

Учреждение образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии


_____ Н. И. Дроздова
01.09. 2025

Согласовано
Декан
биологического факультета


_____ Н.А. Лебедев
01.09. 2025



**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование
(биология и химия)**

Часть 2

Составители:
доцент Е.В. Воробьева

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

20.10. 2025 г. протокол № 1

Гомель 2025

Учреждение образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2025

Согласовано
Декан
биологического факультета

_____ Н.А. Лебедев

_____ 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование
(биология и химия)**

Часть 2

Составители:
доцент Е.В. Воробьева

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

_____ 2025 г. протокол № _____

Гомель 2025

Содержание

- 01 Титульный лист
- 02 Содержание
- 03 Пояснительная записка

1 Теоретический раздел

- Тема 1: Ароматические углеводороды. Бензол, его гомологи и производные
- Тема 2: Полициклические ароматические соединения
- Тема 3: Галогензамещённые алканы
- Тема 4: Ненасыщенные галогенпроизводные и металлоорганические соединения
- Тема 5: Одноатомные спирты
- Тема 6: Многоатомные спирты. Ненасыщенные и ароматические спирты
- Тема 7: Фенолы
- Тема 8: Простые эфиры
- Тема 9: Альдегиды и кетоны
- Тема 10: Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты
- Тема 11: Функциональные производные карбоновых кислот
- Тема 12: Дикарбоновые кислоты
- Тема 13: Непредельные карбоновые кислоты
- Тема 14: Производные угольной кислоты

2 Практический раздел

- 2.2 Задания и упражнения
- 2.3 Лабораторный дневник

3 Контроль знаний

- 3.1 Вопросы к экзамену
- 3.2 Задания к билетам

4 Вспомогательный раздел

- 4.1 Учебная программа дисциплины
- 4.2 Критерии оценок по дисциплине

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Органическая химия» (ЧАСТЬ II) представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия).

Основная задача ЭУМК «Органическая химия» – способствовать изучению студентами основных положений органической химии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов биологического профиля; раскрыть химический смысл биологических процессов, научить студентов видеть особенности химического строения органических соединений для объяснения протекания химических реакций и биологических процессов, четко понимать принципиальные возможности получения органических веществ определенной структуры, осуществлять выбор оптимальных условий химических реакций.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении теоретических основ органической химии и в овладении практических приложений этой дисциплины.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами органической химии; знанию современного состояния науки, места органической химии в системе других наук; методами качественного и количественного анализа веществ; ознакомлению с основными достижениями современной органической химии и перспективами их использования в решении различных проблем; ролью органической химии в изучении биологических объектов; в усвоении представлений о теоретических основах и практическом приложении органической химии; в овладении знаниями о физико-химических закономерностях протекания химических реакций; в применении законов органической, физической и коллоидной химии при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Органическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении качественного и количественного состава веществ; обращении с оборудованием, химическими веществами, проведении анализа органических веществ.

ЭУМК включает в себя:

- ✓ титульный лист,
- ✓ пояснительную записку,
- ✓ теоретический раздел, который содержит тексты лекций по органической химии (часть II);
- ✓ практический раздел, который содержит подробное описание лабораторных занятий; заданий и теоретических вопросов для семинарских и практических занятий;
- ✓ раздел контроля знаний студентов, включающий вопросы и задания к экзамену;
- ✓ вспомогательный раздел, который содержит программу дисциплины и критерии оценок.

Изучение дисциплины «Органическая химия» осуществляется студентами специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия) дневной формы в течение трех семестров.

Всего на изучение учебной дисциплины на дневной форме получения образования отводится 396 часов, из них аудиторных - 186 часов (в том числе 70 часов – лекции (из них УСР 16 часов), 52 часа - лабораторные занятия, 32 часа - практические занятия, 32 часа - семинары). Количество зачетных единиц - 11. Формы текущего контроля - зачет (1 семестр) и экзамен (2, 3 семестры).

**Распределение аудиторного времени по видам занятий, курсам и семестрам
(дневная форма получения образования)**

Курс/семестр	Всего часов по учебной дисциплине	Аудиторные часы					Самостоятельная (внеаудиторная) работа	Форма контроля	Всего зачетных единиц
		Всего	Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия			
1 курс, 1 семестр	108	44	16	8	8	12	-	зачет	3,0 з.е.
1 курс, 2 семестр	180	82	28	12	14	24	4	экзамен	5,0 з.е.
2 курс, 3 семестр	108	60	18	12	10	16	4	экзамен	3,0 з.е.
Всего по дисц.	396	186	62	32	32	52	8		11 з.е.

В части II ЭУМК представлены материалы, необходимые для работы в 2 семестре 1 курса.

План лекционных, практических и лабораторных занятий 2 семестр

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов				УСР
		лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	
РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ (продолжение)						
1	Ароматические углеводороды. Бензол, его гомологи и производные	4	1	1	2	
2	Полициклические ароматические соединения	-	1	1	-	2
РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ						
1	Галогензамещённые алканы	2	1	1	2	
2	Непредельные галогенпроизводные и металлоорганические соединения	2	-	-		2
3	Одноатомные спирты	2	1	1	4	
4	Многоатомные спирты Ненасыщенные и ароматические спирты	2	1	1	2	
5	Фенолы	2	1	2	4	
6	Простые эфиры	2	1	1		2
7	Альдегиды и кетоны	4	1	1	2	
8	Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты	2	1	1	2	
9	Функциональные производные карбоновых кислот	2	1	2	2	
10	Дикарбоновые кислоты	1	1	1	2	
11	Непредельные карбоновые кислоты Производные угольной кислоты	1	1	1	2	
Всего за 2 семестр		26	12	14	24	6

Тема 1: Ароматические углеводороды (арены)

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля
2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен.
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
4. Химические свойства аренов
5. Способы получения и практическое использование аренов

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля

Единой характеристики, позволяющей надежно классифицировать соединение как ароматическое или неароматическое не существует. Основными характеристиками ароматических соединений являются:

- **Склонность к реакциям замещения**, а не присоединения (определяется легче всего, исторически первый признак, пример — бензол, в отличие от этилена не обесцвечивает бромную воду)

- **Энергетический критерий** энергии, в сравнении с системой несопряженных двойных связей. Также называется Энергией Резонанса (выигрыш настолько велик, что молекула претерпевает значительные преобразования для достижения ароматического состояния, например циклогексадиен легко дегидрируется до бензола, двух и трехатомные фенолы существуют преимущественно в форме фенолов (енолов), а не кетонов и т.д.).

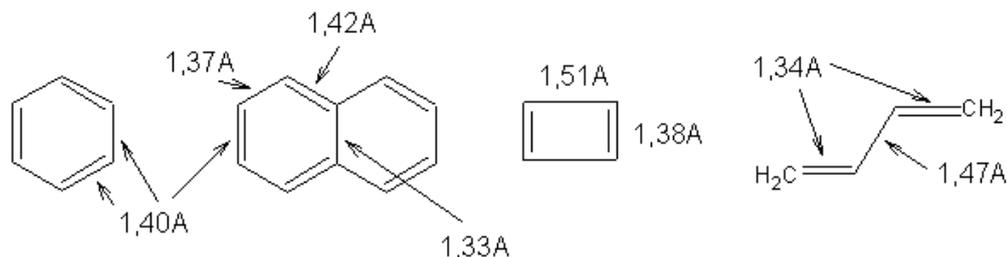
При гидрировании молекулы бензола до циклогексана удельная «теплота» гидрирования (на одну кратную связь) меньше, чем при гидрировании циклогексена:



Гидрирование 3-кратных связей дает $28,6 \times 3 = 85,8$ кКал/моль, а бензол выделяет только $49,8$ кКал/моль. Разница в $36,6$ кКал/моль представляет уменьшенную на эту величину внутреннюю энергию бензола (называемую энергией стабилизации, делокализации или энергией резонанса).

- **Наличие кольцевого магнитного тока** (наблюдение требует сложной аппаратуры), этот ток обеспечивает смещение хим-сдвигов протонов, связанных с ароматическим кольцом в слабое поле (7-8 м.д. для бензольного кольца), а протонов расположенных над/под плоскостью ароматической системы — в сильное поле (спектр ЯМР).

- **Структурный критерий** показывает, что в молекулах ароматических соединений не наблюдается альтернирования длин связей, которое хорошо заметно у неароматических соединений:



Впрочем, даже для некоторых соединений, считающихся вполне «ароматическими» (например, нафталин), наблюдается некоторая разница в длинах связей.

- **Наличие плоскости** (минимально искаженной), в которой лежат все (либо не все — гомоароматичность) атомы образующие ароматическую систему. При этом кольца пи-электронов, образующиеся при сопряжении двойных связей (либо электронов входящих в кольцо гетероатомов) лежат над и под плоскостью ароматической системы.

Практически всегда соблюдается Правило Хюккеля: ароматической является плоская, циклическая, сопряженная система, содержащая $(4n + 2)$ p-электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$).

НО!!! В то же время, в случае пери-сочленения (есть атом(ы), принадлежащий(е) одновременно 3 циклам, то есть возле него нет атомов водорода или заместителей), общее число пи-электронов не соответствует правилу Хюккеля (фенален, пирен, коронен).

Антиароматические соединения. Система, содержащая $4n$ электронов является антиароматичной их стабильность в циклическом состоянии ниже стабильности открытых аналогов. Поскольку антиароматичность энергетически крайне невыгодна, соединения стараются потерять плоскую структуру (и как результат — отсутствие сопряжения).

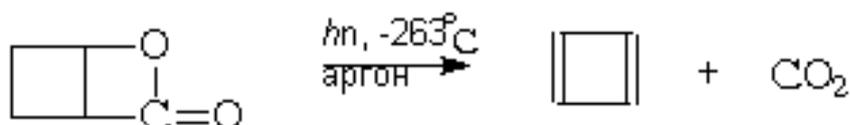
Антиароматические системы очень часто либо теряют плоскостность цикла (аннулены), либо изменяют длины связей (циклопропенил-анион, циклобутадиен), вследствие чего нарушается сопряжение и система перестает быть антиароматической.

Примеры антиароматических соединений:

- ✓ циклопропенил-анион,
- ✓ циклобутадиен,
- ✓ циклопентадиенил-катион ($4p$ -система),
- ✓ циклооктатетраен ($8p$ -система)
- ✓ некоторые из аннуленов.

Аннулены. Для названия полностью сопряженных моноциклических полиенов был введен термин «аннулен» (от лат. *anulos* – кольцо). **Размер цикла аннулена обозначается цифрой в начале названия.** В соответствии с этой номенклатурой, циклобутadiен представляет собой [4]-аннулен, а бензол – [6]-аннулен.

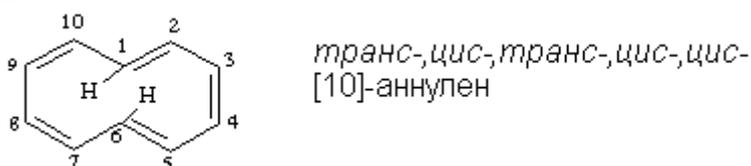
В индивидуальном виде циклобутadiен был идентифицирован в 1972 г. в результате низкотемпературного фотолиза *b*-лактона 2-гидроксициклобутенкарбоновой кислоты в твердой аргоновой матрице:



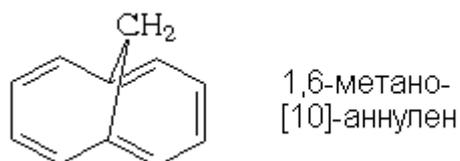
Циклобутadiен стабилен только в инертной атмосфере ниже -250°C , а уже при -240°C происходит димеризация.

Квадратная форма бутadiена нестабильна, так как она должна представлять собой бирадикал. Согласно данным ИК-спектроскопии, реальный циклобутadiен существует в виде энергетически более выгодной формы неравностороннего прямоугольника.

[10]-аннулен, согласно правилу Хюккеля, должен быть ароматическим, если бы он был плоским. На самом же деле, все изомерные циклодекапентаены имеют значительное напряжение, которое препятствует образованию плоской конформации. Даже в наиболее стабильном из них изомере с минимальным угловым напряжением имеет место сильное отталкивание между внутренними атомами водорода, что делает его неплоским. По этой причине ни один из изомерных [10]-аннуленов не является ароматическим углеводородом.



Однако если два внутренних атома водорода заменить на метиленовую группу, то в 1,6-метано-[10]-аннулене пространственные препятствия будут устранены. Такие аннулены называются мостиковыми и по своим свойствам являются типичными ароматическими углеводородами.

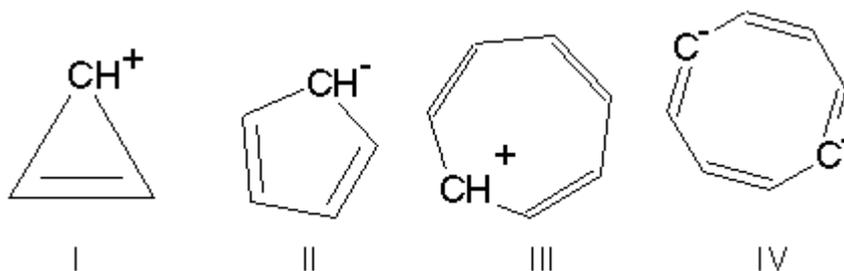


2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропиий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен

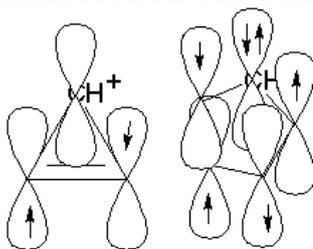
Следует отметить, что в образовании сопряженной системы электронов могут участвовать не только π -электроны, но и неподделенная электронная пара или пустая p -орбиталь, следовательно, ароматическими могут быть не только нейтральные, но и заряженные частицы – катионы и анионы. Так, были получены устойчивые катион тропиия и анион.

В качестве примеров небензоидных ароматических систем можно привести:

- циклопропенилий-катион I (2 p -электронная система),
- циклопентадиенил-анион II (6 p -электронная система),
- циклогептатриенил-катион III (6 p -электронная система),
- циклооктатетраенил-дианион IV (10 p -электронная система)



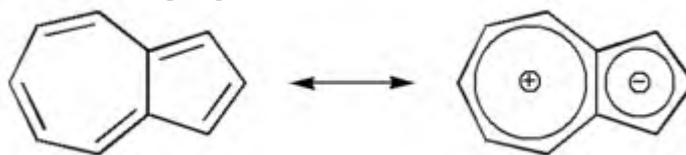
Ниже приведена схема с указанием молекулярных p -орбиталей циклопропенил-катиона и циклопентадиенил-аниона. Стрелками показаны p -электроны ароматической системы:



Небензоидные ароматические соединения обладают заметной устойчивостью, которая обусловлена их ароматическими свойствами. Все примеры небензоидных ароматических соединений были синтезированы, и таким образом была доказана их ароматичность.

Азулен $C_{10}H_8$ – небензоидное ароматическое соединение, содержащее конденсированную систему из 5- и 7-членного циклов. Является изомером нафталина. Молекула обладает дипольным моментом. Кристаллическое вещество синего или сине-фиолетового цвета. Нерастворим в воде, растворим в углеводородах, диэтиловом эфире, этаноле. Перегоняется с паром.

Вследствие высокой электронной плотности на 5-членном цикле, азулен обладает относительно высокой химической активностью, легко вступая в реакции с электрофильными агентами.



Хорошо растворяется в серной и фосфорной кислоте с образованием солей (при этом его синяя окраска исчезает). Легко образует π -комплексы с пикриновой кислотой и тринитробензолом.

- При нагревании свыше 300 °С изомеризуется в нафталин.
- Постепенно окисляется кислородом воздуха, а при действии KMnO_4 в кислой среде расщепляется до смеси жидких и газообразных продуктов.

Азулен впервые был получен в 15 веке в виде синего красящего вещества, выделенного из эфирного масла ромашки. Тогда этому ему не придали значения, а вещество не идентифицировали. Вторично азулен был обнаружен в 1863 году французским парфюмером Септимусом Пьессом в тысячелистнике и полыни. Тогда же он и получил свое название. Открыл структуру азулена и осуществил его первый синтез швейцарский химик-органик Леопольд (Лавослав) Ружичка в 1937 году.

Азулен и его природные производные достаточно широко используются в парфюмерии и косметике: входят в состав зубных паст, кремов, шампуней и других средств ухода за телом. Азулены обладают противовоспалительной, антиаллергенной и бактериостатической активностью, на чем и основано их применение.

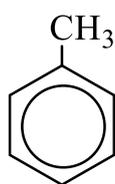
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Арены или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

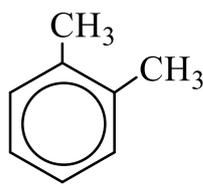
Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл. Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией p -электронов в циклической системе.

К классу простейших ароматических углеводородов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (при $n \geq 6$) относится самый важный представитель ароматических углеводородов – бензол.

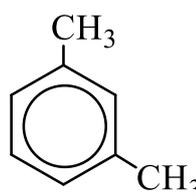
Простейшими представителями ароматических углеводородов, кроме самого бензола, являются его метил- и диметилзамещённые, тривиальные названия которых — *толуол* и *ксилолы*. При этом для всех дизамещённых бензолов возможно существование трёх структурных изомеров в зависимости от положения заместителей в бензольном кольце: *орто*-, *мета*- и *пара*-производные (сокращённо *о*-, *м*- и *п*-) или соответственно 1,2-, 1,3- и 1,4-замещённые бензолы



толуол



о-ксилол



м-ксилол

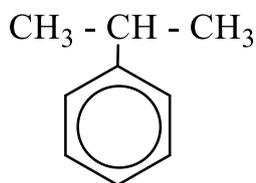


п-ксилол

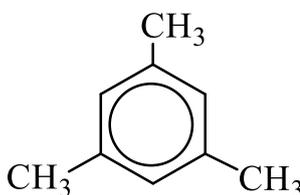
Но трём ксилолам изомерен ещё и этилбензол.

Основой названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК является бензол, поэтому названия метил- и диметилзамещённых бензолов должны быть: метилбензол, 1,2-диметилбензол, 1,3-диметилбензол и 1,4-диметилбензол соответственно.

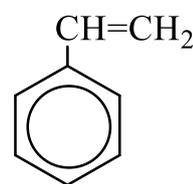
Среди других алкилбензолов, имеющих широко распространённые тривиальные названия, необходимо отметить следующие:



кумол
(изопропилбензол)

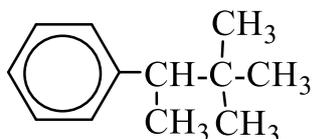


мезитилен
(1,3,5-триметилбензол)

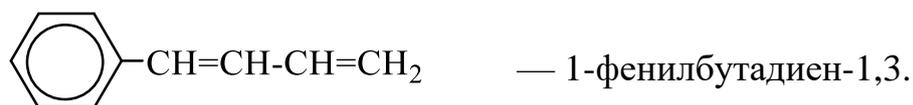


стирол
(винилбензол)

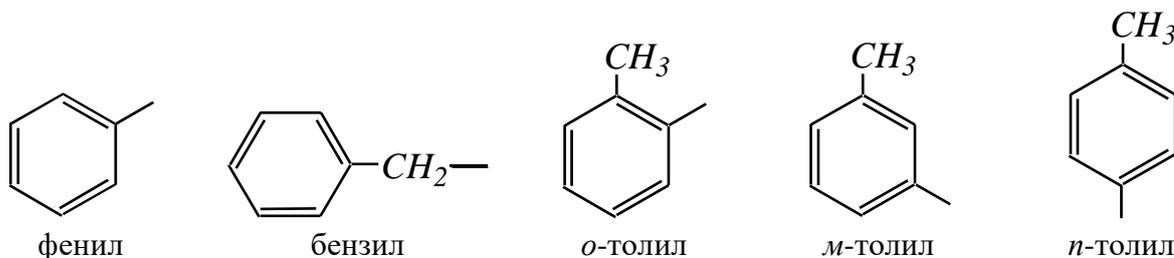
Другим вариантом названия аренов по заместительной номенклатуре является выделение в качестве родоначальной структуры боковой алкильной цепи, особенно если она сложна, разветвлённа, содержит кратные связи. Таким образом, стирол (см. выше) должен быть назван *фенилэтен*. Другие примеры:



— 2,2-диметил-3-фенилбутан,



Углеводородные радикалы, образованные от аренов, носят общее название *арилы* (*Ar*). Наиболее простые из них часто имеют тривиальные названия:



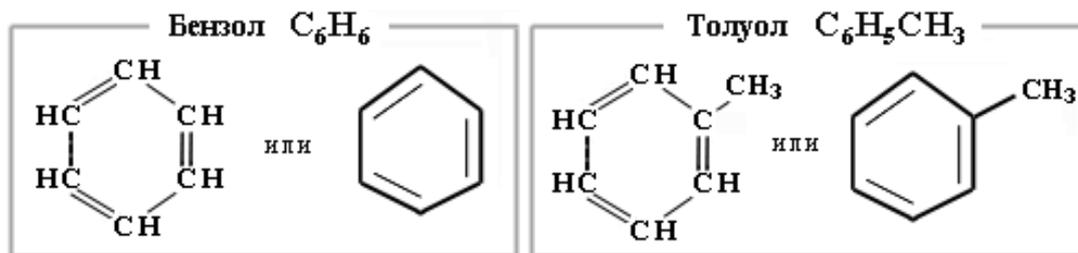
Названия двухвалентных остатков:



Кроме структурной изомерии, для аренов, содержащих двойные связи в боковой цепи, может быть характерна и геометрическая. Оптическая изомерия за счёт асимметричных атомов углерода в боковых цепях аналогична алканам.

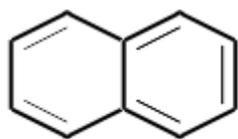
Классификация ароматических соединений:

1. Одноядерные арены:

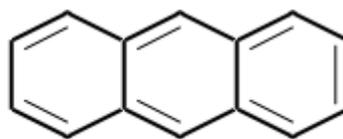


2. Многоядерные арены:

- с конденсированными ядрами

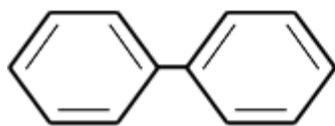


Нафталин

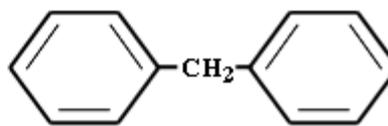


Антрацен

- с неконденсированными ядрами (изолированные полиароматические соединения)

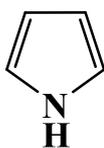


Дифенил

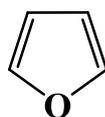


Дифенилметан

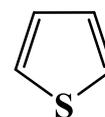
3. Ароматические гетероциклы



пиррол

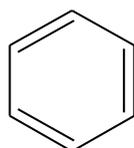


фуран

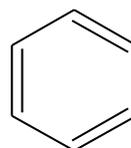


тиофен

В течение многих лет химики пытались разгадать строение соединения с формулой C_6H_6 . В 1865 г. немецкий химик-органик Ф. Кекуле предположил, что бензол имеет циклическую молекулу, содержащую три двойные связи, и представил его как 1,3,5-циклогексатриен с двумя структурами **1** и **2**, как и в молекуле циклогексана (атомы углерода цикла и связанные с ним атомы водорода не обозначаются):



1



2

У химиков возникли сомнения в истинности этих формул.

Какие противоречия существуют между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола?

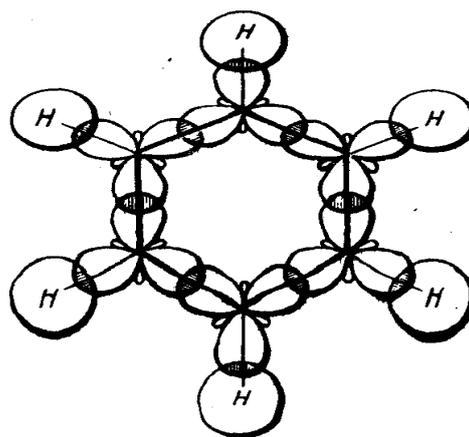
Кекуле высказал предположение, что 6 углеродных атомов в бензоле образуют цикл, соединяясь друг с другом чередуясь простыми и двойными связями, и, кроме того, каждый из них соединён с 1 атомом водорода. Он считал, что двойные связи в бензоле не неподвижны, а непрерывно **перемещаются** (осцилируют) в кольце.

Формула Кекуле имеет недостатки:

- не может объяснить, почему бензол преимущественно вступает в реакции замещения, а не присоединения;

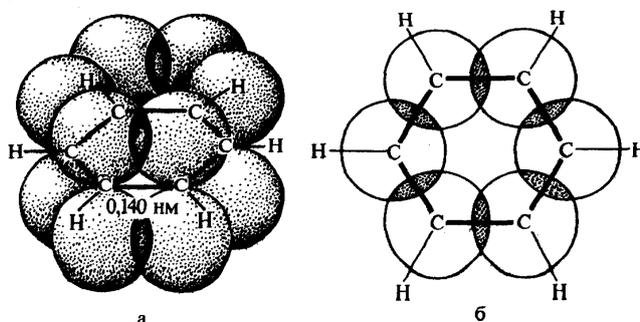
- не может объяснить, почему бензол устойчив к действию окислителей, то есть, не проявляет свойств непредельных соединений.

Согласно современным представлениям, молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, все атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация). Не гибридные $2p$ -орбитали (по одному от каждого атома углерода), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из 6 делокализованных π -электронов образуется **единая устойчивая замкнутая электронная система**.



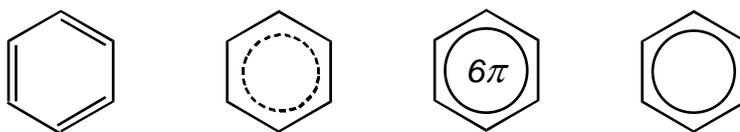
В результате такого равномерного перекрывания $2p$ -орбиталей всех 6 углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, то есть, отсутствуют классические простые и двойные связи, а длина связи (C-C) в молекуле бензола = 0,14 нм. Равномерное распределение π -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π -электронным сопряжением и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола.

Главной особенностью ароматических соединений является равномерное распределение π -электронной плотности в молекуле. Наличие делокализованной системы π -электронов в молекуле – основной признак ароматичности.

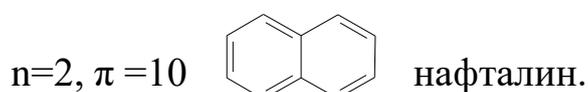
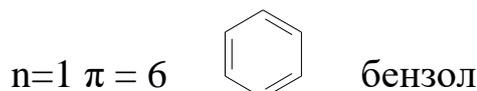


В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учётом его реальных свойств. Практически это

сделать невозможно. Поэтому наряду с формулой Кекуле бензол может быть изображён следующим образом:



Правило ароматичности Хюккеля: соединение обладает ароматичностью, если оно имеет замкнутый плоский углеродный скелет и единую сопряженную π -электронную систему, охватывающую все атомы и содержащую $4n+2$ p -электронов:



Номенклатура. Общая формула гомологов бензола (C_nH_{2n-6}). Гомологи представляют собой производные бензола, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра предельными углеводородными радикалами.

1. Тривиальная номенклатура. Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.):

- винилбензол – стирол;
- метилбензол – толуол;
- диметилбензол – ксилол;
- изопропилбензол – кумол.

2. Международная номенклатура. Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова **бензол** (корень).

Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

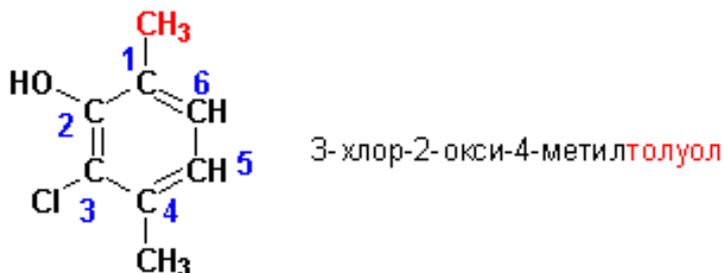
Для дизамещенных бензолов **R-C₆H₄-R** используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

- орто- (о-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-;
- мета- (м-) заместители через один атом углерода (1,3-);

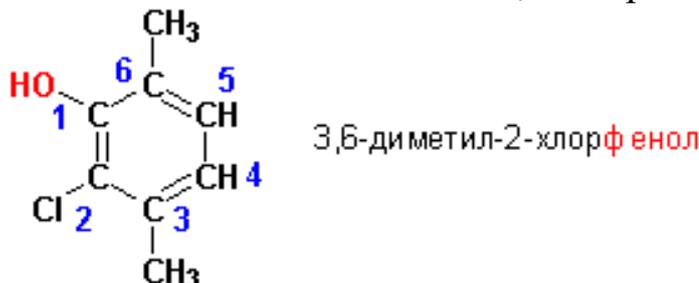
- пара- (п-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

Те же соединения можно назвать и как производные гомологов бензола или соединений, имеющих свои тривиальные названия (толуол, фенол, бензонитрил). Те же соединения в этом случае получают наименования, соответственно: 3,6-диметил-2-хлор-фенол, 2,4-диметилтолуол и 2,4-диметилбензонитрил.

Обратите внимание, как меняется нумерация атомов кольца, если в основу берется тривиальное название производного бензола. В случае фенола гидроксигруппа получает номер 1 и далее кольцо нумеруется от нее в таком направлении, чтобы получилась минимальная сумма номеров заместителей:

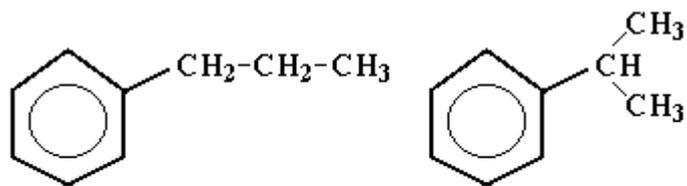


То же самое соединение можно назвать, как производное фенола:



Изомерия (структурная):

- 1) положения заместителей для ди-, три- и тетра-замещенных бензолов (например, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



н-Пропилбензол

Изопропилбензол
(кумол)

- 3) изомерия заместителей R, начиная с R-C₂H₅.

Например, молекулярной формуле C₈H₁₀ соответствуют 4 изомера: три ксилола CH₃-C₆H₄-CH₃ (*o*-, *m*-, *p*-) и этилбензол C₆H₅-C₂H₅.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (поражает почки, печень, костный мозг, кровь).

Низшие члены гомологического ряда бензола чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причём о-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем п-изомеры.

Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, обычно легче воды.

Изомеры с несколькими радикалами кипят при более высокой температуре, чем изомеры с одним, но большим радикалом. При сближении радикалов $T_{\text{кип}}$ обычно возрастает. Поэтому *орто*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *пара*-изомеры. Изомеры с изостроением заместителя кипят при более низкой температуре, чем имеющие заместитель с нормальным строением. Каждая новая группа CН_2 повышает температуру кипения примерно на 30°C .

4. Химические свойства аренов

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести р-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности.

Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной р-электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения. Механизм электрофильного замещения обозначается символом S_E по первым буквам английских терминов:

- S – substitution [замещение],
- E – electrophil [электрофил].

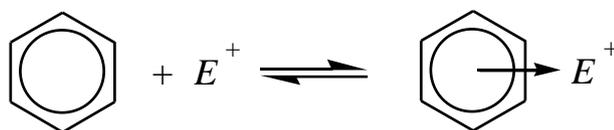
Другие реакции (присоединение, окисление), в которых участвуют делокализованные углерод-углеродные связи бензольного кольца и нарушается его ароматичность, идут с трудом.

Реакции замещения

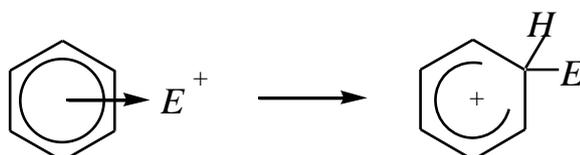
Электрофильное замещение в бензольном кольце.

Механизм реакций замещения (S_E). Механизм этих реакций в ароматическом ряду имеет много общего с механизмом электрофильного присоединения у этиленовых углеводородов. Механизм реакции электрофильного замещения атома водорода в бензольном кольце включает три стадии:

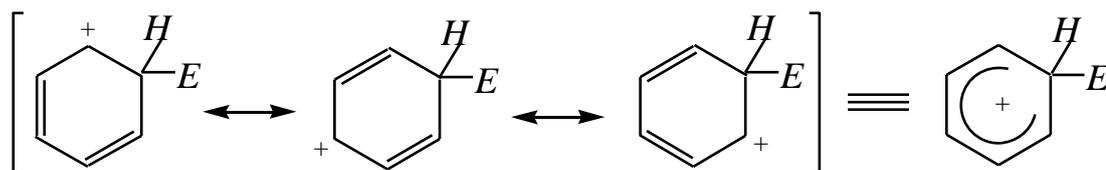
1) **образование π -комплекса** за счёт взаимодействия π -электронной системы бензола с вакантными (или частично вакантными) орбиталями электрофильной частицы



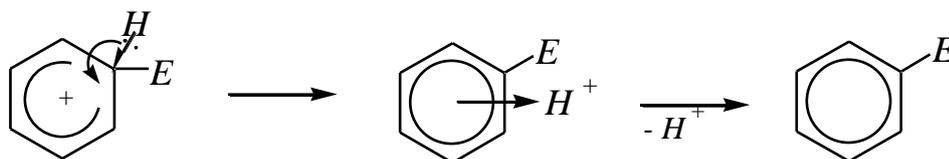
2) **превращение π -комплекса в карбокатион** (бензолениевый или, в общем случае, аренииевый катион), который также называют σ -комплексом



Новая σ -связь C–E образована за счёт пары электронов π -системы, в результате в сопряжении с участием p -орбиталей пяти углеродных атомов задействовано только четыре электрона (энергия сопряжения составляет ≈ 109 кДж/моль); однако σ -комплекс не обладает ароматическим характером, а распределение электронной плотности вследствие p - π -сопряжения можно изобразить тремя граничными структурами:

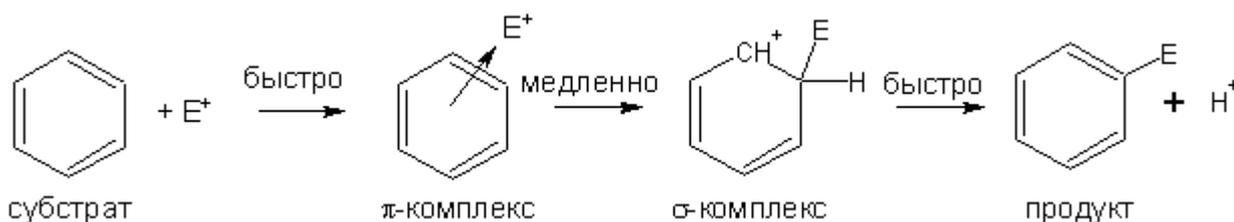


3) разрыв σ -связи C–H, возвращение пары электронов в π -систему с восстановлением ароматичности; при этом может образоваться новый малоустойчивый π -комплекс, который быстро депротонируется

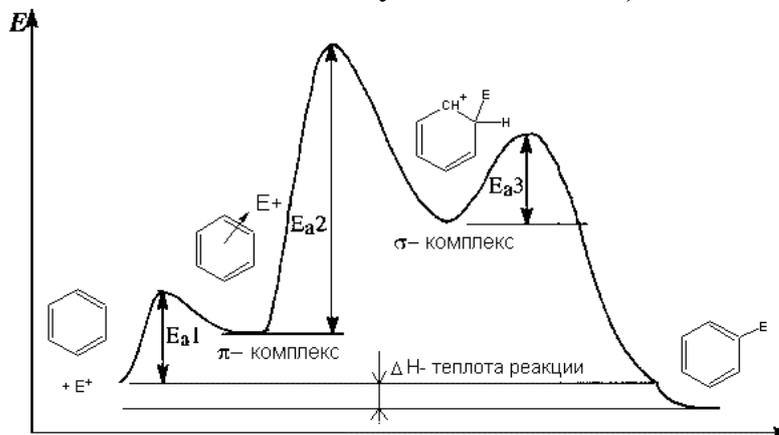


Отщепление протона обычно протекает легко, при этом образование и разрушение промежуточного π -комплекса может протекать незаметно.

Краткая схема реакции ароматического электрофильного замещения:



Энергетический профиль реакции электрофильного замещения (E_a – энергия активации соответствующей стадии).

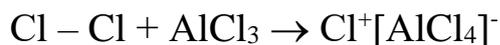


Реакции электрофильного замещения бывают необратимые и обратимые. На рисунке показана энергетическая схема, характерная для необратимой реакции. Энергетическая схема обратимой реакции отличается тем, что максимумы (между энергией сигма-комплекса) примерно одинаковы по величине.

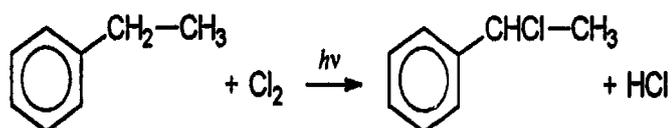
1. Реакция галогенирования.

Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом в присутствии катализаторов $AlCl_3$ или $FeCl_3$. Роль катализатора

заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена, с образованием из неё электрофильной частицы:



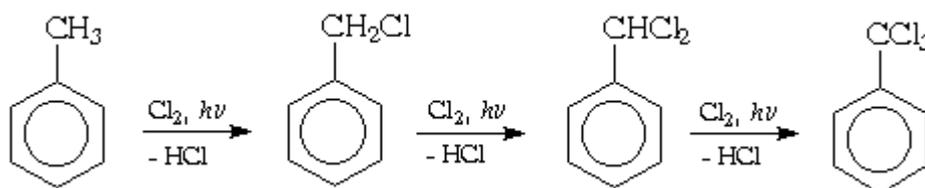
Гомологи бензола при обычной температуре в присутствии катализатора реагирует аналогично, образуя галогенпроизводные с галогеном в бензольном ядре, если реакцию вести при нагревании или под действием УФ-излучения в отсутствие катализатора то галоген замещает атомы водорода лишь в боковой цепи:



Свободнорадикальное галогенирование бензола и алкилбензолов

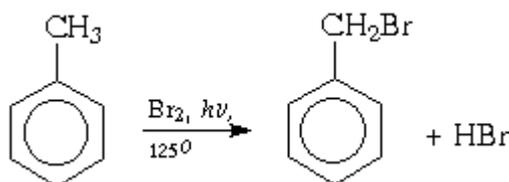
Бензол не подвергается **свободнорадикальному замещению** по действием хлора или брома, которое является типичной реакцией для алканов и циклоалканов. Энергетически предпочтительнее оказывается **радикальное присоединение** хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана.

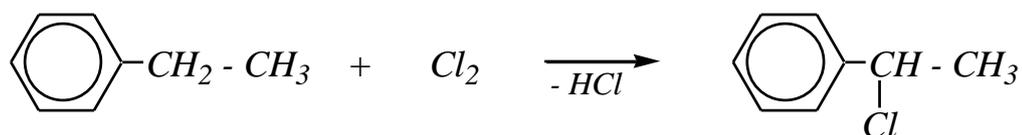
В отличие от бензола, толуол хлорируется на свету или в присутствии перекисей только по метильной группе с образованием первоначально бензилхлорида, и затем бензальхлорида и бензотрихлорида:



Столь резкое различие в поведении бензола и толуола объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$

Свободнорадикальное бромирование толуола на свету или в присутствии перекиси приводит к бензилбромиду:

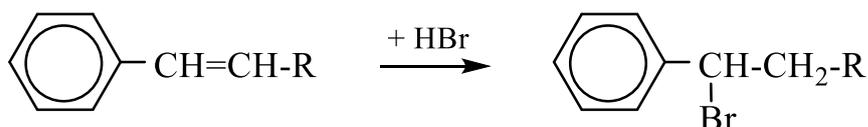




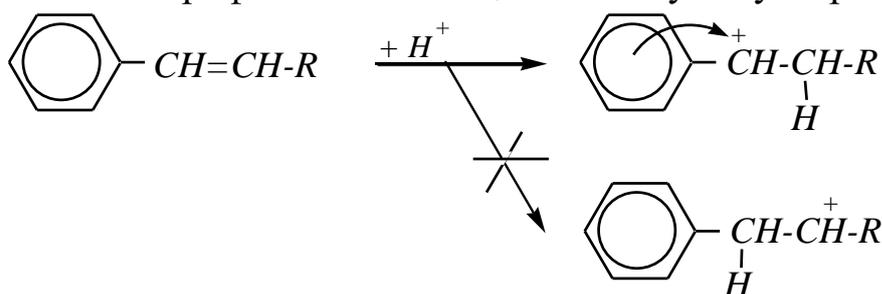
Для высших алкилбензолов радикальное хлорирование имеет весьма ограниченную область применения, так как этот процесс не отличается региоселективностью.

В отличие от хлорирования, бромирование осуществляется исключительно в α -положение по отношению к бензольному кольцу. Различие в селективности хлорирования и бромирования связано с более высокой реакционной способностью атомарного хлора, а более реакционноспособный реагент, как правило, менее селективен.

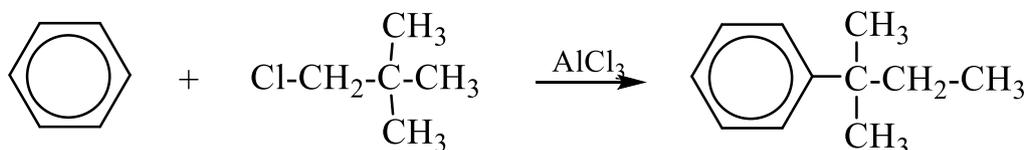
Реакции электрофильного присоединения (AdE) характерны для углеводородов, содержащих кратные связи в боковой цепи. При этом наиболее существенно влияние бензольного кольца на химическое поведение таких соединений, молекулы которых содержат двойную связь в α -положении к ароматическому кольцу. Например, гидрогалогенирование таких соединений протекает селективно и приводит только к одному продукту — α -галогенопроизводному:



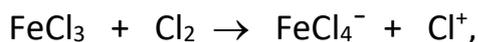
Именно такое направление присоединения объясняется устойчивостью образующегося карбокатиона (σ -комплекса) при присоединении электрофильной частицы к молекуле субстрата.



