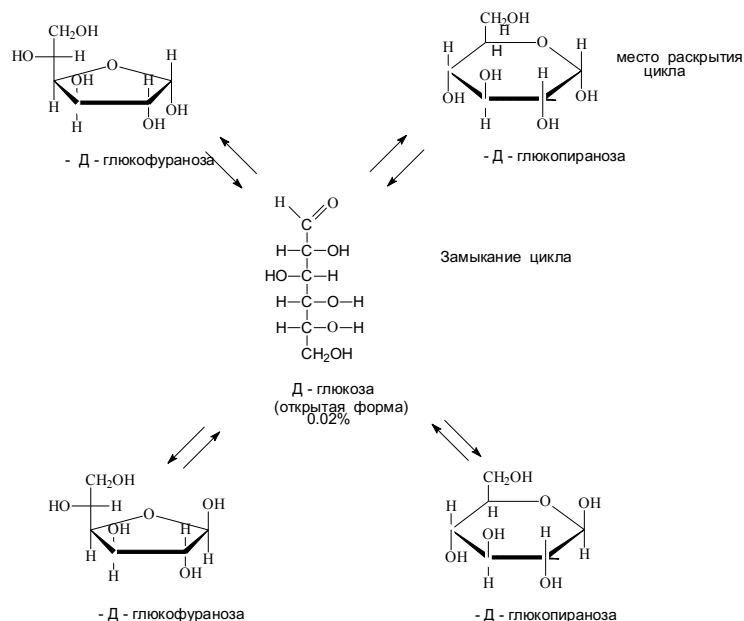
β -D-глюкопираноза

В циклических формах моносахаридов почти всегда имеются пять или шестичленные кольца, включая атом кислорода. Для указания размера колец две последние буквы названия моносахарида ("за") заменяют на окончание "фураноза" в случае пятичленного кольца, "пираноза" в случае шестичленного кольца. Фуранозные циклы почти плоские, у пиранозных наиболее устойчива конформация "кресла". Проекция Фишера очень удобна для установления связи между структурой и названиями моносахаридов и их производных, однако, они не дают представления о действительной форме колец. Для этих целей получили распространение формулы Хеурса:



α -D-глюкопираноза

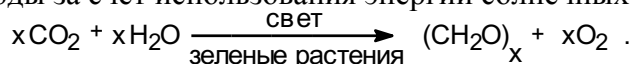
В формуле Хеурса кольцо нужно представить почти перпендикулярно к плоскости бумаги, а связанные с углеродными атомами заместители выше или ниже плоскости кольца. Значит, группы, стоящие справа в проекции Фишера, находятся в формуле Хеурса ниже кольца, за исключением заместителя у С-атома, связанного с кольцом. У него группы, стоящие слева, оказываются внизу кольца. Для моносахаридов α -ряда OH-группа аномерного центра D - конфигурации находится под кольцом, при β -конфигурации над кольцом. Для моносахаридов L-ряда отношения обратные: OH-группа аномерного центра над кольцом отвечает α -аномеру, под кольцом β -аномеру. α -D и α -L формы (соответственно, β -D и β -L- формы) являются энантиомерами, т.е. зеркальными изомерами друг относительно друга.



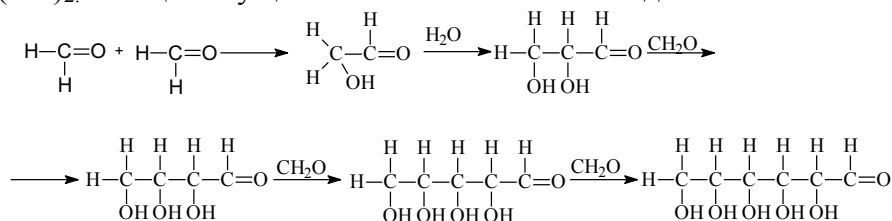
Образование α и β циклических аномерных форм из цепной молекулы (цикло-цепная таутомерия) лежит в основе явления мутаротации. Так, при растворении чистой α -D-глюкозы ($[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$) в воде через некоторое время появляется молекулы с открытой альдегидной формой, которые циклизуются с образованием α и β аномерных форм. Для β -D-глюкозы $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$. В течение 1-2 часов количество α -аномера уменьшается, β -аномера увеличивается до наступления равновесия. Внешне это проявляется в уменьшении угла вращения плоскости поляризации света с 113° до 52° . Таутомерные превращения представлены на схеме 2, причем для глюкозы более характерной является пиранозная структура.

Способы получения моноз

В природе в зеленых растениях углеводы образуются в результате фотосинтеза, который представляет собой процесс химического связывания или “фиксации” углекислого газа и воды за счет использования энергии солнечных лучей растениями.



Первый синтез сахаристого вещества (моносахарида) был проведен А.М. Бутлеровым из формальдегида с использованием в качестве катализатора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакция осуществляется в несколько стадий.



В природных условиях - в клетках растений эта реакция альдольной конденсации регулируется ферментами. Главным источником получения моносахаридов, имеющих практическое значение, являются полисахариды. Так, глюкозу получают в большом количестве гидролизом крахмала. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

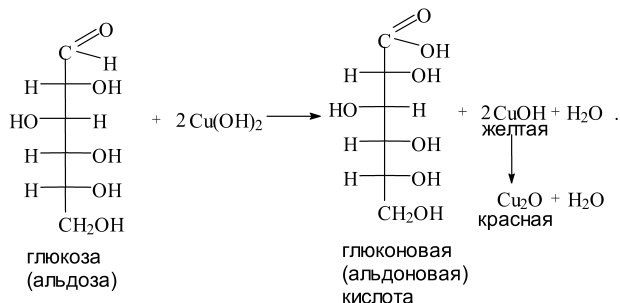
Химические свойства

Для моносахаридов характерны реакции, свойственные спиртам, альдегидам и кетонам, так как в молекулах простых сахаров содержатся гидроксильные и в скрытом виде карбонильные группы. При взаимодействии моносахаридов с различными веществами реакции могут протекать:

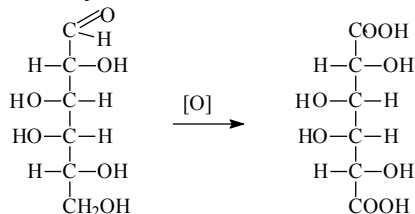
1. по карбонильной группе
2. по гидроксильным группам
3. с изменением углеродного скелета молекулы

Реакции, характерные для карбонильной группы

а) Моносахариды и полисахариды со свободными карбонильными группами являются довольно сильными восстановителями. Альдегидная группа сахаров окисляется при действии фелинговой жидкости, солей серебра (реакция серебряного зеркала) или ртути и других окислителей в альдоновые кислоты.



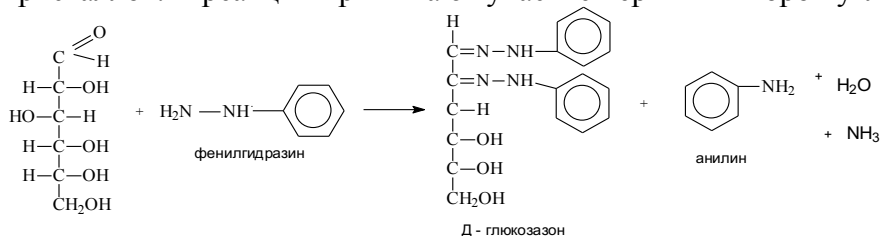
б) При окислении альдоз азотной кислотой окисляются и карбонильная и первичная спиртовая группы и образуются двухосновные кислоты.



D - галактоза

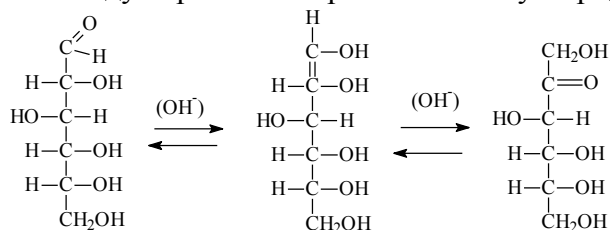
слизевая кислота

в) Очень важной реакцией, позволяющей судить о строении сахаров, является взаимодействие их с фенилгидразином. При этом образуются озазоны – кристаллические вещества ярко-желтого цвета с четкой температурой плавления и характерной формой кристаллов. В реакции принимают участие первый и второй углеродные атомы.



г) По карбонильной группе монозы реагируют с гидроксиламином и синильной кислотой, образуя соответственно оксимы и оксинитрилы.

д) При действии на моносахариды разбавленных растворов щелочей происходит таутомерное превращение альдегидной группы в кетонную, и наоборот. При этом сначала образуются двойная связь между первым и вторым атомами углерода



глюкоза

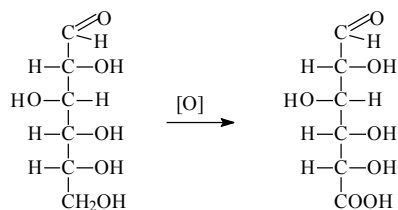
промежуточный енол

фруктоза

е) При нагревании моносахаридов с концентрированными растворами щелочей, так же как и в случае альдегидов, происходит осмоление моноз.