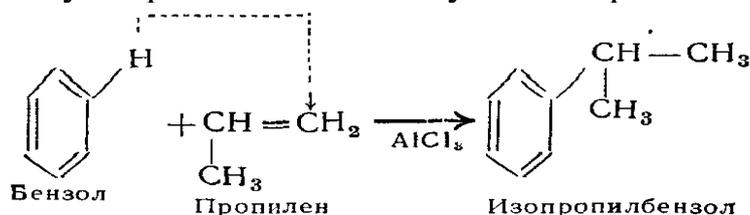
2. Алкилирование бензола (как и многих ароматических соединений) по Фриделю–Крафтсу осуществляется галогеналканами в присутствии *кислот Льюиса*:



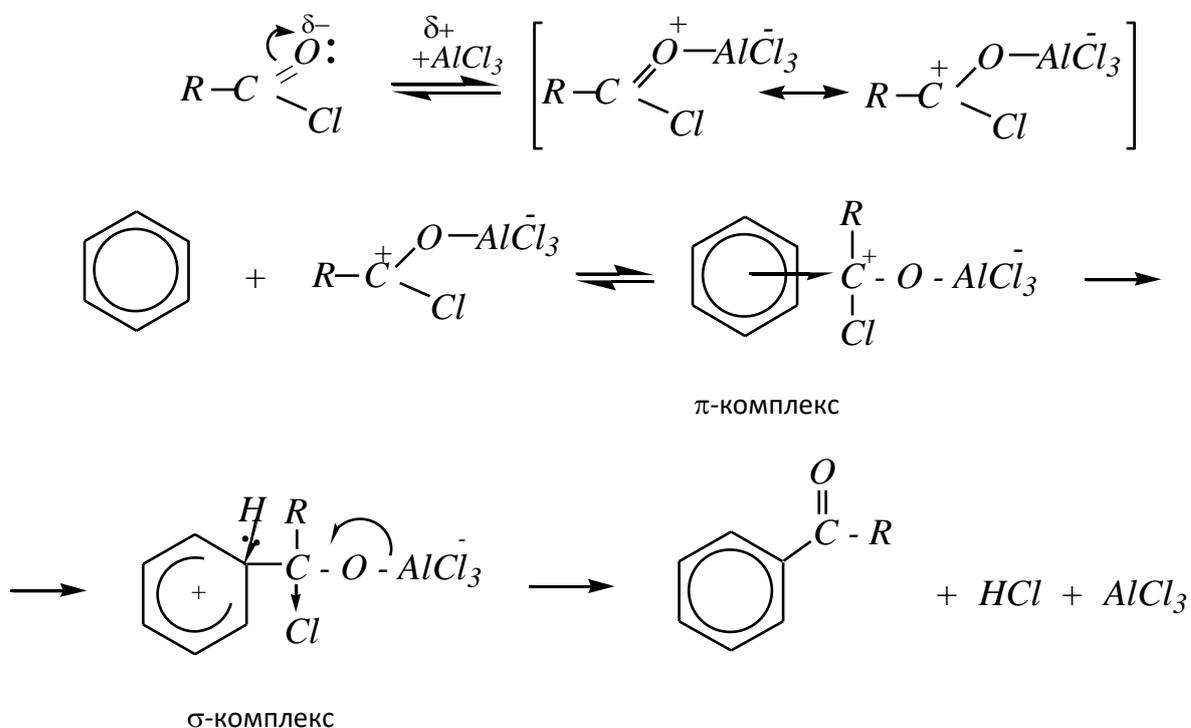
Катализирующее действие кислот Льюиса может быть представлено следующей схемой:



Но в общем случае алкилирование в ароматическом ряду может осуществляться также спиртами и алкенами в присутствии кислотных катализаторов. Если на бензол подействовать **пропиленом** то реакция протекает по правилу Марковникова и получается пропилбензол:



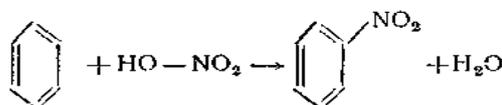
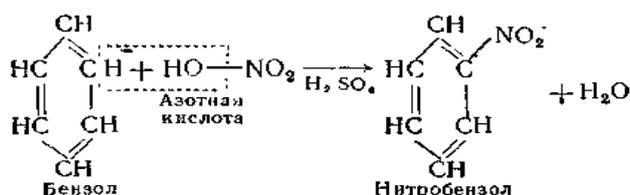
3. Ацилирование по Фриделю–Крафтсу. Ацилирование — это реакция замещения атома водорода ацильным остатком (ацилом). Наиболее широко распространены ацетилирование, то есть введение ацетильной группы $\text{CH}_3\text{CO}-$, и формилирование — введение формильной группы $\text{HCO}-$. Обычно ацилирование в бензольное кольцо протекает только с использованием галогенангидридов кислот и обязательно в присутствии катализаторов — кислот Льюиса, обычно AlCl_3 . Механизм с участием катализатора:



Если при **алкилировании** расходуются каталитические количества AlCl_3 , то при **ацилировании** — минимум **2 моля**: комплекс с

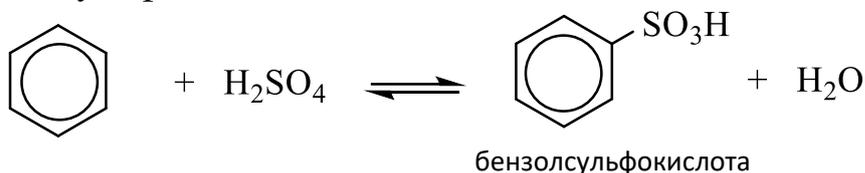
реагентом + комплекс с продуктом + комплекс с кислотой (если используется ангидрид).

4. Реакция нитрования (действие азотной кислоты заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – группами ($-\text{NO}_2$), в результате образуются ароматические нитросоединения и вода:



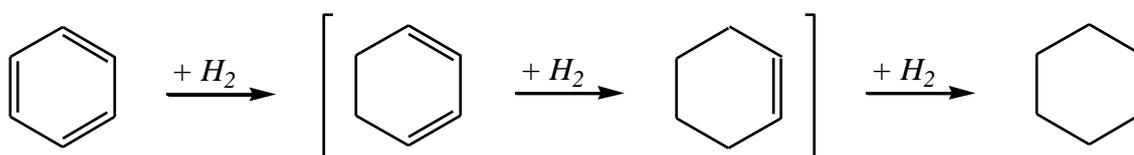
Для реакции применяют смесь концентрированной азотной и концентрированной серной кислот (нитрующая смесь), причём серная кислота играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

5. Реакция сульфирования происходит при нагревании под действием «дымящей» серной кислоты (олеум) с образованием ароматических сульфокислот:



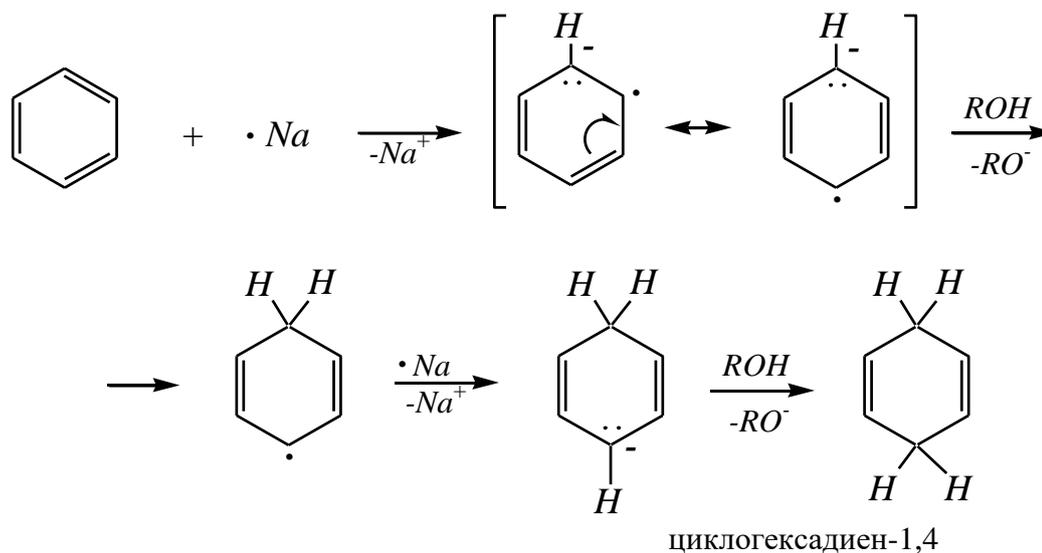
Реакции присоединения. Эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии, протекают только в жёстких условиях.

1. Реакция гидрирования В отличие от алкенов бензол присоединяет водород в жёстких условиях при высокой температуре (370—470 K) и давлении (3—10 МПа) с использованием в качестве катализатора пористого никеля (так называемого *никеля Ренея*), при этом происходит разрушение ароматической системы и исчерпывающее гидрирование всего соединения.

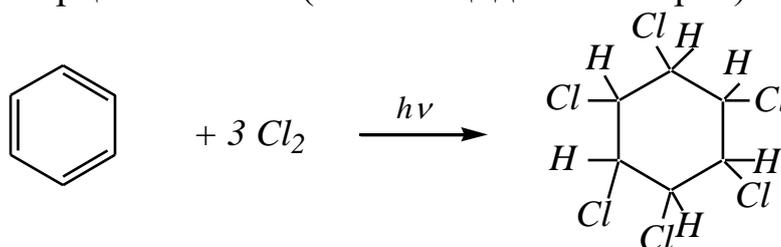


В реакции каталитического гидрирования молекулярным кислородом удаётся выделить только конечный продукт — циклогексан. Выделить промежуточные продукты (циклогексадиен, циклогексен) не удаётся, так как они гидрируются быстрее, чем бензол. Это обусловлено тем, что поглощение первого моля водорода протекает со значительно бóльшими энергетическими затратами из-за необходимости нарушения ароматического секстета, тогда как остальные два моля водорода присоединяются почти мгновенно с выделением энергии.

Однако восстановлением по *Бёрчу** можно получить циклогексадиен-1,4. Это восстановление щелочными металлами (обычно натрием), растворёнными в жидком аммиаке (или амине), в присутствии спирта. Механизм реакции включает образование на первой стадии анион-радикала, который затем селективно протонируется в том месте, где электронная плотность наиболее высокая:



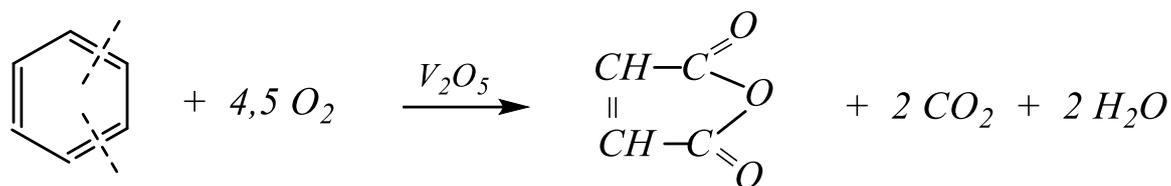
2. Радикальное галогенирование бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором только под действием жёсткого УФ-излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует гексахлорциклогексан (инсектицид гексахлоран):



Реакции окисления.

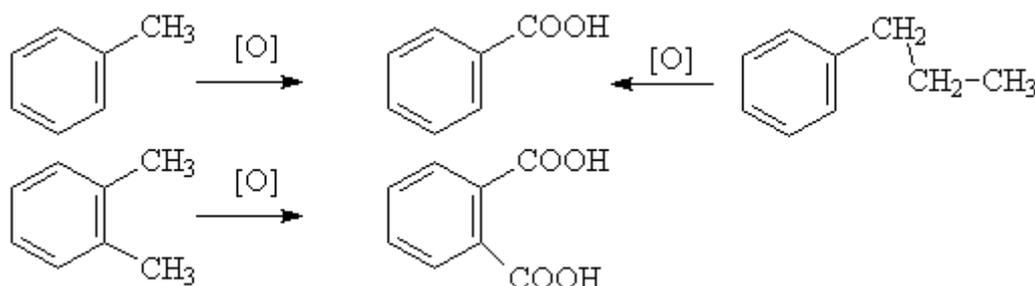
Бензол очень стоек действию окислителей, он не окисляется разбавленной азотной кислотой, перманганатом калия, хромовой

смесью и т. д. Только при сильном нагревании (400 °С) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и её ангидрида:

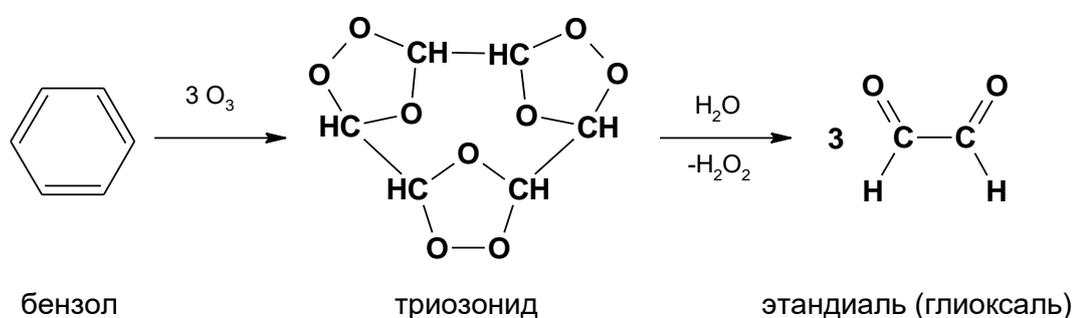


При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей происходит окисление боковой цепи. Какой бы сложной не была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α -атома углерода (непосредственно связанного с бензольным кольцом), который окисляется в карбоксильную группу.

Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую кислоту (бензойную) бензолкарбоновую кислоту (по номенклатуре IUPAC). Гомологи бензола с несколькими боковыми цепями любой сложности окисляются с образованием многоосновных ароматических кислот. Так, из двузамещённых гомологов образуются двухосновные фталевые кислоты:



Бензол подвергается **озонолизу**:

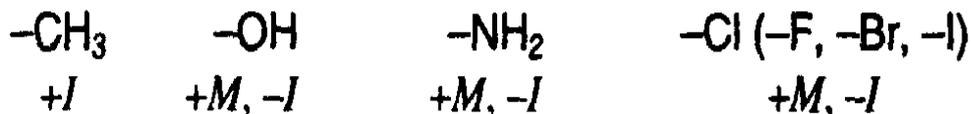


При присоединении озона образуется триозонид (сильно взрывчатое вещество). Под действием воды озонид распадается с образованием трех молекул диальдегида (глиоксала).

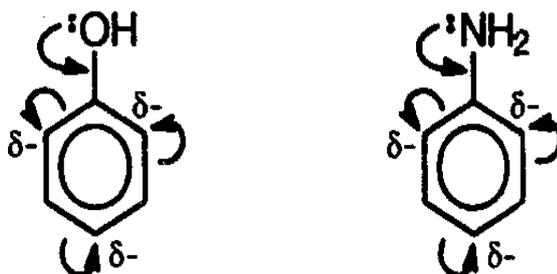
Ориентация присоединения в монозамещенных бензолах

По направляющему влиянию (в зависимости от проявления мезомерного или индукционного эффекта) заместители подразделяются на две группы:

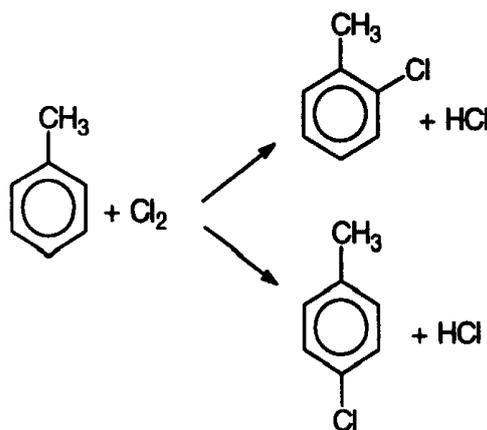
- **заместители первого рода (ориентанты)** обладают +J или +M эффектом, способствуют замещению в орто- и пара- положение бензольного кольца. К ним относятся аминогруппа (-NH₂), гидроксильная группа (-OH-), галогены и др.



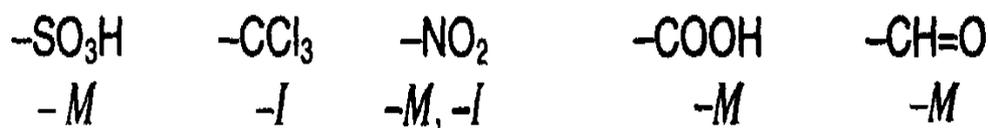
Например, неподелённая пара гидроксо- и амино-группы вступает в общее сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца. В результате электронная плотность сосредотачивается в орто- и пара-положениях:



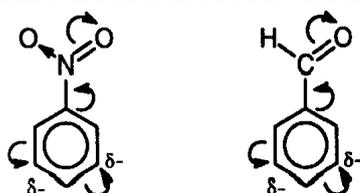
Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +J эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π-электронной системой бензольного кольца. Например:



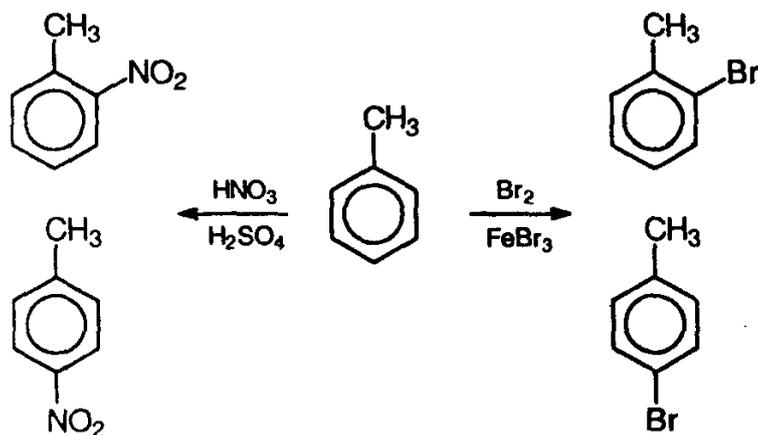
- **заместители второго рода (ориентанты)** обладают -J или -M эффектом, они направляют заместители в мета-положение. Заместители являются электроноакцепторными и снижают электронную плотность в сопряжённой системе:



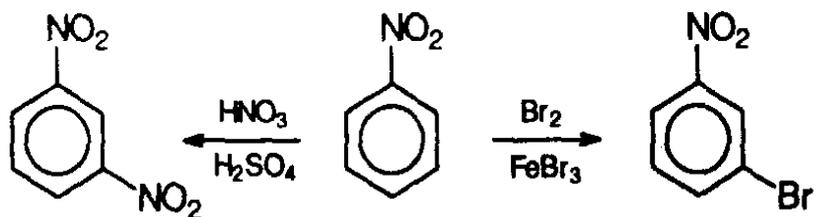
Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряжённую систему, но общая электронное облако смещается в сторону этих групп, таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, меньше всего в мета- положениях:



Например, толуол, содержащий заместитель первого рода нитруется в пара- и орто-положения:

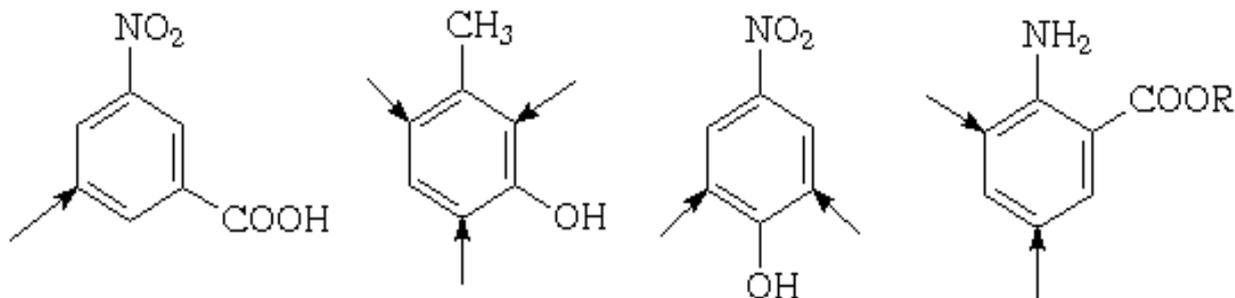


Нитробензол, содержащий заместитель второго рода нитруется и бромруется в мета- положение:



Если в бензольном ядре имеется не один, а два заместителя, то их ориентирующее действие может совпадать (согласованная ориентация) или не совпадать (несогласованная ориентация). В первом случае можно рассчитывать на преимущественное образование каких-то определенных изомеров, а во втором будут получаться сложные смеси.

Ниже приведены некоторые примеры согласованной ориентации двух заместителей; место преимущественного вступления третьего заместителя показано стрелкой.



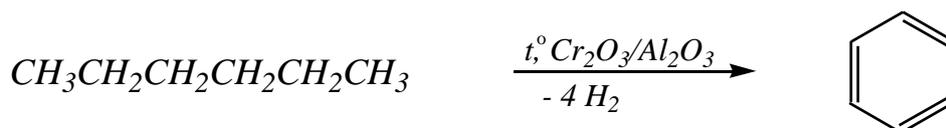
Если в бензольном ядре имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется и положение, в которое вступает любой новый заместитель зависит от природы первого заместителя.

Кроме ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензола:

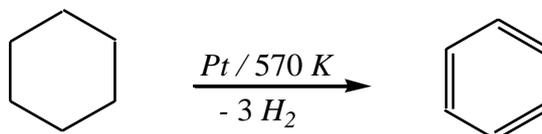
- ориентанты 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя;
- ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.

5. Способы получения и практическое использование

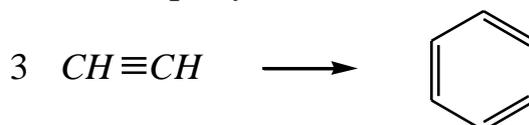
1. Ароматизация алициклических и ациклических углеводородов, из циклогексана в результате каталитического отщепления водорода. Из гомологов циклогексана могут быть получены гомологи бензола:



Дегидрирование циклоалканов:

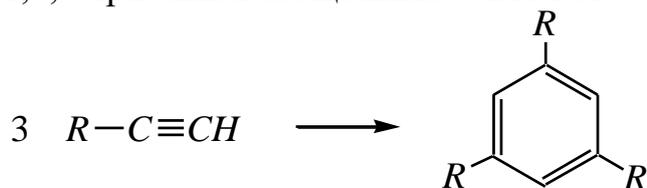


1. Синтез бензола из ацетилена – метод Зелинского и Казанского, при нагревании и пропускании над активированным углем:



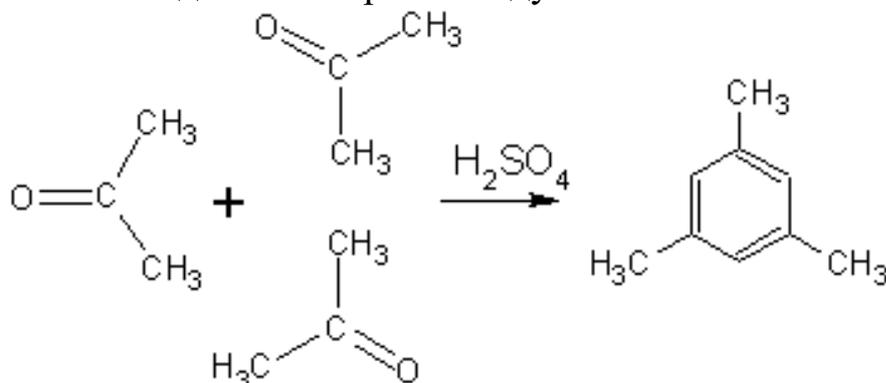
Однако ацетилен в эту реакцию вступает труднее, чем алкины, для которых циклотримеризация возможна не только в присутствии

металлорганических катализаторов, но и в присутствии концентрированной H_2SO_4 и приводит к 1,3,5-триалкилзамещённым бензолам.



В данных условиях из метилацетилена получают 1,3,5-триметилбензол

2. Конденсация. Ацетон при действии концентрированной серной кислоты образует 1,3,5-триметилбензол (мезитилен). Реакция представляет собой случай циклической кротоновой конденсации трех молекул кетонов. Подобным образом ведут себя все метилкетоны:

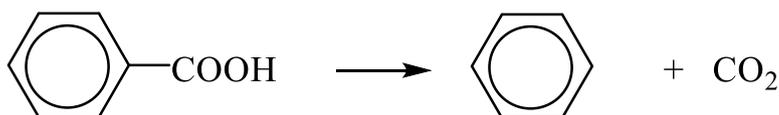


3. Алкилирование ароматических углеводородов, то есть, введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получают различные гомологи бензола.

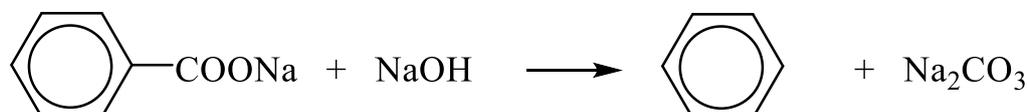
4. Реакция Вюрца–Фиттига (1864 г.) – конденсация смеси алкилгалогенида и арилгалогенида под действием металлического натрия:



5. Бензол можно получить декарбоксилированием бензойной кислоты при нагревании её в присутствии медного порошка или оксидов металлов (CuO , CaO)



или нагреванием солей бензойной кислоты со щёлочью:



6. Получение из природных источников, например, из каменного угля в результате его сухой перегонки (1000–1200°C) образуется коксовый газ, кокс, аммиачная вода и смола.

- **коксовый газ** – смесь газообразных продуктов, из них можно получить смолу, аммиак и пары лёгкого масла. Это масло содержит 60% бензола, толуол и другие углеводороды;

- **кокс** – твёрдая пористая масса, он используется как восстановитель при получении металлов из руд;

- **каменноугольная смола** – дёготь – её очень мало до 3%, но из неё можно выделить около 300 химических веществ (фенол, нафталин, тиофен и другие). При её перегонке выделяют фракции:

а) **лёгкое масло** ($t - 170^{\circ}\text{C}$) состоит из ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол);

б) **среднее масло** ($t - 170 - 230^{\circ}\text{C}$) содержит фенол, нафталин и др;

в) **тяжёлое масло** ($t - 230 - 270^{\circ}\text{C}$) содержит крезол, ксилол и др. ;

г) **антроценовое масло** ($t - 270 - 340^{\circ}\text{C}$) содержит антроцен, фенантрен и др.

После отгонки этих фракций остаётся твёрдая масса – пек. Её используют для приготовления лаков и пропитки деревянных конструкций, что придаёт им противогнилостные свойства.

Применение ароматических углеводородов

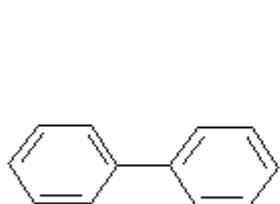
Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей, физиологически активных веществ. Так, бензол – продукт для получения красителей, медикаментов, средств защиты растений и др. Толуол используется как сырьё в производстве взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов, а также в качестве растворителя. Винилбензол (стирол) применяется для получения полимерного материала – полистирола.

Тема 2: Полициклические ароматические соединения

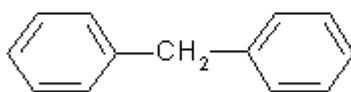
1. Неконденсированные ароматические углеводороды
2. Конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензпирен).

1. Неконденсированные ароматические углеводороды

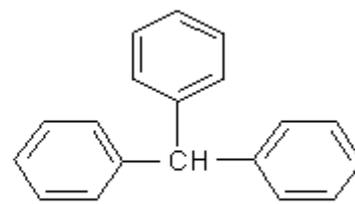
Ароматические соединения с неконденсированными ядрами образуют несколько гомологических рядов. Наиболее распространенные из них:



дифенил



дифенилметан

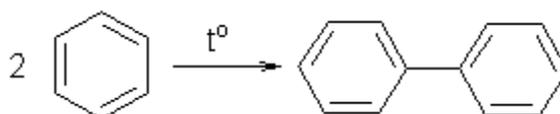


трифенилметан

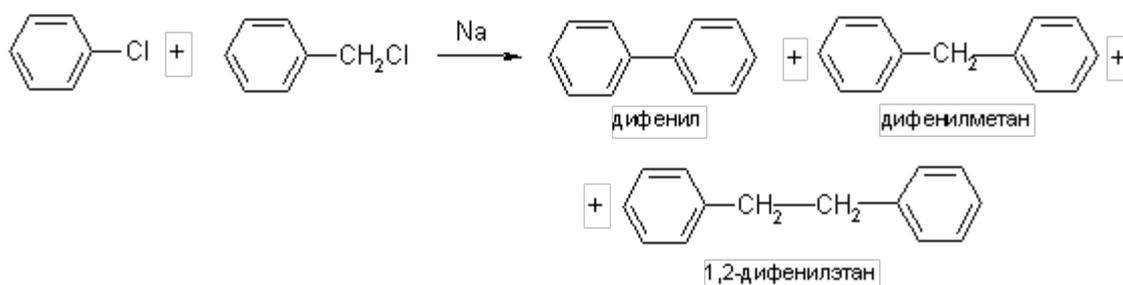
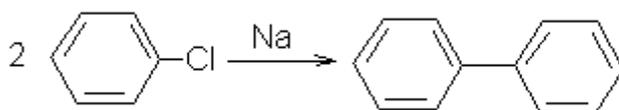
Основные способы получения

Для получения соединений этого типа используют реакции, применяемые при синтезе гомологов бензола и специфические реакции:

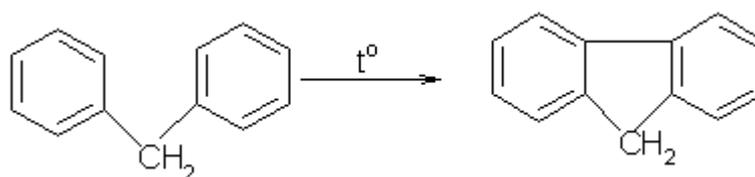
1. Пиролиз бензола:



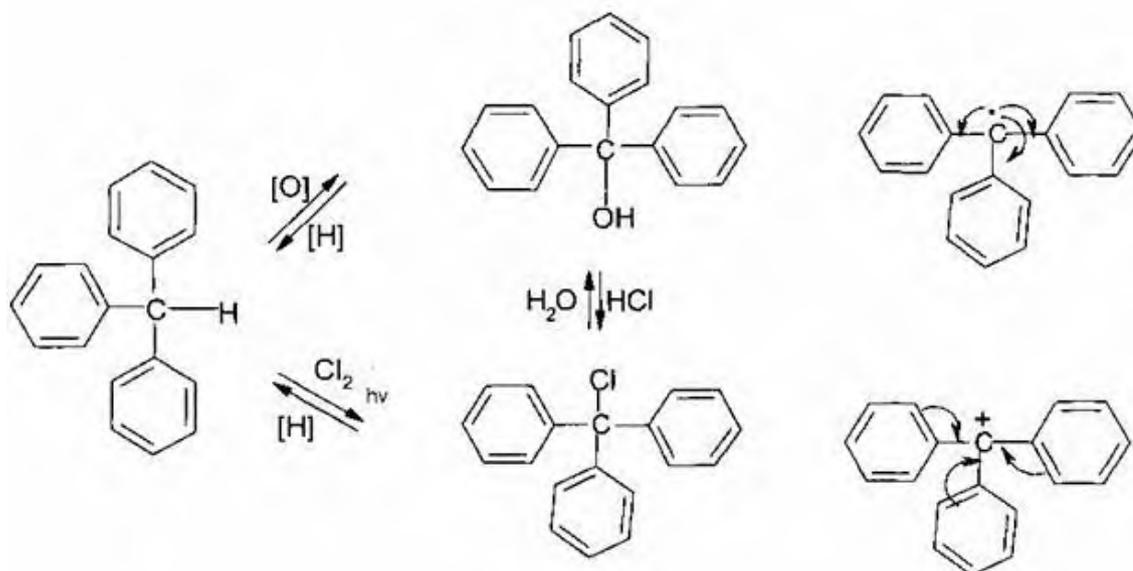
2. Реакция Вюрца-Фиттига



4. Дифенилметан при пропускании через раскаленные трубки образует флуорен:

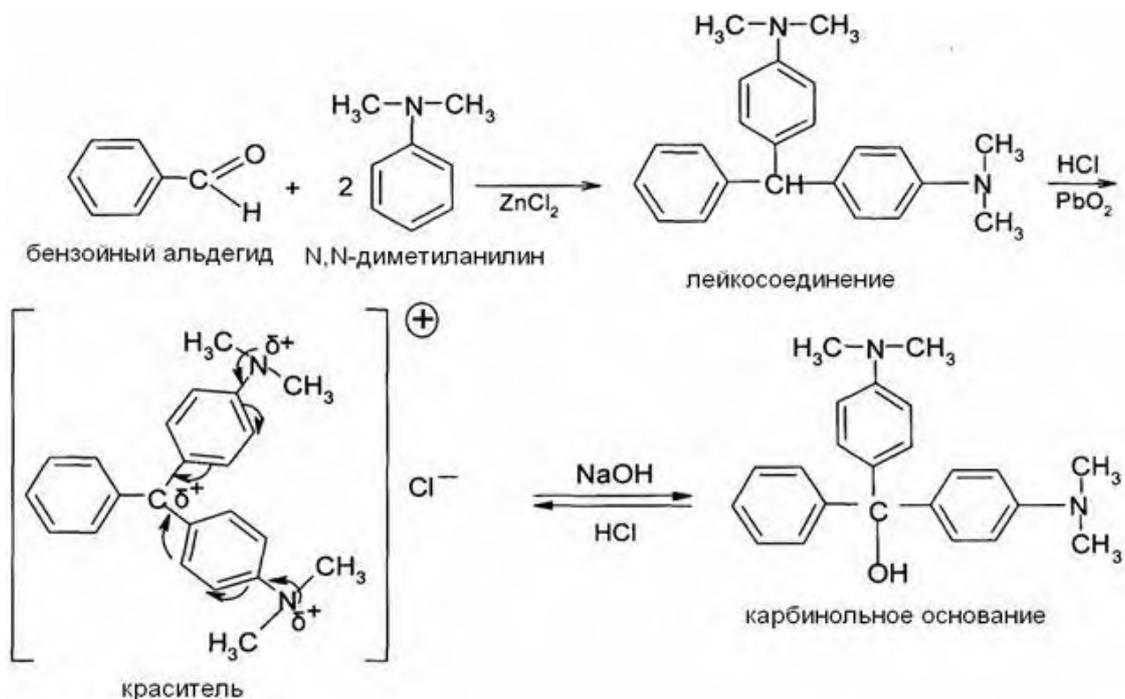


5. Трифенилметан легко окисляется до трифенилкарбинола, водородный атом в его молекуле легко замещается металлами и галогенами. Причиной подвижности атомов и групп, соединенных с трифенилметановой группировкой, является повышенная устойчивость трифенилметильных радикалов или ионов за счет эффекта сопряжения:



При растворении трифенилкарбинола в концентрированной серной кислоте образуется окрашенный раствор, в котором присутствует карбокатион $(C_6H_5)_3C^+$ (галохромия).

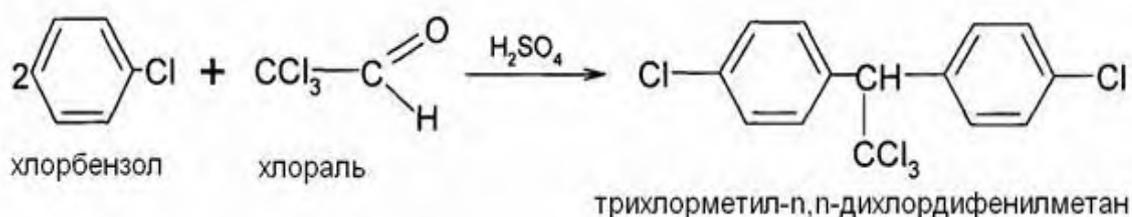
Взаимные переходы между трифенилметаном, трифенилкарбинолом и хлористым трифенилметилом имеют прямое отношение к химии трифенилметановых красителей. Наиболее простым из красителей этой группы является малахитовый зеленый:



Аминотрифенилметаны – бесцветные вещества, их называют лейко соединениями. При окислении в кислой среде дают окрашенные соли. В этих солях носителем окраски (хромофором) является сопряженный ион с положительным зарядом, распределенным между атомами углерода и азота. Если вывести аминогруппу из сопряжения образованием соли, то окраска исчезнет.

При подщелачивании раствора красителя происходит медленная нейтрализация и выделяется бесцветный карбинол (карбинольное основание красителя).

Хлорпроизводное несимметричного дифенилэтана получают конденсацией хлорала с хлорбензолом:

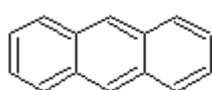


Это вещество известно под названием ДДТ и применялось как сильный инсектицид. ДДТ помог избавиться многие страны от ряда болезней, переносчиками которых являются насекомые. Однако период распада ДДТ в окружающей среде очень велик и он способен накапливаться в живых организмах, нарушая их жизнедеятельность. Поэтому применение ДДТ в большинстве стран запрещено.

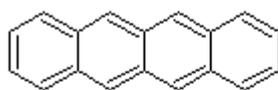
2. Конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензпирен)

К многоядерным (полиядерным, полиароматическим) ароматическим относят соединения, имеющие два и более бензольных колец в молекуле. При этом различают изолированные и конденсированные полиароматические соединения.

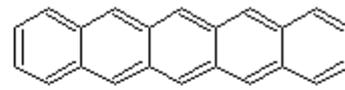
Соединения, содержащие конденсированные друг с другом ароматические кольца, называют, соответственно, конденсированными полиароматическими соединениями. К таким относятся нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, пентацен, бензпирен и т.д.



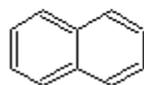
антрацен



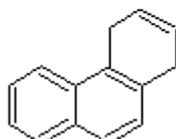
тетрацен



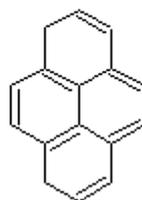
пентацен



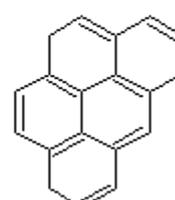
нафталин



фенантрен



пирен



бензпирен

Если у изолированных полиядерных ароматических систем кольца проявляют относительную самостоятельную активность в реакциях, то в конденсированных системах кольца зависимы друг от друга.

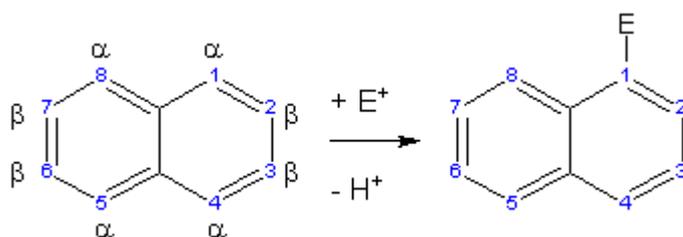
Так, если у нафталинов минимальные потери энергии стабилизации наблюдаются при нарушении ароматической структуры одного из колец, то для антрацена и фенантрена наиболее «безболезненно» вступают в реакции только «внутренние» кольца. Потери энергии стабилизации при этом минимальны, вследствие того, что ароматическую систему сохраняют два наружных бензольных кольца, а не более высокое по энергии нафталиновое кольцо, которое получается, если реакция пойдет в одно из крайних колец.

В общем и целом, полиядерные конденсированные соединения более реакционноспособны (и менее ароматичны), чем бензолы.

Ориентация замещения в нафталине и антраcene. Устойчивость сигма-комплексов в незамещенных нафталине и антраcene

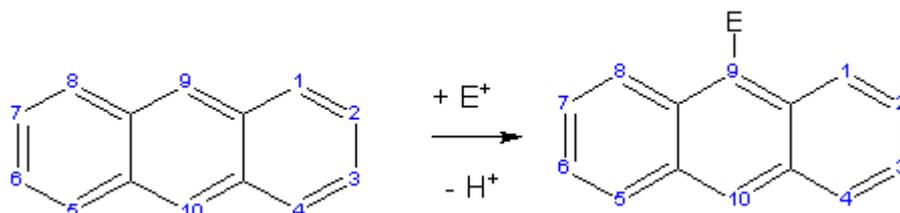
Восемь атомов углерода у нафталина, в отличие от бензола, неравноценны по своей реакционной способности. При этом энергия стабилизации двух конденсированных ароматических ядер бензола меньше, чем для двух изолированных бензольных ядер.

Предпочтительной ориентацией является замещение в альфа-положение:

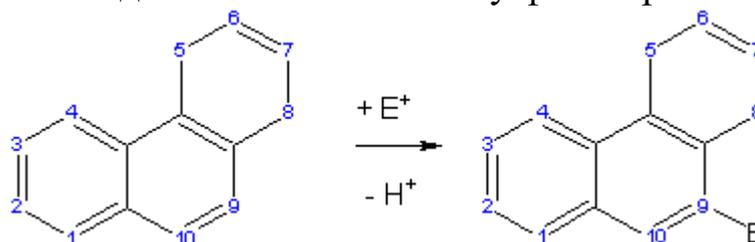


(всего нафталин имеет 4 альфа- и 4 бета-положения для атаки).

Еще более высокой реакционной способностью обладает антрацен. У него преимущественным местом для атаки являются атомы углерода 9 и 10:



В те же положения идет легче всего атака у фенантрена:

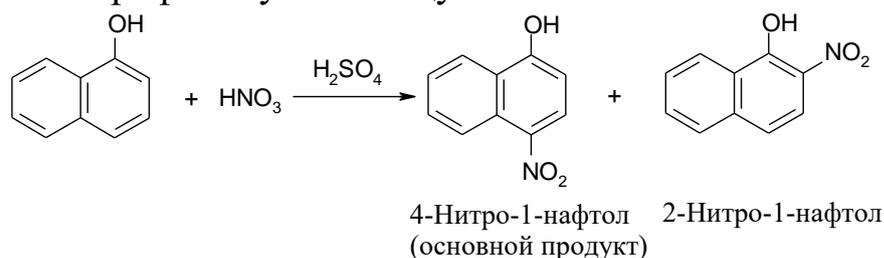


Если в соединении уже имеется заместитель, правила ориентации резко усложняются.

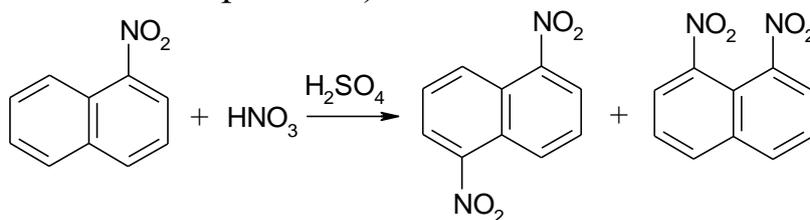
Ориентация в реакциях электрофильного замещения в производных нафталина

В реакциях замещения в производных нафталина вступление электрофильной частицы происходит в соответствии со следующими правилами:

1) Электронодонорная группа направляет электрофильный реагент в то кольцо, в котором она находится. Если эта группа находится в положении 1, электрофильная частица замещает водород в положение 2 или в положение 4, электронодонорная группа в положении 2 направляет электрофильную частицу в положение 1.

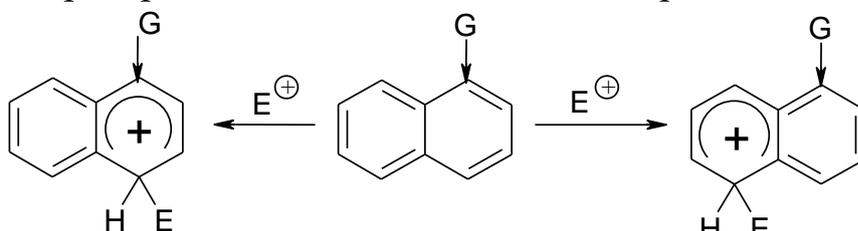


2) Электроноакцепторная группа направляет электрофильный реагент в другое незамещенное кольцо (в положение 5 или 8 при галогенировании и нитровании).



1,5-Динитронафталин 1,8-Динитронафталин

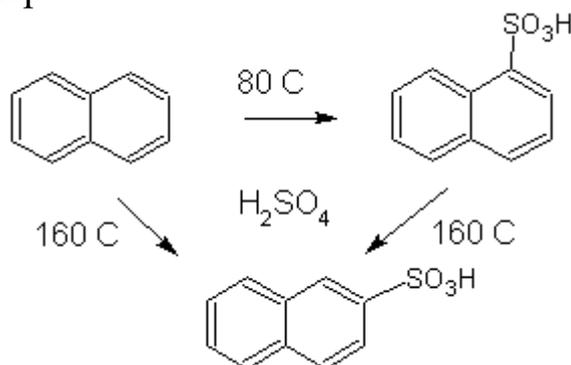
Такое направление замещения можно объяснить следующим образом. Ориентант оказывает наибольшее влияние на то кольцо, с которым он связан. Поэтому наиболее успешной является атака электрофилом E^{\oplus} кольца с электронодонорной группой G, в котором может лучше распределиться положительный заряд.