Реакции, характерные для гидроксильной группы

а) При окислении первичной спиртовой группы альдоз, не затрагивающей альдегидной группы, образуются уоновые кислоты:



глюкоза

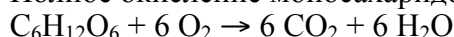
глюкуроновая кислота

б) В циклических формах пентоз и гексоз наиболее реакционноспособной является гидроксильная группа, стоящая у первого атома углерода (полуацетальный или гликозидный гидроксил). Водород в полуацетальном гидроксиле замещается на радикал и образуется гликозидная связь.

г) Гидроксильные группы сахаров легко реагируют с кислотами с образованием соответствующих ацильных производных.

Реакции при которых изменяется углеродный скелет моносахаридов

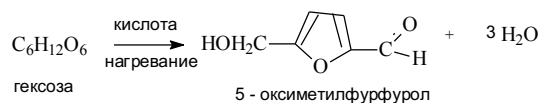
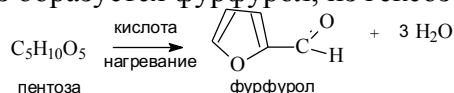
а) Полное окисление моносахаридов.



б) Некоторые моносахариды D-ряда, например, глюкоза, фруктоза и манноза, расщепляются при каталитическом действии ферментов дрожжей, другие - при действии ферментов бактерий.

Реакция дегидратации

При нагревании моносахаридов с концентрированными кислотами происходит дегидратация молекулы. Из пентоз образуется фурфурол, из гексоз - оксиметилфурфурол.



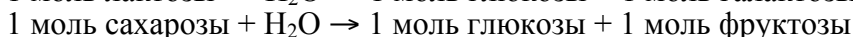
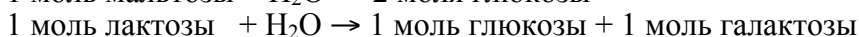
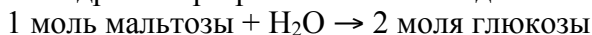
Биозы (дисахариды) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Молекула дисахарида состоит из двух молекул моносахаридов, соединенных гликозидной связью. В зависимости от того, какие атомы углерода участвуют в образовании гликозидной связи, молекула дисахарида может или не может содержать свободную карбонильную группу.

По химическим свойствам олигосахариды можно разделить на две группы: невосстанавливающие и восстанавливающие. Невосстанавливающие сахара не имеют OH-группы ни при одном аномерном центре, восстанавливающие - имеют свободную OH-группу при аномерном центре. Невосстанавливающие сахара называют гликозил-гликозидами; восстанавливающие - гликозил-гликозами.

Свойства дисахаридов характеризуют следующие реакции:

1. Одна из самых важных реакций дисахаридов - это их способность гидролизоваться под действием кислоты или соответствующего фермента. В результате гидролиза разрывается гликозидная связь.



2. Реакции, характерные для карбонильной группы. Так же как моносахариды, мальтоза и лактоза окисляются ионами меди, серебра, ртути, образуют озазоны и вступают во все реакции, характерные для соединений, содержащих свободные карбонильные группы. В сахарозе нет потенциальной свободной карбонильной группы, и она не вступает ни в одну из перечисленных реакций.

3. Реакции, характерные для OH-группы. Гидроксильные группы дисахаридов могут принимать участие в образовании гликозидных связей. Продуктами реакций являются три-, тетра- и полисахариды. С кислородосодержащими кислотами дисахариды образуют сложные эфиры.

4. Реакции, протекающие с разрывом углеродной цепи дисахаридов. Дисахариды могут быть окислены до диоксида углерода и воды. Под действием ферментов дрожжей сахароза и мальтоза дают этанол, а лактоза не изменяется.

5. Цветные реакции. Дисахариды не восстанавливают раствора ацетата меди в разбавленной уксусной кислоте и не дают окраски с раствором иода.

Полисахариды

Полисахариды - углеводы с большой молекулярной массой ($3 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^8$). Так как они не обладают полной однородностью, им не дают систематических названий Гомополисахариды, построенные из остатков D-глюкозы.

Крахмал - главное резервное энергетическое вещество растений, гликоген играет ту же роль у животных. Крахмал и гликоген построены из D -глюкозных единиц, связанных α -1,4 связями (как в мальтозе) и имеют разветвления, образующиеся за счет α -1,6 связей. Крахмал и гликоген различаются числом разветвлений. Гликоген имеет разветвление в каждом 8 - 10 звене, в крахмале имеются структуры почти линейные (амилоза) и структуры с разветвлениями через 20 - 30 звеньев (амилопектин).

Крахмал содержит 10 - 20% амилозы и 80 - 90% амилопектина. Амилоза растворима в воде, дает чисто синюю окраску с иодом, ее молекулярный вес изменяется от 4000 до 50000. В амилопектине глюкозные остатки в каждой цепи связаны 1,4 - гликозидными связями, а эти цепи связаны между собой 1,6-гликозидными связями. Амилопектин сильно набухает в горячей воде, но не растворяется. Молекулярный вес амилопектина больше 500000, с иодом он дает красно-фиолетовую окраску. Нагреванием сухого крахмала при 250°C или его частичным гидролизом в присутствии кислоты получают декстрины. Декстрины - это полисахариды, молекулы которых меньше, чем молекулы крахмала. Декстрины растворимы в воде.

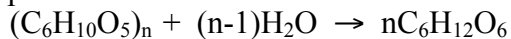
Гликоген - один из важнейших источников энергии для животных организмов. Молекула гликогена представляет собой сильно разветвленную цепь; молекулярный вес гликогена 4 000 000. Гликоген - белый аморфный порошок, который растворяется в воде с образованием опалесцирующих коллоидных растворов.

Целлюлоза придает тканям растений механическую прочность. Она служит как бы скелетом растений. Молекула целлюлозы, подобно амилозе, представляет собой длинную неразветвленную цепь глюкозных остатков, соединенных 1,4-гликозидными связями. В отличие от амилозы, содержащей α -1,4-гликозидные связи, целлюлоза имеет β -1,4- гликозидные связи. Молекулярный вес целлюлозы изменяется от 100000 до 570000 (600000 для очищенной целлюлозы).

Различия в конфигурации между амилозой и целлюлозой (α -1,4 связи и β -1,4 связи, соответственно) ответственны за резко выраженные различия в физических свойствах и еще более удивительные различия в химических свойствах. Крахмал является почти универсальным продуктом питания, целлюлоза перерабатывается лишь некоторыми микроорганизмами.

Химические свойства полиоз

1. Гликозидные связи в полисахаридах гидролизуются под действием кислот или ферментов. Полный гидролиз большинства видов крахмала, гликогена, декстринов и целлюлозы приводит к образованию глюкозы:



2. В полисахаридах практически не содержится свободных карбонильных групп, поэтому они не являются восстанавливающими веществами и не обладают химическими свойствами, характерными для альдегидов и кетонов.

3. Гидроксильные группы полисахаридов реагируют с кислородсодержащими кислотами с образованием сложных эфиров.

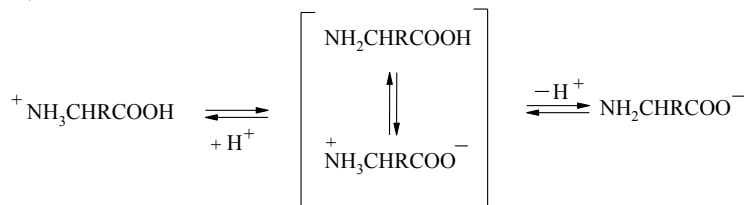
4. Полисахариды, содержащие только углерод, водород и кислород при сгорании превращаются в диоксид углерода и воду, при этом выделяется энергия.

Типичная целлюлоза - хлопок. При его обработке едким натром и сероуглеродом образуется ксантогенат целлюлозы, который растворяется в воде или разбавленной щелочи, образуя так называемый вязкозный раствор. При продавливании вязкозного раствора через фильеры в водный раствор, содержащий серную кислоту, струйки вязкозного раствора превращаются в нити вязкозного волокна.

Лекция 7

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты, которые часто называют аминокислотами, можно рассматривать как замещенные карбоновые кислоты, в которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы. Бывают α -, β -, γ и т.д. аминокислоты. Наибольшее значение имеют α -аминокислоты. Данные соединения имеют свойства как кислот, так и оснований.

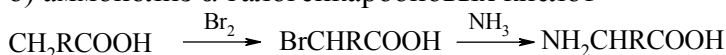


В зависимости от строения радикала аминокислоты подразделяют на следующие группы: алифатические аминокислоты, алифатические оксиаминокислоты, серосодержащие аминокислоты, дикарбоновые аминокислоты (аминокислоты кислотного характера), диаминокислоты (аминокислоты основного характера), жирно-ароматические аминокислоты, гетероциклические аминокислоты и иминокислоты.