Электронодонорная группа в большей степени участвует в распределении положительного заряда, карбокатион более устойчив

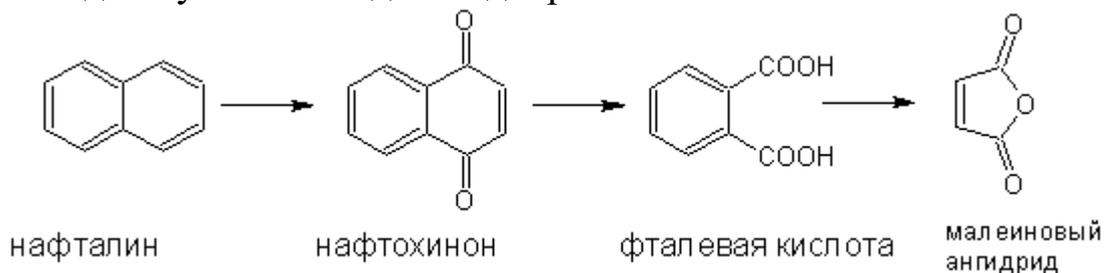
Электронодонорная группа в меньшей степени участвует в распределении положительного заряда, карбокатион менее устойчив

Некоторые интересные особенности имеет сульфирование нафталина. Так, при низких температурах сульфирование контролируется кинетически и замещение быстро протекает в альфа-положение. Но если реакцию проводить при температуре около $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, то образуется термодинамически более стабильная β -нафталинсульфоокислота. Если температуру реакционной смеси (с альфа-изомером) повысить и при ней выдерживать смесь некоторое (достаточно длительное) время, то в ней также накапливается в основном бета-изомер:

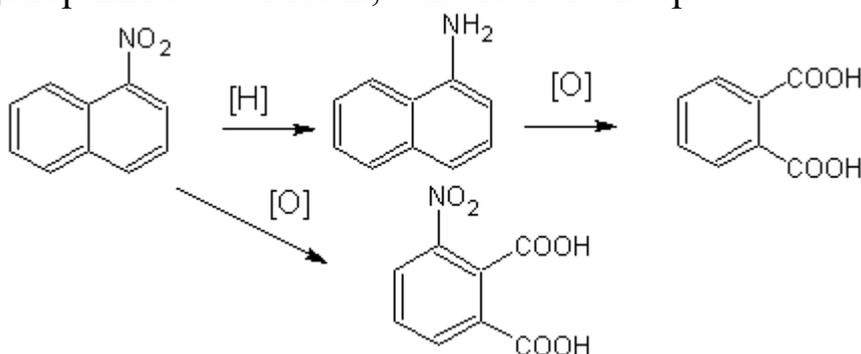


В случае длительного выдерживания нафталина в олеуме, протекает полисульфирование.

Окисление полиядерных конденсированных ароматических соединений. Нафталин окисляется легче бензола. Окисление можно довести до «нужной» стадии подбором окислителя:

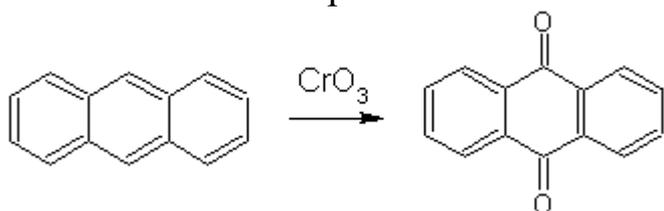


Если у одного из колец имеется электроноакцепторный заместитель, то оно будет устойчивей к окислению. Напротив, кольцо, содержащее электронодонорный заместитель, окисляется быстрее:

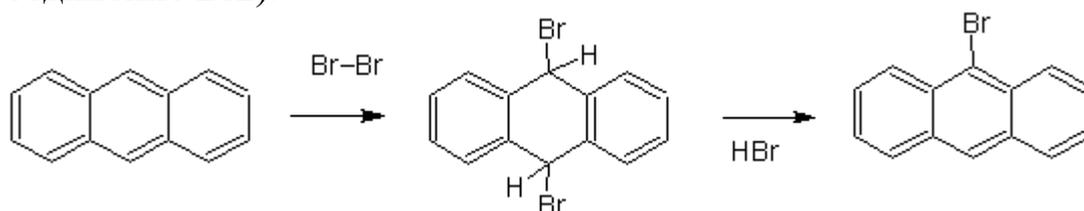


Антрацен

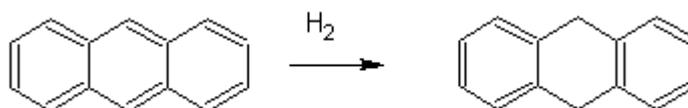
Легко окисляется хромовой смесью:



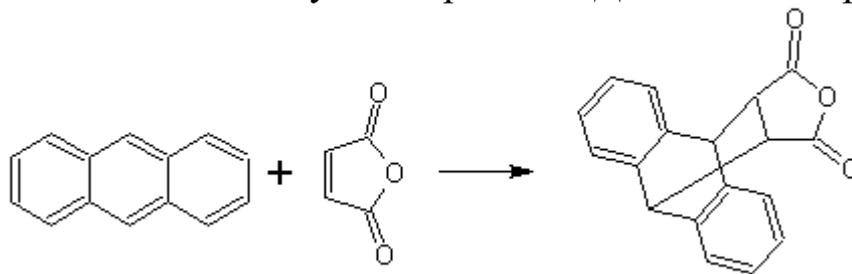
Бромируется в положения 9 и 10 (через промежуточное присоединение Br₂).



Гидрируется в те же положения 9 и 10:

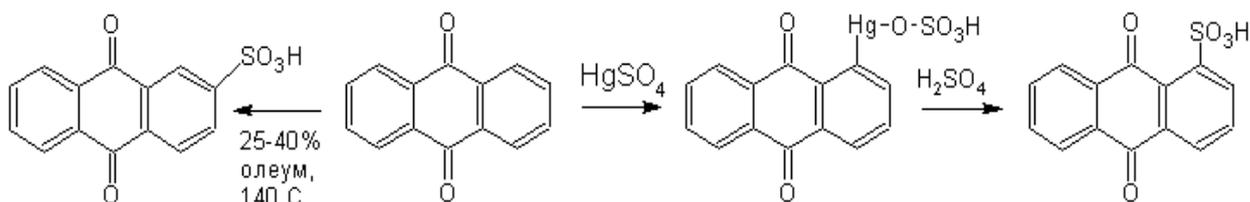


Сравнительно легко вступает в реакции Дильса–Альдера:



Антрахинон

Существенный практический интерес представляет не сам антрацен, а его производное – антрахинон. Поскольку антрахинон имеет два электроноакцепторных заместителя (карбонильные группы 9 и 10), он вступает в реакции электрофильного ароматического замещения (SEAr) гораздо труднее.



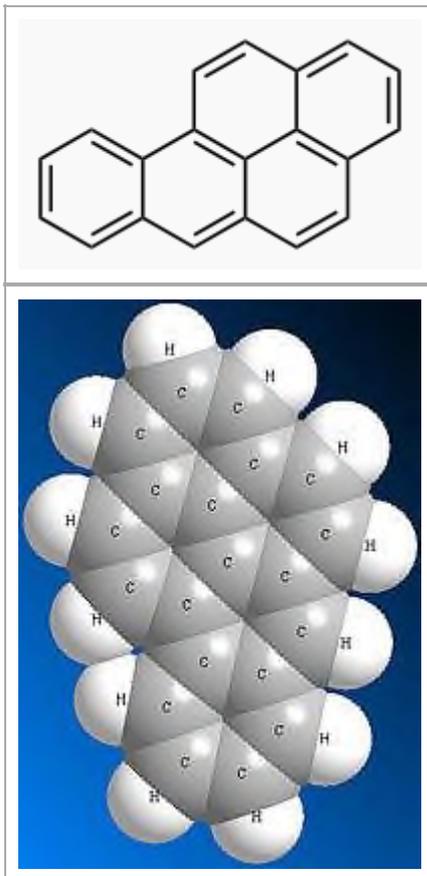
Фенантрен

Фенантрен, также как и антрацен, но в гораздо меньшей степени, имеет активные 9 и 10 положения. Гидрирование, окисление, электрофильные атаки направляются в первую очередь в эти положения. При нитровании азотной кислотой в уксусной ледяной кислоте главным продуктом является 9-нитрофенантрен. В качестве примесей образуются 2- и 4-нитрофенантрены. При сульфировании при 60 °С получается смесь сульфопродуктов: 1-сульфо- (8 %), 2- (18 %), 3- (18 %), 9- (13 %). Сульфирование при повышенных температурах не дает 9- или 10-производных. Ацилирование идет в положение 3-, а бромирование – через присоединение по положениям 9 и 10, с последующим отщеплением HBr.

Конденсированные полиядерные соединения (нафталин, антрацен, фенантрен) получают, главным образом, при коксовании углей.

Действие на организм. Полиароматические углеводороды, в особенности, конденсированные, с числом циклов 4 и более, чрезвычайно опасны для организма. Особенно это касается пирена и бензпиренов, которые являются канцерогенами. Полиароматические углеводороды образуются (кроме коксования угля) также и в процессе приготовления пищи (при жарении). Особенно много (относительно, конечно) их содержится в подгоревшей пище, табачном дыме, выбросах некоторых предприятий.

Бензпирён или **бензапирён** — химическое соединение, представитель семейства полициклических углеводородов, вещество первого класса опасности.



Образуется при сгорании углеводородного жидкого, твёрдого и газообразного топлива (в меньшей степени при сгорании газообразного). В окружающей среде накапливается преимущественно в почве, меньше в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает своё движение дальше в трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание БП в природных объектах возрастает на порядок. Контроль содержания бензпирена в природных продуктах производится методом жидкостной хроматографии.

Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых. Из сотен полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного строения, обнаруженных в объектах окружающей среды, для постоянного контроля наиболее приоритетен — бенз(а)пирен (ПДК 0,020 мг/кг). Бенз(а)пирен является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз(а)пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате многие объекты и процессы окружающей среды,

сами не обладающие способностью синтезировать бенз(а)пирен, становятся его вторичными источниками. Бенз(а)пирен оказывает также мутагенное действие.

Международная группа экспертов отнесла бенз(а)пирен к числу агентов, для которых имеются ограниченные доказательства их канцерогенного действия на людей и достоверные доказательства их канцерогенного действия на животных. В экспериментальных исследованиях бенз(а)пирен был испытан на девяти видах животных, включая обезьян. В организм бенз(а)пирен может поступать через кожу, органы дыхания, пищеварительный тракт и трансплацентарным путём. При всех этих способах воздействия удавалось вызвать злокачественные опухоли у животных.

Многоядерные углеводороды привлекают к себе все большее внимание, так как они могут стать новым сырьем для анилинокрасочной и других отраслей промышленности. С другой стороны, некоторые из них обладают канцерогенным действием и усиленно изучаются в связи с проблемами возникновения и профилактики рака.

III. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 3: Галогензамещённые алканы

1. Общая характеристика (особенности электронного строения, изомерия номенклатура)
2. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения, механизмы S_N1 и S_N2 .
3. Способы получения галогенпроизводных углеводородов
4. Биологическое действие галогенпроизводных, их применение

1. Общая характеристика

К *галогенпроизводным углеводородов* относят продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода галоген.

Классификация. Галогенуглеводороды классифицируют по нескольким структурным признакам.

1. По типу атома галогена галогенуглеводороды подразделяют на *фторо-, хлоро-, бромо-, иодопроизводные*, а также *смешанные производные*, содержащие атомы различных галогенов.

2. По числу атомов галогена различают *моно-, ди-, тригалогениды* и т.д. Дигалогениды, содержащие атомы галогена при одном и том же углеродном атоме, называют *геминальными* (от лат. *gemini* — близнецы), при соседних атомах углерода — *вицинальными* (от лат. *vicinus* — соседи).

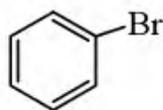
3. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связан атом галогена, выделяют *первичные, вторичные и третичные* галогенуглеводороды.

4. По строению углеводородных радикалов, связанных с атомом галогена, галогенуглеводороды подразделяют на *предельные*

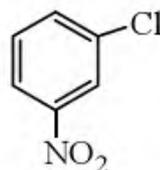
- галогеналканы (например, хлорметан CH_3-Cl)
- галогеноциклоалканы (бромциклогексан $C_6H_{11}Br$ и др.);

непредельные

- галогеналкены (винилхлорид $CH_2=CH-Cl$, аллилхлорид $CH_2=CH-CH_2-Cl$),
- галогеналкины ($CH=C-CH_2-F$);
- галогенарены, которые делятся на две группы:
 - 1) соединения, содержащие галоген в ароматическом ядре

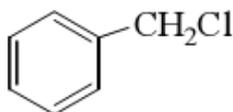


бромбензол

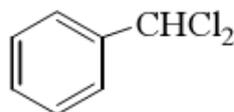


m-нитрохлорбензол

2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи



бензилхлорид

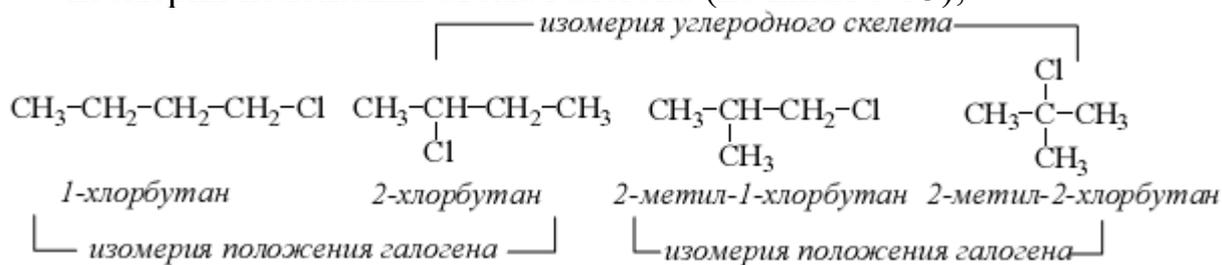


бензилиденхлорид

Изомерия

Структурная изомерия:

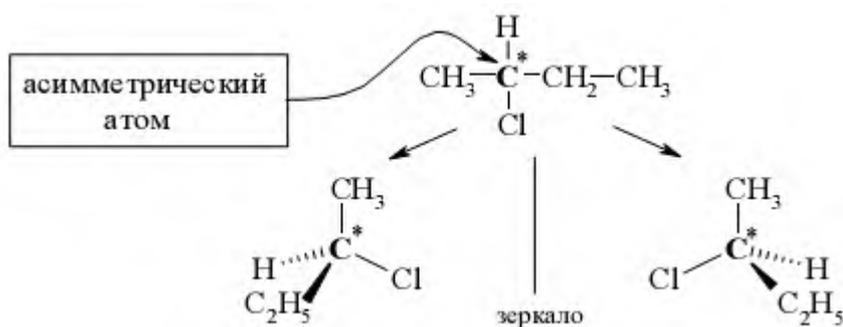
- изомерия углеродного скелета (начиная с C4)
- изомерия положения атома галогена (начиная с C3);



Пространственная изомерия:

- *цис-транс-изомерия* (галогеналкены, дизамещенные алициклы);
- *оптическая изомерия* (галогеналканы, имеющие асимметрический атом углерода);

Например, изомеры состава C₄H₉Cl:



Номенклатура

• Тривиальная номенклатура

Сохраняются следующие тривиальные названия:

хлороформ — CHCl₃, бромформ — CHBr₃, йодоформ — CHI₃.

• В *рациональной номенклатуре* называют радикал, связанный с галогеном.

CH_3Cl — метилхлорид,

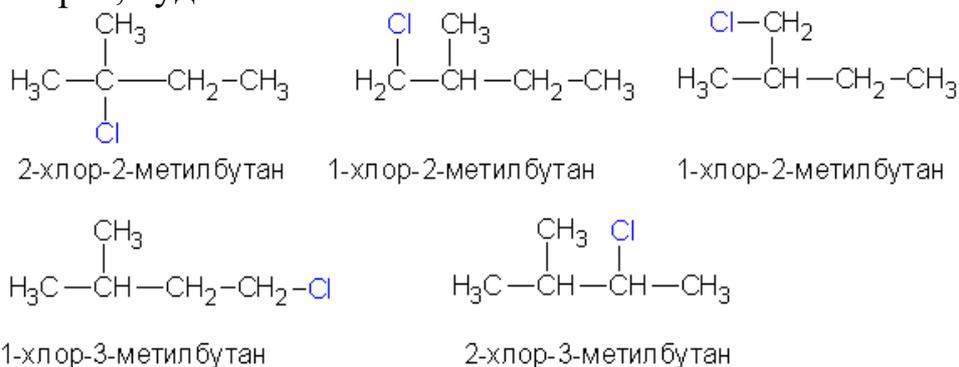
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ -этилиодид,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ - бензилхлорид,

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ - винилхлорид.

• **Номенклатура IUPAC**

Наименование галогенпроизводных осуществляется по обычным правилам наименования углеводородов: находится самая длинная цепь из атомов углерода, к которой присоединен галоген (галогены). Цепь нумеруется с края, куда ближе галоген:



Физические свойства галогенопроизводных зависят от числа и природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала. При обычных условиях низшие галогеналканы (метил-, этил-, пропил- и бутилфториды, метил- и этилхлориды, метилбромид) являются газами.

Все остальные галогеналканы - жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температуры кипения галогеналканов с одинаковым углеродным скелетом возрастают с увеличением атомной массы галогена в ряду фторо-, хлоро-, бромо- и иодозамещенных.

При одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеноалканов.

Плотность галогеналканов увеличивается при переходе от фторо- к иодопроизводным. Одно замещенные хлоралканы легче воды, бромо- и иодопроизводные, а также ди- и полизамещенные галогеноуглеводороды – тяжелее.

Низшие алкилгалогениды обладают сладковатым запахом. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, и сами являются растворителями.

Галогенопроизводные бензола и его гомологов - жидкости или кристаллические вещества. Из полихлоропроизводных бензола кристаллическим является п-дихлорбензол (т. пл. 53 °С).

Арилгалогениды имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в α -положении к ядру обладают раздражающим действием (лакриматоры). Все соединения этого ряда не растворимы в воде, но хорошо растворяются в большинстве органических растворителей.

Особенности электронного строения и реакционная способность. Химические свойства галогеналканов определяются присутствием в молекуле атома галогена. Последний образует с атомом углерода простую δ -связь, которая в отличие от неполярных или слабополярных C—C- и C—H-связей, как правило, заметно поляризована, и электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому галогена. Очевидно, что большинство реакций галогенопроизводных связано с разрывом связи: C—Hal.

На полярность связи влияют:

- природа атома галогена (чем больше ЭО галогена, тем полярнее связь),
- величина и строение углеводородного радикала.

На связанном с галогеном углеродном атоме возникает частичный положительный заряд. Поэтому он подвергается действию нуклеофильных реагентов, предоставляющих свою электронную пару для образования новой связи.

Практика показывает, что в подобных реакциях **наименее реакционноспособными оказываются фторпроизводные**. Атом фтора компактен благодаря маленькому ковалентному радиусу. И поэтому, хотя связь C—F наиболее полярная, она также самая короткая и прочная. Поэтому у фторпроизводных легче разорвать связь C—C, нежели C—F. Отсюда многие нижеперечисленные свойства характерны не для фторалканов, а для йод-, бром- и хлорпроизводных. Среди упомянутых производных наибольшую активность проявляют иодзамещенные. Это объясняется наименьшей среди галогенов электроотрицательностью атома иода. Его оболочка, будучи достаточно большой, легко деформируется под внешним воздействием, т.е. связь C—I легко поляризуется. Именно фактор поляризуемости оказывается решающим для химического поведения галогеналканов во многих реакциях.

В таблице приведены данные по длинам, энергиям и поляризуемостям связей C—X в зависимости от типа галогена.

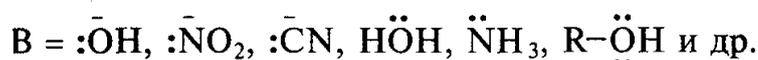
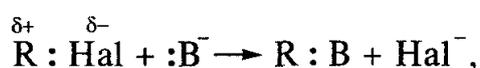
Таблица Характеристики связей C-X

Тип связи	Длина связи, нм	Энергия, кДж/моль	Поляризуемость
C-Br	0,191	279	9,38
C-Cl	0,176	328	6,51
C-F	0,144	443	1,44

Исходя из строения галогеналканов, следует, что для них характерны реакции замещения SN, элиминирования E, восстановления, реакции с металлами 1 и 2 групп.

2. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения, механизмы SN1 и SN2

В органическом синтезе особенно широко распространены *реакции замещения*, позволяющие получать на основе галогеналканов самые разнообразные органические соединения. Галогеналканы способны взаимодействовать с самыми разнообразными нуклеофильными реагентами с замещением галогена на остаток нуклеофила:

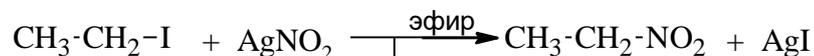
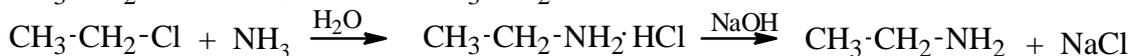
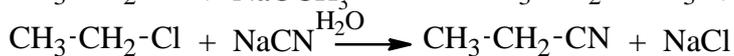
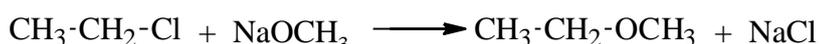
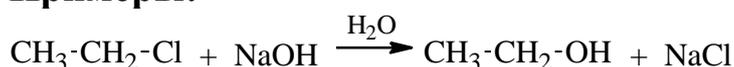


Реакции замещения

Нуклеофилом называется атом (или частица), который может отдать пару электронов любому элементу, отличному от водорода. Галоген, который вытесняется (замещается), называется *уходящей группой*.

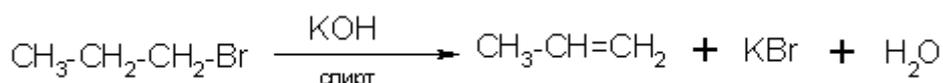
Реакцию проводят в растворителях - ацетон, спирты, вода, диоксан, аммиак (ж.), ДМСО, ДМФА.

Примеры:

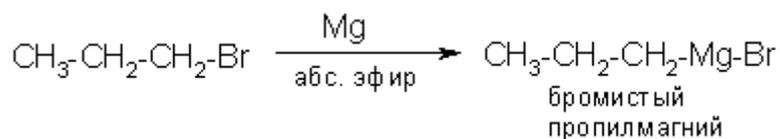


Реакция β-элиминирования (отщепления).

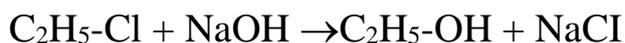
При действии на алкилгалогениды спиртовыми растворами щелочей образуются алкены:



Получение магнийорганических соединений:

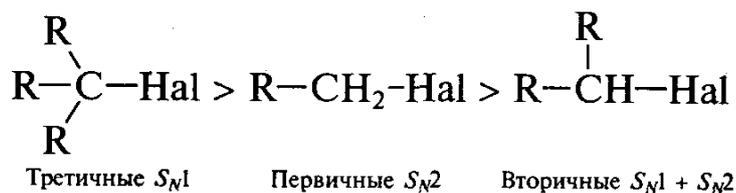


Механизм реакций **нуклеофильного замещения** рассмотрим на примере реакции замещения галогена на гидроксил (гидролиз галогеналканов). Реакция протекает под воздействием водного раствора щелочи, AgOH или воды (обратимо) и приводит к образованию спиртов:



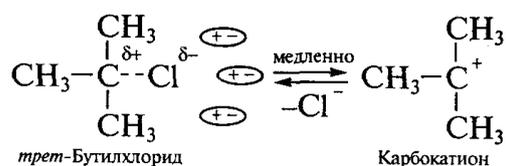
Реагенты (НОН, :ОН) — типичные нуклеофилы (доноры электронов), поэтому реакцию классифицируют как нуклеофильное замещение.

Реакция обнаруживает целый ряд особенностей. Оказывается, в частности, что *легкость (скорость) реакции необычным образом зависит от строения исходного галогеналкана*. А именно, наиболее реакционноспособными являются третичные соединения, затем следуют первичные, наименьшую активность проявляют вторичные галогеналканы:

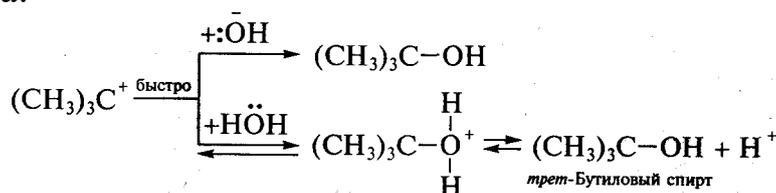


Причиной подобной закономерности является различие в механизмах реакций. Изучение скорости реакции гидролиза показало, что в случае первичных галогеналканов она зависит от концентрации обоих реагентов, а у третичных алкилгалогенидов скорость пропорциональна концентрации только галогеналкана. Это означает, что на основной стадии, лимитирующей скорость реакции, у первичных галогеналканов участвуют две частицы, т. е. реакция протекает по бимолекулярному механизму, тогда как у третичных — только одна молекула галогеналкана (мономолекулярный механизм) — S_{N1} и S_{N2} . Рассмотрим эти механизмы подробнее.

Механизм реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения S_{N1} . Карбокатионный механизм характерен для третичных галогеналканов и является двухстадийным. На первой (самой медленной) стадии полярная связь С—Hal, разрухаясь под действием диполей растворителя, подвергается гетеролитическому распаду с образованием третичного карбокатиона:



Учитывая сравнительную устойчивость третичных карбокатионов, можно полагать, что процесс является энергетически выгодным. На следующей стадии образовавшийся карбокатион, обладающий высокой реакционной способностью вследствие своей выраженной электрофильности (шесть электронов у центрального атома углерода), быстро стабилизируется, взаимодействуя с окружающими его нуклеофильными частицами (вода или гидроксил-ионы) с образованием молекулы спирта:



В водной среде реакция замещения обратима. В обратной реакции образовавшийся спирт протонируется, легко взаимодействуя с присутствующим в среде протоном, и отщепляет воду, превращаясь вновь в карбокатион, который далее может соединяться с галогенид-ионом.

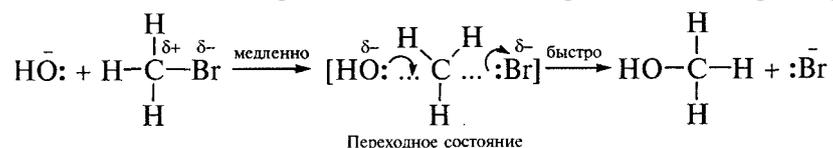
Строение алкилгалогенидов может существенно влиять на их поведение в этих реакциях. Поскольку самой медленной стадией реакции является образование карбокатиона, следовательно, чем устойчивее карбокатион, тем легче протекает реакция. Если принять во внимание известную закономерность уменьшения стабилизации карбокатионов в ряду: *третичные* > *вторичные* > *первичные* (стабилизирующее влияние алкильных радикалов, связанных с заряженным атомом углерода, падает), то становится понятно, почему скорость реакции соответствующих галогеналканов в S-реакциях уменьшается при переходе от третичных к первичным.

Протеканию реакции по мономолекулярному механизму (S_N1) способствуют:

- увеличение степени замещенности реакционного центра алкильными радикалами;
- использование *сильноионизирующего растворителя*;
- применение *слабого нуклеофила*.

Механизм реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения. S_N2. Этот механизм характерен для первичных алкилгалогенидов. Термин бимолекулярная реакция указывает на то, что на самой медленной стадии участвуют две частицы — галогеналкан

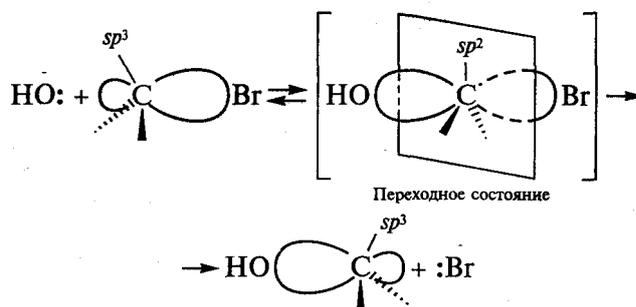
и нуклеофил. В реакции на промежуточной стадии возникает так называемое переходное состояние, или **активированный комплекс**, в котором новая связь еще не образовалась, а старая еще не разорвалась:



Связь С—Br рвется в момент завершения образования новой связи С—О (синхронная реакция). При этом часть энергии, необходимой для разрыва связи С—Br, возмещается за счет энергии образования новой связи С—О.

Расчет показывает, что наименьшая затрата энергии требуется в случае, когда приближение атакующего нуклеофила (гидроксил-иона) происходит не со стороны атома галогена (мешает дробный одноименный заряд), а с тыла, и атака осуществляется по линии, соединяющей центры атомов углерода и галогена.

Атакуемый атом углерода в переходном состоянии меняет тип гибридизации, приобретая почти sp^2 -гибридизацию, поэтому связанные с ним атомы расположены планарно — в плоскости, перпендикулярной линии атаки. Изменение типа гибридизации иллюстрирует следующая схема механизма:



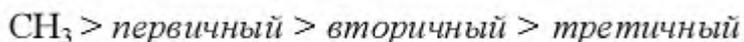
В переходном состоянии p -орбиталь атома углерода перекрывается одновременно с орбиталями атакующего гидроксила и уходящего галогена. Однако это не настоящие δ -связи, новая связь С—О еще не образовалась, а старая С—Br разрыхлена.

Скорость S_N2 -реакций связана со строением радикала и уменьшается с увеличением разветвленности при атакуемом атоме углерода или у соседнего с ним атома. Увеличение числа заместителей вокруг реакционного центра приводит к возникновению пространственных препятствий во взаимодействии с нуклеофилом, затрудняя его подход к атакуемому атому и образование частичной связи с ним. Поэтому в ряду первичные, вторичные, третичные галогеналканы скорость процесса резко падает. В третичных производных экранирование алкильными радикалами реакционного центра настолько велико, что они

практически не вступают в реакции нуклеофильного замещения по бимолекулярному пути (рис.1).

Таким образом, протеканию замещения по бимолекулярному механизму (S_N2) благоприятствуют:

- строение радикала, обеспечивающее беспрепятственный подход нуклеофила к реакционному центру:



- проведение реакции в неполярном и полярных апротонных растворителях,

- использование сильного нуклеофила.

Оценивая реакционную способность галогеналканов в целом, следует заметить, что у **вторичных галогеналканов** реакция затруднена как по S_1 -механизму (возрастают стерические препятствия по сравнению с первичными $R-NaI$), так и по S_2 -механизму (понижается устойчивость вторичного карбокатиона по сравнению с третичным). Этим объясняется приведенная выше закономерность в изменении реакционной способности галогеналканов.

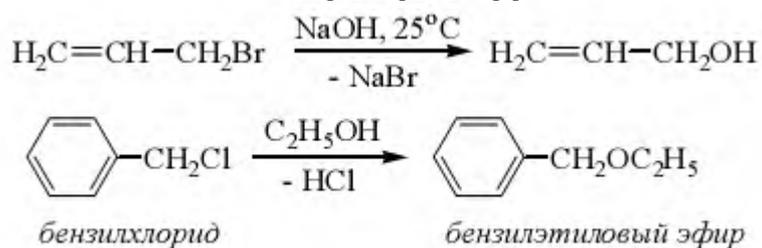
2.2 Соединения с повышенной и пониженной подвижностью атома галогена

По легкости замещения галогена независимо от механизма реакции галогенпроизводные располагаются в следующий ряд:

аллил- и бензилгалогениды > алкилгалогениды > винил- и арилгалогениды

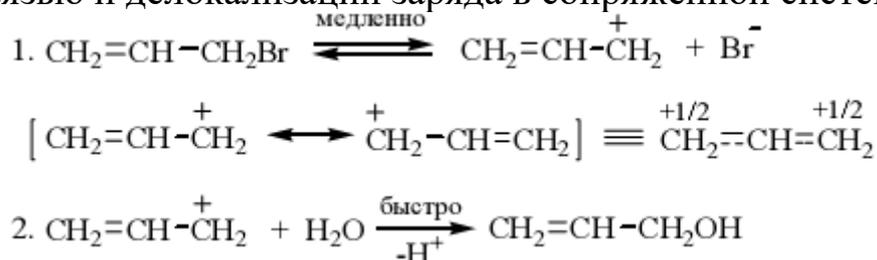
Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов

Аллил- и бензилгалогениды очень легко по сравнению с галогеналканами вступают в реакции нуклеофильного замещения. Например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при использовании водного раствора NaOH (более сильного нуклеофила) реакция происходит уже при комнатной температуре, аналогично бензилхлорид реагирует с этанолом:

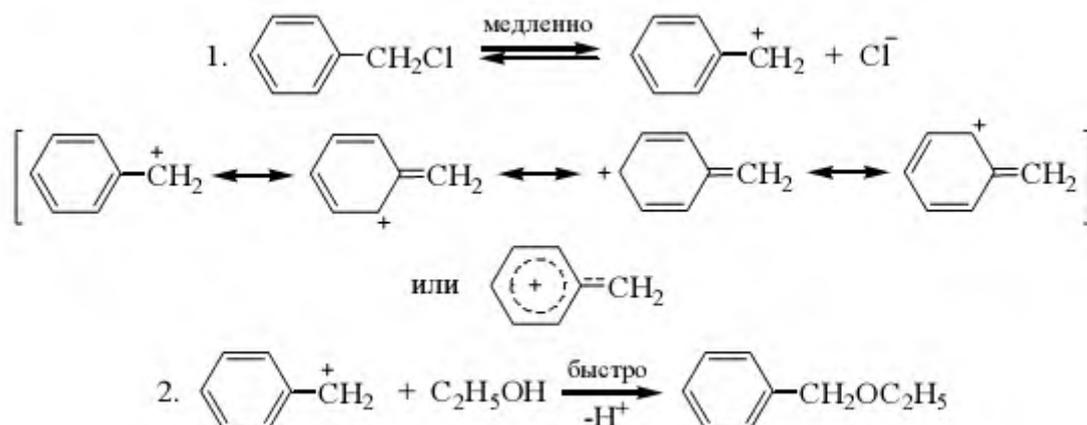


Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакции нуклеофильного замещения аллил- и бензилгалогенидов протекают по механизму S_N1 . Значительная реакционная способность

аллилгалогенидов в S_N1 -реакциях обусловлена относительной устойчивостью интермедиата — аллильного катиона, который стабилизирован вследствие сопряжения вакантной р-орбитали с соседней л-связью и делокализации заряда в сопряженной системе.



В случае бензилгалогенидов на лимитирующей стадии реакций образуется бензильный карбокатион, стабилизированный вследствие делокализации положительного заряда по сопряженной системе ароматического кольца:



Электронодонорные заместители (I рода), которые могут дополнительно стабилизировать интермедиат, повышают реакционную способность бензил-галогенидов.

Реакции элиминирования галогеноводорода. Механизм E2. Правило Зайцева (Дегидрогалогенирование галогеналканов)

Реакции элиминирования, или отщепления E, конкурируют с реакциями замещения и обычно протекают в более жестких условиях. Отщепление галогеноводородов от галогеналканов с хорошим выходом происходит при обработке их спиртовым раствором щелочи или концентрированной (либо твердой) щелочью при нагревании.

Как и в реакции замещения, известно элиминирование мономолекулярное и бимолекулярное. Как и при замещении среди различных галогеналканов **легче всего в эту реакцию будут вступать иодиды**.

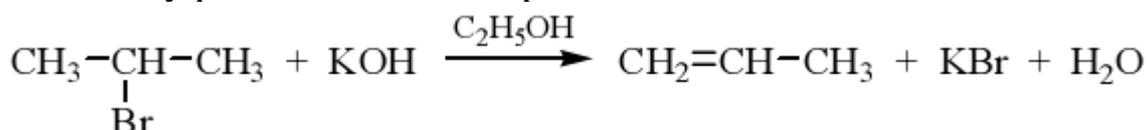
Реакции отщепления протекают в соответствии с **правилом Зайцева**, которое гласит, что при **дегидрогалогенировании алкилгалогенидов водород отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода**:



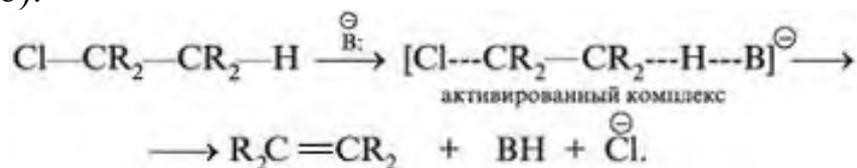
Это правило не зависит от механизма реакции. Оно объясняется тем, что алкены, содержащие большее число алкильных радикалов при двойной связи, обладают меньшей энергией и являются термодинамически более устойчивыми вследствие гиперконъюгации (δ, π -сопряжения). Образование устойчивых молекул энергетически более выгодно.

Правило можно сформулировать иначе: **реакция идет преимущественно в направлении образования наиболее замещенных алкенов**.

Бимолекулярное элиминирование (E2) характерно для первичных и вторичных галогеналканов с небольшими по объему заместителями у реакционного центра.



Реакция E2 часто конкурирует с S_N2 и представляет собой **одностадийный согласованный процесс** элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором отщепление атома галогена и отрыв атома водорода основанием происходят одновременно (в одну стадию):

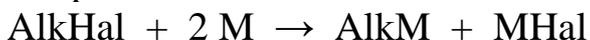


Какой из этих двух механизмов реализуется в конкретном случае, определяется свойствами реагентов и условиями протекания реакции.

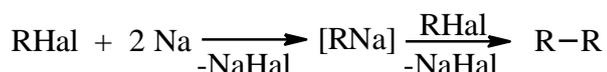
Реакция E2 подчиняется правилу Зайцева: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного С-атома. Реакция E2 происходит как транс-отщепление с образованием *транс*-алкена. В случае пространственных препятствий, затрудняющих доступ реагента к связи С-Н при наименее гидрогенизированном атоме углерода,

преобладающим продуктом является менее замещенный алкен (*правило Гофмана*).

Алкилгалогениды реагируют **со щелочными металлами в инертных растворителях**, образуя соответствующие металлоорганические соединения:

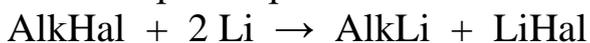


При взаимодействии алкилгалогенидов с натрием реакция не останавливается на стадии образования алкилнатрия. Вследствие очень высокой реакционной способности последний сразу реагирует с исходным алкилгалогенидом с образованием алкана.

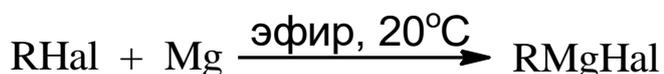


Натрийорганические соединения обычно горят на воздухе, плохо растворимы в большинстве органических растворителей и поэтому не находят широкого применения.

Литийорганические соединения получают по той же схеме, что и натрийорганические. Они не столь активны и лучше растворимы в органических растворителях.



Из металлоорганических соединений подробнее других изучены магнийорганические. Их получают взаимодействием алкилгалогенидов с магнием в эфире.:



В отсутствие эфира магний с алкилгалогенидами не взаимодействует.

По имени открывшего и впервые изучившего их исследователя эти соединения называют **реактивами Гриньяра**.

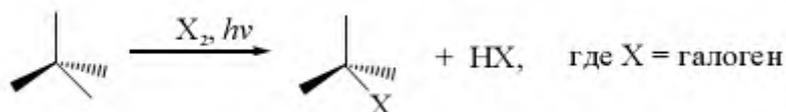
3. Способы получения галогенпроизводных углеводородов

Алифатические и алициклические галогенуглеводороды

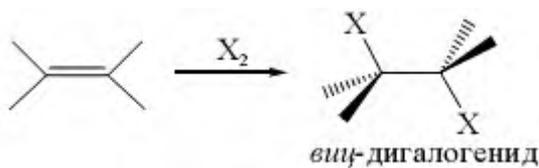
получают несколькими способами.

1.1 галогенирование углеводородов:

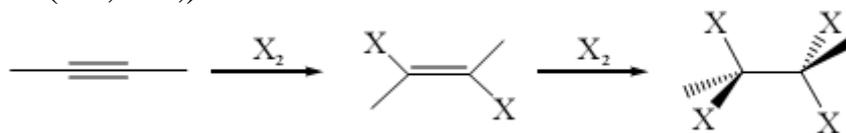
- алканов и циклоалканов (радикальное замещение SR)



- алкенов и циклоалкенов (электрофильное и радикальное присоединение — Ae и AR,)

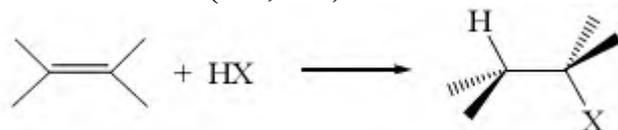


- алкинов (A_с, A_R,)



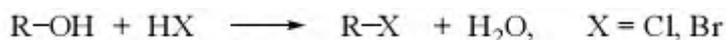
2. Гидрогалогенирование непредельных углеводородов:

- алкенов и циклоалкенов (A_с, A_R)



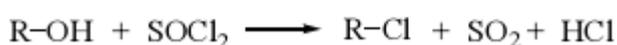
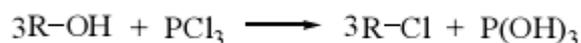
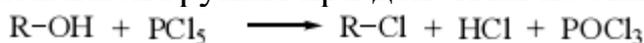
- алкинов (A_E)

3. Замещение гидроксигруппы в спиртах на галоген

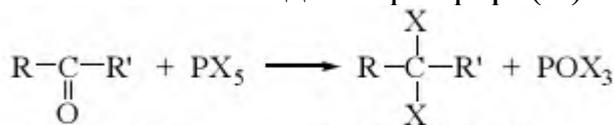


Для спиртов с низкой активностью используют катализаторы, например $ZnCl_2$ (раствор $ZnCl_2$ в соляной кислоте называют реактивом Лукаса).

В лабораторной практике чаще применяются методы замещения гидроксильной группы при действии на спирты PCl_3 , PCl_5 и $SOCl_2$:



4. Получение гем-дигалогенопроизводных из альдегидов и кетонов при действии галогенидами фосфора(V):



где $X = Cl, Br$ гем-дигалогенид

4. Биологическое действие галогенпроизводных, их применение

Фторпроизводные углеводов. Поли- и перфторалканы оказывают наркотизирующее действие на человека, вызывают поражения легочной ткани. Токсическое действие в ряду фторированных углеводов возрастает с повышением температуры кипения: фторалкены токсичнее фторалканов. Большинство

фторпроизводных алканов и алкенов при попадании на кожу вызывают ее раздражение.

Хлоралканы. В большинстве случаев это прозрачные бесцветные жидкости, плохо растворимые в воде. Соединения с одним атомом хлора легче воды. При контакте хлоралканов с нагретыми поверхностями образуется отравляющее вещество фосген.

В процессе хлорирования воды в результате взаимодействия с гуминовыми и сульфокислотами образуются до 50 хлорорганических веществ, среди них хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,1,2-трихлорэтан.

Хлоралканы обнаружены не только в стоках промышленных предприятий, но и в дождевой воде, снеге, воздухе, почве, и тканях растений, животных и человека. Эти соединения широко мигрируют в окружающей среде, трансформируясь в атмосфере с образованием СО и СО₂ и тем самым усиливая парниковый эффект, влияют на климат Земли. Хлоралканы в процессе фотоокисления образуют также соляную кислоту и ряд активных соединений, которые взаимодействуют с озоном, снижая его концентрацию в атмосфере и способствуя образованию озоновых дыр. Значительное загрязнение окружающей среды хлорпроизводными углеводородов – одна из вероятных причин увеличения числа раковых заболеваний.

Хлоралканы обладают наркотизирующим эффектом, который возрастает с увеличением количества атомов хлора в молекуле. Почти все хлоралканы — ядовитые вещества. При отравлениях ими наблюдаются поражения печени, почек, ЦНС, сердца, поджелудочной железы. Некоторые хлоралканы (ССЦ) обладают мутагенным и канцерогенным действием.