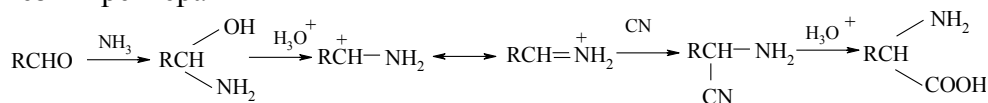
Получение α -аминокислот:

а) гидролиз белков;

б) аммонолиз α -галогенкарбоновых кислот

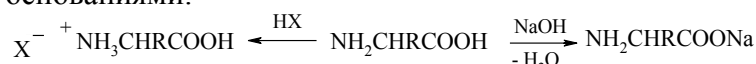


в) Синтез Штреккера

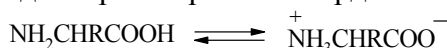


Свойства аминокислот

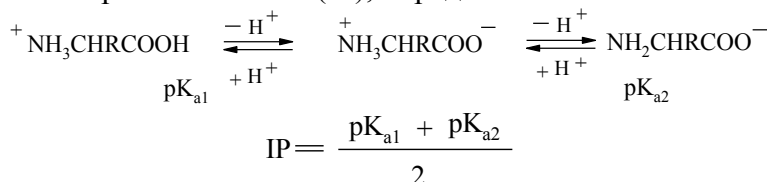
Аминокислоты являются амфотерными электролитами. Они образуют соли как с кислотами так и с основаниями.



В водных растворах и в твердом состоянии происходит образование внутренних солей.

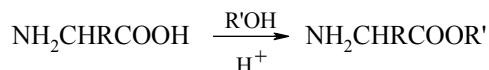


Для каждой аминокислоты имеется свое определенное значение pH, при котором биполярный ион преобладает в равновесии с аммонийной солью и карбоксилатом. Это так называемая изоэлектрическая точка (IP), определяемая соотношением:



В изоэлектрической точке растворимость α -аминокислот в воде минимальна.

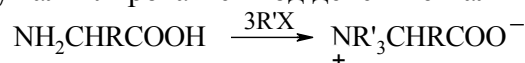
В присутствии неорганических кислот из α -аминокислот и спиртов образуются сложные эфиры, которые в отличие от свободных аминокислот могут подвергаться перегонке.



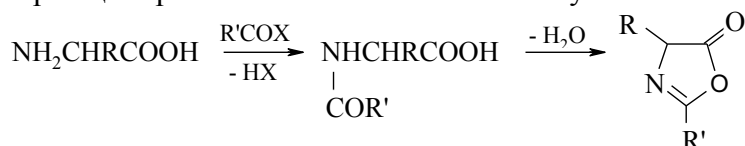
Восстановление гидридами металлов



α -Аминокислоты могут алкилироваться под действием алкилгалогенидов



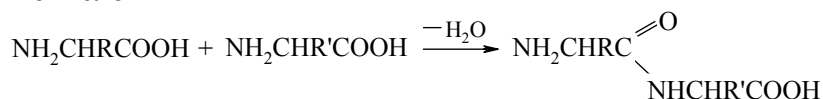
При ацилировании α -Аминокислоты получаются азлактоны



С азотистой кислотой α -Аминокислоты реагируют с образованием оксикислот и выделением азота.



Формально белки и пептиды образуются при конденсации двух или нескольких аминокислот

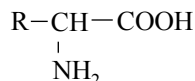


Отличительным структурным признаком пептидов является наличие пептидной группировки $-\text{CONH}-$.

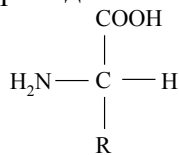
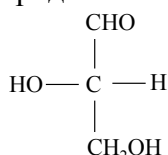
Белки и пептиды

Протеины (белки в узком смысле) относятся к биополимерам.

Протеины с помощью кислотного, основного или ферментативного катализа могут расщепляться на простейшие составляющие – α -аминокарбоновые кислоты, обычно называемые просто α -аминокислотами.



У большинства природных α -аминокислот (за исключением глицина) имеется ассиметричный атом углерода, что обуславливает явление оптической изомерии. Природные аминокислоты принадлежат почти исключительно к L ряду.



L-глицериновый альдегид L-аминокислота

По составу белки делят на простые (протеины) – состоят из только из аминокислотных остатков и сложные (протеиды) – состоят из двух частей: белковой и небелковой (нуклеиновые кислоты, углеводы, комплексносвязанные ионы металлов, липиды, фосфолипиды).

Строение белков:

Первичная – последовательность связи аминокислот.

Вторичная – упорядоченное свертывание полипептидной цепи из-за действия внутримолекулярных водородных связей.

Третичная – это трехмерная конформация его пептидной цепи. Третичная структура существует за счет взаимодействия различных функциональных групп между собой.

Четвертичная – (далеко не для всех молекул) – соответствует размещению в пространстве нескольких молекул.

Простейшие представители белков называются пептидами, т.е. соединениями,

полученными за счет образования пептидной связи.

По числу аминокислотных остатков, участвующих в построении пептида, различают олигопептиды (ди-, три-, до декапептидов) и полипептиды.

Названия пептидов образуют из названий соответствующих аминокислот, причем аминокислоты, принимающие участие в образовании пептидной цепи за счет карбоксильной группы, получают суффикс –ил.

Некоторые из пептидов имеют большое биологическое значение: глутатион, инсулин, многие гормоны и т.д.

Полипептиды, относительная молекулярная масса которых превышает 10000, называют протеинами (белками).

По форме молекул различают фибриллярные белки (волоконистые белки) и глобулярные белки (шарообразно построенные белки). Первые нерастворимы в воде и служат основной составной частью остовных тканей.

Фибромолекулярные белки: коллаген (хрящи, соединительные ткани, кости)

Кератин: волосы, роговая ткань).

Фиброин (шелка, коконы).

Миозин (мускульная ткань).

Вторые растворимы в воде с образованием коллоидных систем

Альбумин (основная составная часть куриного белка).

Глобин (белковый компонент гемоглобина).

При этом различают четыре структурных признака построения белков.

Первичная – последовательность аминокислотных остатков в полипептидных цепях. Эта последовательность определяет строение белка.

(например, миоглобин – 153 аминокислотных остатка)

Вторичная – упорядоченное свертывание полипептидной цепи из-за действия внутримолекулярных водородных связей. Стабилизация при этом осуществляется за счет возникновения спиральной структуры.

Наиболее часто встречается α - спираль, которая содержит 3,7 α - аминокислотных остатков на один виток спирали. Расстояние между отдельными витками 0,544 нм. Бывают и другие виды структур.

Третичная – это трехмерная конформация его пептидной цепи. Третичная структура существует за счет взаимодействия различных функциональных групп между собой.

Четвертичная – (далеко не для всех молекул) – соответствует размещению в пространстве нескольких молекул.

Протеиды

Протеиды являются белковоподобными веществами, в которых с белком связаны составные части небелкового характера, так называемые *простетические группы*. К хромопротеидам относят ферменты дыхания и гемоглобин. В них простетической группой служит красящее вещество.

Гликопротеиды содержат в качестве простетических групп углеводы.

Липопротеиды содержат в качестве простетических групп фосфатиды.

Нуклеопротеиды содержат в качестве простетических групп нуклеиновые кислоты.

Фосфопротеиды содержат в качестве простетических групп фосфорную кислоту.

Простетическую группу ферментов называют коферментом.

Лекция 8

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Широкое распространение гетероциклических соединений в природе (витамины, алкалоиды, пигменты и т.д.), их важная роль в биологических процессах и в промышленности красителей и лекарственных веществ, а также возможность получения из отходов сельского хозяйства и летучей части продуктов коксования угля обуславливают необходимость обстоятельного изучения этого класса соединений.

Некоторые гетероциклические соединения, по свойствам близки к соединениям жирного ряда, уже были нами рассмотрены ранее, например, окись этилена, лактоны, ангидриды двухосновных кислот и др.

Рассматриваемые в лекции гетероциклические соединения в большей или меньшей степени обнаруживают ароматический характер, т.е. по свойствам сходны с бензолом. Эти гетероциклы, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Кроме обычных для ароматических систем реакций замещения и присоединения для гетероциклов характерны также реакции обмена гетероатома и реакции раскрытия цикла. Подобные превращения для бензола и его производных неизвестны.

Строение, номенклатура, ароматичность

Гетероциклическими соединениями называют органические соединения циклического строения, содержащие в кольцах /циклах/ не только атомы углерода, но и атомы других элементов. Такие неуглеродные атомы называют гетероатомами /от греч. "гетерос" - иной, различный/, а содержащие кольца /циклы/ - гетероциклами.

В образовании гетероциклов могут участвовать атомы почти всех элементов, если валентность у них равна не менее двух. Но наиболее важны и чаще всего встречаются гетероциклические соединения, в которых гетероатомами являются атомы O, S, N.

Гетероциклические соединения могут иметь 3,4,5,6 и более атомов в цикле. Они делятся на моноциклические соединения и соединения с конденсированными циклами.