В организм человека эти вещества могут поступать через легкие, желудочно-кишечный тракт, кожу. Часть хлоралканов выделяется через легкие в неизменном виде. Биотрансформация хлоралканов приводит к образованию очень токсичных метаболитов, в частности активных радикалов (например, -СС1з), а также таких токсичных соединений, как фосген, формальдегид, угарный газ), эпоксиды.

Из антропогенных источников поступления хлорметана в окружающую среду стоит назвать табачный дым. При выкуривании одной сигареты выделяется от 100 до 700 мкг хлорметана. Континентальный воздух содержит в 80 - 100 раз меньше хлорметана по сравнению с жилыми помещениями, в которых систематически курят.

Неисправные холодильные установки, и которых в качестве хладагента используют хлорметан, могут вызвать тяжелую интоксикацию и служат источником загрязнения окружающей среды. Вода открытого океана содержит небольшое количество хлорметана, в

то время как в питьевой воде после хлорирования может обнаруживаться до 1 мкг/л этого вещества.

Дихлорметан обладает раздражающим, наркотизирующим и мутагенным действием. При хронических отравлениях происходит Поражение печени и почек, нарушается функция ЦНС.

Трихлорметан (хлороформ). Это взрыво- и пожароопасная прозрачная жидкость с характерным запахом. На свету легко разлагается с образованием фосгена. Процесс идет наиболее интенсивно при контакте с открытым пламенем.

Источниками выбросов являются производства фармацевтической и резиновой промышленности, предприятия по изготовлению пластмасс, алкалоидов, хладагентов. Трихлорметан содержится в выхлопных газах автомобилей, образуется в воде при ее хлорировании (составляет 80% всех галогеноуглеводородов). Хлороформ обладает наркотизирующим действием, оказывает токсическое действие на почки и сердце, является канцерогеном.

Йодоформ открыт в 1822 г. Серулла при действии йода на этиловый спирт в присутствии едких и углекислых щелочей:



Йодоформ в медицинской практике используется как наружное средство, вместо йода, вследствие свойства его не вызывать местного воспаления; менее ядовит сравнительно с йодом. Врачебное достоинство йодоформа главным образом обуславливается его антисептическим действием на раны и язвы без всяких явлений раздражения тканей, его болеутоляющим побочным действием и способностью всасывать продукты выделения. Антисептическое действие йодоформа обуславливается постепенным, но непрерывным освобождением из йодоформа йода; оно наступает не так быстро и непосредственно, как после употребления карболовой кислоты и других антисептических средств, но зато и не так скоро исчезает, как после них. Повязка с йодоформом может в течение весьма продолжительного времени оставаться асептической. Антибактериальное действие самого йодоформа оспаривается. Внутреннее употребление йодоформа крайне ограничено, так как ему не свойственны специфические целебные свойства.

Перфторуглеводороды (фторуглероды) — углеводороды, в которых все атомы водорода замещены на атомы фтора. В названиях фторуглеродов часто используют приставку «перфтор» или символ «F», напр. $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$ — перфторизобутан, или F-изобутан. Низшие фторуглероды — бесцветные газы (до C_5) или жидкости (табл.), не растворяются в воде, раств. в углеводородах, плохо — в полярных органических растворителях. Фторуглероды отличаются от

соответствующих углеводородов большей плотностью и, как правило, более низкими значениями температуры кипения. Высшие и особенно полициклические фторуглероды обладают аномально высокой способностью растворять газы, например, кислород, углекислый газ.

Таблица: Свойства некоторых фторуглеводородов

Соединение	Мол. м.	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Перфторметан CF_4	88,01	-183,6	-128,0
Перфторэтан CF_3CF_3	138,01	-100,0	-78,2
Перфторпропан $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	188,02	-148,3	-36,8
Перфторбутан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	238,03	-128,0	-2,0
Перфторпентан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	288,04	-125,0	29,3
Перфторгексан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	338,04	-82,3	57,2
Перфторгептан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	388,05	-78,0	82,5
Перфтороктан $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$	438,06	-25	104,0

Насыщенные фторуглероды устойчивы к действию кислот, щелочей и окислителей; при нагревании выше 600-800°С или в условиях радиолитического разложения разлагаются с образованием смеси низших и высших фторуглеродов. С щелочными металлами реагируют только при нагревании выше 200°С или при 20°С в жидком аммиаке. Гидрогенолиз фторуглеродов при 700-950°С приводит к расщеплению связи С—С и образованию смеси низших моногидрополифторалканов.

Фторуглероды — диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве *искусственной крови*.

Тема 4: Ненасыщенные галогенпроизводные и металлоорганические соединения

1. Ненасыщенные галогенпроизводные: винилгалогениды и аллилгалогениды. Причины их повышенной реакционной способности в реакциях S_N1 и S_N2

2. Галогенпроизводные ароматических углеводородов. Реакции нуклеофильного замещения галогена. Причины инертности арилгалогенидов. Механизмы реакции.

3. Металлоорганические соединения

1. Ненасыщенные галогенпроизводные: винилгалогениды и аллилгалогениды. Причины их повышенной реакционной способности в реакциях S_N1 и S_N2

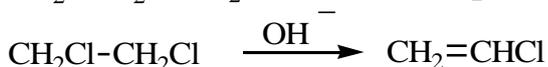
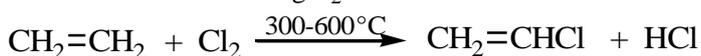
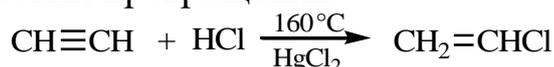
Ненасыщенные галогенпроизводные в зависимости от удаления атома галогена от кратной связи делят на три группы:

а) атом галогена находится при атоме углерода с кратной связью ($CH_2=CH-Cl$) – винилгалогенид.

б) галоген удален от кратной связи на одну метиленовую группу ($CH_2=CH-CH_2-Cl$) – аллилгалогенид.

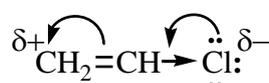
в) галоген удален более чем на одну метиленовую группу ($CH_2=CH-(CH_2)_2-Cl$)

г) Хлористый винил $CH_2=CH-Cl$ можно получить в результате следующих химических превращений:



Рассмотрим химические свойства этих соединений в двух аспектах: а) влияние двойной связи на реакционную способность галогена, б) влияние галогена на реакционную способность двойной связи.

Галогенпроизводные группы а) отличаются малой подвижностью галогена, что объясняется эффектом сопряжения неподеленной пары электронов галогена с электронами кратной связи, приводящее к изменению кратности связи (больше 1) C-Cl, увеличению энергии связи и уменьшению ее длины.



Данные по дипольным моментам и длинам связей (табл. 4) подтверждают это рассуждение

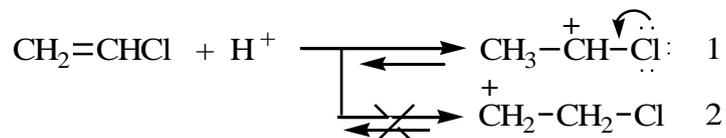
Таблица 1 – Дипольные моменты, энергии и длины связей хлорэтана и хлорэтилена

Вещество	Длина связи C-Cl, Å	Дипольный момент, D	Энергия связи, ккал/моль
CH ₃ —CH ₂ Cl	1,77	2,02	83
CH ₂ =CH-Cl	1,69	1,44	104

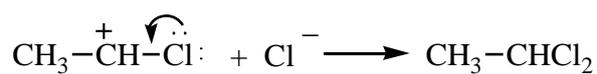
Обычные реакции нуклеофильного замещения, характерные для алкилгалогенидов, невозможны для хлористого винила и подобных ему соединений.

С другой стороны, атом галогена в значительной степени снижает электронную плотность C=C, благодаря своему отрицательному индукционному эффекту, и реакции электрофильного присоединения по C=C связи затрудняются.

Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова:

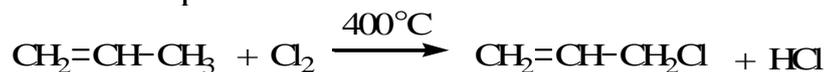


Реакция присоединения протекает через стадию образования более стабильного катиона.



б) Галоген находится в альфа-положении по отношению к кратной связи.

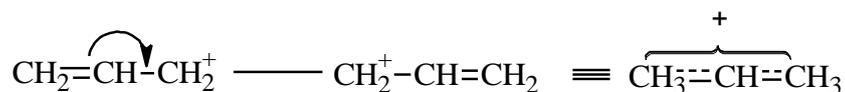
Хлористый аллил получают в промышленности высокотемпературным хлорированием пропилена:



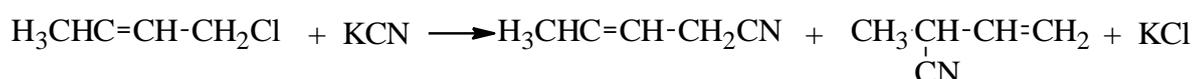
Для галогена этой группы соединений характерна максимальная реакционная способность (подвижность) в реакциях замещения. Это связано со способностью аллилгалогенидов к диссоциации



Способность к диссоциации объясняется большой устойчивостью образующегося карбониевого катиона по сравнению с алкильным карбониевым катионом:



В этом случае π -электроны $\text{C}=\text{C}$ связи в большей степени гасят положительный заряд, чем положительный индукционный эффект алкильной группы и эффект сверхсопряжения в алкилгалогенидах. Реакция замещения атома хлора в аллилгалогенидах протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, в этом случае возможна перегруппировка.



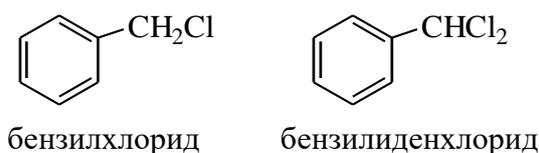
в) Галоген удален от двойной связи двумя и более $\text{C}-\text{C}$ связями

В этом случае свойства галогена аналогичны свойствам галогена в галоидных алкилах, а свойства двойной связи аналогичны свойствам кратной связи в алкенах.

2. Галогенпроизводные ароматических углеводородов. Реакции нуклеофильного замещения галогена. Причины инертности арилгалогенидов. Механизмы реакций

Ароматические галогенпроизводные делятся на две группы:

1. Соединения, содержащие галоген в боковой цепи:



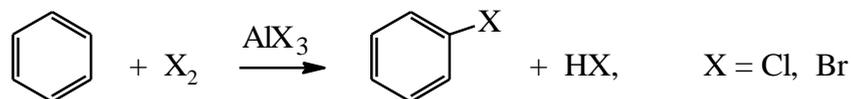
2. Соединения, содержащие галоген в ароматическом ядре:



Способы получения ароматических галогенпроизводных с галогеном в ядре

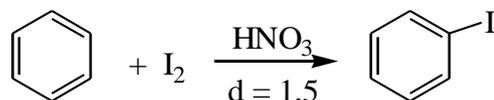
1. Галогенирование

Хлор- и бромпроизводные бензола получают реакцией галогенирования в присутствии кислот Льюиса (электрофильное ароматическое замещение S_E)

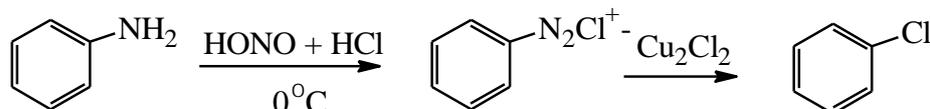


Иодпроизводные получить таким образом невозможно, так как реакция обратима. Реакцию обычно проводят в присутствии окислителя.

Присутствие окислителя (например, HNO_3) необходимо, т.к. он окисляет HI до иодноватистой кислоты и способствует протеканию реакции в прямом направлении.



2. Из солей диазония:

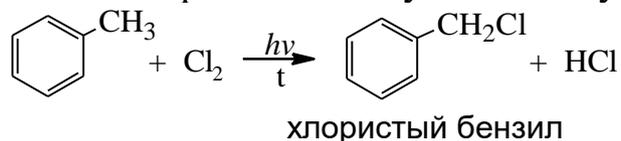


Способы получения ароматических галогенпроизводных с галогеном в боковой цепи

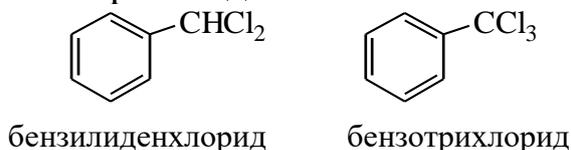
Для получения таких соединений пригодны все методы получения алкилгалогенидов.

1. Прямое галогенирование

Наиболее распространенным является способ прямого галогенирования. Реакция протекает по радикальному механизму:

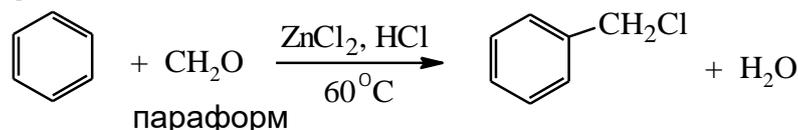


Можно ввести второй и третий атомы галогена. При этом образуются ди- и тризамещенные производные:



2. Хлорметилирование

Реакция хлорметилирования в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2) - электрофильное замещение.



Параформ - полимер формальдегида, при пропускании HCl деполимеризуется, образуя хлорметильный катион $^+\text{CH}_2\text{Cl}$, реагирующий с ароматическим кольцом.

Практически хлорметилирование целесообразнее, чем алкилирование, с последующим галогенированием, так как при хлорметилировании образуется один продукт, а галогенирование алкилпроизводных бензола дает смесь галогенидов.

Физические свойства

Галогенпроизводные бензола и его гомологов – жидкости или кристаллические вещества. Из полихлорпроизводных бензола кристаллическим является *m*-дихлорбензол (т. пл. 53°C). Плотность галогенпроизводных бензола больше 1, температура кипения повышается от фторпроизводных к йодпроизводным.

Соединения с галогеном в ядре имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в α -положении к ядру обладают раздражающим действием (лакриматоры).

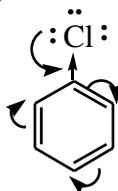
В воде все соединения этого ряда нерастворимы, растворяются в большинстве органических растворителей.

Химические свойства

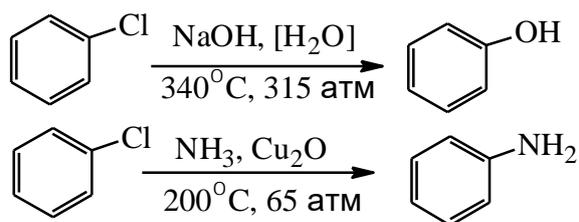
Рассмотрим галогенпроизводные с галогеном в ядре. В обычном понимании галогенпроизводные такого типа неактивны, также как и галогенпроизводные типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$.

1) Реакции нуклеофильного замещения, характерные для алкилгалогенидов, нехарактерны для арилгалогенидов.

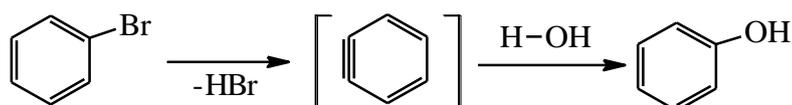
Инертность галогенпроизводных в реакциях нуклеофильного замещения объясняется наличием сопряжения неподеленных электронных пар галогена с π -сопряженной системой бензольного кольца, что приводит к уменьшению частичного положительного заряда атоме углерода бензольного кольца:



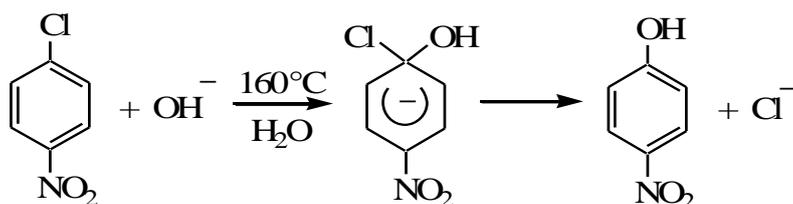
Реакции нуклеофильного замещения протекают в более жестких условиях:



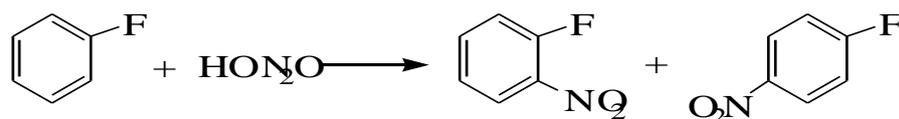
Предполагают, что реакция в этом случае протекает через стадию дегидрирования с образованием дегидробензола и последующим присоединением



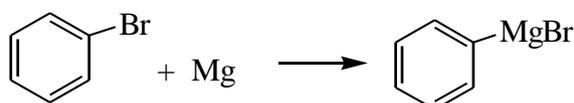
Способность к реакциям нуклеофильного замещения возрастает, если в орто- и пара-положениях к галогену находится сильная электроноакцепторная группа. Это обусловлено тем, что на атоме С, связанным с атомом галогена, увеличивается положительный заряд, и атом углерода легко взаимодействует с нуклеофильными агентами с вытеснением атома галогена:



2) Галоген в ядре дезактивирует бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения и направляет электрофильный агент в орто- и пара-положения.

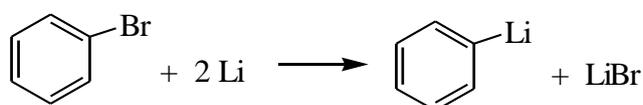


3) Арилгалогениды легко образуют реактив Гриньяра:



Фенилмагниибромид - очень реакционноспособное вещество. Группа MgBr легко замещается на другие группировки.

4) Легко получают и литийпроизводные бензола:



Отдельные представители

В технике из галогеналканов наибольшее применение имеют хлористый метил и хлористый этил. В химической промышленности их применяют как алкилирующие средства. Хлористый этил применяется в больших количествах для получения антидетонатора тетраэтилсвинца (ТЭС), а также в медицине для кратковременного наркоза и для местной анестезии (обезболивания), в частности, в зубоврачебной практике.

Из галогенпроизводных непредельных углеводородов наибольшее техническое значение имеют хлористый винил, хлористый аллил, тетрафторэтилен, хлоропрен.

Полимеры хлористого винила широко применяются в производстве изоляционных материалов и других изделий.

Хлоропрен применяется для получения синтетического каучука, устойчивого к истиранию, огню, плохо пропускающего газы.

Тetraфторэтилен полимеризуется с образованием продукта, известного под названием тефлон. Из тефлона, благодаря его исключительной химической и биологической инертности, изготавливают стойкие к действию агрессивных сред детали аппаратуры, а также искусственные кровеносные сосуды.

В ряду ароматических галогенпроизводных углеводородов наибольшее значение имеют хлорбензол, *p*-дихлорбензол, хлористый бензил.

Хлорбензол применяется в химической промышленности в качестве промежуточного продукта в производстве анилина, фенола, инсектицидов.

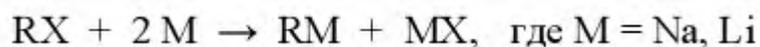
m-Дихлорбензол используют в качестве «лярвицида» (средство, убивающее личинок насекомых – вредителей сельскохозяйственных культур) и средства против моли.

Хлористый бензил является промежуточным продуктом в производстве бензилового спирта – важного полупродукта парфюмерной промышленности.

3. Металлорганические соединения

Получение металлорганических соединений и их использование в органическом синтезе

Галогеноуглеводороды реагируют со щелочными металлами в инертных растворителях, образуя соответствующие металлоорганические соединения:



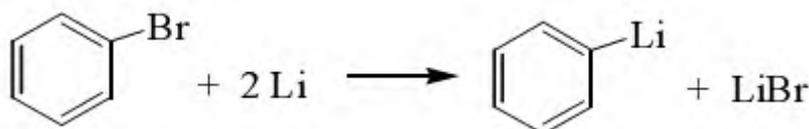
При взаимодействии алкил- и арилгалогенидов с натрием реакция не останавливается на стадии образования алкил(арил)натрия. Вследствие очень высокой реакционной способности последний сразу реагирует со второй молекулой галогенуглеводорода (реакции Вюрца, Вюрца-Фиттига):



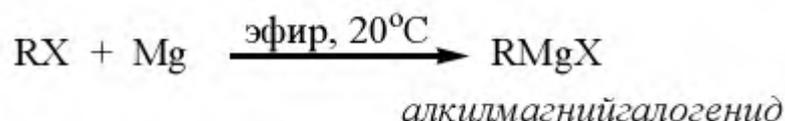
Литийорганические соединения получают по той же схеме, что и натрийорганические. Они не столь активны и лучше растворимы в органических растворителях.



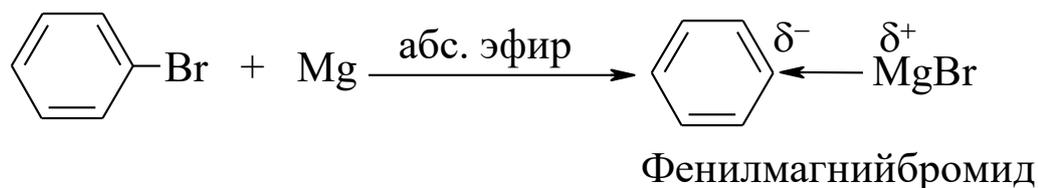
Легко получают и литийпроизводные бензола:



Из металлоорганических соединений наибольшее практическое значение имеют **магниорганические**. Их получают взаимодействием алкил-галогенидов с магнием в абсолютном эфире (в отсутствие эфира магний с алкилгалогенидами не взаимодействует):



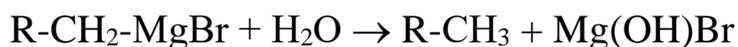
Органические магнийгалогениды называют **реактивами Гриньяра** (по имени открывшего и впервые изучившего их исследователя). Арилгалогениды также легко образуют реактив Гриньяра:



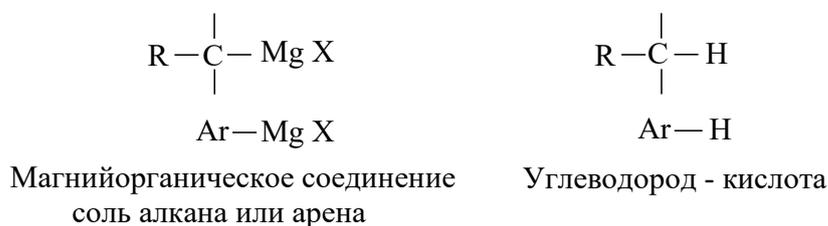
Фенилмагнибромид — очень реакционноспособное вещество. Группа MgBr легко замещается на другие группировки.

Способность галогеналканов образовывать металлоорганические соединения открывает новые широкие возможности для органического синтеза. В отличие от самих галогеналканов, имеющих дефицит электронной плотности на углероде, связанном с галогеном, образованные из них металлоорганические соединения имеют избыток электронов на углеводородной части молекулы.

В этом соединении связь магния с галогеном — ионная, а связь углерода с магнием сильно поляризована (ЭО Mg — 1,2, а углерода — 2,5), причем электроны смещены к атому углерода. Поскольку при этом атом углерода несет частичный отрицательный заряд, он легко подвергается действию электрофильных реагентов. Это и определяет свойства магнийорганических соединений как нуклеофилов, восстановителей и оснований. Так, при взаимодействии реактивов Гриньяра с соединениями, содержащими так называемый подвижный атом водорода, углеводородный радикал, несущий избыток отрицательного заряда, необратимо связывается с протоном, образуя углеводород:



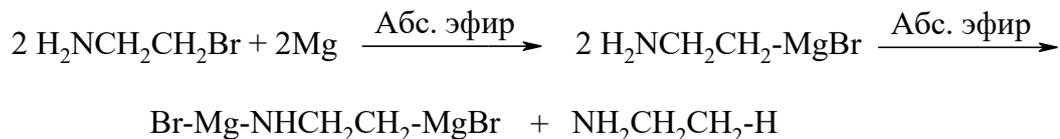
Реактив Гриньяра можно рассматривать как соль очень слабой кислоты - алкана или арена.



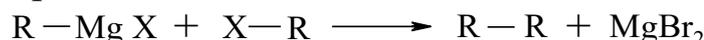
Соединения, в которых водород связан с кислородом, азотом или углеродом при тройной связи - более сильные кислоты, чем алкан. Они будут разрушать магнийорганические соединения.



По этой же причине невозможно получить реактив Гриньяра из соединений, содержащих группы с кислым атомом водорода или группы, которые реагируют с магниорганическим соединением.



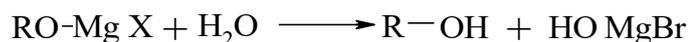
Добавление галогеналкана к магнию, помещенному в эфир, следует вести небольшими порциями, так как при избытке его в реакционной смеси между галогеналканом и алкилмагнигалогенидом, хотя и медленно, протекает реакция.



Реактив Гриньяра окисляется кислородом воздуха.

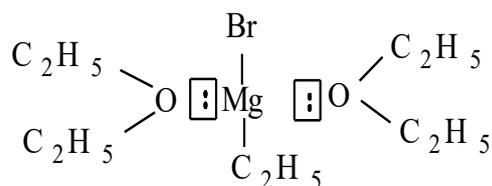


Для предотвращения этой реакции воздух из прибора в некоторых случаях вытесняется азотом. Образующаяся в результате окисления броммагниева соль спирта легко превращается в спирт при добавлении воды.



Такое превращение галогеналканов в спирты используется в том случае, когда более простой способ неприемлем. Например, в случае превращения 1-бром-2,2-диметилбутана в соответствующий спирт (почему этот спирт нельзя получить гидролизом бромида?).

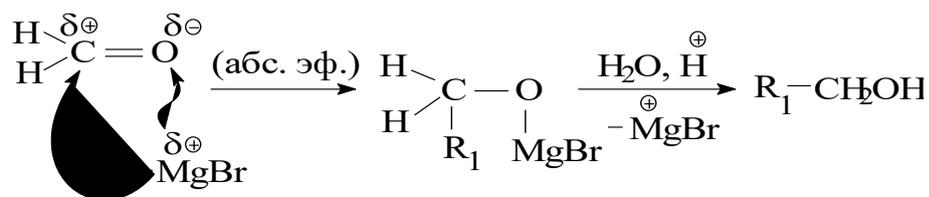
Диэтиловый эфир обладает способностью сольватировать реактив Гриньяра, выступая по отношению к нему как основание.



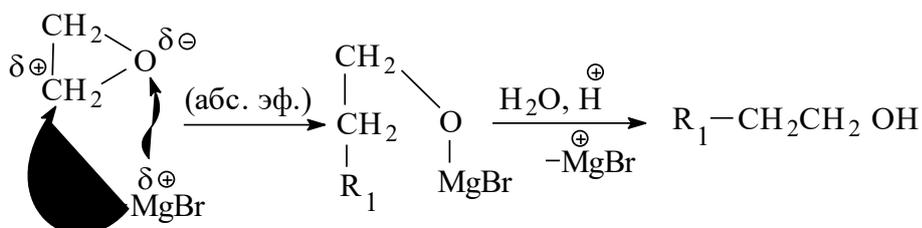
Синтез спиртов и кислот

Магниорганические соединения присоединяются к карбонильным соединениям по двойной связи углерод - кислород.

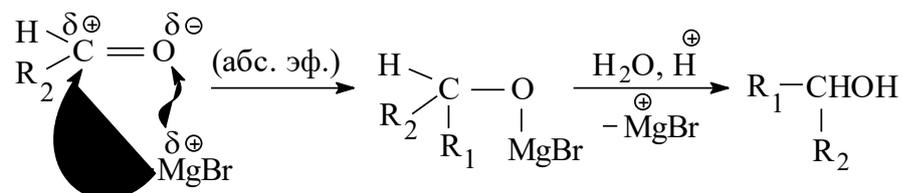
Для синтеза **первичных спиртов** используют в качестве карбонильного соединения муравьиный альдегид.



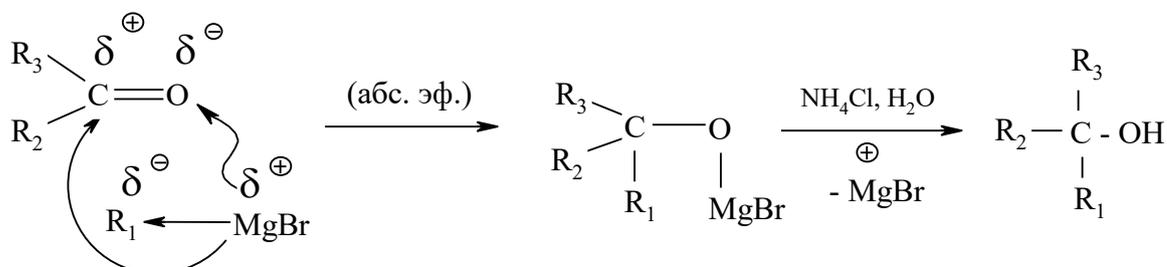
Для получения первичных спиртов, содержащих на два атома углерода больше, чем в магнийорганическом исходном соединении, используют окись этилена.



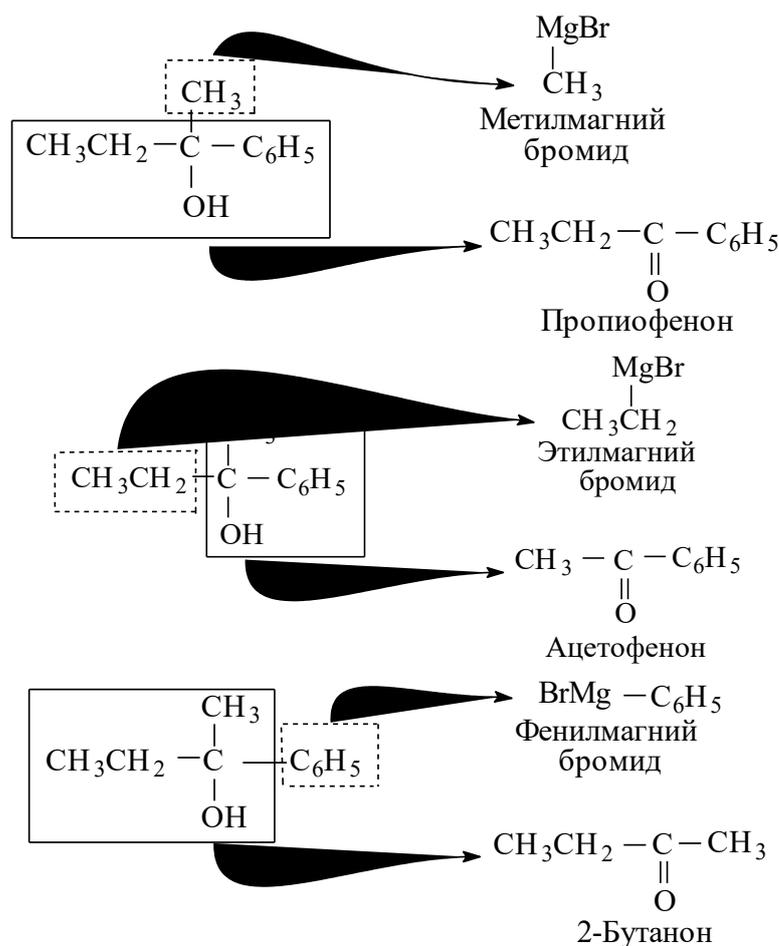
Для получения **вторичных спиртов** в качестве карбонильного соединения используют соответствующий альдегид.



В случае синтеза **третичных спиртов** исходное карбонильное соединение - кетон.

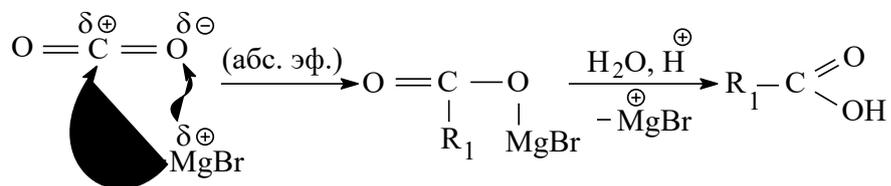


Как выбрать карбонильное соединение для синтеза определенного спирта? Предположим, необходимо получить 2-фенил-2-бутанол. Мысленно расщепляем молекулу спирта около углерода, несущего спиртовую группу. Та часть молекулы, которая содержит кислород, входила в исходное карбонильное соединение, другая - в реактив Гриньяра.



Таким образом, для синтеза указанного спирта можно выбрать три пары соединений.

Получение карбоновых кислот. При взаимодействии реактива Гриньяра с углекислым газом происходит присоединение его по двойной связи, как и в реакции с карбонильными соединениями, в результате образуется соль, из которой карбоновую кислоту выделяют действием разбавленного раствора минеральной кислоты.



Тема 7: Фенолы

1. Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства
2. Химические свойства фенола
3. Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

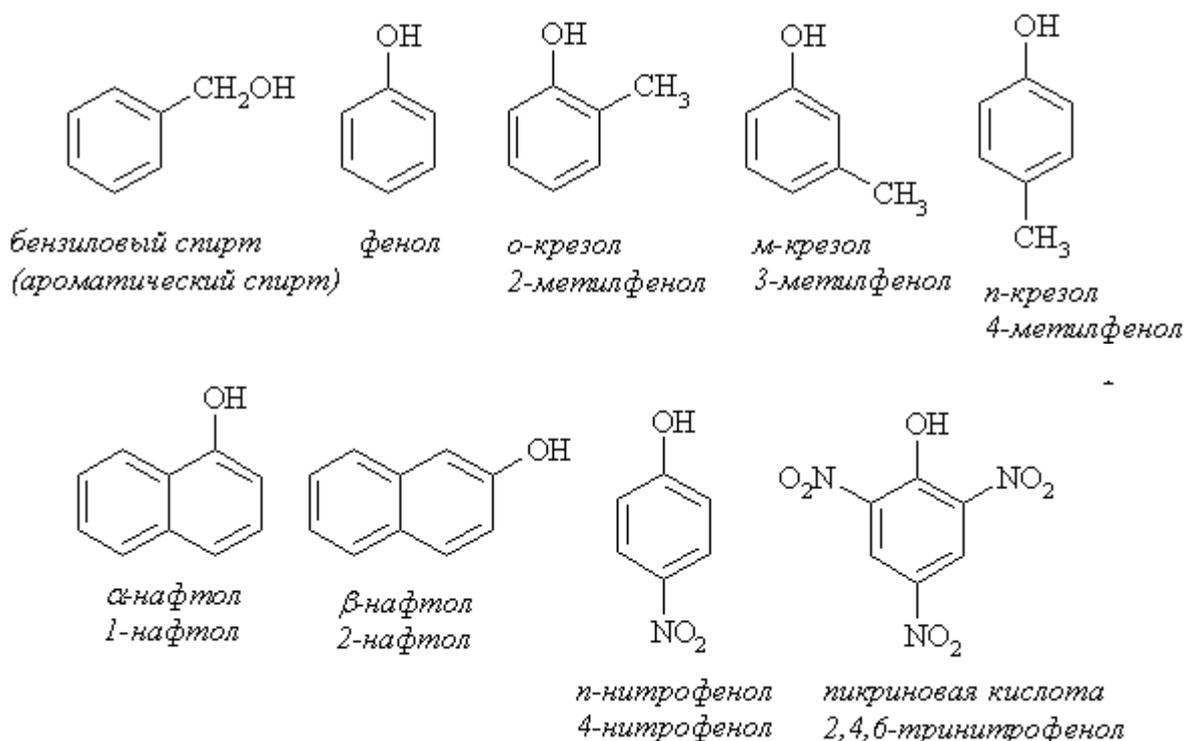
1. Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Фенолы относятся к оксипроизводным ароматического ряда, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом.

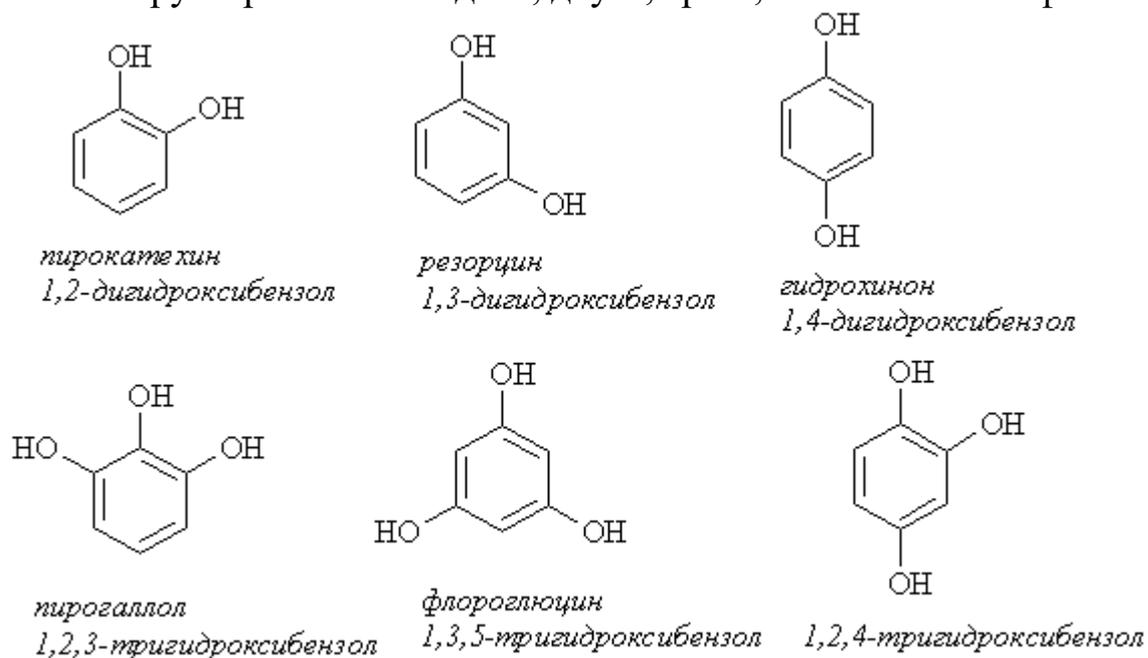
Общая формула фенолов $Ar-OH$, где Ar – ароматический радикал.

Фенолы занимают особое положение среди оксипроизводных углеводородов. Благодаря сильно выраженному взаимному влиянию гидроксильной группы и фенильного ядра свойства фенолов настолько отличаются от свойств спиртов, что их выделяют в отдельный класс оксипроизводных.

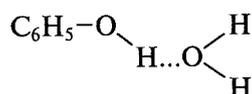
В ароматическом ряду встречаются также соединения с гидроксильной группой в боковой цепи – так называемые ароматические спирты (например, бензиловый спирт). Свойства гидроксильной группы в ароматических спиртах не отличаются от свойств спиртов алифатического ряда. Ниже приведены примеры ароматических спиртов и фенолов.



По количеству ароматических ядер в молекуле различают собственно фенолы, а также нафтолы, антролы, фенантролы и др. По числу гидроксильных групп различают одно-, двух-, трех-, многоатомные фенолы.

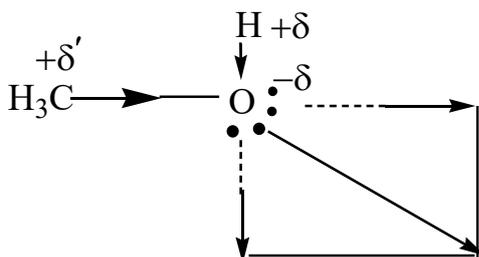


Физические свойства фенолов. Простейшие фенолы – сравнительно легкоплавкие твердые вещества, реже – жидкости. Фенолы мало растворимы в воде. Собственно фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы. Растворимость фенола в воде несколько выше, чем у его гомологов, что обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды:

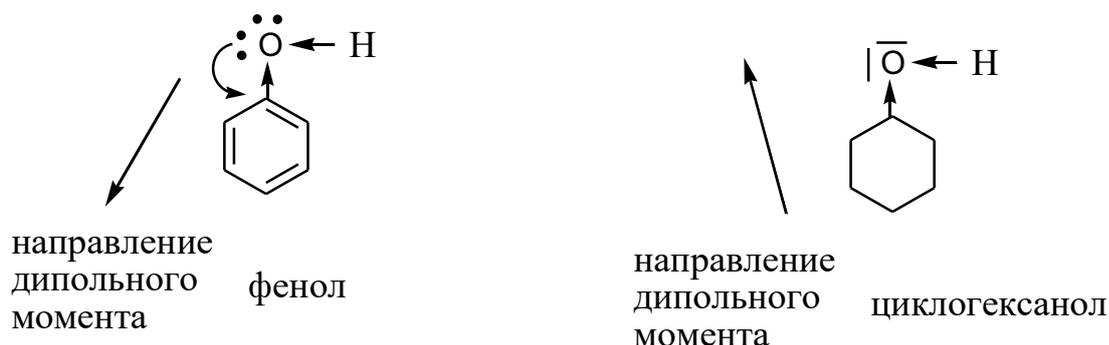


Фенол ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу. Его действие связано со способностью денатурировать белки, вследствие чего водные растворы фенола (карболовая кислота) долгое время использовали в качестве антисептического средства для дезинфекции и обеззараживания при хирургических операциях. В настоящее время фенол вытеснен другими антисептиками.

Фенолы полярные соединения. Дипольный момент спиртов составляет 1,6-1,8 D.

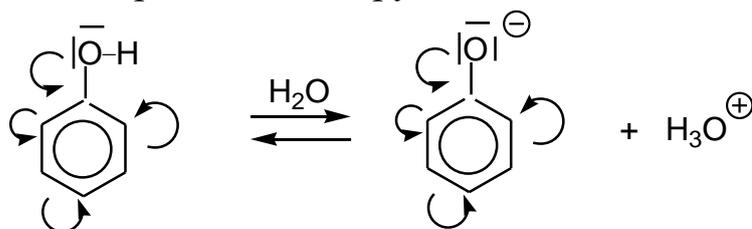


Фенолы имеют дипольный момент 1,5- 1,6 D, и он (в отличие от алканолов) направлен в сторону бензольного кольца.

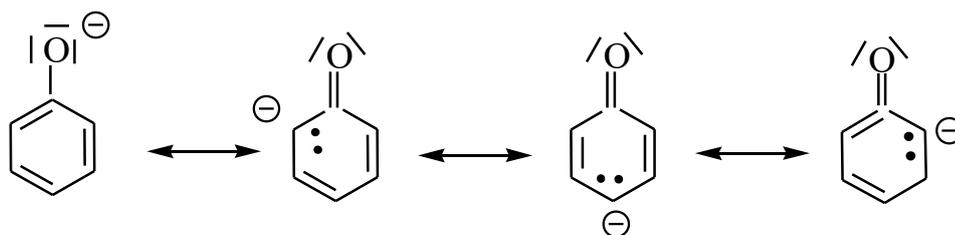


Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода, однако, как кислоты, они слабее, чем угольная и карбоновые кислоты.

Увеличение кислых свойств фенолов связано с положительным мезомерным эффектом (+M), в результате которого в ароматическое кольцо смещается электронная плотность от кислорода, что в свою очередь, еще больше способствует поляризации ОН-группы.

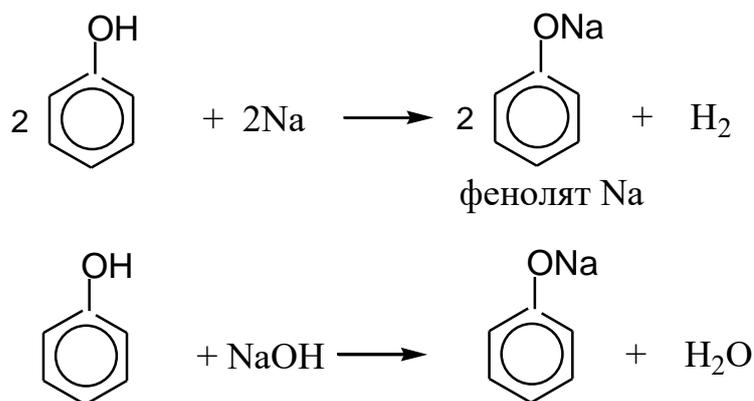


Образование фенолят аниона выгоднее, чем алкоголят-аниона, так как происходит образование устойчивого стабилизированного резонансом аниона.