Моноциклические соединения могут быть классифицированы по признаку входящих в них гетероатомов: O, S, N и по числу гетероатомов в цикле, например:



пиррол



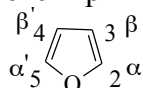
пиразол



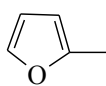
триазол

Номенклатура

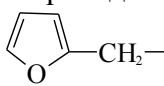
Для большинства часто встречающихся гетероциклических соединений употребляются тривиальные названия. Ниже приведены названия по тривиальной номенклатуре.



оксол, фуран



фурил



фурфурил-



тетрагидрофуран(ТГФ)

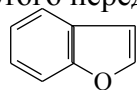
В систематической номенклатуре природа гетероатома обозначается приставками: окса /O/-тия, /S/-аза /N/, размер цикла основами - ОЛ /5/, -ин /6/. Предлагаемые систематические названия основаны на системе Ганга-Видмана, в которой каждое из названий состоит из двух частей: одного или нескольких префиксов, обозначающих гетероатомы, за которыми следует основа названия, указывающая число атомов в кольце и зависящая от того, есть ли в кольце атом азота, является ли кольцо насыщенным или нет. Эта система используется для моноциклов систем с числом звеньев от 3 до 10.

Таблица 1. Префиксы и основы названий по Гангу-Видману

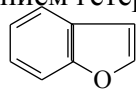
Гетероатом	N		O		S	
Префикс	аза		окса		тия	
число атомов	5	6	5	6	5	6
ненасыщенные	ол	ин	ол	ин	ол	ин
насыщенные	олидин	идин	олан	ан	олан	ан

Если есть заместители, то в гетероциклах с одним гетероатомом нумерацию начинают с этого гетероатома. Когда в цикле имеется несколько гетероциклов, то их нумеруют в порядке: O, S, N. В пятичленных гетероциклах положения 2 и 5 часто обозначают

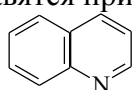
α , α' , а 3 и 4- β , β' . В шестичленных гетероциклах 4-ое положение - γ . Для соединений с конденсированными циклами обычно пользуются специальными названиями. Эти соединения могут быть названы и по циклу, из которых построены их молекулы. Для этого перед названием гетероцикла ставятся приставки бензо-, нафто- и т.д.



кумарон
бензофуран



индол
бензопиррол



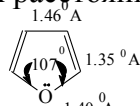
хинолин
бензопиридин

Ароматичность

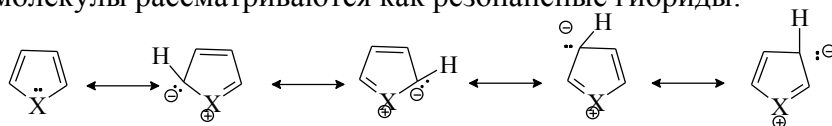
Гетероциклические соединения можно условно разбить на два основных типа. К первому принадлежат системы, содержащие наряду с гетероатомом метиленовые группы и представляющие собой гетероциклические аналоги ациклических соединений. Такого рода насыщенные соединения с атомами O, S, N в цикле в значительной степени близки к аналогичным соединениям жирного ряда /простым эфирам, аминам, сульфидам/. Ко второму типу относятся Г.С., содержащие двойные связи в цикле и обладающие "ароматическим характером", объясняемым сопряжением двойных связей C=C с неперекрывающимися электронными парами гетероатома. Ароматический характер бензола в основном определяется наличием секстета π -электронов и выравниванностью всех связей. В случае пятичленных ненасыщенных г.с. /фурана, пиррола, тиюфена/ возможно образование секстета π -электронов за счет 4 π -электронов от 4-х атомов углерода и 2-х электронов неподеленной пары гетероатома. Шесть π -электронов образуют как в бензоле общее электронное облако.



В результате Р- π -сопряжения кольцо становится плоским, простые связи укорачиваются. Так значения межатомных расстояний в молекуле фурана равны:



Сокращение расстояния C-C /против 1,54 Å/ подтверждает наличие сопряжения связей в цикле. Наличие общего электронного облака приводит к сходству фурана, тиюфена, пиррола и их производных с бензолом. Согласно методу валентных схем, эти молекулы рассматриваются как резонансные гибриды:



Структура 1 вносит основной вклад, т.к. не включает разделения зарядов. Особенно важно то, что для фурана, пиррола, тиюфена возможна только одна валентная структура без разделения зарядов. Это ограничение отражается в теплотах сгорания, согласно которым энергия стабилизации гетероциклов примерно вдвое меньше энергии стабилизации бензола.

Теплота сгорания и энергия стабилизации пятичленных гетероциклов

Соединения	Е ккал/моль		Энергия стабилизации
	эксперимент. найдена	рассчитана	
Бензол	769	827	37,9
Фуран	507	522	16
Пиррол	578	594	16
Тиюфен	612	623	11

Кроме того, электротрицательность гетероатомов изменяется в следующем ряду: O>N>S. Поэтому резонансные структуры I-V вносят меньший вклад в случае фурана по сравнению с пирролом и тиюфеном (кислород менее склонен отдавать свою электронную пару) и, следовательно, фуран является наименее ароматичным из этих трех гетероциклов. Было установлено, что ароматичность изменяется в ряду:

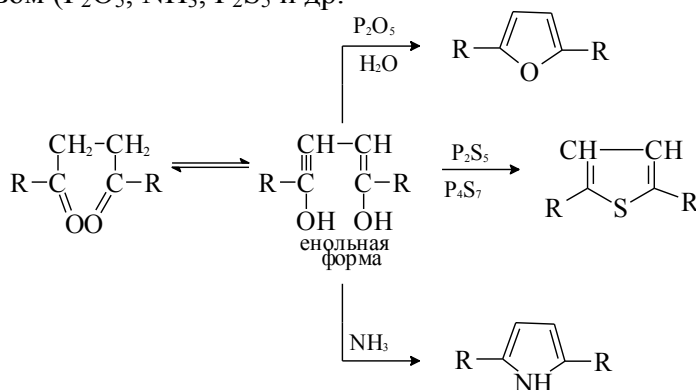
бензол >тиофен>пиррол > фуран.

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

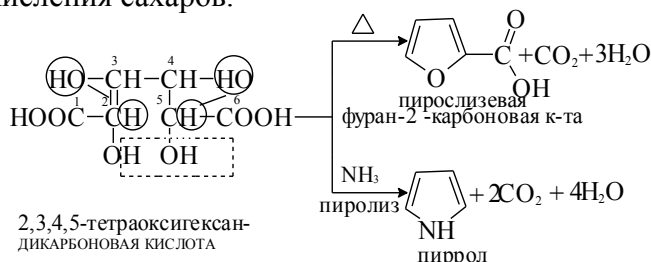
Пятичленные гетероциклические соединения широко представлены в продуктах питания и лекарственных препаратах (в основном в виде конденсированных систем).

Способы получения

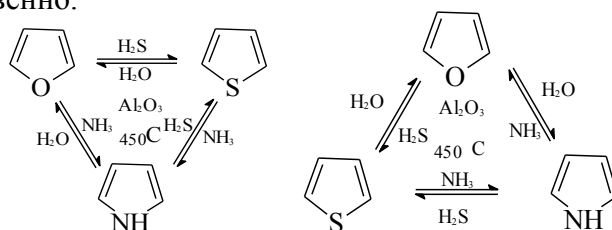
Одним из наиболее общих методов синтеза является реакция циклизации 1,4-диоксосоединений, на которые для получения фурана и его гомологов действуют водоотнимающим средством (P_2O_5 , NH_3 , P_2S_5 и др.).



Получение пятичленных гетероциклов из гликолевой кислоты и других дикарбоновых кислот - продуктов окисления сахаров.

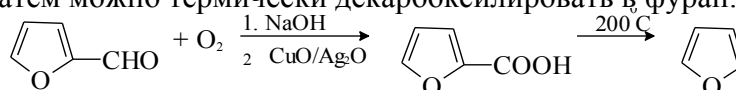


Реакцией Ю.К.Юрьева - реакцией взаимопревращения г.с. - ароматических и гидрированных над дегидратирующим катализатором (Al_2O_3) при $400^\circ C$ в токе H_2S , NH_3 или H_2O соответственно.

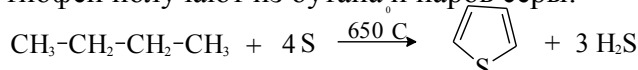


Фуран часто получают из его альдегида - фурфурола, пропуская его с парами воды над катализатором (окись хрома, цинка, марганца) при температуре $400-450^\circ C$. Фурфурол и его производные часто получают из соответствующих углеводов.