Резонансные структуры фенолят аниона

Фенол ($pK_a=10$) на 8 порядков обладает более кислыми свойствами, чем циклогексанол ($pK_a=18$). Фенол в отличие от спиртов реагирует не только со щелочными металлами, но и со щелочами с образованием солей - фенолятов.



Введение в ароматическое ядро фенола электронодонорных заместителей уменьшает кислотность, а введение электроноакцепторных увеличивает.

2. Химические свойства фенолов

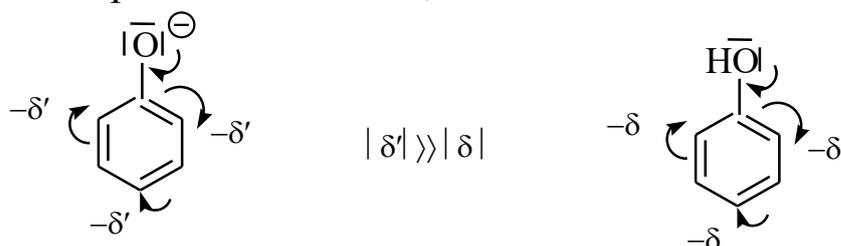
Химические свойства фенолов во многом отличны от спиртов, что обусловлено сопряжением гидроксильной группы, проявляющей +M-эффект, с ароматическим кольцом.

Как указывалось ранее, именно этим объясняются более кислые свойства фенолов по сравнению со спиртами и способность образовывать соли – феноляты с гидроксидами металлов и спиртовыми растворами алкоголятов.

В то же время нуклеофильные свойства фенольного гидроксила понижены по сравнению со спиртовым. За счет +M-эффекта существенно изменяются характеристики связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$, а именно, появляется некоторая двоесвязанность, что приводит к увеличению ее прочности и уменьшению длины по сравнению со связью $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ в спиртах. Поэтому реакции, связанные с разрывом связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$, встречаются у фенолов очень редко.

Благодаря электронодонорному влиянию фенольного гидроксила, значительно увеличивается электронная плотность ароматического кольца по сравнению с бензолом, особенно в орто- и пара-положениях. Это существенно облегчает протекание реакций электрофильного замещения и окисления.

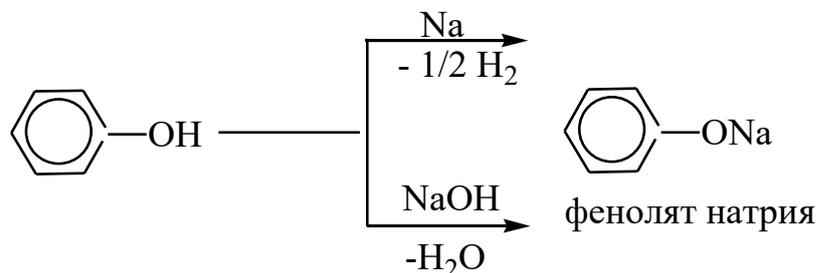
При сравнении фенола и фенолят-иона легко выявить не только более высокую нуклеофильность (основность) последнего по кислороду, несущему отрицательный заряд, но и по ароматическому кольцу за счет более сильного смещения в него электронной плотности, как это показано ниже:



Поэтому часто при введении фенолов в реакции нуклеофильного замещения их первоначально переводят в фенолят-ионы.

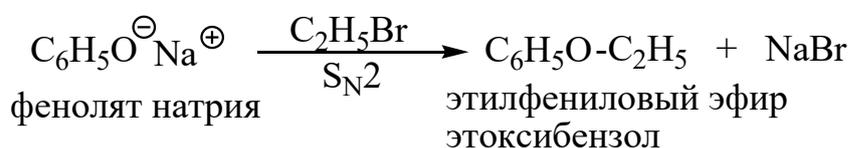
1. Кислотные свойства.

1.1. Взаимодействие с активными металлами и щелочами

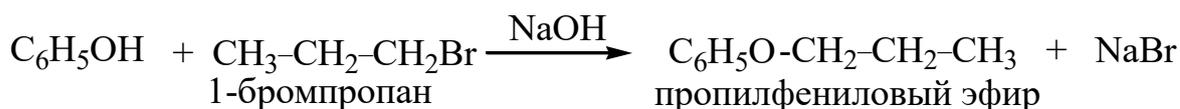


2. Нуклеофильные свойства

2.1. Образование простых алкилариловых эфиров

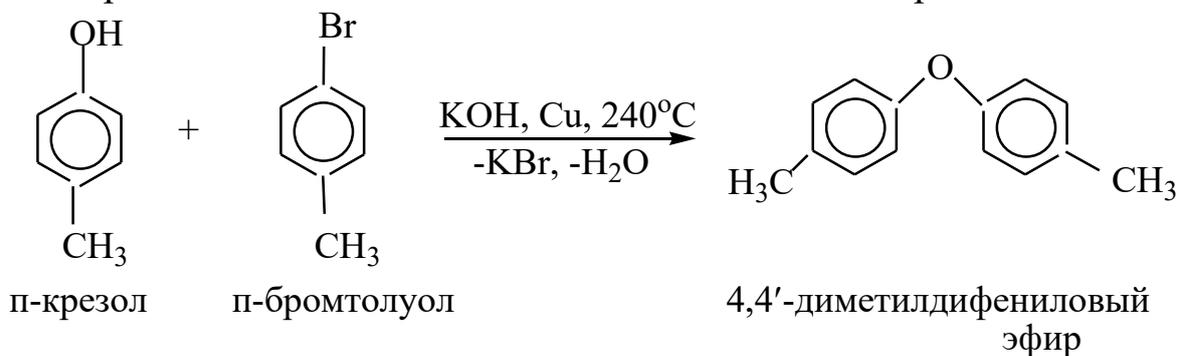


или



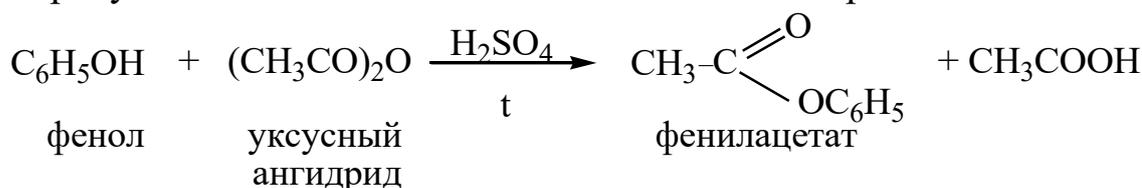
2.2. Образование простых диариловых эфиров

Арилирование фенолов проходит в жестких условиях в присутствии катализатора из-за малой подвижности атома галогена в ароматическом ядре.

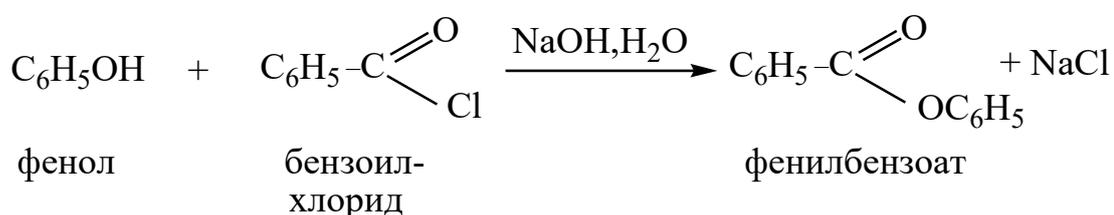
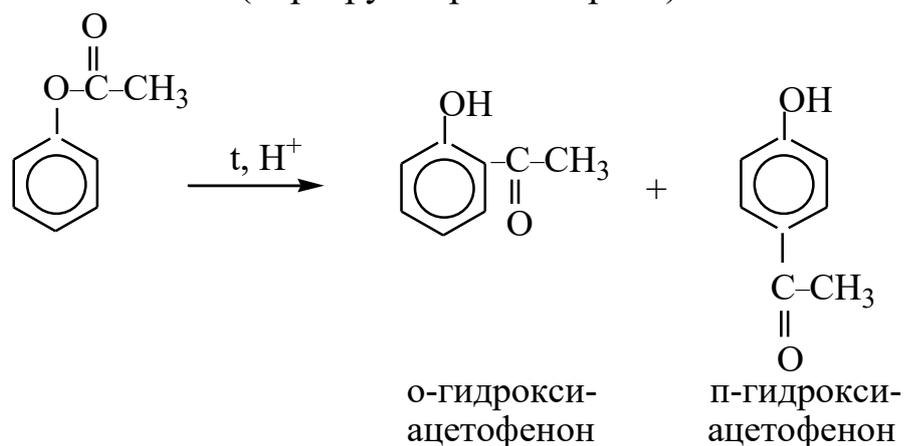


2.3. Образование сложных эфиров - реакция ацилирования

Фенолы обладают низкой нуклеофильностью и реагируют только с активными ацилирующими реагентами: ангидридами и хлорангидридами кислот в присутствии кислого или основного катализатора.

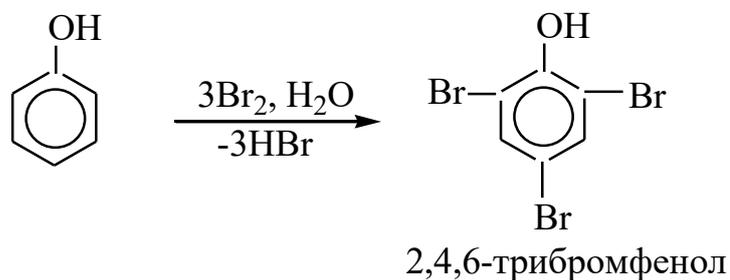


Ацильные производные фенолов легко изомеризуются в кислой среде в присутствии избытка AlCl_3 (перегруппировка Фриса).

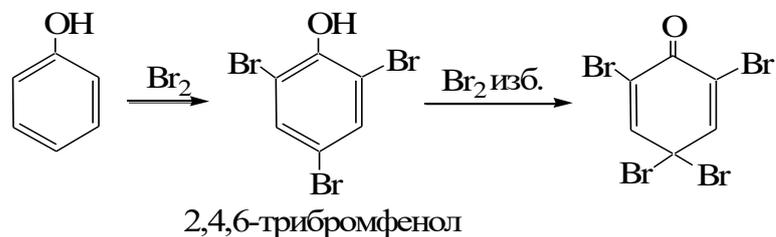


3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

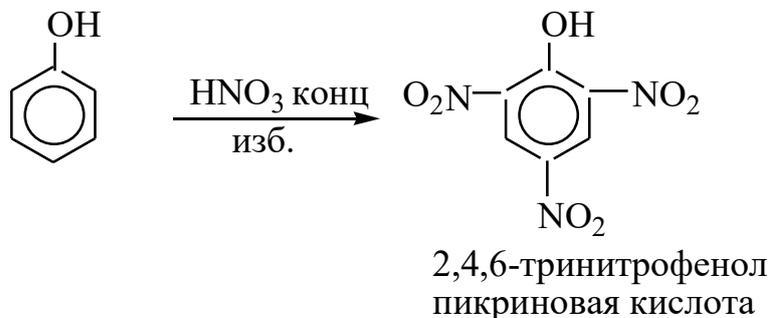
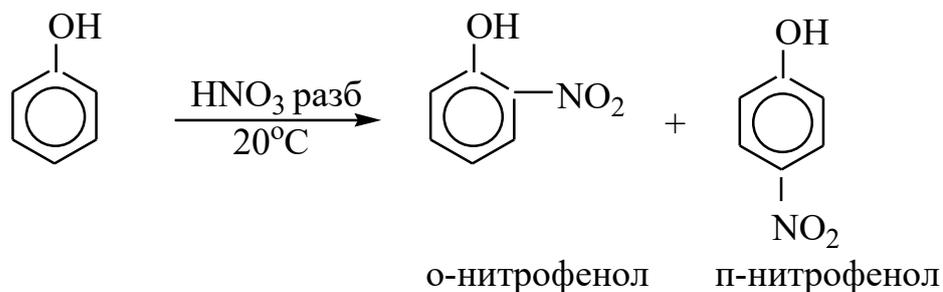
3.1. Галогенирование



Реакция применяется для обнаружения фенола в воде (помутнение заметно при содержании фенола в воде 1:100000).

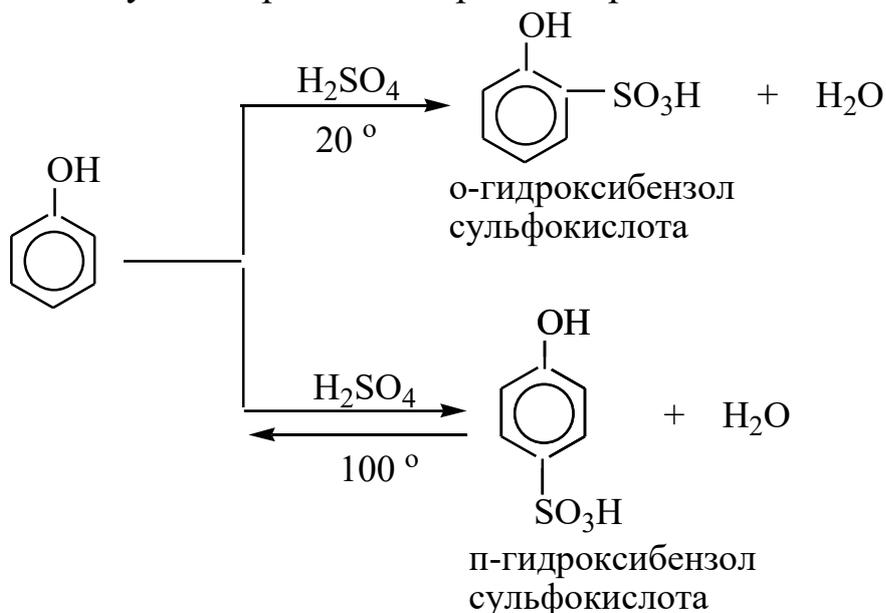


3.2. Нитрование



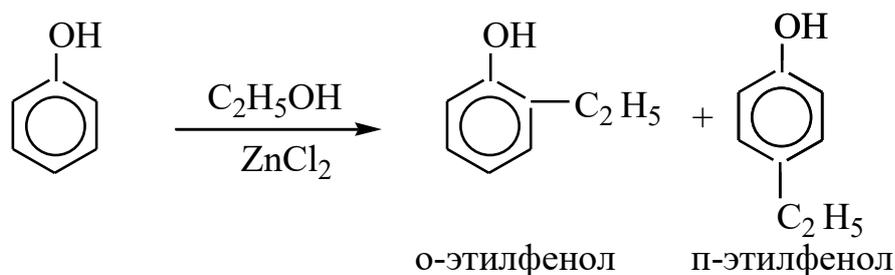
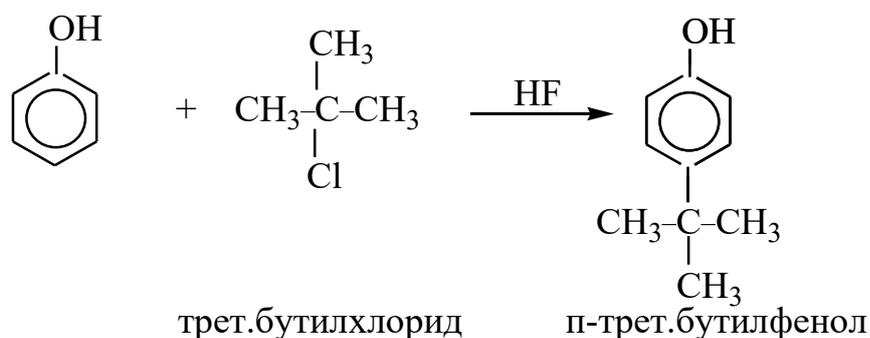
3.3. Сульфирование

Фенол легко сульфруется и в зависимости от температуры преимущественно получают орто- или пара-изомер.



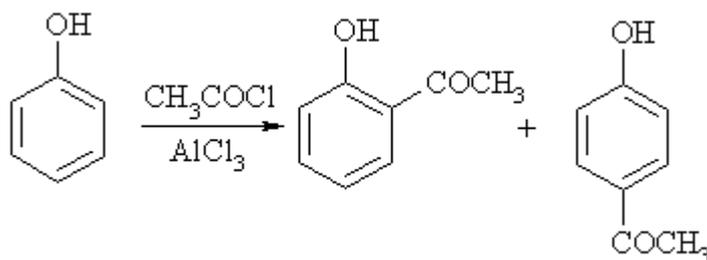
3.4. Алкилирование

Алкилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно осуществить в присутствии кислот Льюиса:



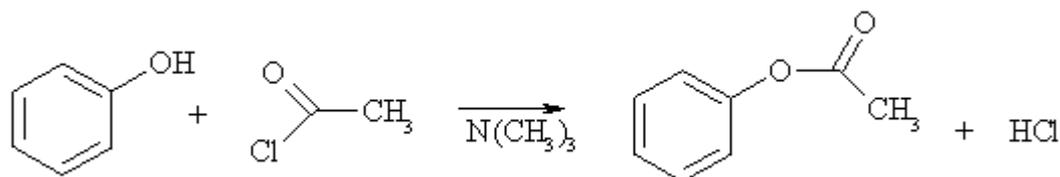
3.5. Ацилирование

Ацилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно также осуществить в присутствии кислот Льюиса. Фенол взаимодействует с ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия, давая смесь *орто*- и *пара*-ацетилфенолов (*орто*- и *пара*-гидроксиацетофенонов).

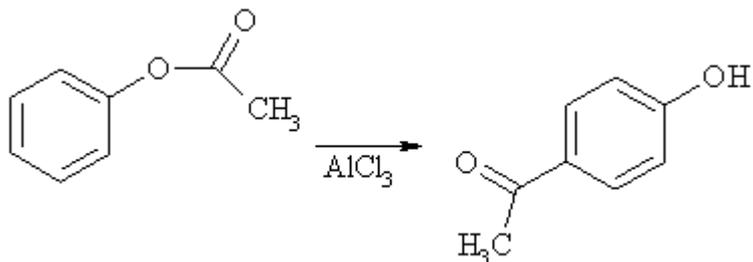


Однако, ацилирование фенолов хлорангидами и ангидридами карбоновых кислот по Фриделю-Крафтсу в присутствии AlCl_3 затруднено из-за комплексообразования AlCl_3 по гидроксигруппе. Образуются нерастворимые феноляты алюминия ArO-AlCl_2 и каталитическая активность катализатора пропадает.

В присутствии оснований фенолы подвергаются ацилированию ангидридами кислот и ацилгалогенидами по гидроксильной группе.

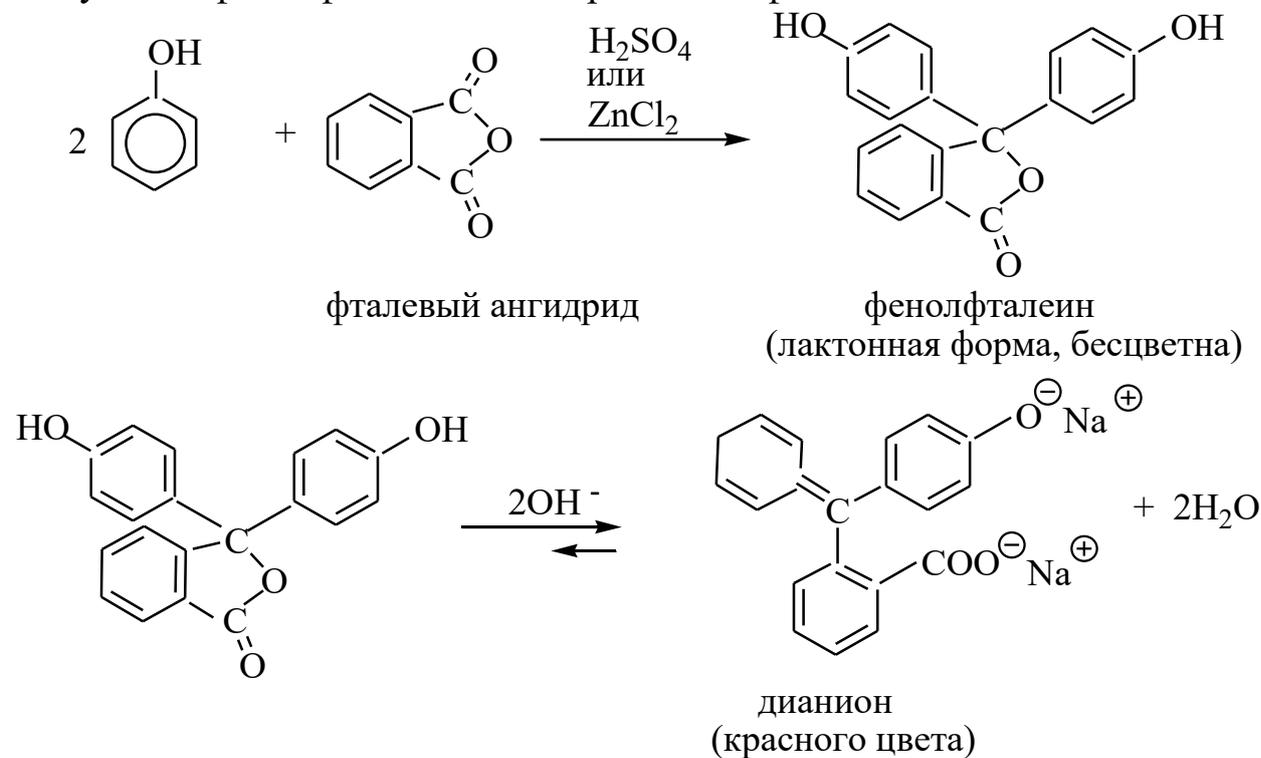


Фениловые эфиры карбоновых кислот под действием кислот Льюиса или сильных минеральных кислот претерпевают перегруппировку **Фриса**, в результате которой ацильная группа мигрирует в *para*-положение молекулы.



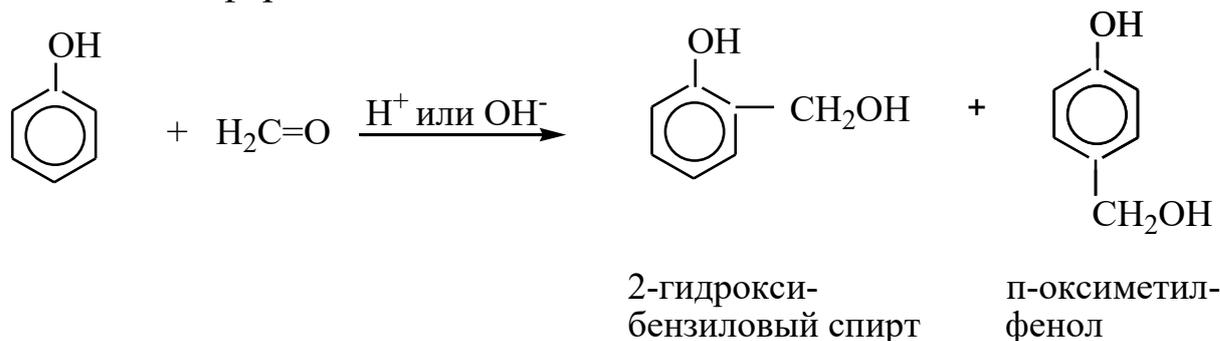
Если *para*-положение занято, то ацил направляется на углеродный атом *орто*-положения.

Получение фенолфталеина ацилированием фенола:

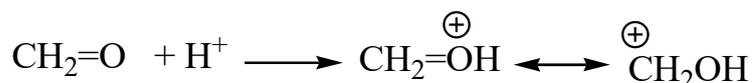


Фенолфталеин используют в качестве индикатора.

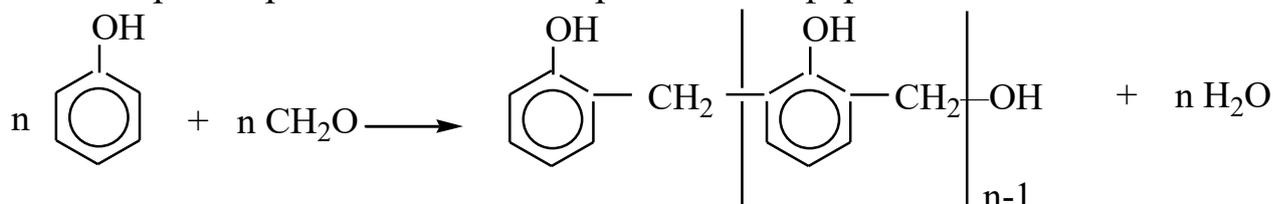
3.6. Реакция с формальдегидом



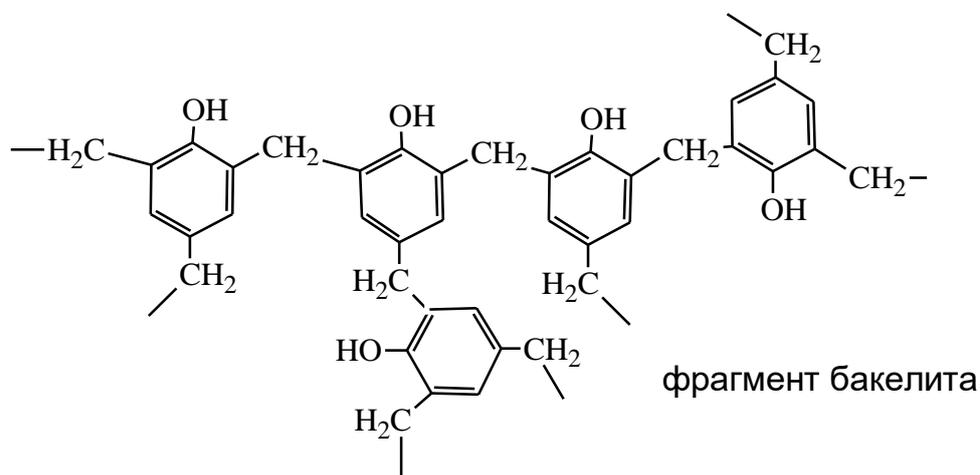
При щелочном катализе повышается нуклеофильность субстрата (фенол превращается в фенолят-ион), при кислотном - становится более активным электрофильный реагент.



Взаимодействие фенолов с формальдегидом лежит в основе получения фенолформальдегидных смол – линейных растворимых новолаков (1:1) и сетчатых нерастворимых бакелитов при избытке формальдегида.

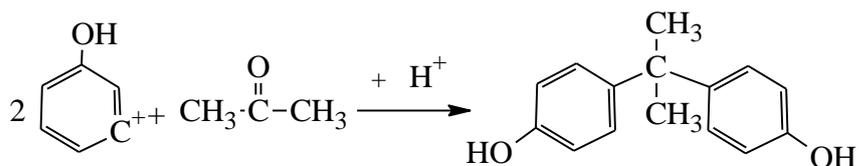


Если реакцию проводить при нагревании, начинается конденсация с образованием разветвленных молекул:



В результате присоединения по всем доступным *o*- и *p*-положениям образуется трехмерный термореактивный полимер – **бакелит**. Бакелит отличается высоким электрическим сопротивлением и термостойкостью. Это один из первых промышленных полимеров.

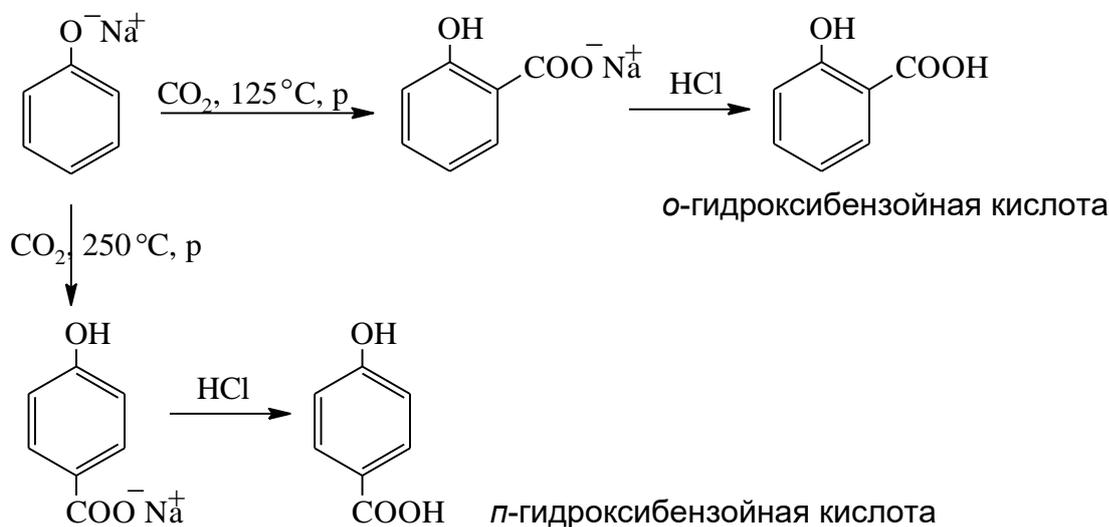
Реакция фенола с ацетоном в присутствии минеральной кислоты приводит к получению бисфенола:



Последний используют для получения эпоксисоединений.

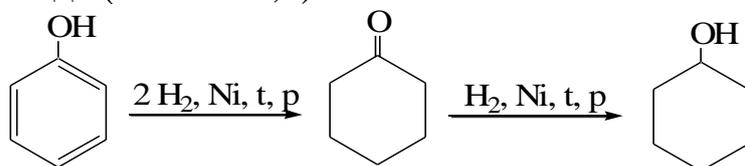
4. Карбоксилирование. Реакция Кольбе

Феноляты натрия и калия реагируют с углекислым газом, образуя в зависимости от температуры орто- или пара-изомеры фенолкарбоновых кислот:

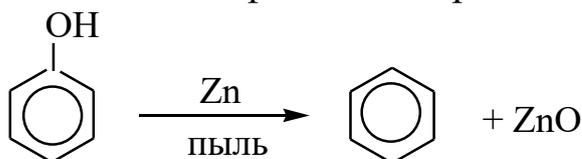


5. Восстановление

Восстановление фенола в циклогексанон используют для получения полиамида (найлон-6,6)

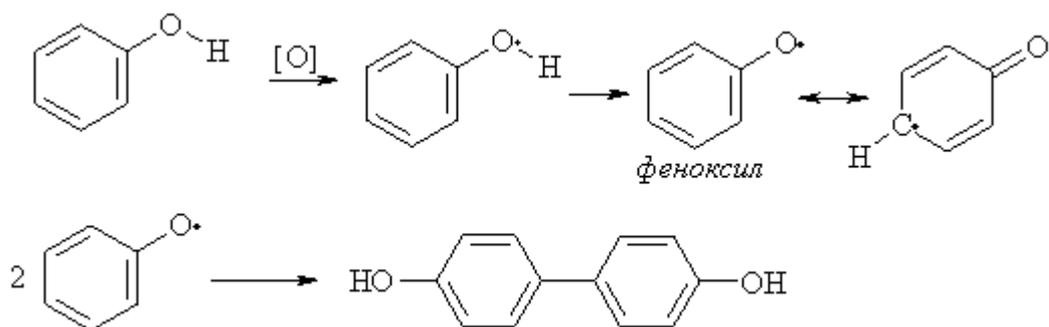


При перегонке над цинковой пылью фенол дегидроксилируется.

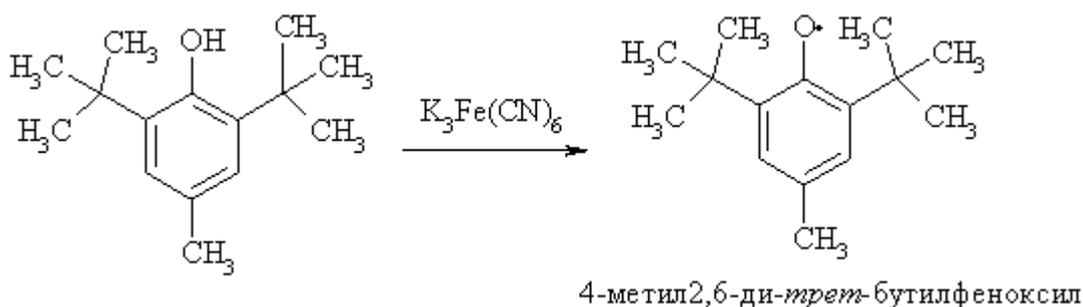


6. Окисление

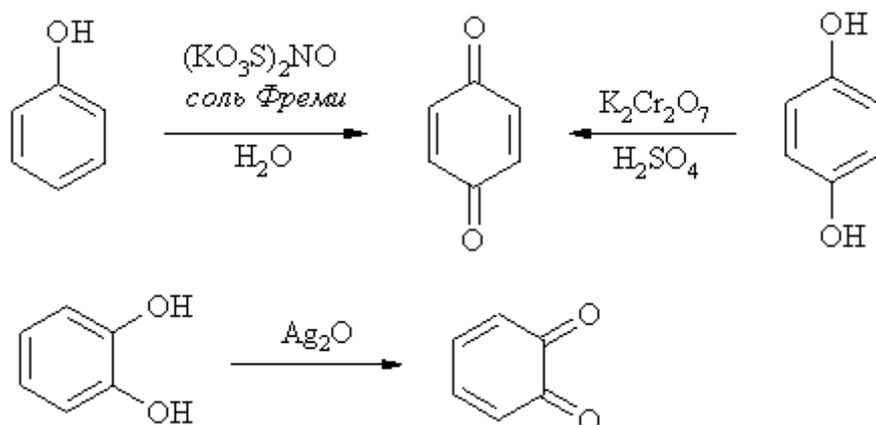
Фенол и многие замещенные фенолы при хранении постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя сложную смесь соединений. На первом этапе окисления фенолы превращаются в реакционноспособные феноксильные радикалы. Если *пара*-положения бензольного кольца фенолов свободны, то одним из основных превращений феноксильных радикалов является димеризация по *пара*-положению с образованием 4,4'-дигидроксиdifенила.

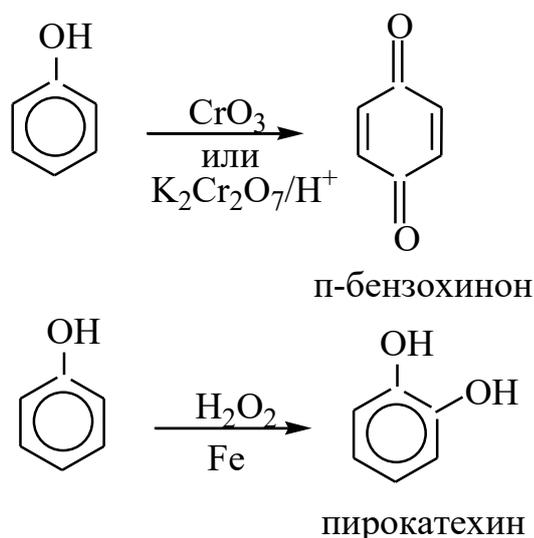


Феноксильные радикалы, имеющие в *орто*- и *пара*-положениях объемные заместители, настолько стабильны, что могут существовать в растворе длительное время и даже быть выделенными в кристаллическом виде.



Фенол окисляется бихроматом калия или солью Фреми (нитрозодисульфатом калия) до *пара*-бензохинона. При окислении двухатомных фенолов пирокатехина и гидрохинона, образуются *орто*- и *пара*-бензохиноны, соответственно.





7. Качественная реакция на фенолы

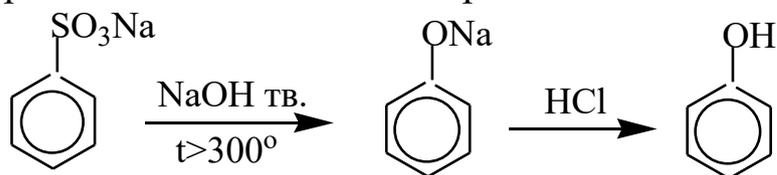
Для большинства фенолов характерна интенсивная цветная реакция с FeCl_3 , обусловленная образованием соединений ROFeCl_2 , дающих окрашенные ионы ROFe^{2+} . Обычно возникает **фиолетовая или синяя окраска**, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

3 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

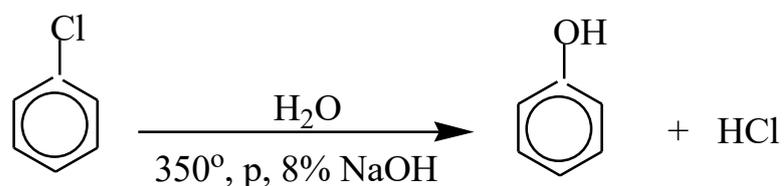
Природным источником фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. Разгонкой последней получают фракцию «карболового масла» ($T_{\text{кип.}} 160\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$), содержащую фенол и крезолы.

Большую часть фенолов, используемых в промышленности и других отраслях хозяйства (более 90 %), синтезируют способами, разработанными в лаборатории.

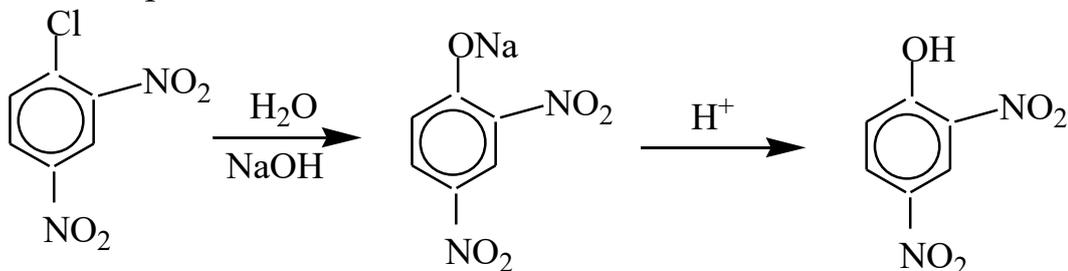
1. Реакция щелочного плавления. Эту реакцию проводят сплавлением щелочных солей ароматических кислот с твердыми щелочами.



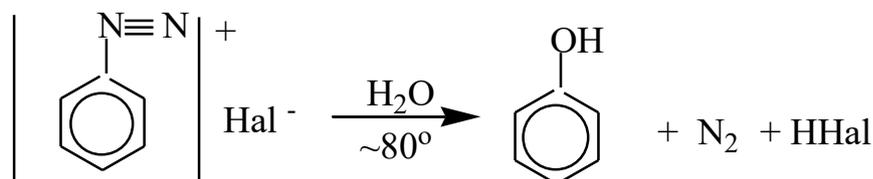
2. Гидролиз ароматических галогенопроизводных протекает в жестких условиях (при повышенной температуре и давлении). Эта реакция идет по механизму нуклеофильного ароматического замещения - $\text{S}_{\text{Nаром}}$.



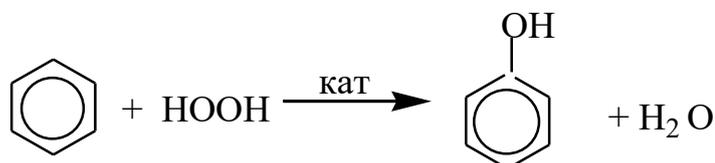
В более мягких условиях по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ проходит гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре.



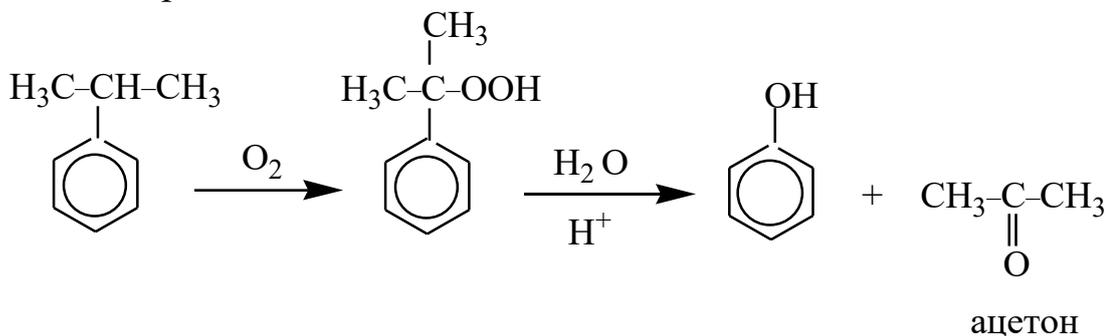
3. Гидролиз водных растворов ароматических диазосоединений



4. Прямое гидроксирование. Катализаторами служат соли металлов Fe (II), Cu (II), Ti (III).



5. Окисление изопропилбензола (кумола) – метод Сергеева-Удриса, используемый в промышленности.



Практическое применение. Фенолы имеют важное значение для органического синтеза в качестве либо исходных веществ, либо полупродуктов в производстве разнообразных органических соединений, используемых в самых различных областях техники и хозяйства. Так, фенол применяется для синтеза алкилфенолов, ϵ -капролактама, адипиновой

кислоты, анилина, бисфенола А, пестицидов, пластификаторов. Его также используют в синтезе многих лекарственных средств (аспирина, салола и др.), красителей, индикаторов (фенолфталеина). Выше уже упоминались фенолформальдегидные смолы, на основе которых готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества.

Одно из направлений применения фенола – получение взрывчатых материалов. Пикриновая кислота в виде аммониевой соли не уступает по взрывной силе тротилу.

Экологические аспекты. Одноатомные фенолы – сильнейшие нейротоксичные вещества, поражающие печень и почки. Высшие члены этого ряда обладают очень слабой токсичностью. Многоатомные фенолы при длительном воздействии на организм человека нарушают окислительное фосфорилирование и некоторые другие ферментативные системы.

Фенол поступает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству смол и пластиков, переработке и сухой перегонке древесины, газификации угля, сланца и торфа, и также при выбросах в атмосферу коксохимических и металлургических заводов.

В почве и поверхностных водах фенол под воздействием микроорганизмов подвергается биотрансформации. Его разрушение может осуществляться под действием солнечного света и в поверхностных водах происходит за 7 - 20 дней.

Фенол токсичен как для гидробионтов (рыбы, моллюски и т. д.), так и для наземных животных, в том числе и человека. У человека фенол поражает центральную нервную систему (ЦНС), желудочно-кишечный тракт, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Смертельные отравления возникают при приеме внутрь 1 – 3 г фенола.

При хронических воздействиях фенол вызывает головную боль, нарушение сна, одышку, сердцебиение; наблюдаются поражения периферической и центральной нервной системы, печени, нарушения белкового обмена.

В организм человека фенол может проникать как через желудочно-кишечный тракт, так и через легкие, и кожу. Быстро невсасываясь, он концентрируется главным образом в печени и почках. Часть фенола подвергается биотрансформации с образованием гидрохинона, пирокатехина и CO_2 , а другая часть в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами выводится почками.

$\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0,01 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{сс}} = 0,003 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 0,001 \text{ мг/л}$.

Крезолы поступают в окружающую среду с выбросами производств, использующих и получающих эти соединения, а также выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания.

Как и фенол, крезолы обладают сильным токсическим действием, как на гидробионтов наземных животных, так и на растения.

Крезолы хорошо всасываются через кожу, оказывая на нее раздражающее действие, и вызывают некроз. При хронических отравлениях происходит нарушение функции ЦНС, поражение легких и печени. Есть данные, указывающие на канцерогенное и эмбриотоксическое действие этих веществ.

Биотрансформация крезолов идет по пути окисления в 4-гидоксибензойную кислоту и диокситолуолы с дальнейшим образованием эфиров с серной и глюкуроновой кислотами. ПДК_{воды} = 8 0,04 мг/л.

Нафтолы поступают в окружающую среду с выхлопными газами автотранспорта, с предприятий по производству синтетического каучука, красителей, пестицидов и резинотехнических изделий.