Фурфурол может быть превращен в 2-фуранкарбовую (пироглизовую) кислоту по реакции Канницаро или окислением воздухом в присутствии щелочных солей меди и серебра. Кислоту затем можно термически декарбоксилировать в фуран:



В промышленности тиофен получают из бутана и паров серы:

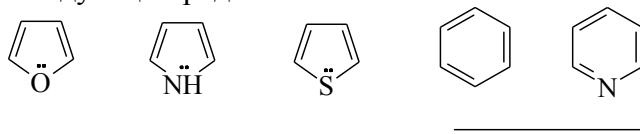


Пиррол в промышленности пиррол получают из фурана и аммиака (реакция Юрьева).

Химические свойства

Г.с. в реакциях электрофильного замещения по активности близки к ароматическим фенолам и аминам. Замещение как правило идет во второе положение гетероцикла, если оно занято - в пятое положение. По активности к реакциям электрофильного

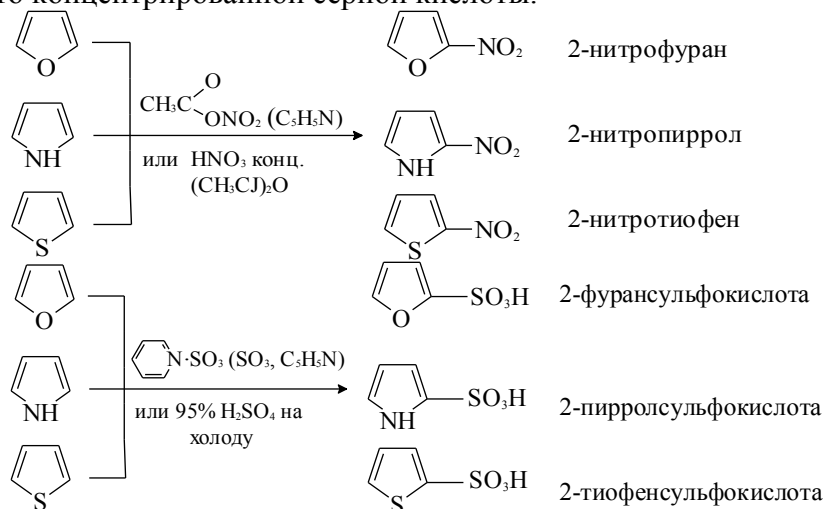
замещения (сульфирования, нитрования, ацилирования, галогенирования) г.с. могут быть расположены в следующий ряд



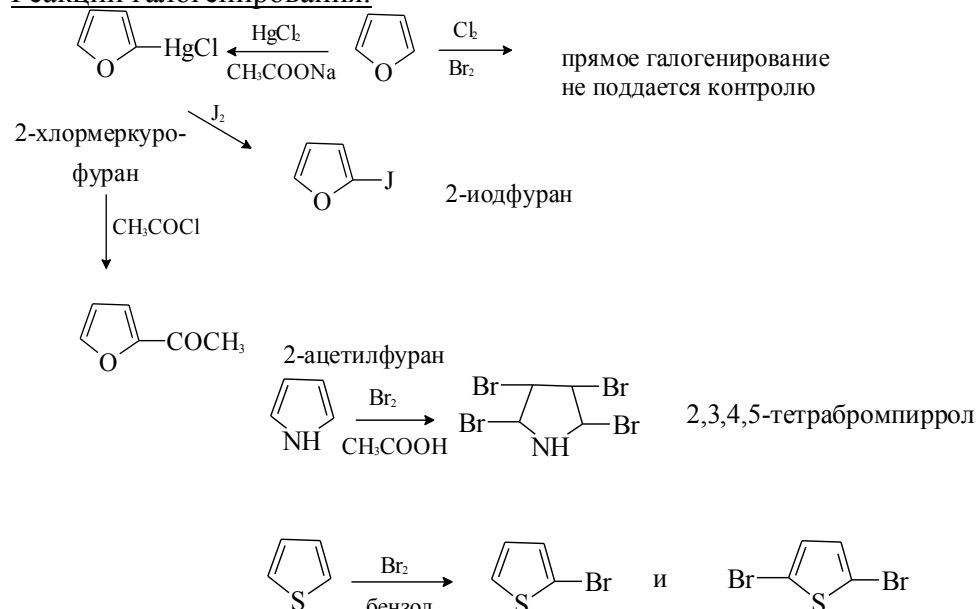
Реакции электрофильного замещения

Присутствие в цикле гетероатома накладывает свои особенности на проведение реакции электрофильного замещения. Условия этих реакций резко отличаются от условий их протекания в случае бензола. Например: при действии на г.с. нитрующей смеси идет осмоление, но их можно пронитровать ацетилнитратом в присутствии пиридина.

Реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу проводят в присутствии более мягких катализаторов (ZnCl_2 , SnCl_4 , HgCl_2) вместо AlCl_3 , либо совсем без них (в случае пиррола). Сульфирование фурана и пиррола осуществляют пиридинсульфотриоксидом вместо концентрированной серной кислоты.



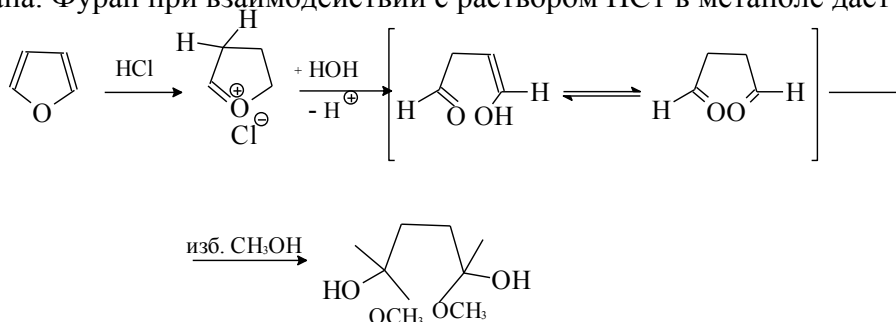
Реакции галогенирования.



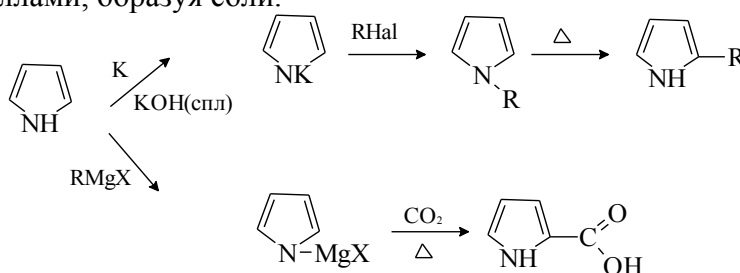
Реакции диенового синтеза (Дильса-Альдера). Наличие двух двойных сопряженных связей приводит к аналогии г.с. с диеновыми углеводородами. Эта аналогия больше всего проявляется у фурана и меньше у пиррола и особенно у тиофена.

Реакции, идущие с участием гетероатома

1). Раскрытие кольца фурана под действием концентрированной кислоты – ацидофобность фурана. Фуран при взаимодействии с раствором HCl в метаноле дает ацеталь:



2). Кислотно-основные свойства пиррола. Пиррол является очень слабой кислотой, он реагирует с металлами, образуя соли.



Основные свойства, которые можно было бы предложить у пиррола, как вторичного амина, очень ослаблены за счет сопряжения электронной пары с кольцом и маскируются быстрой полимеризацией под влиянием кислот.

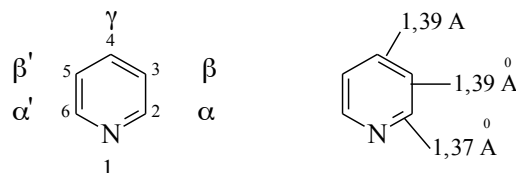
3). Свойства гетероатома "S". Тиофен более устойчив к кислотам, чем фуран и пиррол. Сера в тиофене не аналогична сульфидной. Сам тиофен не дает соединений, окисленных по гетероатому.

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Среди производных пиридина обнаружено большое число физиологически активных веществ, обладающих широким спектром действия. Амид β -пиридинкарбоновой кислоты – витамин PP. Диэтиламид никотиновой кислоты применяется как возбуждающее сердечную деятельность под названием кордиамина. Производные изоникотиновой кислоты применяются как противотуберкулезные препараты. 4-Амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота является одним из сильнейших гербицидов: 2 г этой кислоты способны уничтожить растительность на площади в 1 га. Витамины группы B₆ входят в структуру ферментов, регулирующих обмен и катализирующих, в частности, реакции переаминирования аминокислот и их декарбоксилирования.

Строение шестичленных гетероциклических соединений. Ароматичность.