Нафтолы обладают способностью умеренно накапливаться в организме. Есть данные, свидетельствующие о канцерогенных и мутагенных свойствах, а также об эмбриотоксическом действии веществ.

При отравлении 2-нафтолом наблюдаются тошнота, рвота, горная боль, повышается температура тела, появляются белок и кровь в моче.

При остром отравлении 1-нафтолом возможен летальный исход. При хроническом воздействии наблюдается желтушность кожи, увеличиваются печень и селезенка, появляется белок в моче.

В организме 1-нафтол окисляется до 1,4-нафтохинона и некоторых других (неидентифицированных) соединений. Из организма он выводится с мочой как в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами, так и в неизменном виде. Для 1-нафтола ПДК_{воды} = 0,1 мг/л³; для 2-нафтола ПДК_{мр} = 0.006 мг/м³, ПДК_{сс} = 0,003 мг/м³, ПДК_{воды} = 0,4 мг/л.

Пирокатехин угнетает фотосинтез и развитие растений, вызывая при значительных концентрациях их гибель. Пирокатехин для гидробионтов токсичен, а для теплокровных животных является аллергеном. Есть также данные о мутагенном и канцерогенном его действии. При попадании на кожу он оказывает раздражающее действие, при повторном воздействии вызывает дерматит. ПДК_{воды} = 0,1 мг/л.

Резорцин менее токсичен для гидробионтов, чем пирокатехин. Он может проникать через кожу человека, вызывает ее раздражение. Порции используется в медицине как вяжущее средство. Значительным токсическим действием на человека не обладает. ПДК_{воды} = 1 мг/л.

Гидрохинон попадает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству пластмасс, синтетического каучука кино- и

фотоматериалов, красителей, а также с выхлопными газами дизельных двигателей.

Гидрохинон оказывает токсическое действие на гидробионты и растения в концентрациях от 0,005 до 28 мг/л. Для человека токсичность этого вещества небольшая. Из организма он выводится главным образом в виде конъюгатов с серной и глюкуроновой кислотами. ПДК_{воды} = 0,2 мг/л.

Применение

Фенол – один из первых примененных в медицине антисептиков. Применяется в больших количествах для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом), лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота).

Метилловый эфир фенола – *анизол* – применяется для получения душистых веществ и красителей.

Крезолы (метилфенолы) применяются в производстве пластических масс, красителей, дезинфицирующих средств.

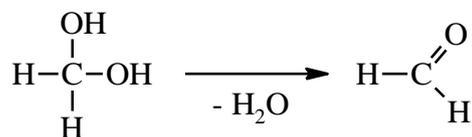
Тема 6: Многоатомные спирты

1. Двухатомные спирты (гликоли)
2. Трехатомные спирты
3. Ненасыщенные спирты

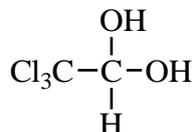
1. Двухатомные спирты (гликоли)

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, называются многоатомными спиртами. Двухатомные спирты называются **гликолями** или **диолами**, общая формула таких соединений $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Две гидроксильные группы не могут находиться у одного атома углерода, такие соединения легко теряют воду, превращаясь в альдегиды или кетоны:



Это свойство типично для всех *гем*-диолов. Устойчивость *гем*-диолов повышается при наличии электроноакцепторных заместителей. Примером устойчивого *гем*-диола является хлоральгидрат:



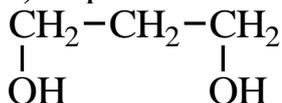
Гликоли, содержащие гидроксильные группы у разных углеродных атомов, устойчивы.

Изомерия и номенклатура

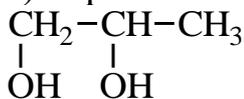
Изомерия гликолей связана с изомерией углеродного скелета и взаимным расположением гидроксильных групп (α -, β -, γ -гликоли и т.д.)

В двухатомных спиртах гидроксилы могут быть соединены с первичными, вторичными и третичными атомами углерода, поэтому различают гликоли дупервичные, первично-вторичные и т.д.:

- 1) первично – первичный гликоль



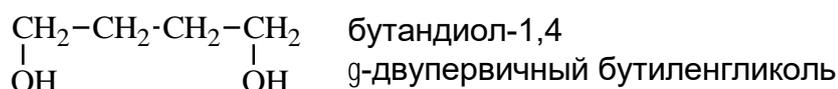
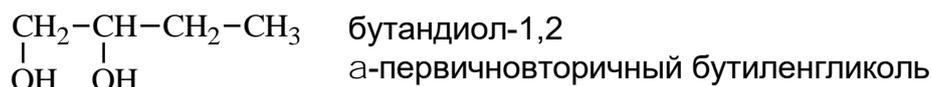
- 2) первично – вторичный



- 3) дувторичные и т.д.



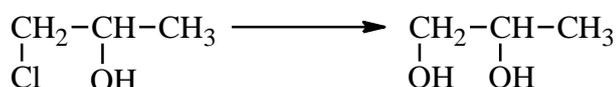
Тривиальные названия двухатомных спиртов производятся от названия двухатомного радикала с прибавлением слова *гликоль*, например этиленгликоль, пропиленгликоль. По систематической номенклатуре пользуются окончанием *-ол* с указанием числа гидроксильных групп – *диол* и цифр, указывающих положения гидроксильных групп:



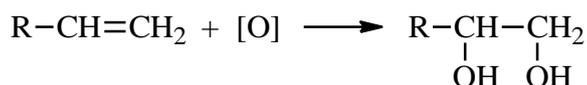
Способы получения

Способы получения двухатомных спиртов аналогичны способам получения одноатомных спиртов.

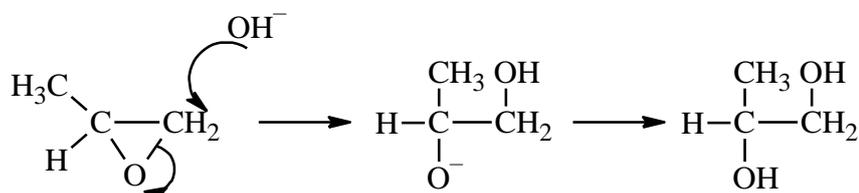
1. Гидролиз вицинальных дигалогенпроизводных или галогенгидринов



2. Окисление алкенов водным раствором перманганата калия или пероксидом водорода



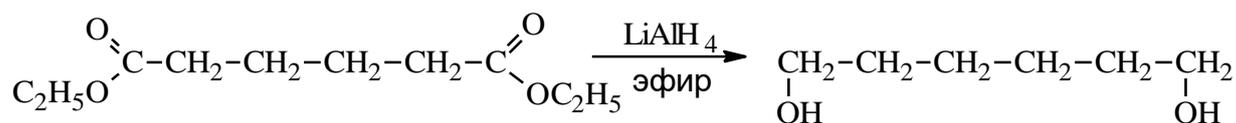
3. Гидратация α -окисей



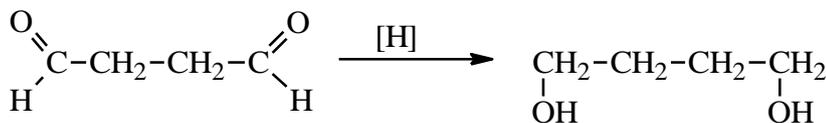
В результате реакции алкоглята и этиленоксида образуются соединения типа $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – целлозольвы:



4. Каталитическое восстановление эфиров двухосновных кислот



5. Восстановление диальдегидов



Физические свойства

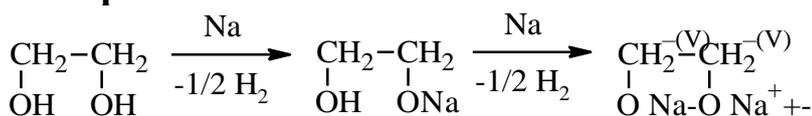
Благодаря наличию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и большому числу полярных групп гликоли имеют более высокие температуры кипения, чем одноатомные спирты, хорошо растворимы в воде. Низкомолекулярные диолы – густые жидкости, высокомолекулярные – твердые вещества.



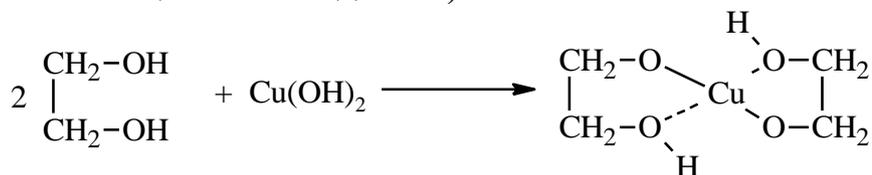
Химические свойства

Химические свойства диолов аналогичны свойствам одноатомных спиртов, но они могут вступать в реакции с участием одной или обеих гидроксильных групп. Со щелочными металлами образуют полные и неполные гликоляты, а с минеральными и органическими кислотами – полные и неполные эфиры.

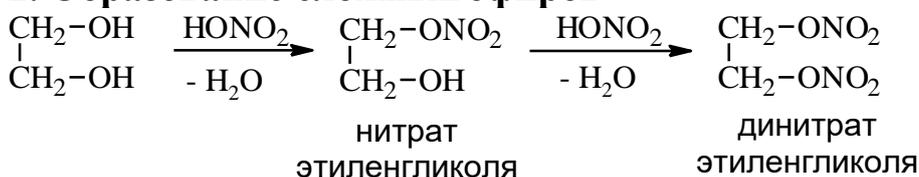
1. Образование гликолятов

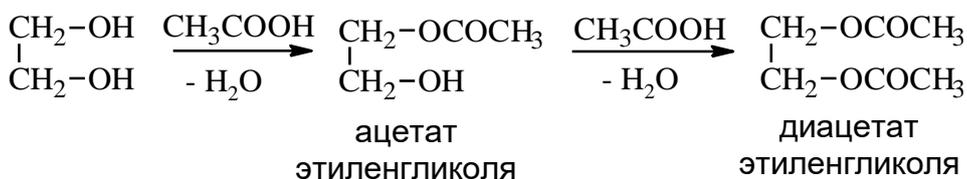


Отличительной особенностью гликолей является реакция с гидроксидом меди с образованием гликолята меди (качественная реакция на вицинальные диолы)



2. Образование сложных эфиров



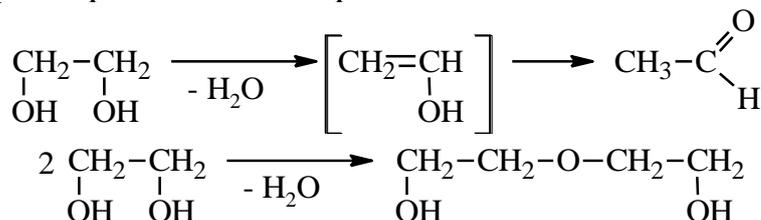


3. Образование простых эфиров

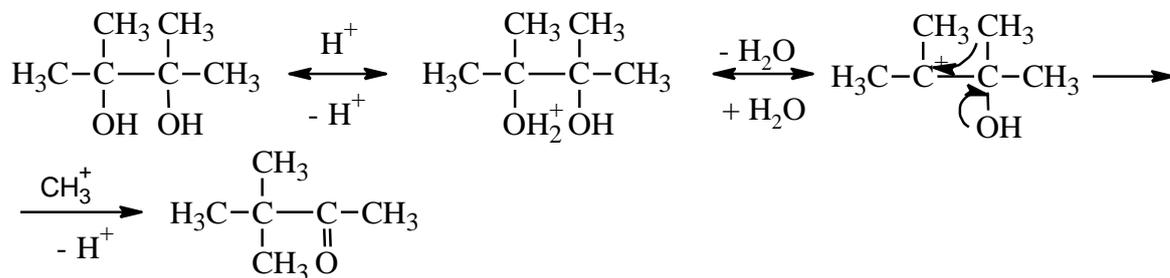


4. Реакции дегидратации

Для гликолей характерны внутримолекулярные и межмолекулярные реакции дегидратации



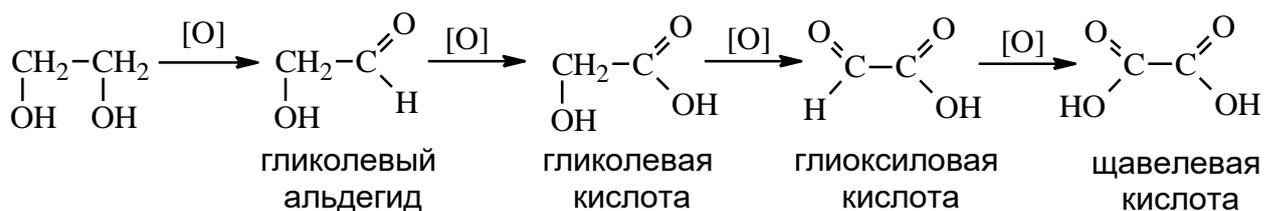
Особо рассмотрим дегидратацию α-двутретичных гликолей (пинаконов) в присутствии серной кислоты, приводящую к образованию пинаколинов:



Такая перегруппировка получила название **пинаколиновой**. Дегидратация пинаконов над оксидом алюминия приводит к алкадиенам.

5. Окисление

Двухатомные спирты легко окисляются:



Отдельные представители

Этиленгликоль и пропиленгликоль широко используют в производстве антифризов. Этиленгликоль применяется также в синтезе полимерных материалов – полиэтилентерефталата (лавсан), ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных полимеров и т.д. Из него получают этиленгликольдинитрат (для производства взрывчатых веществ и порохов), а также моно- и диацетаты этиленгликоля, являющимися хорошими растворителями.

Простые моноэфиры этиленгликоля общей формулы $\text{ROCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ называются целлозольвы. Название «целлозольв» относится к 2-этоксизтанолу. Эти вещества обладают хорошими растворяющими свойствами в отношении эфиров целлюлозы. Бутилцеллозольв – хороший растворитель; он используется в гидравлических тормозных жидкостях и добавляется к авиационному топливу в качестве антифриза.

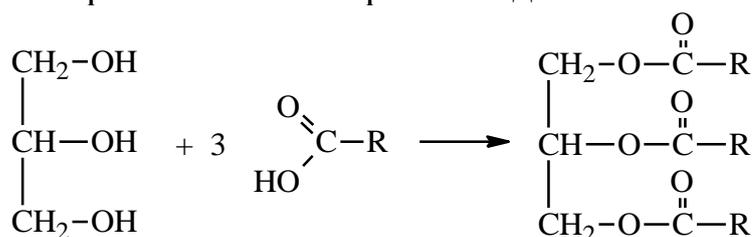
Карбитолы, являющиеся моноалкиловыми эфирами диэтиленгликоля, применяются в качестве растворителей, а также при изготовлении лаков. Их получают реакцией целлозольва с эквивалентным количеством этиленоксида.

Карбоваксы (полимеры с различными молекулярными массами) получают реакцией этиленоксида с *виц*-диолами (например, этиленгликолем). Карбоваксы находят применение в качестве смазочных масел, компонентов мазей и жидкой фазы в газожидкостной хроматографии.

2. Трехатомные спирты

Родоначальником гомологического ряда трехатомных спиртов является глицерин (пропантриол-1,2,3). Это вязкая нетоксичная жидкость с т. кип. 290°C , гигроскопична, смешивается с водой. Используется в пищевой, текстильной промышленности для получения

С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры – жиры животного и растительного происхождения:

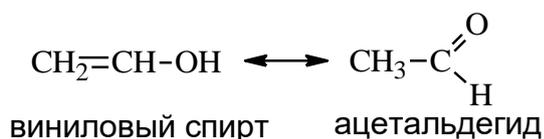


Интересны и сложные эфиры минеральных кислот, например, полный эфир азотной кислоты и глицерина – тринитрат глицерина, нитроглицерин (тривиальное название химически неверно) – взрывчатое вещество, применяемое для изготовления динамита и бездымного пороха. Динамит, пропитанный нитроглицерином кизельгут, был предложен Нобелем, что принесло ему большую прибыль, которую он завещал на ежегодные премии ученым (Нобелевские премии).

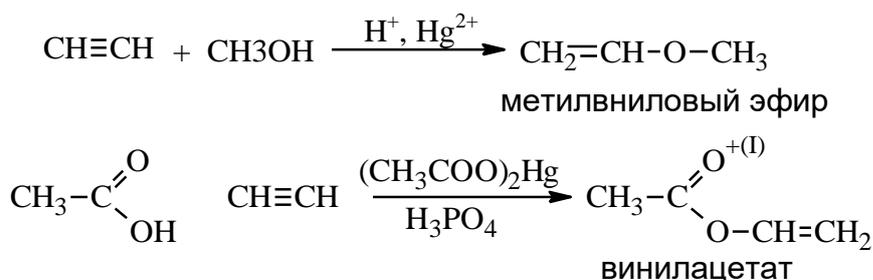
Тринитрат глицерина применяют в медицине в качестве сосудорасширяющего средства. Сам глицерин играет важную роль в обмене веществ, входит в состав липидов.

3. Ненасыщенные спирты

Простейший ненасыщенный спирт – виниловый – неустойчив и превращается в ацетальдегид, он никогда не был выделен в индивидуальном состоянии:

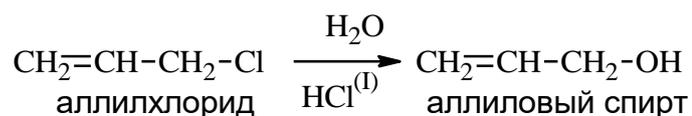


Другие виниловые спирты также претерпевают аналогичное превращение в соответствующие карбонильные соединения. Известны, однако, простые и сложные эфиры виниловых спиртов, они могут быть получены путем присоединения спиртов и карбоновых кислот к ацетиленам:

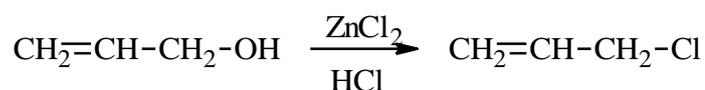


Сложные эфиры виниловых спиртов находят применение при получении многих промышленно важных полимеров.

Аллиловый спирт может быть легко получен гидролизом аллилхлорида:



Он вступает в большинство обычных реакций двойных связей и в соответствии с ожидаемым на основании химических свойств аллилгалогенидов оказывается значительно более реакционноспособным, чем насыщенные первичные спирты, по отношению к реагентам, расщепляющим связь С-О:



Двойная связь не оказывает влияния на реакционную способность гидроксильной группы в том случае, если они разделены двумя или большим числом метиленовых групп.

Тема 7: Фенолы

1. Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства
2. Химические свойства фенола
3. Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

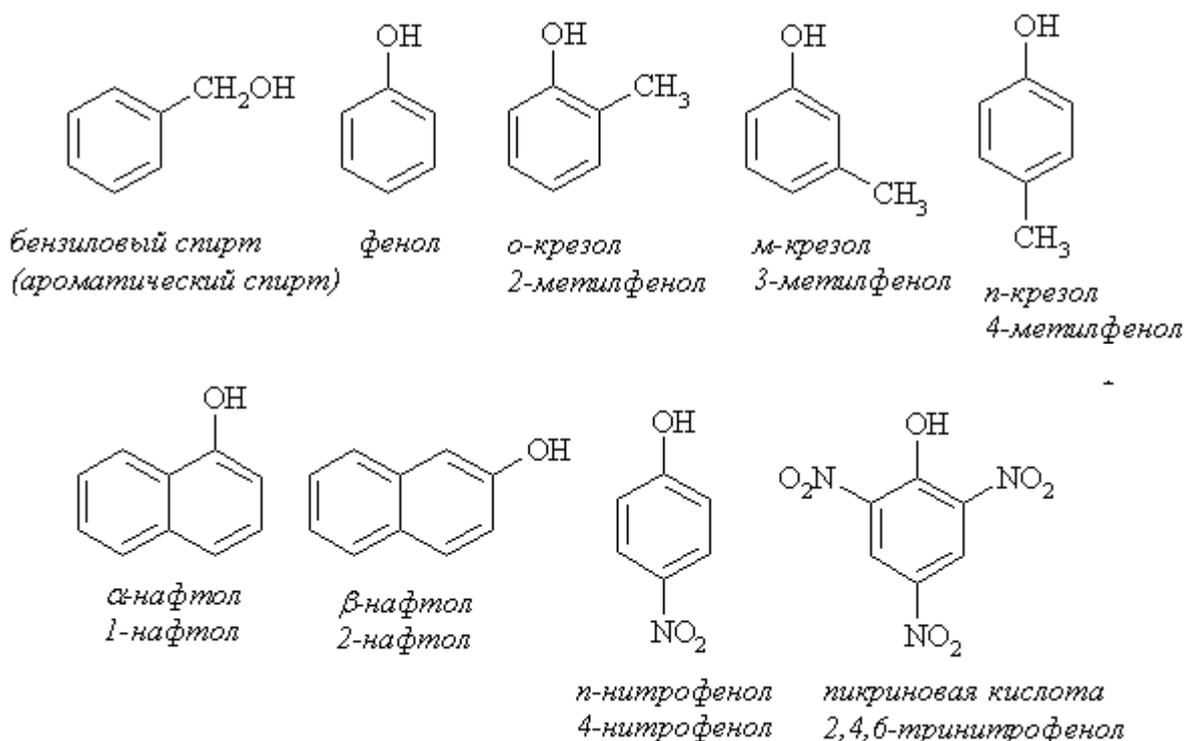
1. Общая характеристика фенолов: классификация, строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Фенолы относятся к оксипроизводным ароматического ряда, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом.

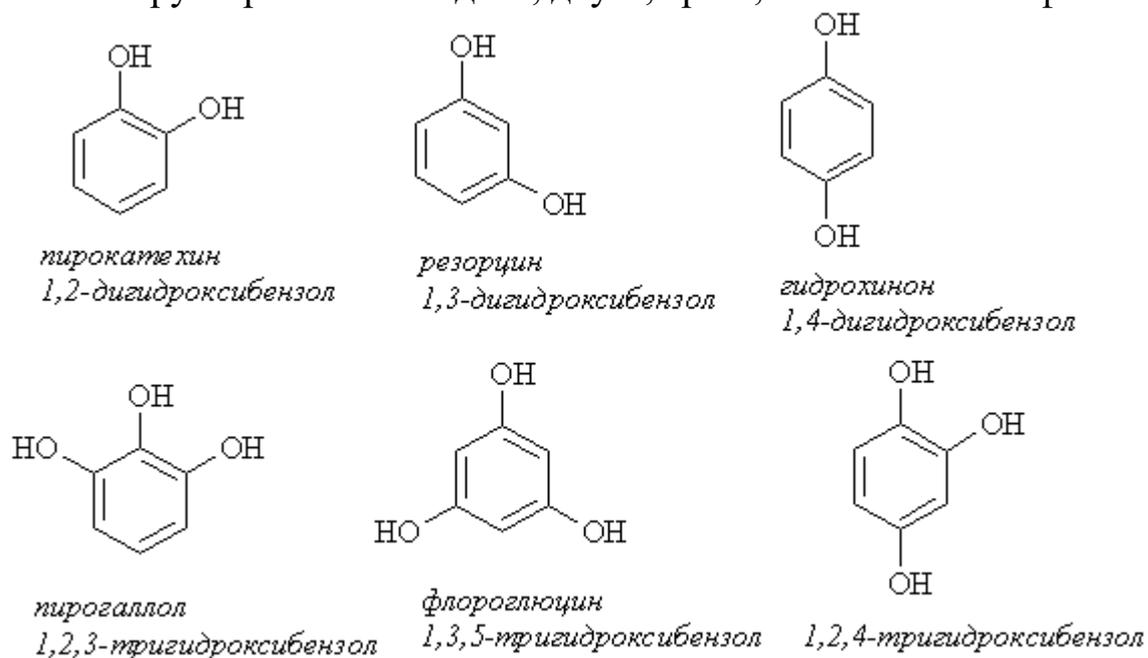
Общая формула фенолов $Ar-OH$, где Ar – ароматический радикал.

Фенолы занимают особое положение среди оксипроизводных углеводородов. Благодаря сильно выраженному взаимному влиянию гидроксильной группы и фенильного ядра свойства фенолов настолько отличаются от свойств спиртов, что их выделяют в отдельный класс оксипроизводных.

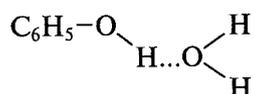
В ароматическом ряду встречаются также соединения с гидроксильной группой в боковой цепи – так называемые ароматические спирты (например, бензиловый спирт). Свойства гидроксильной группы в ароматических спиртах не отличаются от свойств спиртов алифатического ряда. Ниже приведены примеры ароматических спиртов и фенолов.



По количеству ароматических ядер в молекуле различают собственно фенолы, а также нафтолы, антролы, фенантролы и др. По числу гидроксильных групп различают одно-, двух-, трех-, многоатомные фенолы.

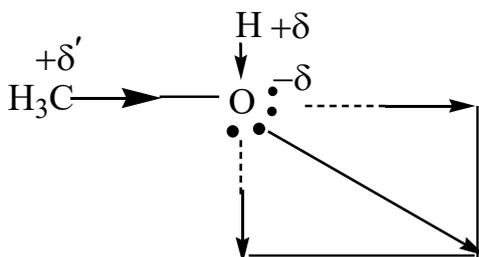


Физические свойства фенолов. Простейшие фенолы – сравнительно легкоплавкие твердые вещества, реже – жидкости. Фенолы мало растворимы в воде. Собственно фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы. Растворимость фенола в воде несколько выше, чем у его гомологов, что обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды:

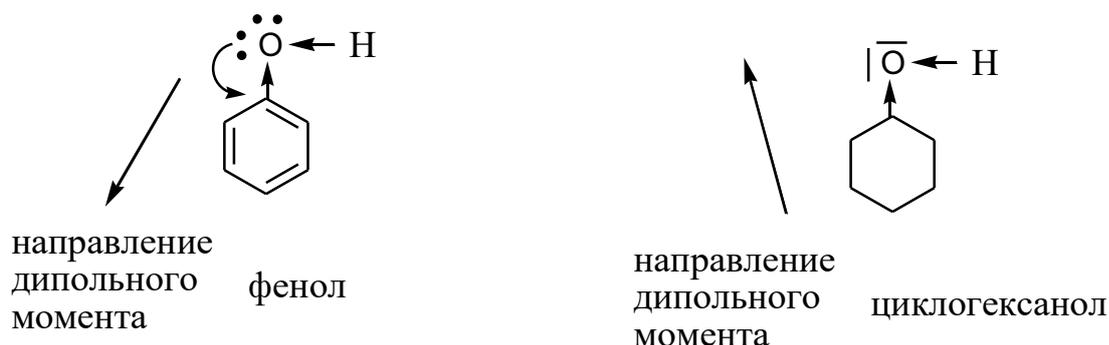


Фенол ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу. Его действие связано со способностью денатурировать белки, вследствие чего водные растворы фенола (карболовая кислота) долгое время использовали в качестве антисептического средства для дезинфекции и обеззараживания при хирургических операциях. В настоящее время фенол вытеснен другими антисептиками.

Фенолы полярные соединения. Дипольный момент спиртов составляет 1,6-1,8 D.

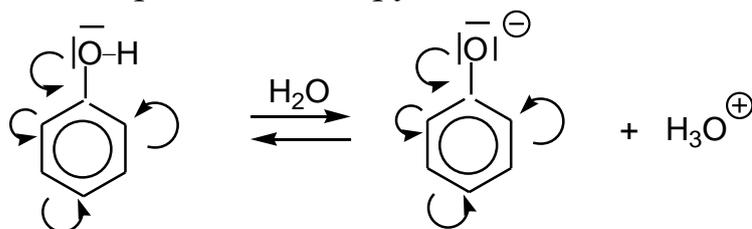


Фенолы имеют дипольный момент 1,5- 1,6 D, и он (в отличие от алканолов) направлен в сторону бензольного кольца.

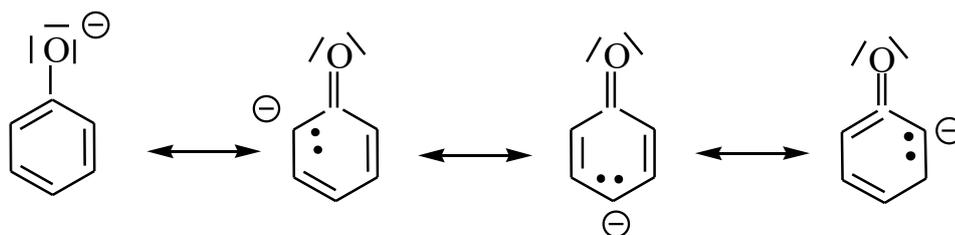


Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода, однако, как кислоты, они слабее, чем угольная и карбоновые кислоты.

Увеличение кислых свойств фенолов связано с положительным мезомерным эффектом (+M), в результате которого в ароматическое кольцо смещается электронная плотность от кислорода, что в свою очередь, еще больше способствует поляризации ОН-группы.

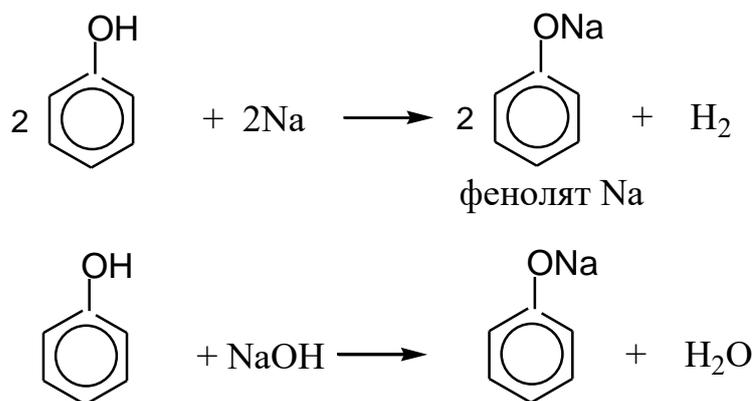


Образование фенолят аниона выгоднее, чем алкоголят-аниона, так как происходит образование устойчивого стабилизированного резонансом аниона.



Резонансные структуры фенолят аниона

Фенол ($pK_a=10$) на 8 порядков обладает более кислыми свойствами, чем циклогексанол ($pK_a=18$). Фенол в отличие от спиртов реагирует не только со щелочными металлами, но и со щелочами с образованием солей - фенолятов.



Введение в ароматическое ядро фенола электронодонорных заместителей уменьшает кислотность, а введение электроноакцепторных увеличивает.

2. Химические свойства фенолов

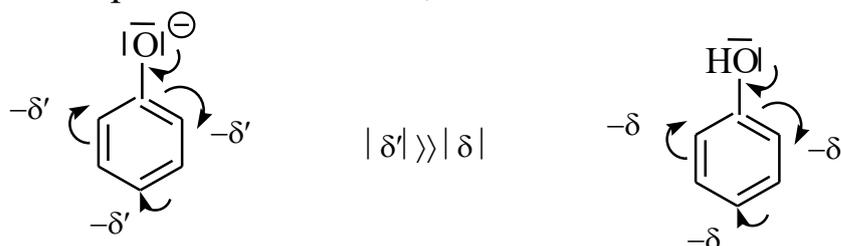
Химические свойства фенолов во многом отличны от спиртов, что обусловлено сопряжением гидроксильной группы, проявляющей +M-эффект, с ароматическим кольцом.

Как указывалось ранее, именно этим объясняются более кислые свойства фенолов по сравнению со спиртами и способность образовывать соли – феноляты с гидроксидами металлов и спиртовыми растворами алкоголятов.

В то же время нуклеофильные свойства фенольного гидроксила понижены по сравнению со спиртовым. За счет +M-эффекта существенно изменяются характеристики связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$, а именно, появляется некоторая двоесвязанность, что приводит к увеличению ее прочности и уменьшению длины по сравнению со связью $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ в спиртах. Поэтому реакции, связанные с разрывом связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$, встречаются у фенолов очень редко.

Благодаря электронодонорному влиянию фенольного гидроксила, значительно увеличивается электронная плотность ароматического кольца по сравнению с бензолом, особенно в орто- и пара-положениях. Это существенно облегчает протекание реакций электрофильного замещения и окисления.

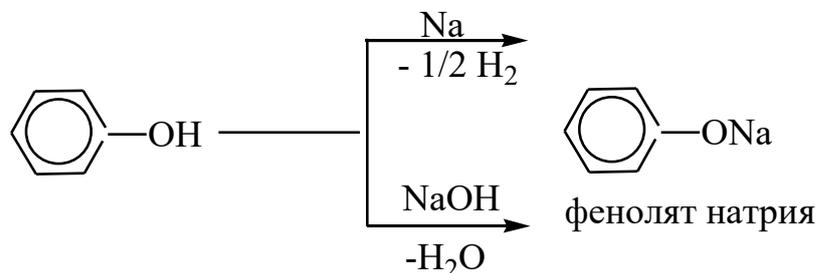
При сравнении фенола и фенолят-иона легко выявить не только более высокую нуклеофильность (основность) последнего по кислороду, несущему отрицательный заряд, но и по ароматическому кольцу за счет более сильного смещения в него электронной плотности, как это показано ниже:



Поэтому часто при введении фенолов в реакции нуклеофильного замещения их первоначально переводят в фенолят-ионы.

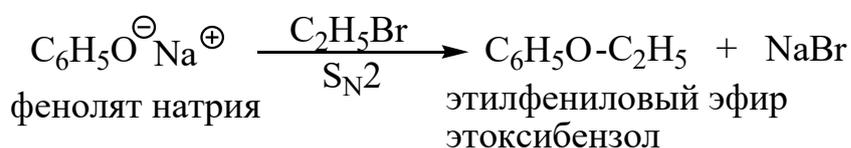
1. Кислотные свойства.

1.1. Взаимодействие с активными металлами и щелочами

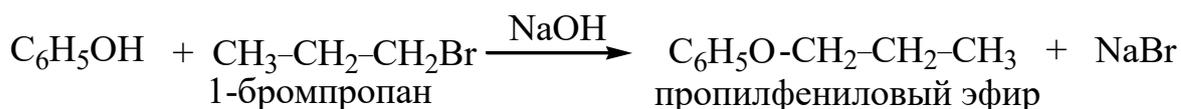


2. Нуклеофильные свойства

2.1. Образование простых алкилариловых эфиров

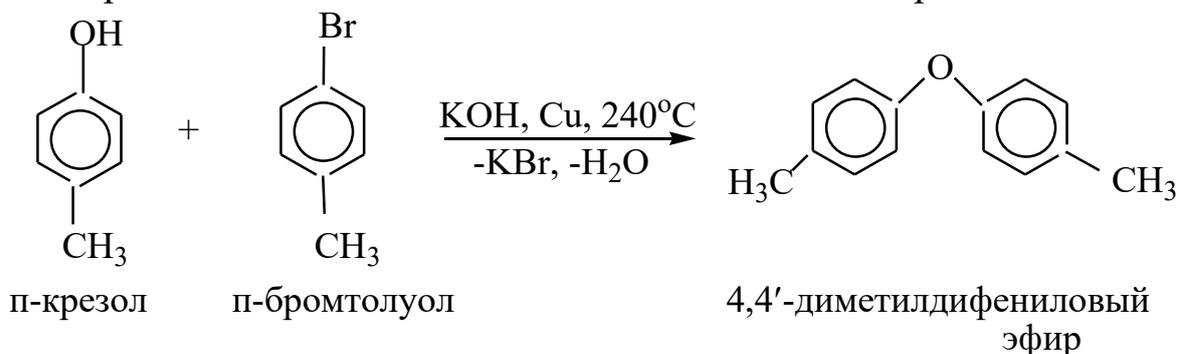


или



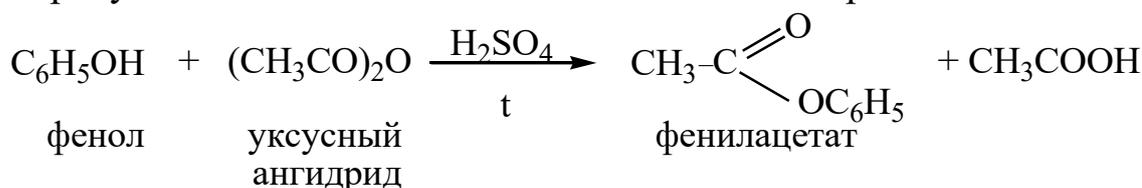
2.2. Образование простых диариловых эфиров

Арилирование фенолов проходит в жестких условиях в присутствии катализатора из-за малой подвижности атома галогена в ароматическом ядре.

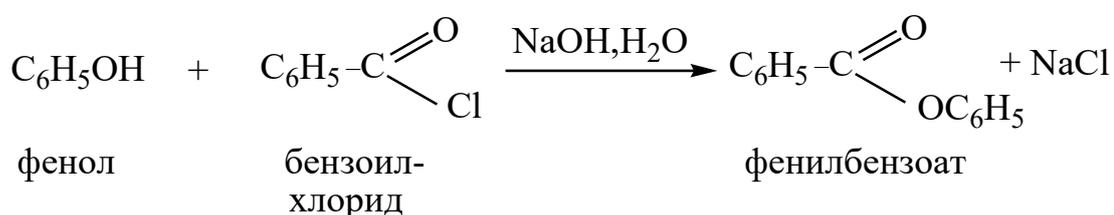
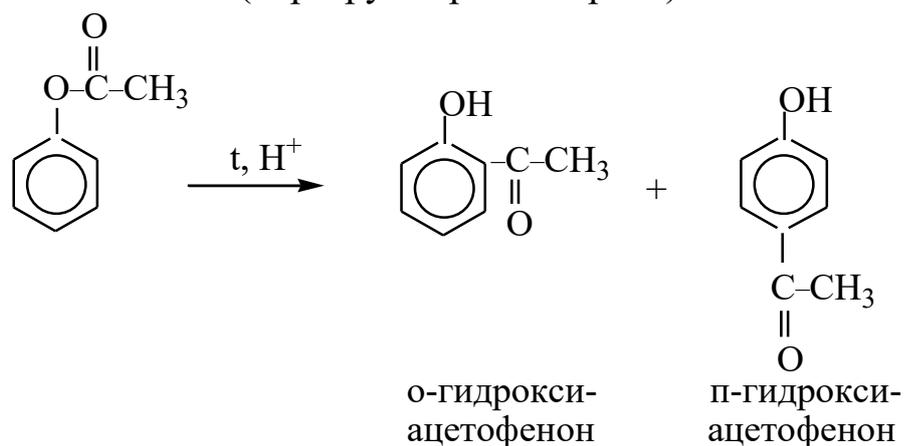


2.3. Образование сложных эфиров - реакция ацилирования

Фенолы обладают низкой нуклеофильностью и реагируют только с активными ацилирующими реагентами: ангидридами и хлорангидридами кислот в присутствии кислого или основного катализатора.

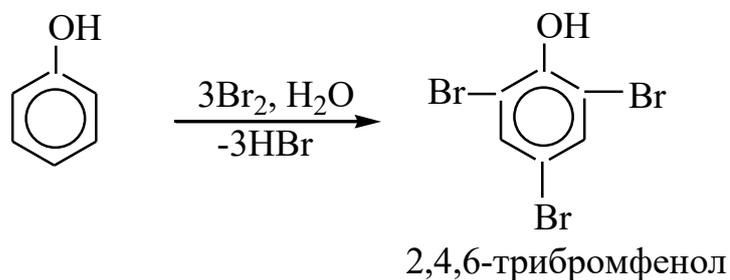


Ацильные производные фенолов легко изомеризуются в кислой среде в присутствии избытка AlCl_3 (перегруппировка Фриса).

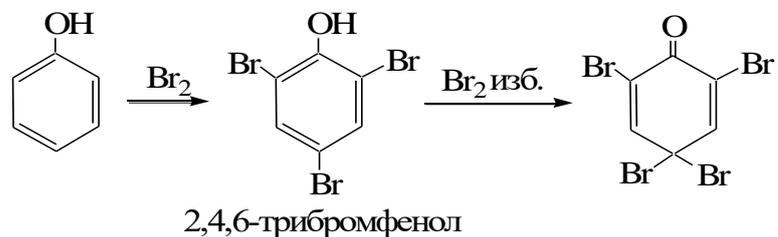


3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце

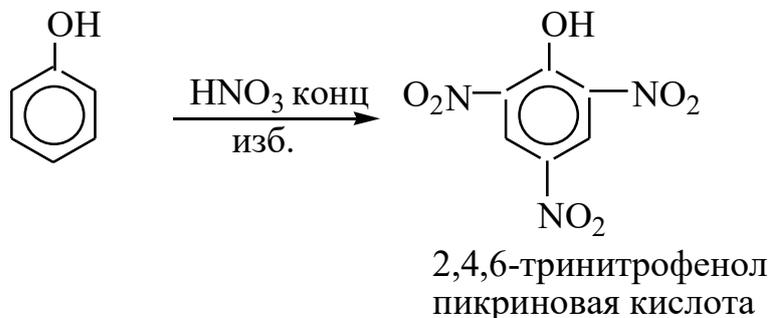
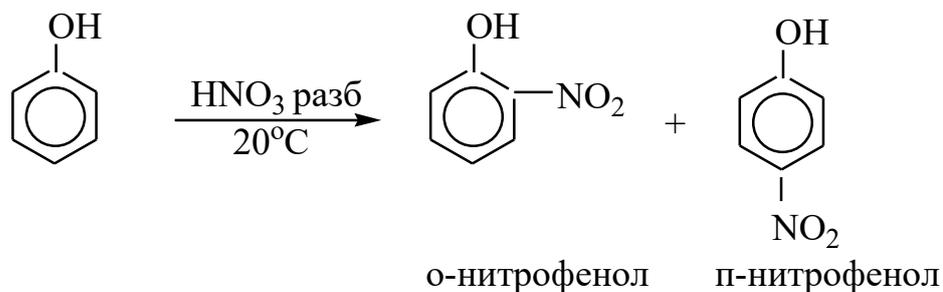
3.1. Галогенирование



Реакция применяется для обнаружения фенола в воде (помутнение заметно при содержании фенола в воде 1:100000).

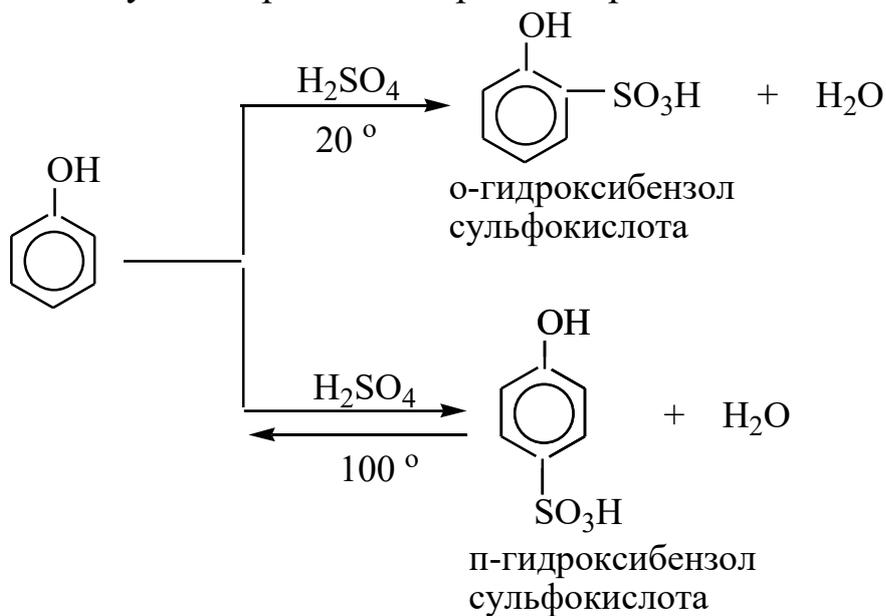


3.2. Нитрование



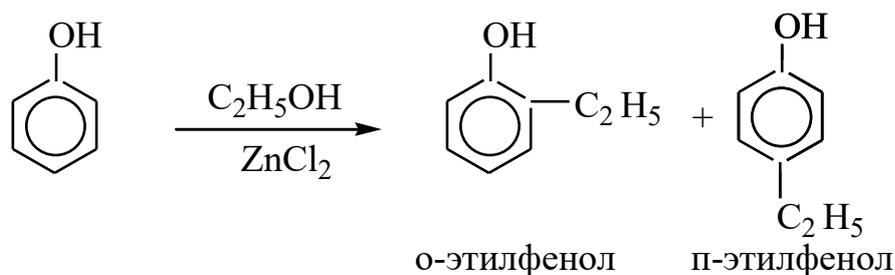
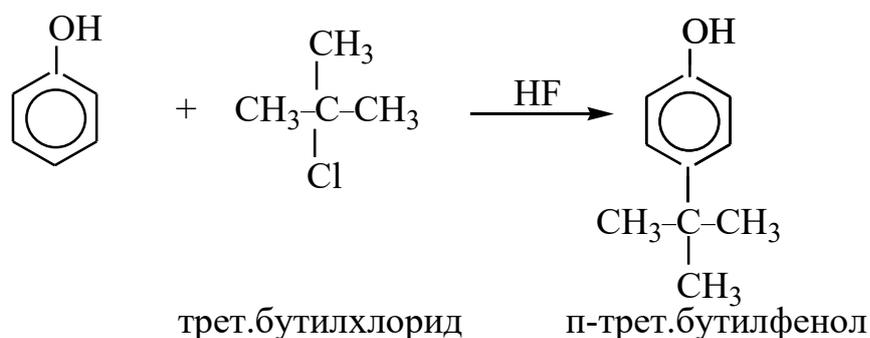
3.3. Сульфирование

Фенол легко сульфруется и в зависимости от температуры преимущественно получают орто- или пара-изомер.