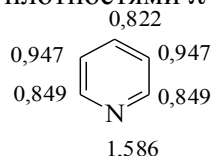
Важнейшим шестичленным гетероциклом с одним гетероатомом является пиридин. Пиридин можно рассматривать как бензол, в котором трехвалентная группа CH – замещена атомом азота:



Ароматичность

Структура пиридина напоминает структуру бензола. Все углерод-углеродные связи плоского шестиугольника, состоящего из пяти углеродных атомов и одного атома азота, имеют одинаковую длину /1,39 Å/, среднюю между длиной простой C-C /1,54 Å/ и двойной C-C /1,34 Å/ связей. Две связи C-N также имеют одинаковую длину /1.37 Å/,

меньшую, чем длина простой связи C-N /1,47 Å/ и большую, чем длина двойной связи C=N /1,28 Å/. Такие параметры молекулы пиридина и его ароматичность обусловлена делокализацией шести π-электронов, по одному от каждого из пяти атомов углерода и одного от атома азота. Таким образом, пиридин является типичным ароматическим соединением, имеющим секстет π-электронов, образующих единую замкнутую электронную систему, аналогичную бензолу. Распределение электронной плотности в пиридине напоминает распределение электронной плотности в нитробензоле. Это сходство согласуется с вычисленными плотностями π-электронов в пиридине:



Реакции электрофильного замещения идут в пиридине труднее, чем в бензоле, и направляются в положения 3 и 5, а нуклеофильное замещение идет легче, чем в бензоле и направляется в положения 2,4,6. Согласно методу валентных схем, пиридин может рассматриваться как резонансный гибрид структур.

Способы получения

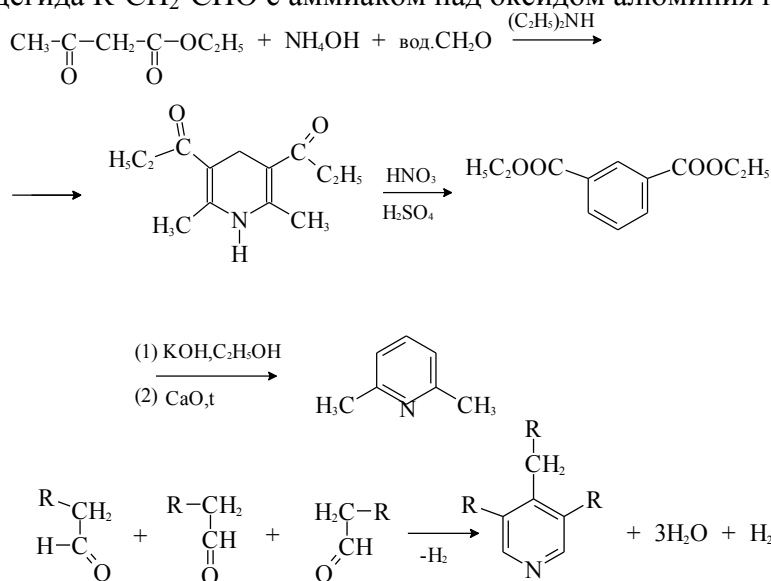
Пиридин впервые извлечен из костяного масла (1851 г.), а затем из каменноугольного дегтя (1854 г.). До 1950 года каменноугольная смола была единственным промышленным источником получения пиридина, хотя содержание его в смоле менее 0,1%.

Для синтеза пиридина и его гомологов предложено ряд реакций.

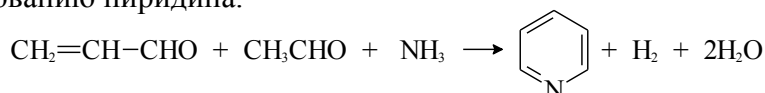
Акролеин при конденсации с аммиаком образует β-пиколин (Байер, 1870 г.).

Синтез Ганча представляет собой общий метод получения производных пиридина конденсацией β-кетозэфиров, альдегидов и аммиака с образованием дигидропиридинов, которые затем окисляют до соответствующих производных пиридина.

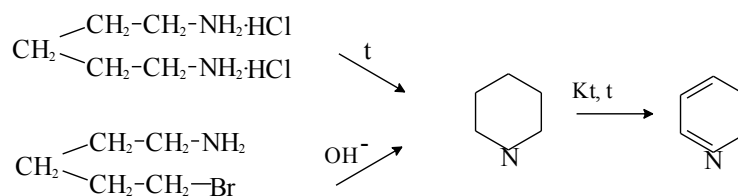
Пиридиновые основания образуются (А.Е.Чичибабин и др.) при пропускании смеси альдегида R-CH₂-CHO с аммиаком над оксидом алюминия при 400° С.



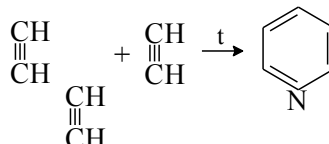
Нагревание смеси акролеина и уксусного альдегида с аммиаком приводит к образованию пиридина.



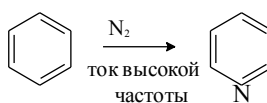
Одним из простых способов синтеза пиридина является дегидрогенизация пиперидина, который может быть получен либо нагреванием гидрохлорида 1,5-пентаметиленамина, либо действием щелочи на 5-бромамиламин.



Рамзай (1877 г.) получил пиридин, пропуская смесь ацетилена с синильной кислотой через раскаленную трубку:



Б.М. Михайлов наблюдал образование пиридина, пропуская через бензол азот, возбужденный электромагнитным полем высокой частоты. Атом азота в этом случае заместил группу CH.



Химические свойства

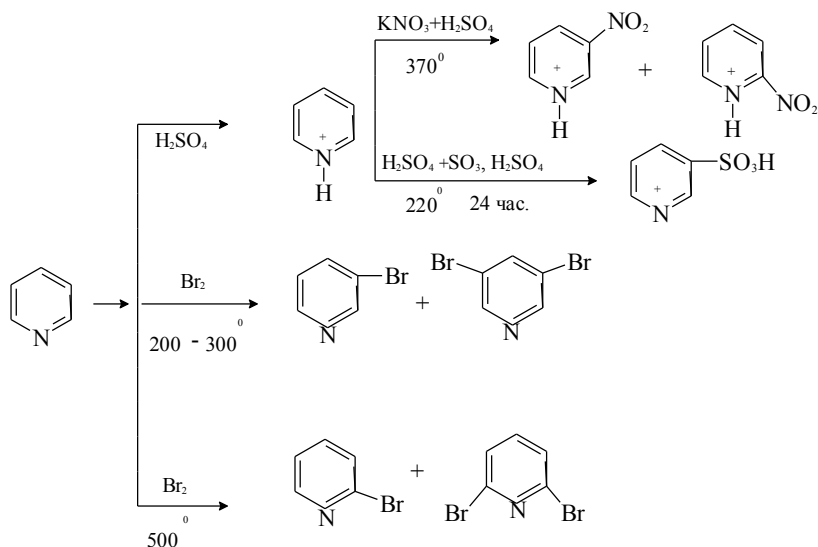
Для пиридина, подобно другим ароматическим гетероциклам, характерны реакции электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения. Реакции электрофильного замещения в пиридине идут труднее, чем в нитробензоле и направляются в 3 и 5 положение (мета-положение). В этом сказывается дезактивирующее влияние атома азота. Кроме того, эти реакции, как правило, проводят в кислой среде, в которой пиридин, реагируя в виде соответствующей соли, несет на атоме азота положительный заряд, еще более дезактивирующий кольцо к электрофильной атаке.

Наиболее важны реакции замещения в ядре пиридина, происходящие при действии нуклеофильных агентов. Нуклеофильное замещение идет в 2,4,6-положениях и легче, чем в бензоле. Так, пиридин можно аминировать амидом натрия при нагревании, гидроксिलировать действием едкого натра, а также алкилировать алкил- и ариллитием.

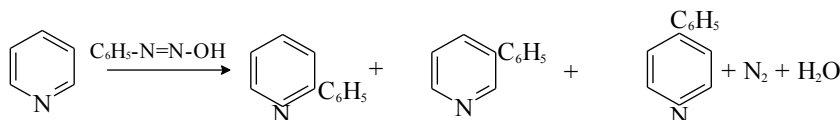
Наличие неподеленной пары электронов на атоме азота в пиридине обуславливает его основные свойства. ($K_{\text{осн.}} = 2,3 \times 10^{-9}$). Основные свойства у пиридина более слабо выражены, чем у аминов жирного ряда, что связано с сопряжением неподеленной электронной пары атома азота пиридина с π -электронами ядра (наличие $p-\pi$ - сопряжения), и поэтому образуются соли только с сильными кислотами.

Для гомологов пиридина характерны реакции боковых цепей. К ним относятся реакции окисления и реакции α - и γ - метильных групп метилпиридинов.

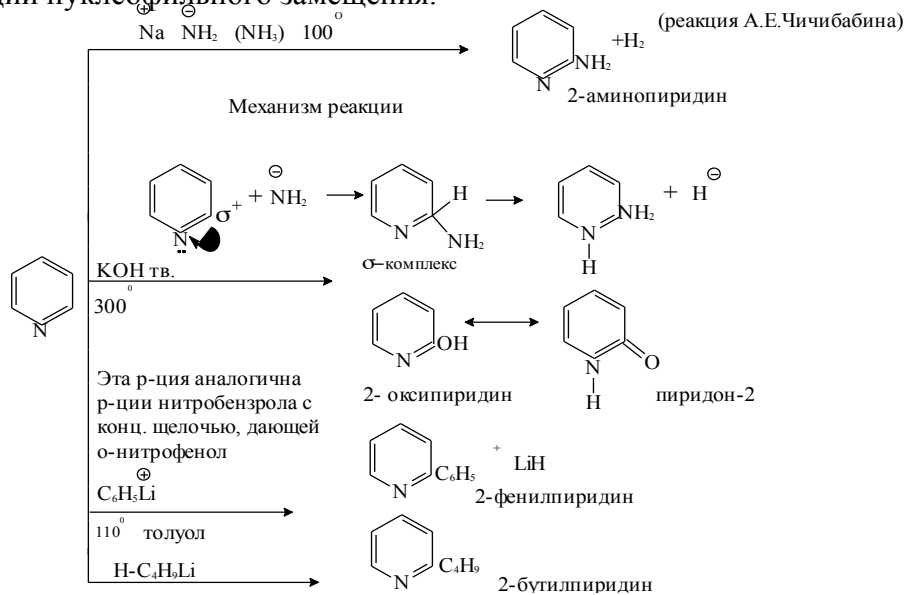
Реакции электрофильного замещения. При увеличении температуры до 500°C основными продуктами реакции являются 2-бром и 2,6-дибромпиридин. Изменение ориентации при повышении температуры объясняется тем, что в этих условиях процесс принимает радикальный характер.



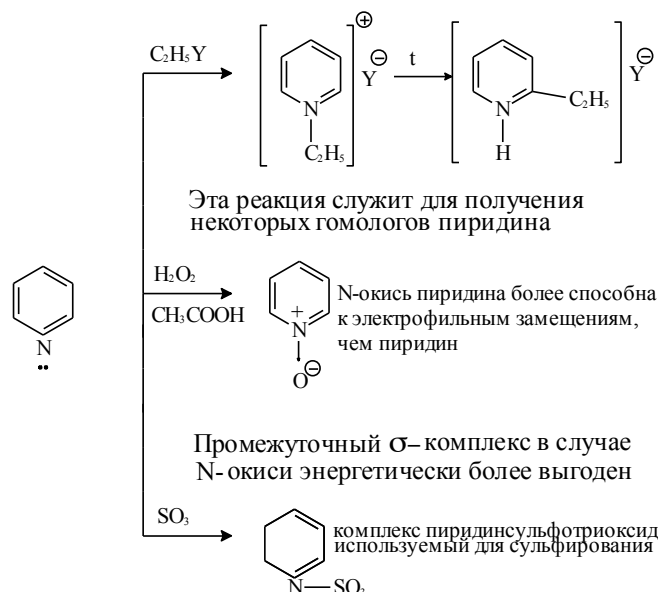
К реакциям радикального замещения в пиридине относится арилирование при действии фенилдиазогидрата. Образуется смесь, содержащая 55% 2-фенил, 30% 3-фенил, 15% 4-фенилпиридина.



Реакции нуклеофильного замещения.

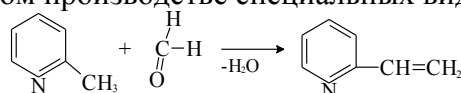


При нагревании галогеналкилов алкильные радикалы переходят от атомов азота к углероду ядра в положение 2 или 4. Так, иодэтилат пиридина изомеризуется в иодистый 2-этилпиридин.

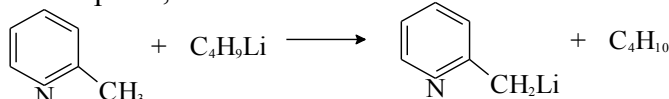


Атомы водорода α - и γ -метиленовых групп обладают повышенной протонирующей способностью и похожи на водороды метильных групп о- и п-нитротолуола.

Так, метилпиридины вступают в конденсацию кротонового типа с альдегидами. Конденсируя α -метилпиридин с формальдегидом и дегидратируя образующийся β - α -пиридин-этанол, получают α -винилпиридин, применяемый для сополимеризации с бутадиеном при промышленном производстве специальных видов каучуков.



Водород α -метилпиридина при действии алкиллития легко замещается на литий с образованием α -литийметилпиридина, который может быть использован для металлорганических синтезов. В толуоле водород метильной группы замещается лишь при метилировании алкилнатрием, но не алкиллитием.



Пиперидин обладает свойствами алифатического амина. Он значительно более сильное основание, чем пиридин. Основность его такая же, как у диэтиламина. Подобно алифатическим вторичным аминам замещает иминный атом водорода остатками (алкилы, ацилы, нитрозогруппа). Может быть дегидрирован в пиридин нагреванием с серной кислотой или с помощью никелевых или палладиевых катализаторов. Устойчив к окислителям.

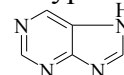
Пуриновые и пиримидиновые основания. Нуклеиновые кислоты

В состав нуклеиновых кислот входят 5 гетероциклических оснований: производные пурина (аденин и гуанин) и производные пиримидина (тимин и цитозин).

Пиримидин

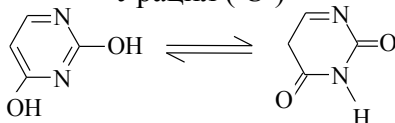


Пурин

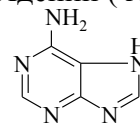


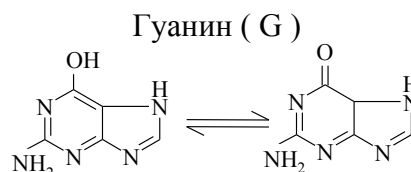
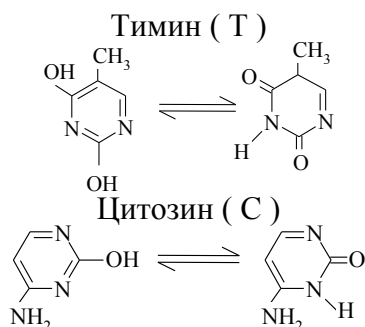
Следует отметить, что большинство гетероциклических оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, могут существовать в виде двух таутомерных форм.

Урацил (U)



Аденин (A)



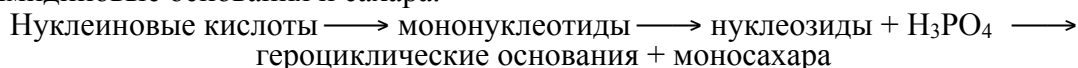


Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты как один из компонентов живой материи были открыты в 1869 г. швейцарским врачом Иоганом Миллером. Однако бурное развитие химии и биологии нуклеиновых кислот началось в конце 40-х – начале 50-х годов XX века, когда было установлено, что один из двух главных типов нуклеиновых кислот – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) является носителем наследственной информации. На протяжении второй половины XX века нуклеиновые кислоты были важнейшим объектом исследований химии и биологии. Химики создали методы установления детальной химической структуры нуклеиновых кислот, их искусственного синтеза, изучили их поведение при разных химических воздействиях. Биохимики выяснили биологические функции нуклеиновых кислот в живом организме.

Состав и строение нуклеиновых кислот

Подобно белкам нуклеиновые кислоты также являются высокомолекулярными соединениями, но в отличие от белков построены они не из аминокислот, а из других мономеров- нуклеотидов. Нуклеиновые кислоты представляют собой полимерные вещества с молекулярным весом $2,5 \cdot 10^4$ – $2,0 \cdot 10^9$, состоящие из гетероциклических оснований, углевода и фосфорной кислоты. При действии специфических ферментов кислот щелочей и других химических агентов нуклеиновые кислоты расщепляются на более простые компоненты. Например, при мягком гидролизе щелочами или водным раствором аммиака рибонуклеиновые кислоты распадаются на мононуклеотиды, которые в свою очередь отщепляют остаток фосфорной кислоты при нагревании до 145°C . с водным аммиаком. Образующиеся при этом нуклеозиды в условиях кислотного гидролиза разлагаются на простейшие компоненты - пуриновые и пиримидиновые основания и сахара.



Нуклеозиды

Нуклеозиды – это N-гликозиды пиримидиновых или пуриновых оснований, в которых первый углеродный атом пентозы (атом углерода, обозначаемый 1) связан гликозидной связью с N-1-пиримидина или N-9-пурина. Разрыв N-гликозидной связи протекает в кислой среде лишь при высокой температуре.

Гликозидная связь в природных нуклеозидах – это всегда β -связь, а пентозы всегда присутствуют в фуранозной форме. Существует два ряда нуклеозидов: рибонуклеозиды, которые содержат в качестве углеводного компонента D-рибозу, и 2'-дезоксирибонуклеозиды, которые содержат 2-деокси- D -рибозу. Тривиальные названия четырёх главных рибонуклеозидов: аденозин, гуанозин, цитидин и уридин; и соответственно четырёх дезоксирибонуклеозидов: дезоксиаденозин, дезоксигуанозин, дезоксицитидин и дезокситимидин.

По систематической номенклатуре нуклеозиды называют с указанием составных частей и связей между ними. Например, аденозин - это 9- β - D –рибофуранозиладенин.