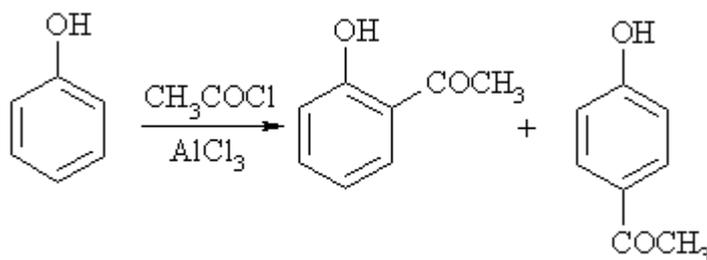
3.4. Алкилирование

Алкилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно осуществить в присутствии кислот Льюиса:



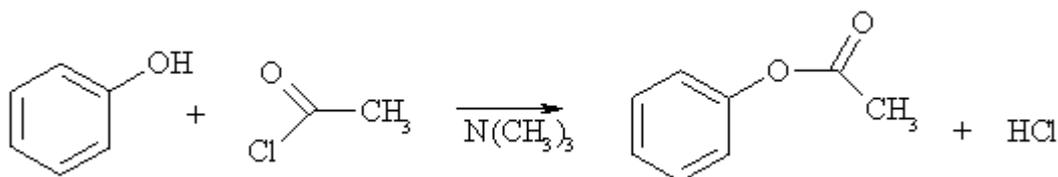
3.5. Ацилирование

Ацилирование фенола по Фриделю-Крафтсу можно также осуществить в присутствии кислот Льюиса. Фенол взаимодействует с ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия, давая смесь *орто*- и *пара*-ацетилфенолов (*орто*- и *пара*-гидроксиацетофенонов).

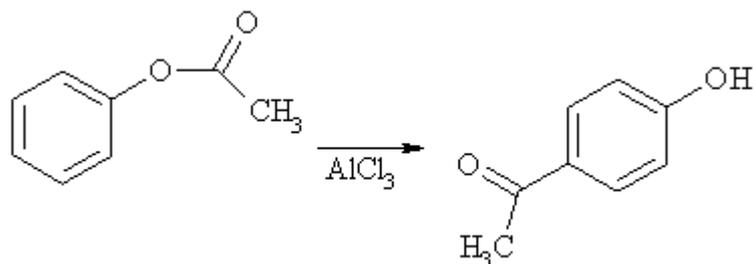


Однако, ацилирование фенолов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот по Фриделю-Крафтсу в присутствии AlCl_3 затруднено из-за комплексообразования AlCl_3 по гидроксигруппе. Образуются нерастворимые феноляты алюминия ArO-AlCl_2 и каталитическая активность катализатора пропадает.

В присутствии оснований фенолы подвергаются ацилированию ангидридами кислот и ацилгалогенидами по гидроксильной группе.

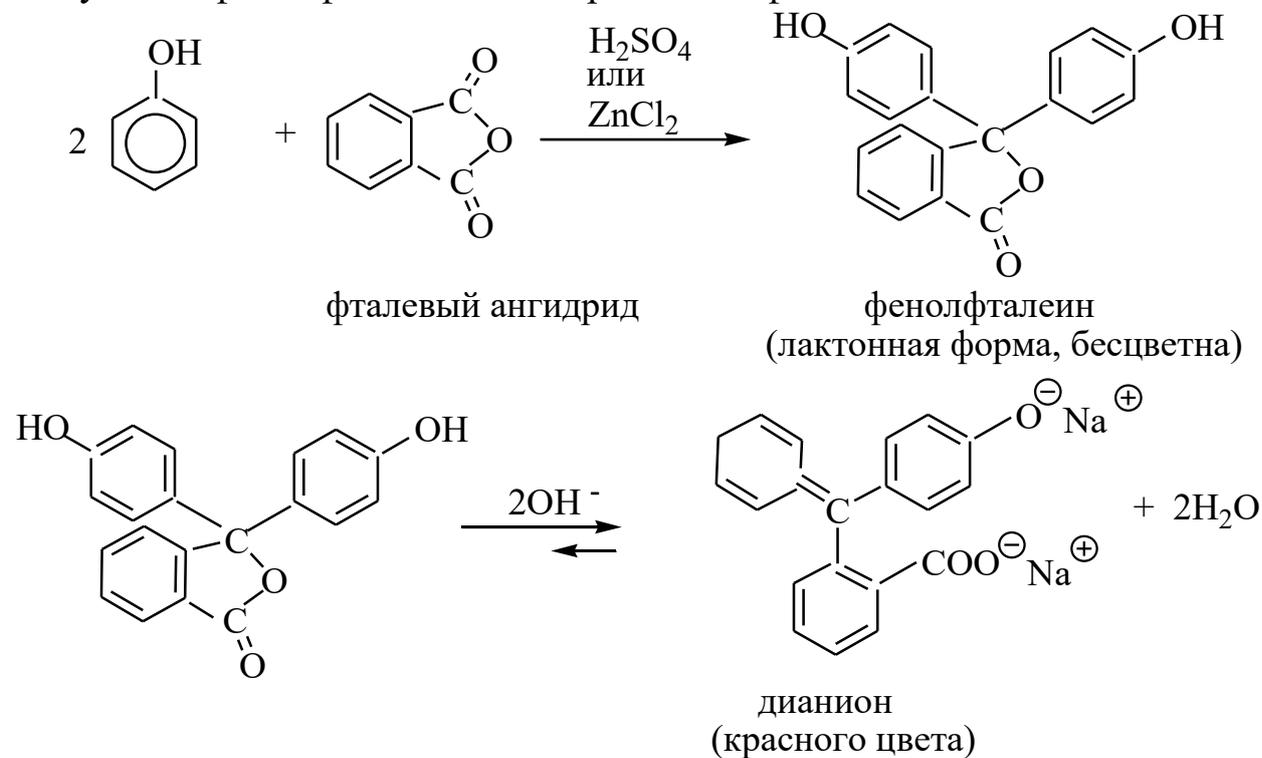


Фениловые эфиры карбоновых кислот под действием кислот Льюиса или сильных минеральных кислот претерпевают перегруппировку **Фриса**, в результате которой ацильная группа мигрирует в *para*-положение молекулы.



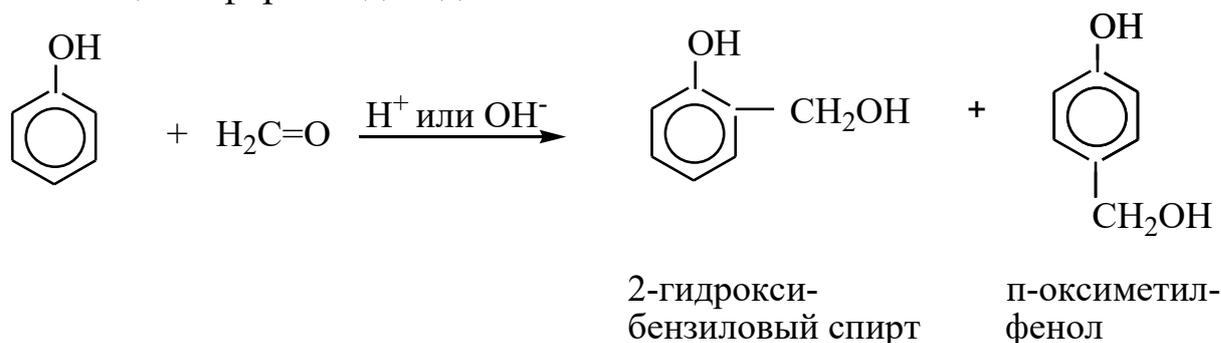
Если *para*-положение занято, то ацил направляется на углеродный атом *орто*-положения.

Получение фенолфталеина ацилированием фенола:

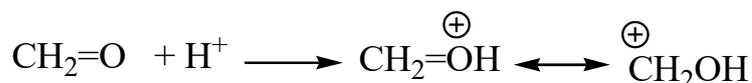


Фенолфталеин используют в качестве индикатора.

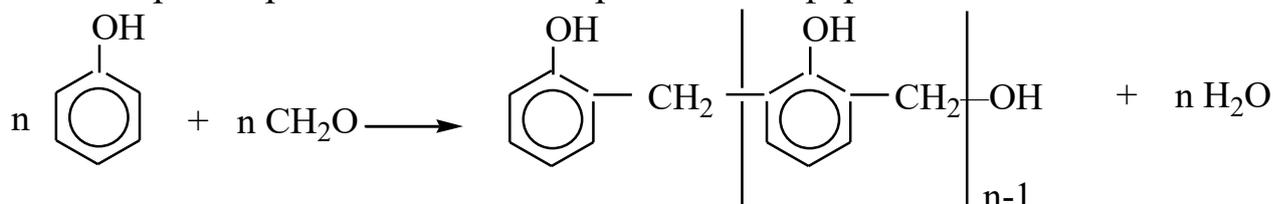
3.6. Реакция с формальдегидом



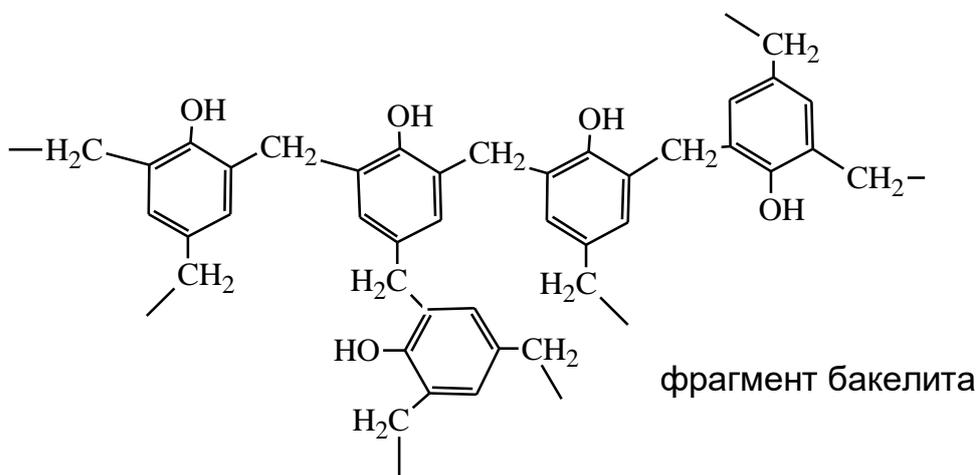
При щелочном катализе повышается нуклеофильность субстрата (фенол превращается в фенолят-ион), при кислотном - становится более активным электрофильный реагент.



Взаимодействие фенолов с формальдегидом лежит в основе получения фенолформальдегидных смол – линейных растворимых новолаков (1:1) и сетчатых нерастворимых бакелитов при избытке формальдегида.

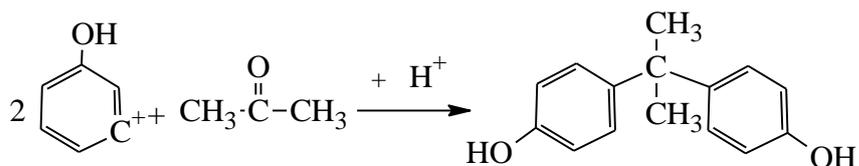


Если реакцию проводить при нагревании, начинается конденсация с образованием разветвленных молекул:



В результате присоединения по всем доступным *o*- и *n*-положениям образуется трехмерный термореактивный полимер – **бакелит**. Бакелит отличается высоким электрическим сопротивлением и термостойкостью. Это один из первых промышленных полимеров.

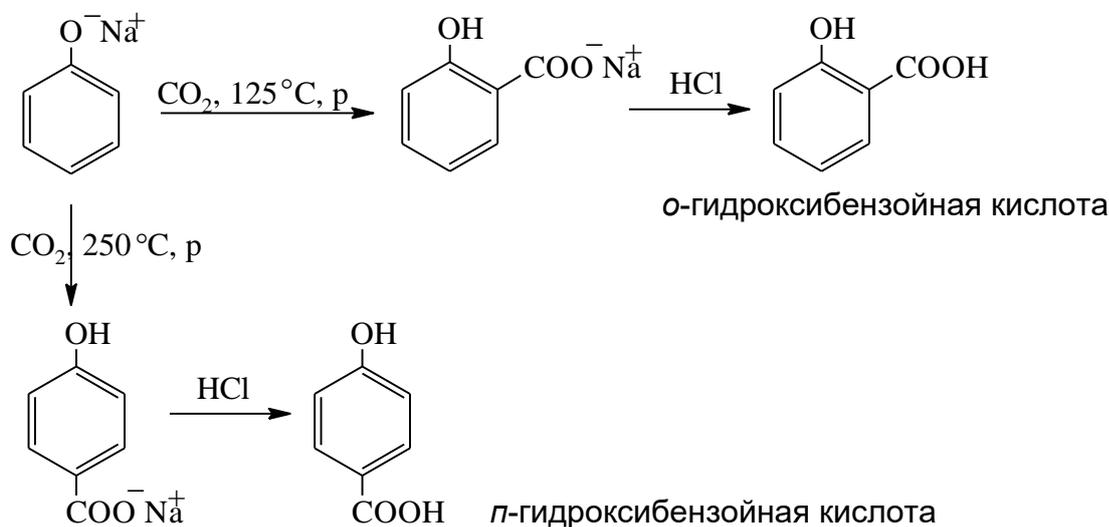
Реакция фенола с ацетоном в присутствии минеральной кислоты приводит к получению бисфенола:



Последний используют для получения эпоксисоединений.

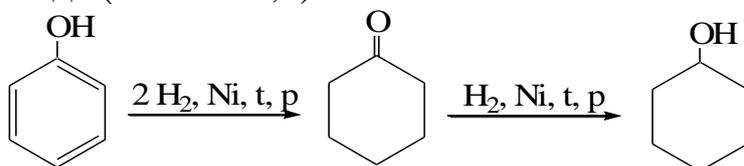
4. Карбоксилирование. Реакция Кольбе

Феноляты натрия и калия реагируют с углекислым газом, образуя в зависимости от температуры орто- или пара-изомеры фенолкарбоновых кислот:

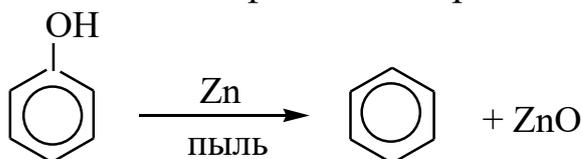


5. Восстановление

Восстановление фенола в циклогексанон используют для получения полиамида (найлон-6,6)

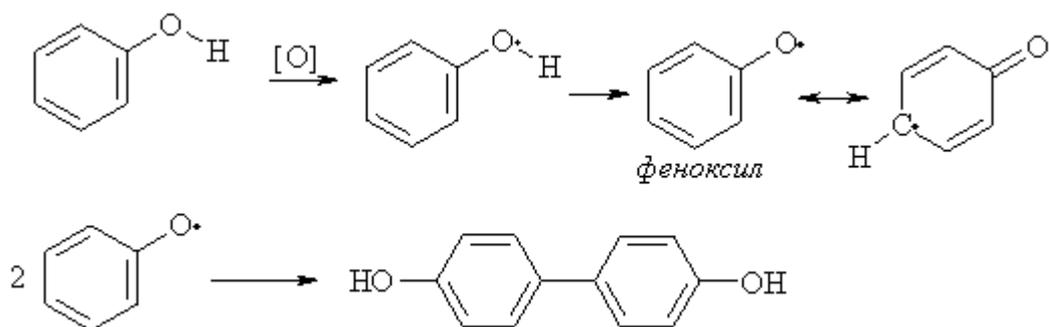


При перегонке над цинковой пылью фенол дегидроксилируется.

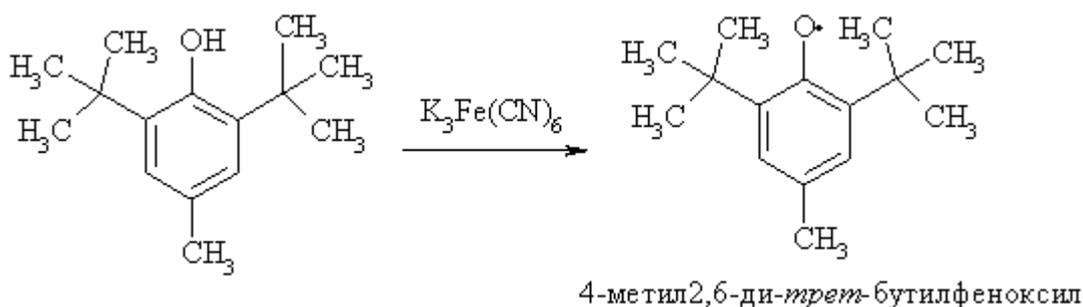


6. Окисление

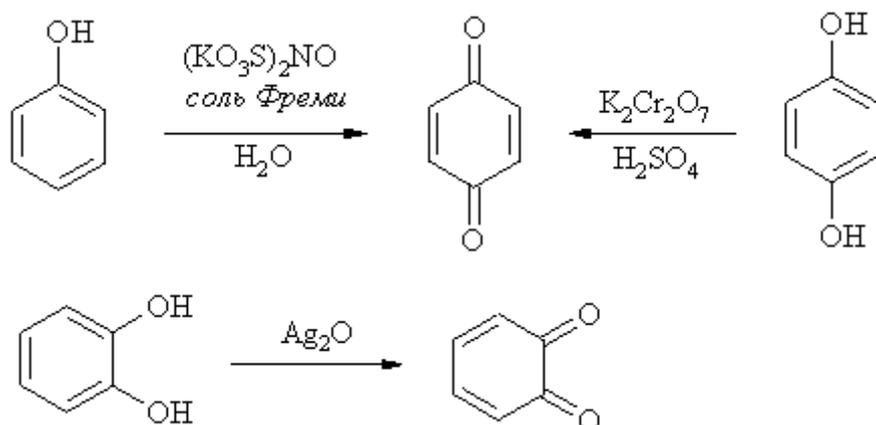
Фенол и многие замещенные фенолы при хранении постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя сложную смесь соединений. На первом этапе окисления фенолы превращаются в реакционноспособные феноксильные радикалы. Если *пара*-положения бензольного кольца фенолов свободны, то одним из основных превращений феноксильных радикалов является димеризация по *пара*-положению с образованием 4,4'-дигидроксиdifенила.

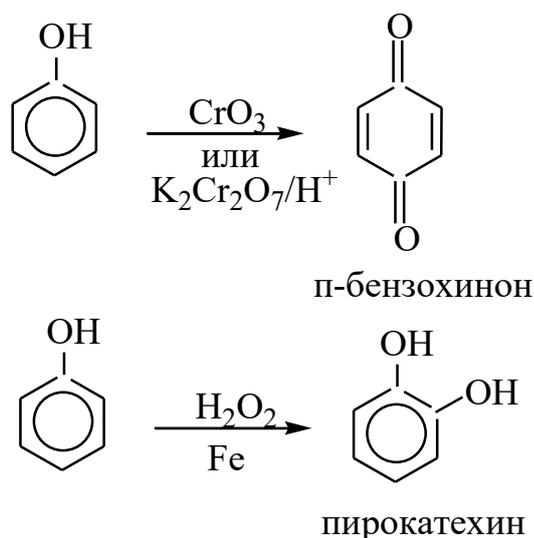


Феноксильные радикалы, имеющие в *орто*- и *пара*-положениях объемные заместители, настолько стабильны, что могут существовать в растворе длительное время и даже быть выделенными в кристаллическом виде.



Фенол окисляется бихроматом калия или солью Фреми (нитрозодисульфатом калия) до *пара*-бензохинона. При окислении двухатомных фенолов пирокатехина и гидрохинона, образуются *орто*- и *пара*-бензохиноны, соответственно.





7. Качественная реакция на фенолы

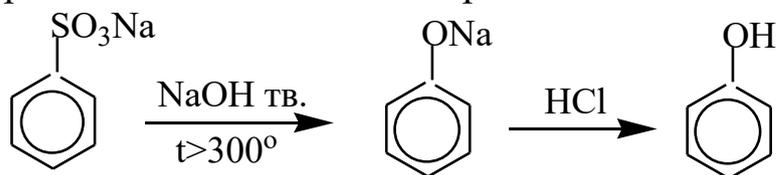
Для большинства фенолов характерна интенсивная цветная реакция с FeCl_3 , обусловленная образованием соединений ROFeCl_2 , дающих окрашенные ионы ROFe^{2+} . Обычно возникает **фиолетовая или синяя окраска**, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

3 Промышленные и лабораторные методы получения фенолов. Применение

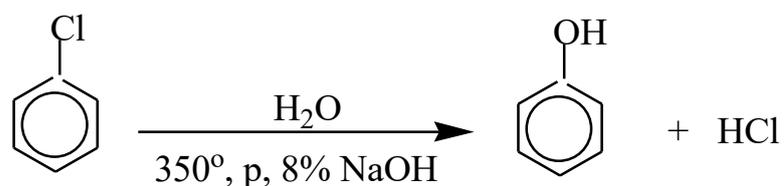
Природным источником фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. Разгонкой последней получают фракцию «карболового масла» ($T_{\text{кип.}} 160\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$), содержащую фенол и крезолы.

Большую часть фенолов, используемых в промышленности и других отраслях хозяйства (более 90 %), синтезируют способами, разработанными в лаборатории.

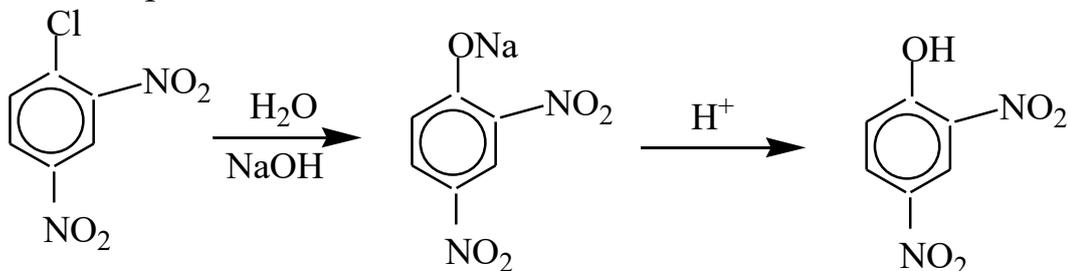
1. Реакция щелочного плавления. Эту реакцию проводят сплавлением щелочных солей ароматических кислот с твердыми щелочами.



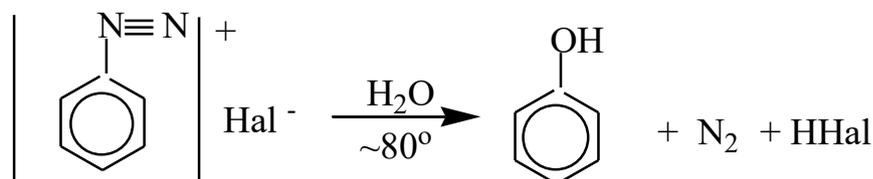
2. Гидролиз ароматических галогенопроизводных протекает в жестких условиях (при повышенной температуре и давлении). Эта реакция идет по механизму нуклеофильного ароматического замещения - $\text{S}_{\text{Nаром}}$.



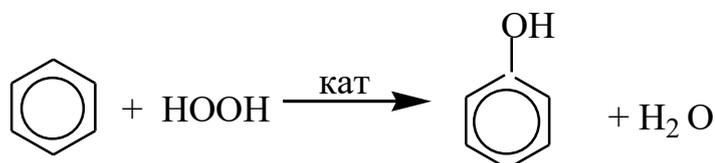
В более мягких условиях по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ проходит гидролиз арилгалогенидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре.



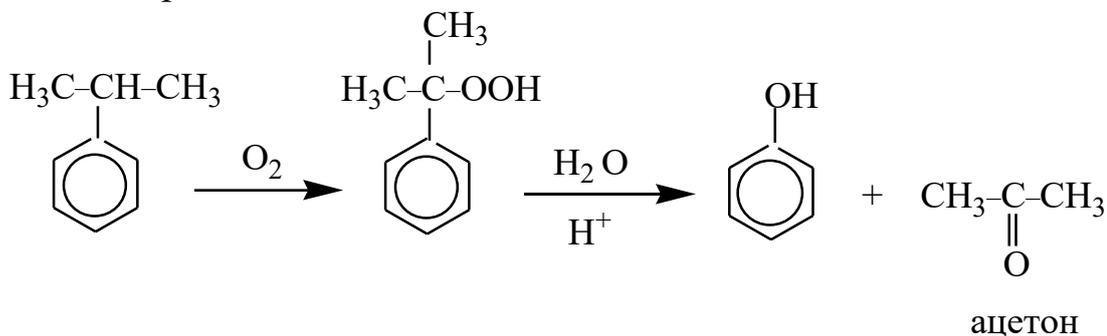
3. Гидролиз водных растворов ароматических диазосоединений



4. Прямое гидроксирование. Катализаторами служат соли металлов Fe (II), Cu (II), Ti (III).



5. Окисление изопропилбензола (кумола) – метод Сергеева-Удриса, используемый в промышленности.



Практическое применение. Фенолы имеют важное значение для органического синтеза в качестве либо исходных веществ, либо полупродуктов в производстве разнообразных органических соединений, используемых в самых различных областях техники и хозяйства. Так, фенол применяется для синтеза алкилфенолов, ϵ -капролактама, адипиновой

кислоты, анилина, бисфенола А, пестицидов, пластификаторов. Его также используют в синтезе многих лекарственных средств (аспирина, салола и др.), красителей, индикаторов (фенолфталеина). Выше уже упоминались фенолформальдегидные смолы, на основе которых готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества.

Одно из направлений применения фенола – получение взрывчатых материалов. Пикриновая кислота в виде аммониевой соли не уступает по взрывной силе тротилу.

Экологические аспекты. Одноатомные фенолы – сильнейшие нейротоксичные вещества, поражающие печень и почки. Высшие члены этого ряда обладают очень слабой токсичностью. Многоатомные фенолы при длительном воздействии на организм человека нарушают окислительное фосфорилирование и некоторые другие ферментативные системы.

Фенол поступает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству смол и пластиков, переработке и сухой перегонке древесины, газификации угля, сланца и торфа, и также при выбросах в атмосферу коксохимических и металлургических заводов.

В почве и поверхностных водах фенол под воздействием микроорганизмов подвергается биотрансформации. Его разрушение может осуществляться под действием солнечного света и в поверхностных водах происходит за 7 - 20 дней.

Фенол токсичен как для гидробионтов (рыбы, моллюски и т. д.), так и для наземных животных, в том числе и человека. У человека фенол поражает центральную нервную систему (ЦНС), желудочно-кишечный тракт, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Смертельные отравления возникают при приеме внутрь 1 – 3 г фенола.

При хронических воздействиях фенол вызывает головную боль, нарушение сна, одышку, сердцебиение; наблюдаются поражения периферической и центральной нервной системы, печени, нарушения белкового обмена.

В организм человека фенол может проникать как через желудочно-кишечный тракт, так и через легкие, и кожу. Быстро невсасываясь, он концентрируется главным образом в печени и почках. Часть фенола подвергается биотрансформации с образованием гидрохинона, пирокатехина и CO_2 , а другая часть в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами выводится почками.

$\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0,01 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{сс}} = 0,003 \text{ мг/м}^3$; $\text{ПДК}_{\text{воды}} = 0,001 \text{ мг/л}$.

Крезолы поступают в окружающую среду с выбросами производств, использующих и получающих эти соединения, а также выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания.

Как и фенол, крезолы обладают сильным токсическим действием, как на гидробионтов наземных животных, так и на растения.

Крезолы хорошо всасываются через кожу, оказывая на нее раздражающее действие, и вызывают некроз. При хронических отравлениях происходит нарушение функции ЦНС, поражение легких и печени. Есть данные, указывающие на канцерогенное и эмбриотоксическое действие этих веществ.

Биотрансформация крезолов идет по пути окисления в 4-гидоксибензойную кислоту и диокситолуолы с дальнейшим образованием эфиров с серной и глюкуроновой кислотами. ПДК_{воды} = 8 0,04 мг/л.

Нафтолы поступают в окружающую среду с выхлопными газами автотранспорта, с предприятий по производству синтетического каучука, красителей, пестицидов и резинотехнических изделий.

Нафтолы обладают способностью умеренно накапливаться в организме. Есть данные, свидетельствующие о канцерогенных и мутагенных свойствах, а также об эмбриотоксическом действии веществ.

При отравлении 2-нафтолом наблюдаются тошнота, рвота, горная боль, повышается температура тела, появляются белок и кровь в моче.

При остром отравлении 1-нафтолом возможен летальный исход. При хроническом воздействии наблюдается желтушность кожи, увеличиваются печень и селезенка, появляется белок в моче.

В организме 1-нафтол окисляется до 1,4-нафтохинона и некоторых других (неидентифицированных) соединений. Из организма он выводится с мочой как в виде конъюгатов с глюкуроновой и серной кислотами, так и в неизменном виде. Для 1-нафтола ПДК_{воды} = 0,1 мг/л³; для 2-нафтола ПДК_{мр} = 0.006 мг/м³, ПДК_{сс} = 0,003 мг/м³, ПДК_{воды} = 0,4 мг/л.

Пирокатехин угнетает фотосинтез и развитие растений, вызывая при значительных концентрациях их гибель. Пирокатехин для гидробионтов токсичен, а для теплокровных животных является аллергеном. Есть также данные о мутагенном и канцерогенном его действии. При попадании на кожу он оказывает раздражающее действие, при повторном воздействии вызывает дерматит. ПДК_{воды} = 0,1 мг/л.

Резорцин менее токсичен для гидробионтов, чем пирокатехин. Он может проникать через кожу человека, вызывает ее раздражение. Порции используется в медицине как вяжущее средство. Значительным токсическим действием на человека не обладает. ПДК_{воды} = 1 мг/л.

Гидрохинон попадает в окружающую среду со сточными водами предприятий по производству пластмасс, синтетического каучука кино- и

фотоматериалов, красителей, а также с выхлопными газами дизельных двигателей.

Гидрохинон оказывает токсическое действие на гидробионты и растения в концентрациях от 0,005 до 28 мг/л. Для человека токсичность этого вещества небольшая. Из организма он выводится главным образом в виде конъюгатов с серной и глюкуроновой кислотами. ПДК_{воды} = 0,2 мг/л.

Применение

Фенол – один из первых примененных в медицине антисептиков. Применяется в больших количествах для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом), лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота).

Метилловый эфир фенола – *анизол* – применяется для получения душистых веществ и красителей.

Крезолы (метилфенолы) применяются в производстве пластических масс, красителей, дезинфицирующих средств.

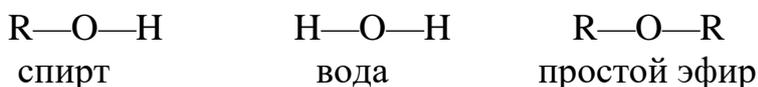
Тема 8: Простые эфиры

1. Простые эфиры: общая характеристика
2. Физические и химические свойства.
3. Эпоксиды
4. Краун-эфиры
5. Способы получения простых эфиров

1. Простые эфиры: общая характеристика

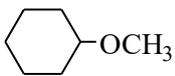
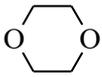
Простыми эфирами называют производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы спирта на углеводородный остаток.

Эти соединения можно рассматривать и как производные воды, в молекуле которой углеводородными остатками замещены оба атома водорода:



Как видно из приведенной общей формулы, в молекуле простого эфира два углеводородных остатка соединены через кислород (эфирный кислород). Эти остатки могут быть либо одинаковыми, либо различными; эфиры, в которых с кислородом соединены различные углеводородные остатки, называются смешанными простыми эфирами.

Классификация эфиров

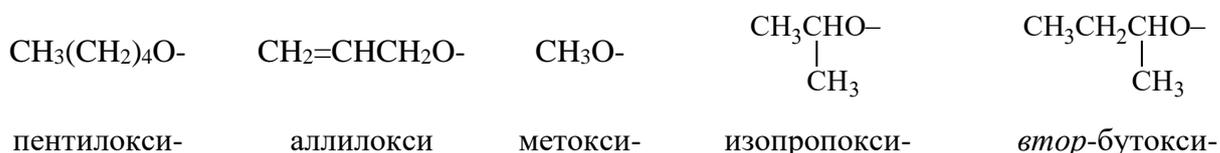
<i>Ациклические эфиры</i>		<i>Циклические эфиры</i>	
<i>симметричные</i>	<i>смешанные или несимметричные</i>	<i>эпоксиды или α-оксиды</i>	<i>циклические эфиры</i>
$\text{H}_3\text{C—O—CH}_3$ метоксиметан диметиловый эфир	 метоксициклогексан метилциклогексильный эфир	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C—CHCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ 1,2-эпоксипропан пропиленоксид	 тетрагидрофуран  1,4-диоксан

Радикально-функциональная номенклатура. Название симметричных простых эфиров включает название радикала в форме прилагательного с добавлением числительного префикса **ди-** и названия функции **эфир**. Для несимметричных простых эфиров названия радикалов записывают в алфавитном порядке.

Эпоксиды в радикально-функциональной номенклатуре называют с использованием названий двухвалентных радикалов и функции **-оксид**.

Номенклатура ИЮПАК

По заместительной номенклатуре в простых эфирах типа ROR' один радикал рассматриваются как углеводород-основа, а другой как R-окси-заместитель. Название таких заместителей образуется из названий углеводородных радикалов с добавлением окончания **-окси**. Для алкоксигрупп, содержащих от 1 до 4 углеродных атомов, используются сокращенные названия.



Примеры:



этоксипропан

За основу взята более длинная цепь.

*пропилэтиловый
эфир*



пропоксиэтен

За основу взята цепь с двойной связью.

*винилпропиловый
эфир*



1-хлор-2-этоксипропан

За основу взята цепь с большим количеством заместителей. Начало нумерации – от первого по алфавиту заместителя.

2-хлорэтилэтиловый эфир

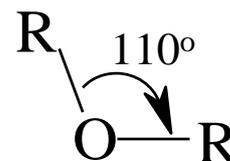
Атом кислорода, присоединенный к двум соседним атомам углерода, называют префиксом **-эпокси**, отсюда название подобных соединений «*эпоксиды*». Циклические эфиры обычно называют как гетероциклические соединения.

2. Физические и химические свойства

В целом, пространственное строение простых эфиров подобно строению спиртов и воды. Угол между связями C–O–C не равен 180° и, следовательно, дипольные моменты двух связей C–O не компенсируют друг друга; вследствие этого простые эфиры имеют небольшой дипольный момент.

Его наличие существенно не влияет на температуры кипения простых эфиров, которые близки к температурам кипения алканов с такой же молекулярной массой и значительно ниже температур кипения изомерных спиртов. Сравните, например, температуры кипения *n*-гептана (98 °C), метил-*n*-пентилового эфира (100 °C), и *n*-гексилового спирта (157 °C). В простых эфирах в отличие от спиртов нет ассоциации за счет образования межмолекулярных водородных связей.

Только два первых представителя эфиров – диметилый и метилэтиловый эфиры – в нормальных условиях газы, остальные все жидкости. Плотность простых эфиров меньше плотности воды.



Образовавшаяся оксониевая соль, как соль слабого основания, роль которого играет молекула эфира, легко гидролизуется при разбавлении водой.

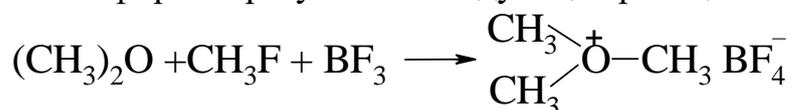


Об основном характере эфиров свидетельствует их растворимость в концентрированной серной кислоте и выделение при низкой температуре кристаллической оксониевой соли.



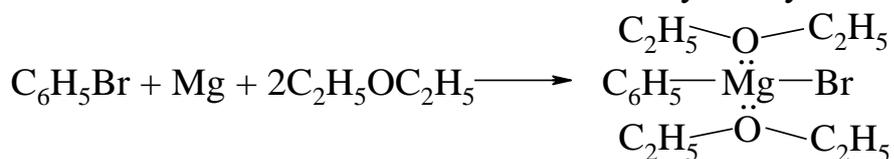
Эту реакцию применяют для отделения простых эфиров от алканов и галогеналканов.

В 1928 г. Х. Мейервейн открыл *третичные оксониевые соли*, которые можно получить из эфиров в результате следующей реакции:



Роль галогенидов бора состоит в отщеплении галогена от галогеналкана и связывании его в прочный анион. Триалкилоксониевые соединения с комплексными анионами – твердые, вполне устойчивые солеобразные соединения. При попытке заменить анион в этих солях на анионы какой-либо обычной кислоты, т.е. при взаимодействии их с кислотами, солями и даже с водой, оксониевые соли распадаются с образованием простого эфира и алкилированного аниона. Триалкилоксониевые соли являются самыми сильными алкилирующими средствами (сильнее галогеналканов и диалкилсульфатов).

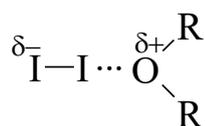
Эфир используют в качестве растворителя в *реакции Гриньяра*, т.к. он обладает способностью сольватировать и, таким образом, растворять реагент. Он выступает как основание по отношению к кислому атому магния.



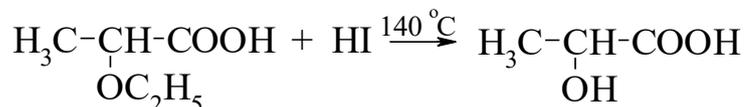
Диэтиловый эфир в этой реакции можно заменить на тетрагидрофуран.

Реактивы Гриньяра можно получить с хорошим выходом в бензоле в присутствии триэтиламина в качестве основания; требуется один моль основания на один моль галогеналкана.

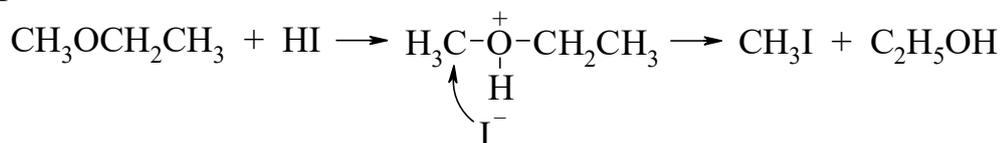
Как основания Льюиса простые эфиры образуют *комплексы*, в которых эфир играет роль донора электронов, а галоген – акцептора. Так, раствор иода в диэтиловом эфире окрашен в коричневый цвет, в отличие от фиолетовой окраски в инертных растворах. Такие комплексы получили название комплексов с переносом заряда (КПЗ).



Расщепление простых эфиров. Простые эфиры при нагревании до 140 °С с концентрированными кислотами (H₂SO₄, HBr и, особенно, HI) способны подвергаться расщеплению. Эта реакция была открыта А. Бутлеровым в 1861 г. на примере 2-этоксипропановой кислоты.



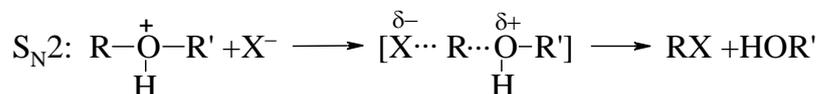
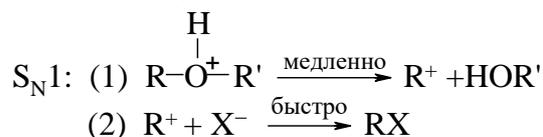
Под воздействием иодоводородной кислоты эфир первоначально превращается в иодид диалкилгидроксония. Это приводит к увеличению полярности связей С–О и облегчению гетеролитического расщепления одной из них с образованием хорошей уходящей группы – молекулы спирта. Роль нуклеофила выполняет иодид-ион:



При расщеплении метил- и этилалкиловых эфиров действие нуклеофила направлено на более пространственно доступный метильный или этильный радикал. На этой особенности основан количественный *метод Цейзеля* – определение метокси- и этокси групп в органических соединениях.

Следует отметить, что если один из алкилов третичный, то расщепление идет особенно легко.

Реакция протонированного эфира с ионом галогена, так же как соответствующая реакция протонированного спирта, может протекать как по S_N1, так и S_N2-механизмам в зависимости от строения эфира. Как и следовало ожидать, первичная алкильная группа имеет тенденцию к S_N2, в то время как третичная – к S_N1-замещению:

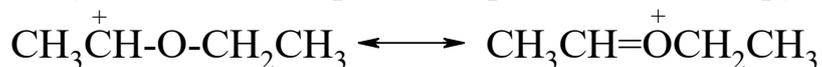


Реакции по α-водородному атому. Наличие в эфирах атома кислорода сказывается на поведении атомов водородов, особенно находящихся в α-положении. Такая региоселективность объясняется стабильностью радикала R-ĊH-Ö-R, где неспаренный электрон 2p-орбитали углерода перекрывается с неподеленной парой 2p-электронов атома кислорода.

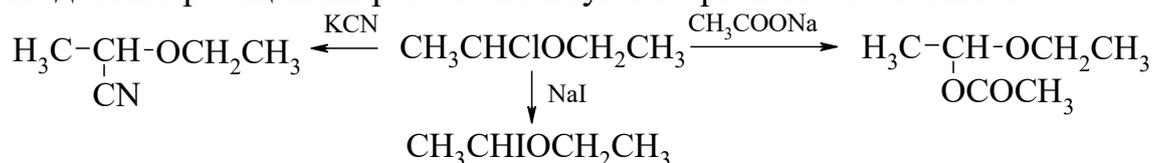
Наиболее эффективно и избирательно протекают свободнорадикальные реакции хлорирования. Так, при обработке диэтилового эфира рассчитанным количеством хлора на свету образуется α-монохлорид.



Скорость реакций α -хлорзамещенных эфиров на много порядков выше по сравнению с соответствующими галогеналканами. Они чрезвычайно легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, особенно протекающие через образование устойчивого промежуточного карбокатиона, т.е. по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$. Эта устойчивость отражается резонансными структурами:



Подобные реакции широко используют в органическом синтезе.



Примечательно, что, меняя условия проведения реакции, ее можно направить по пути дегидрогалогенирования с получением простых виниловых эфиров.