Значок "штрих" у атомов углерода сахара ставят для того, чтобы отличить атомы углерода сахарного остатка от атомов углерода, входящих в состав азотистых оснований-пуриновых или пиримидиновых (в них есть свои атомы углерода под номером 3 и 5, но уже обозначаемые без штрихов). С помощью этих значков удаётся точно пронумеровать все атомы в нуклеотидах, составляющих ДНК.

Мононуклеотиды.

Нуклеотиды представляют собой фосфаты нуклеозидов, в которых фосфорная кислота связана сложноэфирной связью с одной из свободных гидроксильных групп пентозы. Следует иметь в виду, что присоединение фосфорной компоненты осуществляется либо к 3', либо к 5' атомам углерода сахара. Известны дифосфаты и трифосфаты нуклеозидов.

Название нуклеотида строится из названия нуклеотида, номера атома С, у которого этерифицирована группа - ОН, указания количества фосфатных остатков и слова фосфат. Например, уридин-5'-монофосфат.

В зависимости от того, содержат ли нуклеотиды 2-дезоксид-Д-рибозу или же Д - рибозу, они называются соответственно дезоксирибонуклеотидами или рибонуклеотидами. Свободные нуклеотиды содержатся в значительных количествах во всех клетках. Например, АТФ - аккумулятор и переносчик энергии. Нуклеотиды входят в состав ферментов, например НАД, ФАД.

Полинуклеотиды представляют собой высокомолекулярные соединения, построенные из ряда мононуклеотидных единиц. В образовании полинуклеотидов участвуют 3'-атом углерода одного нуклеотида и 5'-атом углерода последующего.

Нуклеиновые кислоты

Полинуклеотиды называют нуклеиновыми кислотами. У нуклеиновых кислот различают первичную структуру, которая определяется последовательностью расположения нуклеозидов, связанных друг с другом фосфордиэфирными связями, проще говоря, она определяется последовательностью расположения пуриновых и пиримидиновых оснований. Обычно первичную структуру записывают: рА рU рС рG, где р - остаток фосфорной кислоты.

Вторичная структура НК - пространственное расположение макромолекулы. Определяется межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями. Основу макромолекулы НК составляет сахарофосфатный остов (полиэфир фосфорной кислоты и рибозы или дезоксирибозы). К этому остову присоединены остатки азотистых оснований, которые участвуют в различных межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействиях. В частности между ними происходит образование водородных связей. Именно азотистые основания обуславливают все функции НК.

Различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты.

РНК

В состав РНК входят азотистые основания: аденин, гуанин, урацил и цитозин и моносахарид - рибоза.

Вторичная структура РНК – одна полинуклеотидная цепь с различными пространственными формами. Одна из них - спираль, в которой азотистые основания расположены друг над другом.

Различают следующие виды РНК:

- 1) м - РНК (матричная или информационная) $M = 2 \cdot 10^6$; составляет до 10% всей клеточной РНК. Является матрицей для синтеза белка.
- 2) т - РНК (транспортная) $M = 25000$; составляет 10-15 % клеточной РНК. Переносит аминокислоты из цитоплазмы на рибосомы, содержит антикодон.
- 3) р - РНК (рибосомная) Сосредоточена в рибосомах, роль малоизучена.
- 4) Вирусная РНК. Хранит генетическую информацию вирусов $M \approx 1-3 \cdot 10^6$

ДНК

В состав ДНК входят: азотистые основания - аденин, гуанин, цитозин и тимин; моносахарид - дезоксирибоза.

Вторичная структура ДНК - двухцепочечная. В основном у прокариот ДНК имеет форму кольца; у эукариот - двойной спирали (дуплекса). Причём в ядре ДНК распределена по хромосомам. У человека 23 пары хромосом.

Существующие представления о структуре ДНК сложились в начале 50-х годов. Самым важным ключом для разгадки структуры ДНК стало открытие, сделанное в конце 40-х годов Чарграффом и его коллегами из Колумбийского университета. Они сделали следующие выводы:

1. Препараты ДНК, выделенные из различных тканей одного и того же организма, имеют одинаковый нуклеотидный состав;
2. Нуклеотидный состав ДНК у разных видов различен;
3. Нуклеотидный состав ДНК у организма данного вида не зависит от возраста организма, условий питания и внешней среды;
4. Почти во всех исследованиях число остатков аденина равно числу остатков тимина, а число остатков гуанина равно числу остатков цитозина.
Следовательно, число пиримидиновых остатков равно числу пуриновых остатков, т.е.

$$A + G = T + C;$$

5. ДНК близких видов имеют весьма сходный нуклеотидный состав, тогда как эволюционно отдалённые организмы, как правило, заметно отличаются один от другого по своему нуклеотидному составу, что может быть использовано в качестве таксономического признака (наука о номенклатуре, описании и классификации организмов). Иными словами, при переходе от одного вида ДНК к другому изменяется соотношение:

$$A+T / G+C=K_{\text{сп}}(\text{коэффициент специфичности})$$

Если $K_{\text{сп}} > 1$ - имеем дело с АТ – типом ДНК

$K_{\text{сп}} < 1$ - имеем дело с ГС – типом ДНК

Кроме того, учёные Р.Франклин и М.Уилкинс сделали рентгеноструктурный анализ ДНК и показали, что для её цепи характерны два типа периодичности вдоль длинной оси: 0,34 нм и 3,4 нм.

На основании этих данных в 1953 г. американский генетик Джеймс Уотсон и английский физик Френсис Крик предложили трёхмерную модель ДНК.

Модель состоит из двух цепей ДНК, закрученных в спираль вправо вокруг одной и той же оси с образованием двойной спирали (дуплекса). Две цепи в этой спирали антипараллельны, т.е. их 5'-3' межнуклеотидные фосфордиэфирные мостики направлены в противоположные стороны.

Гидрофильные сахарофосфатные остовы расположены на внешней стороне спирали и обращены в сторону окружающей воды. При $pH = 7$ фосфатные группы все ионизированы, заряжены отрицательно, поэтому ДНК - сильная кислота.

Гидрофобные пуриновые и пиримидиновые основания уложены стопкой внутри двойной спирали, это плоские молекулы и они сближены между собой и расположены перпендикулярно оси. Такая внутриспиральная структура позволяет сблизиться определенным основаниям: аденину и тимину; цитозину и гуанину с образованием между ними водородных связей. Такие пары оснований называются комплементарными. Другие пары оснований не вписываются в эту схему, что подтверждает правило Чарграффа.

С помощью молекулярной модели Уотсон и Крик показали, что стопкообразно уложенные внутри двойной спирали пары оснований должны располагаться на расстоянии 0,34 нм друг от друга. На каждый полный оборот спирали приходится 10 пар, что составляет 3,4 нм. Таким образом, в модели были отражены данные рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

а) основная литература (библиотека СГАУ)

1. **Органическая химия. Основной курс.**: Учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2013. - 808 с.: ил.; 70x100 1/16. - (Высшее образование: Бакалавриат). (п) ISBN 978-5-16-006956-2, 500 экз. Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/415732>

2. **Органическая химия. Краткий курс**: Учебное пособие / Иванов В.Г., Гева О.Н. - М.:КУРС, НИЦ ИНФРА-М, 2018. - 222 с. Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/912392>

3. Шипуля, А.Н. **Курс лекций по органической химии**[Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Н. Шипуля, Ю.А. Безгина, Е.В. Волосова и др. – Ставрополь: Параграф, 2014. – 116 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=514870>

б) дополнительная литература

1. **Органическая химия** [Электронный ресурс] : практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост.: Т.И. Бокова, Н.А. Кусакина, И.В. Васильцова. – Новосибирск: Золотой колос, 2014. – 140 с. - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=515902>

2. **Органическая химия**/НайденкоЕ.С. - Новосиб.: НГТУ, 2014. - 91 с.: ISBN 978-5-7782-2513-8. Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/549401>

3. Найденко Е.С. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.С. Найденко. — Электрон. текстовые данные. — Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. — 91 с. — 978-5-7782-2513-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44674.html>

в) ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

- Электронная библиотека СГАУ - <http://library.sgau.ru>
- Органическая химия - <http://www.chemistry.ssu.samara.ru> (Общая органическая химия под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллеса, пер. с англ., т. 1-12., М., 1981-1988).
- Органическая химия – химия - <http://www.himhelp.ru/section25/>
- Органическая химия – интерактивный мультимедиа учебник - <http://www.chemport.ru>

СОДЕРЖАНИЕ

Тема 1. Теоретические основы органической химии	3
Тема 2. Химия углеводов	8
Тема 3. Галогенпроизводные углеводов. Спирты и фенолы.	35
Альдегиды и кетоны.	
Тема 4. Карбоновые кислоты.	48
Тема 5. Нитросоединения, амины и аминокислоты.	60
Серусордерживающие органические соединения	
Тема 6. Жиры. Оксо- и оксикислоты. Углеводы	65
Тема 7. Аминокислоты.	74
Тема 8. Гетероциклические соединения.	77
Литература	89