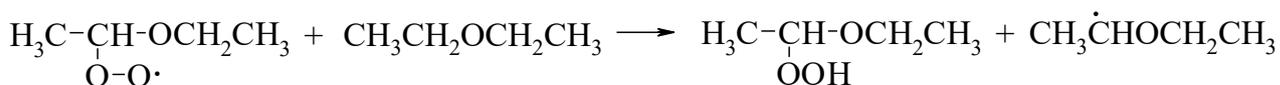
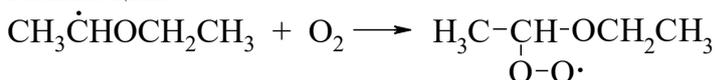


- **Реакции аутоокисления.** Простые эфиры склонны к реакциям аутоокисления кислородом по радикальному механизму даже без облучения, что объясняется устойчивостью образующегося свободного радикала за счет делокализации неспаренного электрона углерода с электронной парой соседнего атома кислорода:

Зарождение цепи

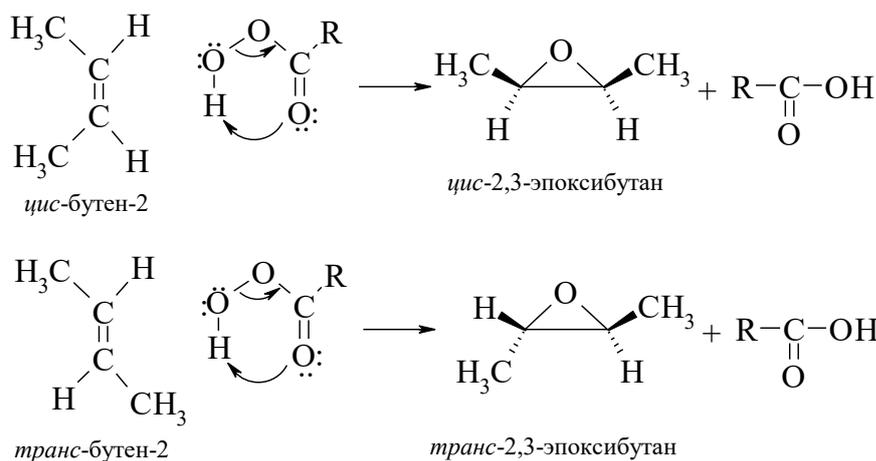


Развитие цепи



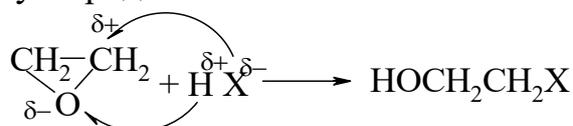
Особенно легко подвергаются аутоокислению эфиры, содержащие атом водорода у третичного углерода. Спонтанно образующиеся при стоянии гидропероксиды эфиров исключительно взрывоопасны. Будучи менее летучими, по сравнению с исходными эфирами, они не отгоняются вместе с эфирами, а накапливаются в колбе. По этой причине эфиры нельзя отгонять досуха, т. к. в противном случае может произойти взрыв. Гидропероксиды должны быть тщательно удалены из эфира с помощью восстановителей – солей железа(II) или олова(II).

Тестом на наличие пероксидов является обработка пробы эфира водным раствором иодида калия. Появление характерного коричневого



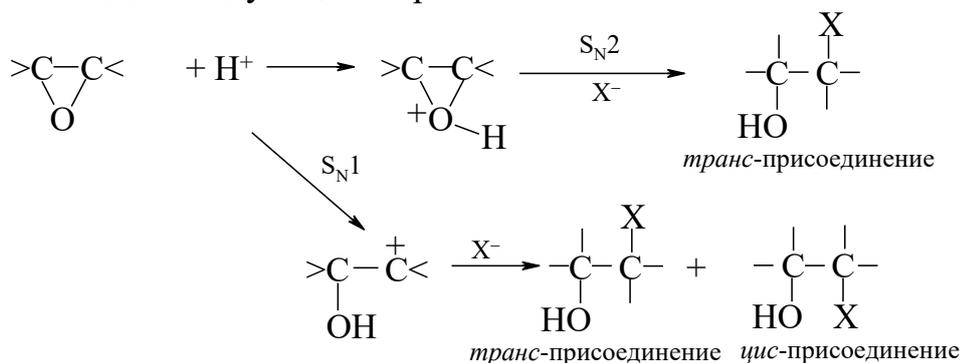
Эпоксидное кольцо, как и циклопропановый цикл, очень напряжены, а сам цикл легко раскрывается. Такого искажения валентных углов нет в циклических эфирах с бóльшим числом атомов углерода, таких как тетрагидрофуран и тетрагидропиран. Поэтому они существенно менее реакционноспособны чем этиленоксид.

Для органических эпоксидов характерны реакции присоединения с расщеплением кольца по механизмам S_N1 и S_N2 . Общая схема показана на примере этиленоксида. Протон из соединения HX присоединяется к атому кислорода, а нуклеофильная составляющая в молекуле HX – к электрофильному атому углерода.

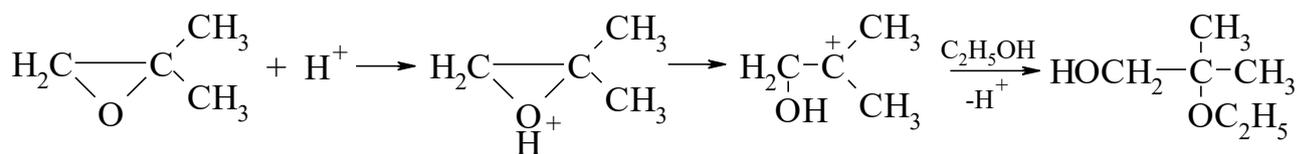


При кислотном катализе расщепление цикла протекает как по механизму S_N1 , так и механизму S_N2 , а при щелочном – только по S_N2 -механизму.

Общая схема расщепления эпоксидного кольца *при кислотном катализе* выглядит следующим образом:

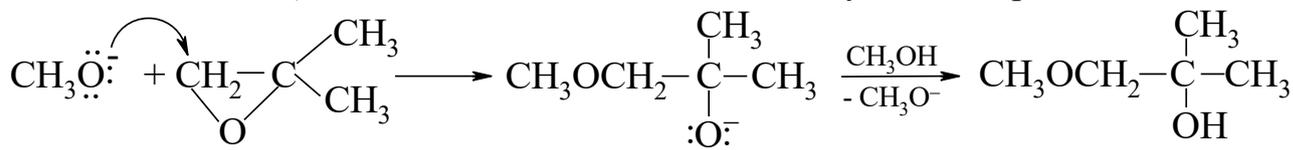


Определить S_N1 механизм реакции помогает стереохимическая направленность. Отсутствие стереоспецифичности указывает на промежуточное образование карбокатиона. При наличии в оксирановом цикле заместителей в случае реализации механизма S_N1 реакция идет через наиболее устойчивый карбокатион:



Другими словами, нуклеофильная атака при S_N1 механизме направлена по наиболее замещенному атому углерода.

Механизм *щелочного катализа* выглядит следующим образом:

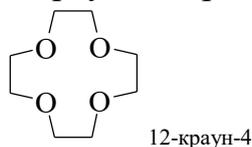


Метоксид-анион атакует менее замещенный атом углерода, т.к. он имеет больший положительный заряд. Заряд на соседнем атоме углерода делокализован +I-эффектом двух метильных групп, которые могут служить, кроме того, стерическим блокированием для подхода метоксид-аниона. Поэтому присоединение нуклеофила будет происходить только с противоположной стороны относительно атома кислорода и по механизму S_N2.

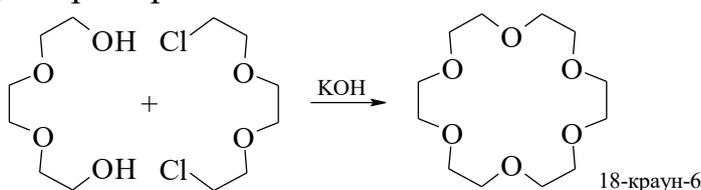
Этиленоксид – важнейший синтон в органической химии. Из него можно получать этанол, этиленгликоль, гидроксипропаннитрил, уксусный альдегид, этаноламин, диоксан и т.д.

4. Краун-эфиры

В последние годы в лабораторной практике и технике большое значение приобрели краун-эфиры (от англ. crown – корона). Они представляют собой макрогетероциклические соединения, содержащие в цикле 12 и более атомов, из которых не менее четырех – гетероатомы, связанные между собой метиленовыми мостиками. В тривиальных названиях общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят перед и после слова краун, например:



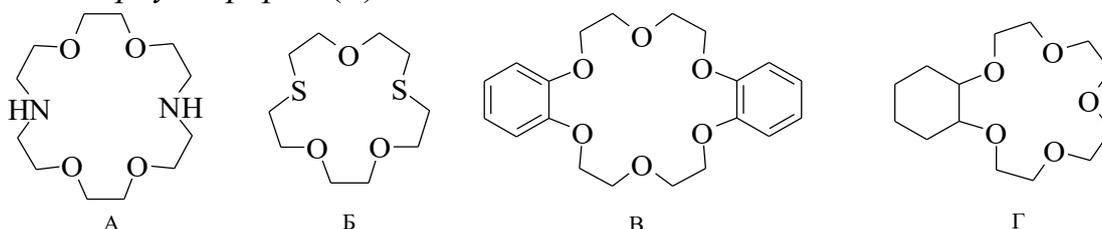
Простейшие краун-эфиры получают при конденсации дигалогенидов с дианионами диолов, например:



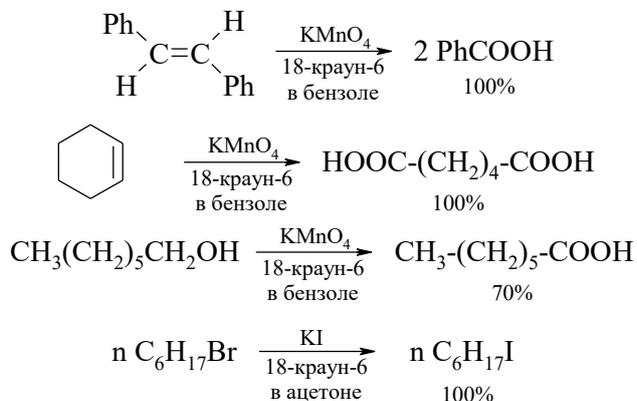
Выход краун-эфиров очень сильно зависит от катиона основания. Он играет решающую роль в размере цикла, который определяется

координационным числом катионов. Координационное число калия по отношению к кислородсодержащим лигандам равно шести, поэтому катион калия наиболее эффективен при получении 18-краун-6-эфиров. Координационное число катиона лития равно четырем, поэтому он наиболее эффективен в случае краун-эфиров с тем же числом гетероатомов. Влияние катиона на размер образующегося цикла получило название матричного эффекта, который обусловлен соответствием размеров атомных радиусов катионов и внутренних полостей макроциклов.

Если один или несколько атомов кислорода заменены атомами азота или серы, соответствующие соединения называются *азакраун-* (А) или *тиакраун-эфирами* (Б). Краун-эфиры, конденсированные с бензольным и циклогексановым кольцами получили названия *бензокраун-* (В) и *циклогексанокраун-эфиров* (Г):



Как известно, соли неорганических кислот плохо растворимы в органических растворителях, и это ведёт к образованию гетерогенных систем, что отрицательно сказывается на эффективности реакций. Растворимость соединения, катион которого попадает в полость краун-эфиров, резко возрастает, что позволяет растворять соли щелочных и щелочноземельных металлов в малополярных растворителях. Анион в таком растворе слабо сольватирован, что приводит к повышению его нуклеофильности и основности. Эффективность этого процесса, т. е. образования комплексов краун-эфиров с катионами, зависит от соответствия диаметра катиона размеру полости кольца, а также координационного числа катиона металла. Увеличение с помощью краун-эфиров растворимости неорганических соединений и, тем самым, создание гомогенной среды позволяет реализовать в органической химии реакции, которые невозможны в других условиях:



Перевод неорганических ионов из одной фазы в другую получил название *межфазного катализа*, а краун-эфиры – *катализаторов межфазного переноса*.

Краун-эфиры широко используют в разделении катионов экстракцией. В аналитической химии их применяют в качестве ионселективных электродов. На их основе создаются эффективные лекарственные препараты, позволяющие выводить из организма радиоактивные изотопы.

Растворение с помощью краун-эфиров нерастворимых в обычных условиях неорганических солей применяют в борьбе с закупорками при бурении скважин.

С помощью оптически активных краун-эфиров можно разделять *рацемические смеси* на антиподы. В органическом синтезе нашли применение макроциклические полиаминоэфиры – *криптанды*, образующие с катионами металлов соединения включения – *крипматы*.

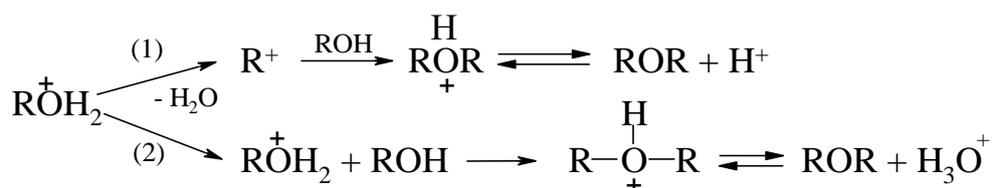
5. Способы получения простых эфиров

Некоторые симметричные простые эфиры, используемые в качестве растворителей, с небольшими алкильными группами, получают в промышленности. Наиболее важными из них являются диэтиловый эфир (со времен алхимиков он известен как *серный эфир*), применяемый как средство для наркоза, в качестве растворителя для экстракции и для получения реактивов Гриньяра, а также диизопропиловый и ди-*n*-бутиловый эфиры.

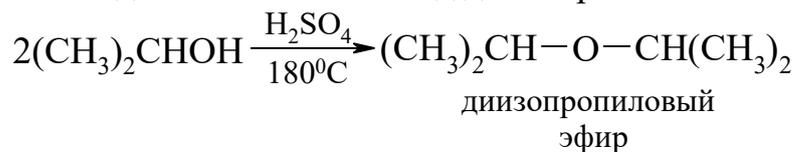
❖ *Межмолекулярная дегидратация спиртов.* Образование эфиров, а не алкенов при дегидратации спиртов достигается выбором соответствующих условий реакций. Например, этилен получают нагреванием этилового спирта с концентрированной серной кислотой при 180 °С; диэтиловый эфир образуется при нагревании этой смеси при 140 °С, причем в реакционную смесь все время добавляют спирт, чтобы он был в избытке.

Образование простого эфира при дегидратации служит примером *реакции нуклеофильного замещения*, в которой протонированный спирт выступает в качестве субстрата, а вторая молекула спирта – в роли нуклеофила.

Теоретически реакция может протекать как по механизму S_N1 , так и по S_N2 в зависимости от того, теряет ли протонированный спирт молекулу воды раньше или одновременно с атакой второй молекулы спирта. Вторичные и третичные спирты реагируют по S_N1 -механизму (1). Однако следует помнить, что в этих условиях, особенно третичные спирты, превращаются в алкены. Первичные спирты реагируют по механизму S_N2 (2).



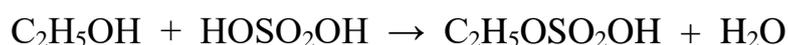
Так, из *n*-бутилового спирта получается ди-*n*-бутиловый эфир, т. е. реакция протекает без перегруппировки и, следовательно, преимущественно без образования промежуточных карбокатионов. В отличие от других вторичных и третичных спиртов изопропиловый спирт в условиях кислотного катализа дает неплохой выход диизопропилового эфира.



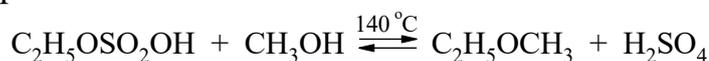
Применение реакции межмолекулярной дегидратации спиртов обычно ограничивается получением симметричных эфиров, поскольку при использовании двух различных спиртов образуется смесь трех эфиров: R-O-R, R-O-R' и R'-O-R'.

Кроме того, дегидратация в основном применяется для первичных низших спиртов, т.к. высшие спирты в этих условиях превращаются в алкены. Вторичные и третичные спирты вместо ожидаемых простых эфиров также в основном дают алкены.

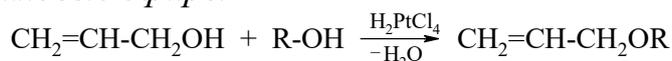
▪ Однако, варьируя условия синтеза и соотношение реагентов все же можно целенаправленно получать *смешанные эфиры*. Известно, что первичные спирты в зависимости от молекулярной массы способны в интервале от комнатной температуры до 100 °С образовывать с избытком серной кислоты моноалкилсульфаты.



Если далее температуру реакции поднять до 140 °С и вносить избыток другого простейшего первичного спирта, то удастся осуществить синтез смешанного эфира:



▪ Кроме того, из аллилового спирта в смеси с каким-либо другим спиртом в присутствии тетрахлорплатиновой(II) кислоты селективно образуются *алкилаллиловые эфиры*.



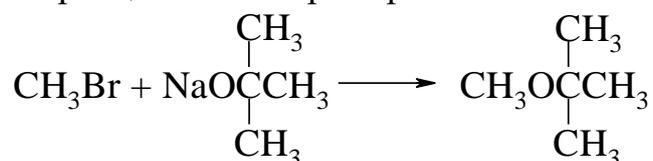
▪ Если пропускать этанол *над оксидом алюминия* (дегидратирующим катализатором), нагретым до 375 °С, то образуется вода и этилен, но при 250 °С дегидратация приводит к простому эфиру.



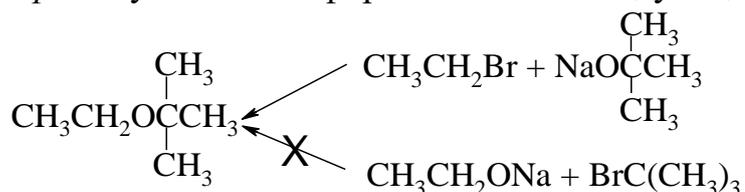
❖ **Синтез Вильямсона.** Несмотря на то, что эта реакция была открыта еще в 1852 г., она до сих пор остается наиболее общим методом получения простых эфиров. В лаборатории синтез Вильямсона в настоящее время является наиболее важным из-за его многосторонности: его можно использовать для синтеза как смешанных, так и симметричных эфиров. В синтезе Вильямсона алкилгалогенид реагирует с алколюлятом натрия по схеме:



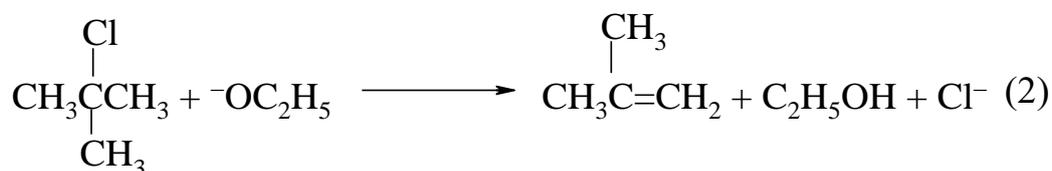
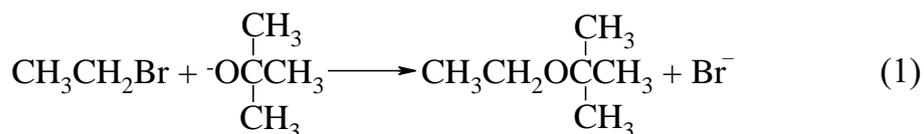
Реакция представляет собой нуклеофильное замещение иона галогена на алкоксид-ион; он аналогичен синтезу спиртов из галогеналканов при действии водного раствора щелочи. Например:



Если необходимо получить смешанные эфиры, то возможны две комбинации, причем одна из них почти всегда лучше. При синтезе, например, этил-*трет*-бутилового эфира возможны следующие комбинации:

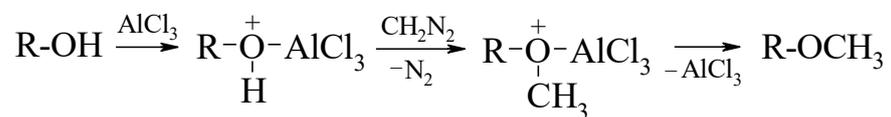


Какой же метод выбрать? Как всегда, следует учитывать возможность реакции элиминирования. Оно должно быть особенно существенным вследствие сильной основности алколюлят-иона. Поэтому третичный галогенид, который дает только или главным образом продукт элиминирования, не применяют; следует использовать другую комбинацию. Как известно, натрий медленно реагирует с *трет*-бутиловым спиртом. Однако это неудобство сполна компенсируется стремлением первичных галогеналканов вступать в реакцию замещения, а не элиминирования. При планировании синтеза эфира по Вильямсону следует помнить, что тенденция галогеналканов вступать в реакцию дегидрогалогенирования уменьшается в следующем порядке: ***третичный* > *вторичный* > *первичный***.



оксимеркурирования-демеркурирования, а различие сводится к тому, что реакция протекает в спирте, а не воде.

❖ **Метилирование спиртов.** Алкилметилловые эфиры получают взаимодействием спиртов с диазометаном в присутствии кислот Льюиса – BF_3 или AlCl_3 , например:

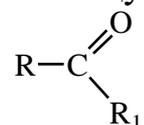


Тема 9: Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения)

1. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение
2. Химические свойства карбонильных соединений
3. Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение

Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным соединениям (содержат группу $>C=O$) и имеют общую формулу

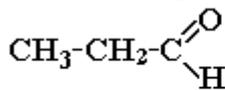


для альдегидов $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}=\text{Alk}$, для кетонов $\text{R}=\text{R}_1=\text{Alk}$

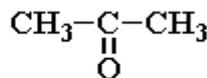
Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Альдегиды называют или по названию тех кислот, в которые они превращаются при окислении (тривиальная номенклатура) или, выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую альдегидную группу, прибавляют к ее названию окончание *-аль* (номенклатура IUPAC). Также альдегиды иногда называют как производные уксусного альдегида:

Формула	Название	
	тривиальное	по номенклатуре IUPAC
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$	муравьиный альдегид (формальдегид)	метаналь
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$	уксусный альдегид	этаналь
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$	пропионовый альдегид	пропаналь
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$	масляный альдегид	бутаналь

- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C₃

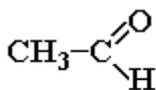


пропаналь

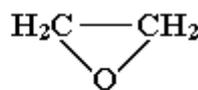


пропанон
(ацетон)

циклическими оксидами (с C₂)

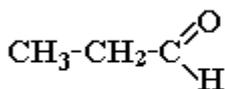


этаналь
(ацетальдегид)



этиленоксид
(эпоксид)

непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃)



пропаналь

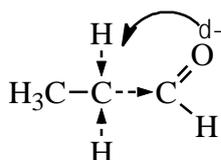


аллиловый спирт

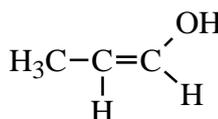


метилвиниловый эфир

- Енолизация, кето-енольная таутомерия:



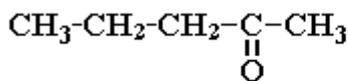
кето-форма



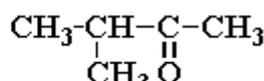
енольная форма

Изомерия кетонов:

- углеродного скелета (с C₅)

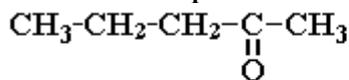


пентанон-2

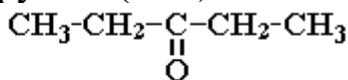


3-метилбутанон-2

- положения карбонильной группы (с C₅)



пентанон-2

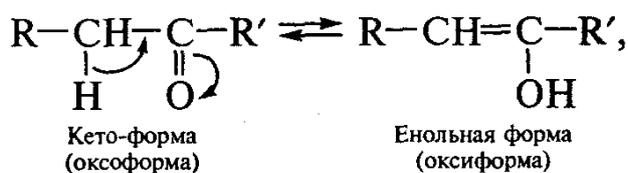


пентанон-3

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

Енолизация, кето-енольная таутомерия. Карбонильная группа альдегидов и кетонов оказывает сильное электроноакцепторное влияние на соседние с ней атомы углерода (их часто называют α-углеродными атомами), наводя на них частичный положительный заряд. Это обуславливает высокую подвижность атома водорода при углеродном атоме и возможность его миграции к атому кислорода карбонильной

группы. Образующиеся при этом непредельные спирты называются енолами, а сам процесс – енолизацией. Енолизация карбонильных соединений обратима:



где R' — атом водорода или алкильный радикал.

Это явление, заключающееся в самопроизвольной, обратимой изомеризации двух и более форм одного вещества за счет миграции протона водорода, называется таутомерией. Таким образом, таутомеры (структурные изомеры) легко подвергаются взаимным превращениям и отличаются друг от друга только распределением электронов и положением подвижного атома.

Конкретный случай таутомерии, рассмотренный нами, относится к кето-енольной таутомерии. Необходимо отметить, что такие взаимопревращения могут катализироваться как кислотами, так и основаниями. В случае простых альдегидов и кетонов равновесие сильно сминуто в сторону образования кето-формы (при обычных условиях в 100 г ацетальдегида содержится $6 \cdot 10^{-7}$ енола, а в ацетоне – $2,4 \cdot 10^{-4}$ енола). Таким образом, кето-форма более устойчива, чем енольная.

Физические свойства. В обычных условиях формальдегид – газообразное вещество резким удушливым запахом. Остальные альдегиды и кетоны – сильно пахнущие бесцветные жидкости или твердые вещества. Высшие альдегиды обладают цветочными запахами и широко применяются в парфюмерии.

Высокая полярность карбонильных соединений обуславливает некоторые особенности их физических свойств. Альдегиды и кетоны имеют более высокие температуры кипения, чем сравнимые ними по молекулярной массе алкены и другие углеводороды, что обусловлено наличием диполь-дипольных взаимодействий. Однако оксосоединения не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, вследствие чего температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот. Температуры кипения кетонов несколько выше, чем у изомерных им альдегидов.

Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Однако, растворимость карбонильных соединений резко уменьшается для

членов гомологического ряда, начиная с С5. Плотность растворов оксосоединений ниже 1 мг/мл.

Электронное строение карбонильной группы

Реакционная способность альдегидов и кетонов обусловлена наличием активной карбонильной группы. Двойная связь функциональной группы оксосоединений по своей физической природе сходна с двойной связью между атомами углерода в алкенах.

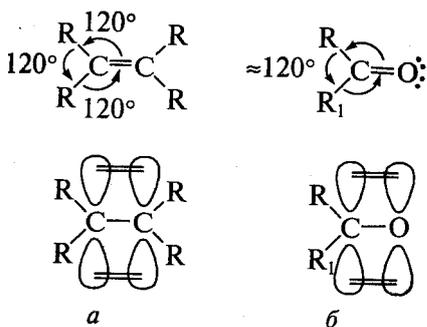
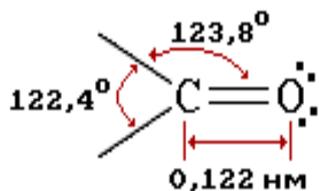
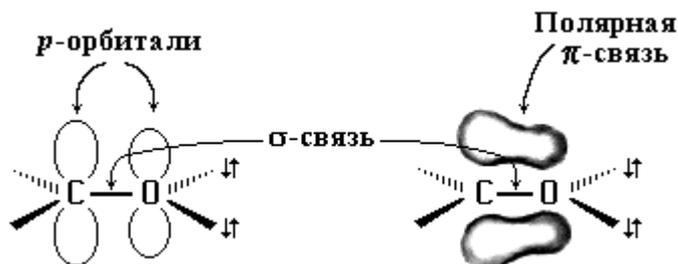


Рис. – Схема строения молекулы алкена (а), альдегида и кетона (б): R – алкильный заместитель; R₁ – атом водорода в альдегидах или второй алкильный заместитель в кетонах

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует 3 σ -связи (одна из них - связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.

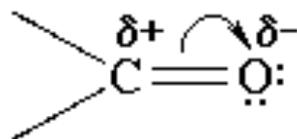


π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.



Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к

появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.

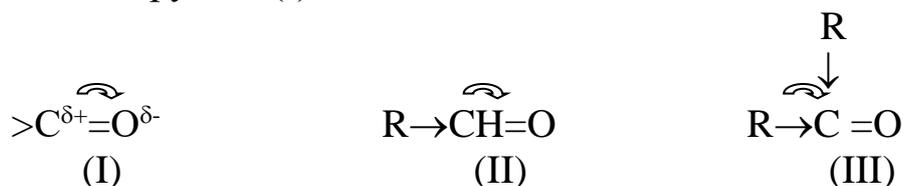


Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе H^+ .

2. Химические свойства карбонильных соединений

Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны.

В карбонильной группе кислород более электроотрицателен, чем углерод, поэтому π -электроны двойной связи смещены к кислороду. Эта связь значительно поляризована, чем объясняется активность карбонильной группы (I):

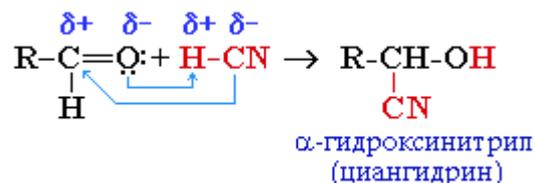


Алкильные остатки обладают электродонорными свойствами (способностью подавать электроны). В альдегидах смещение электронов от алкила к карбонильному углероду (II) уменьшает его частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому реакционная способность карбонильной группы в уксусном альдегиде $CH_3-CH=O$ уже несколько меньше, чем в муравьином $CH_2=O$, в котором карбонильный углерод не связан с алкилом. В ряду альдегидов реакционная способность уменьшается по мере усложнения алкильных радикалов. В кетонах под влиянием двух алкилов (III) положительный заряд карбонильного углерода и, следовательно, активность карбонильной группы еще более уменьшены.

1. Реакции присоединения по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи $C=O$ происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения A_N (от англ. *nucleophile addition*).

1.1 Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN:

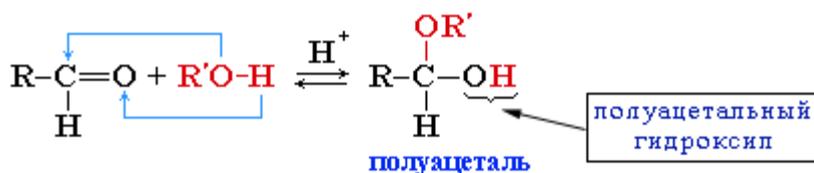


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α -гидроксикислот $\text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{OH}$.

1.2. Присоединение спиртов. Альдегид оставляют стоять в избытке безводного спирта, содержащем небольшое количество безводной минеральной кислоты (обычно соляной). Через некоторое время образуется полуацеталь и затем ацеталь.

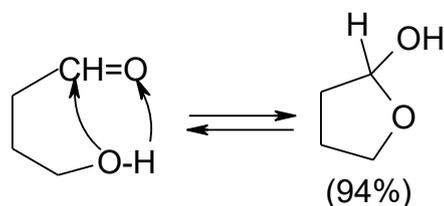
Полуацетали - соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (-OR) группами.

Ацетали - соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными (-OR) группами. Присоединение спиртов с образованием полуацеталей (в присутствии кислоты):

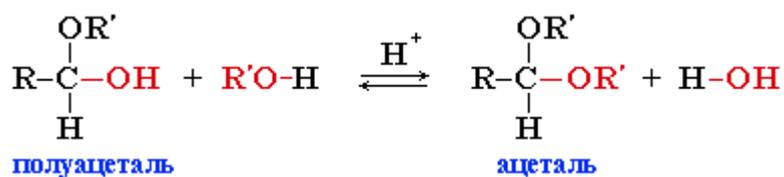


Реакция обратима. Обратная реакция – это кислотный гидролиз ацеталей. В щелочной среде ацетали не гидролизуются.

Циклические полуацетали



Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к замещению полуацетального гидроксила на алкоксильную группу OR' и образованию ацетала:



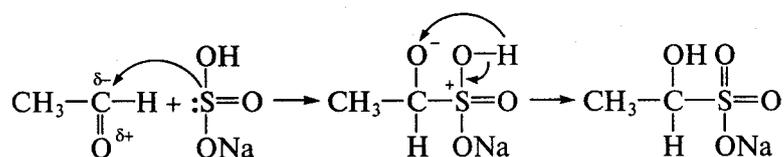
Ацетали как термически устойчивые соединения легко выделить из реакционной смеси. Они устойчивы к воздействию щелочей и окислителей. Благодаря этим качествам образование ацеталей часто используется в органическом синтезе для временной защиты альдегидной группы.

В отличие от простых эфиров ацетали необычайно легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот до соответствующих альдегида и спирта.

Кетоны не вступают в такую реакцию!

1.3. Присоединение гидросульфита натрия

Присоединение гидросульфита натрия к карбонильным соединениям приводит к образованию кристаллических веществ, обычно называемых гидросульфитными производными соответствующих альдегидов и кетонов.



При нагревании с растворами карбоната натрия или минеральными кислот гидросульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона. Реакция с гидросульфитом натрия используется для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки. Необходимо отметить, что гидросульфит натрия взаимодействует с кетонами, содержащими хотя бы один метил-радикал. Кетоны с объемными заместителями не вступают в эту реакцию, по-видимому, из-за пространственных затруднений.

1.4. Присоединение аммиака и его производных

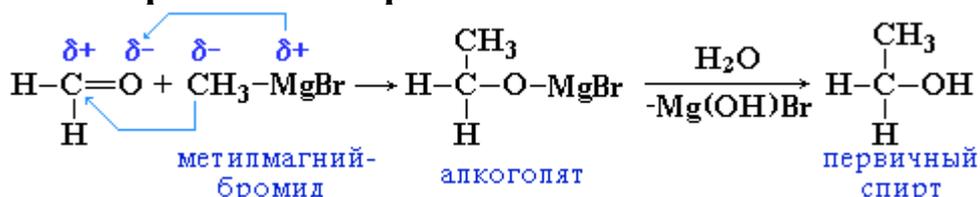
Альдегиды энергично взаимодействуют с аммиаком с образованием альдегидаммиаков. Последние малоустойчивы и легко дегидратируются, превращаясь в альдимины:

Конденсацию карбонильных соединений с этими реагентами часто проводят в присутствии электрофильного катализатора, чаще всего – протонных кислот. Реакции с сильными нуклеофилами протекают без катализатора, слабые нуклеофилы реагируют только в присутствии катализатора.

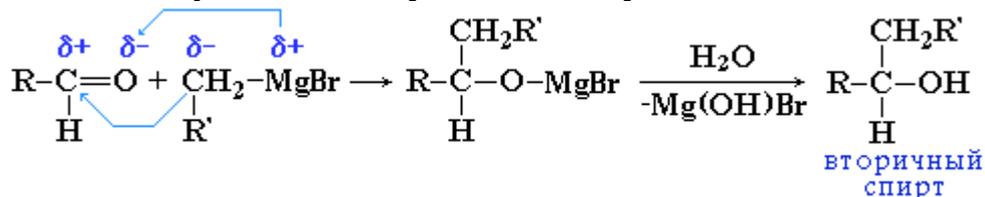
Не замещенные имины, образующиеся при взаимодействии альдегидов с аммиаком, не устойчивы и склонны к полимеризации. Оксимы кетонов используют для получения амидов кислот, например, оксим циклогексанона превращают в ε-капролактан, из которого получают синтетическое волокно – капрон. Гидразоны используют для восстановления карбонильных соединений до углеводов (по Кижнеру-Вольфу), а фенилгидразоны – для идентификации карбонильных соединений по температуре плавления. Обработка карбонильных соединений пентахлоридом фосфора приводит к геминальным дихлоропроизводным углеводов.

1.5. Металлоорганический синтез. К реакциям нуклеофильного присоединения, связанным с изменением длины углеводородного скелета, относятся взаимодействия карбонильных соединений с органическими производными щелочных и щелочно-земельных металлов: Li, Na, Zn, Mg и др.

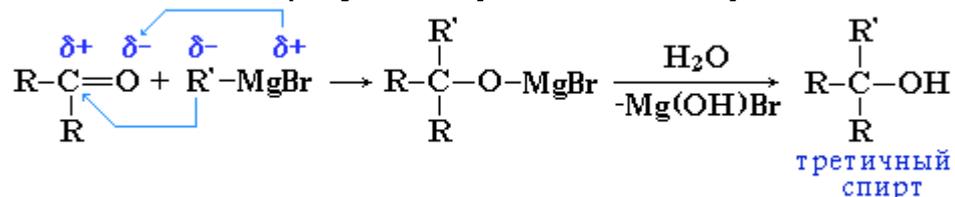
Присоединение R-MgHal к формальдегиду приводит к образованию **первичных спиртов**:



Из альдегидов получают **вторичные спирты**:



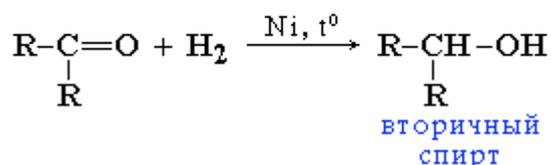
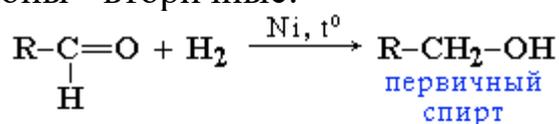
В реакции с кетонами образуются **третичные спирты**:



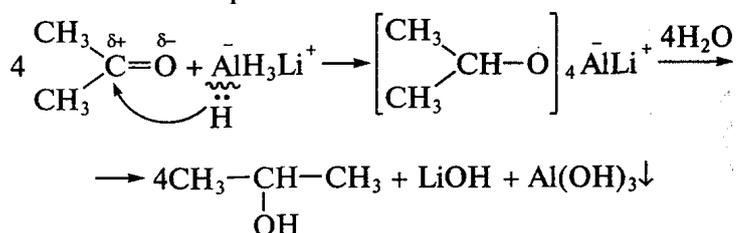
1.6. Окислительно-восстановительные реакции

Карбонильные соединения способны вступать в реакции окисления-восстановления, которые включают стадию присоединения гидрид-иона к карбонильному углероду.

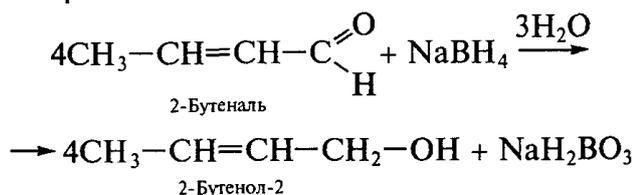
- **Гидрирование карбонильных соединений.** Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni-катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:

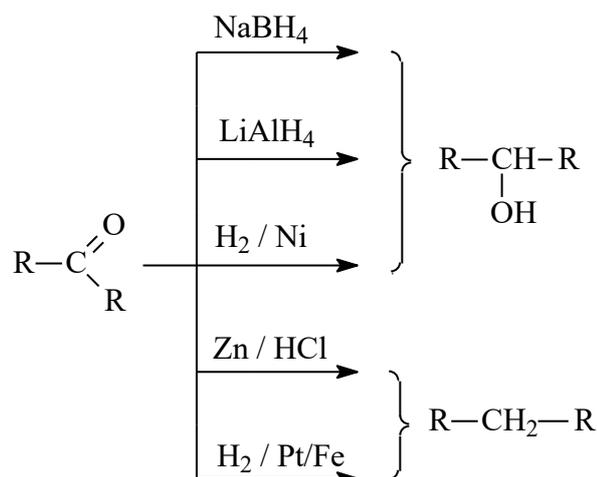


В последнее время восстановление альдегидов и кетонов проводят комплексными гидридами алюминия и бора. Эта реакция, протекающая по механизму нуклеофильного присоединения, связана переносом гидрид-иона (:H⁻) от металла к атому углерода карбонильной группы. Гидрид-ионы одной молекулы гидрида алюминия участвуют в восстановлении четырех молекул альдегида или кетона с образованием комплексного алкоголята алюминия (или бора), гидролиз которого приводит к образованию спиртов.

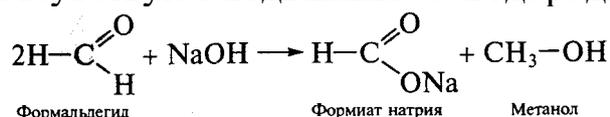


Борогидрид натрия является мягким восстанавливающим реагентом. Он сравнительно медленно взаимодействует с водой и может быть использован в водных средах. Борогидрид натрия не восстанавливает двойные углерод-углеродные связи, даже если они сопряжены с карбонильной группой, поэтому его используют для восстановления непредельных карбонильных соединений в соответствующие спирты:



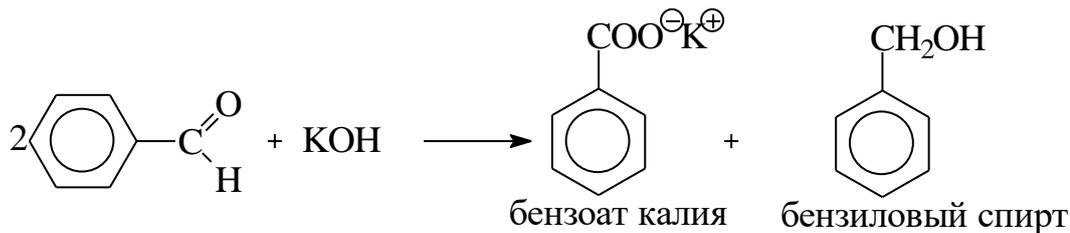
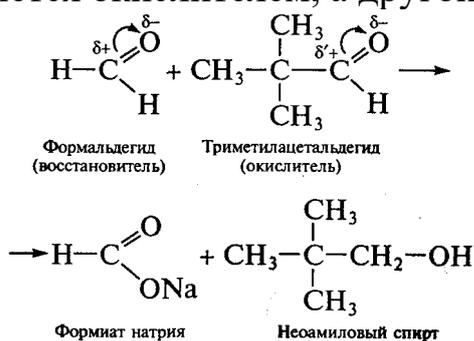


• **Реакция Канницаро.** Реакция представляет собой окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов с действием концентрированного водного или водно-спиртового раствора щелочи при слабом нагревании в присутствии катализаторов (Co, Ni, Ag, Си или их оксидов), сопровождающееся образованием первичных спиртов и солей карбоновых кислот. В эту реакцию вступают альдегиды, в молекулах которых отсутствуют подвижные α -водородные атомы.



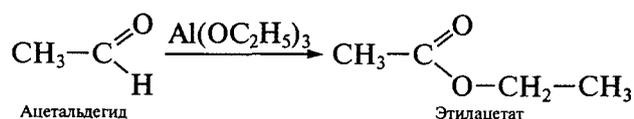
При наличии подвижных α -водородных атомов протекает, как правило, реакция альдольной конденсации.

• **Реакция Канницаро** возможна только для альдегидов, не имеющих водорода при $\text{C}\alpha$ -атоме, дает хорошие результаты при взаимодействии двух альдегидов, отличающихся полярностью карбонильных групп. Тогда один из них является окислителем, а другой – восстановителем.



Реакцию Канницаро применяют для промышленного синтеза многоатомного спирта пентаэритрита, препаративного получения первичных спиртов и карбоновых кислот.

• **Реакция Тищенко (сложноэфирная конденсация альдегидов).** В 1906г. В.Е. Тищенко открыл особый вид межмолекулярного взаимодействия альдегидов. Под влиянием алкоголята алюминия две молекулы, уксусного альдегида взаимодействуют следующим образом.

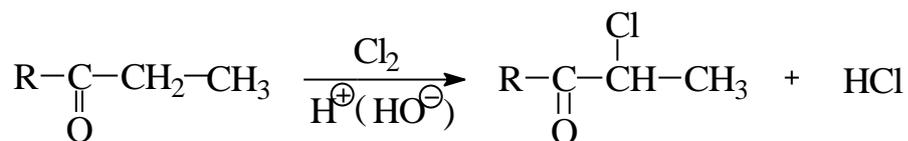


Это реакция диспропорционирования альдегидов, содержащих α -водородные атомы, под действием алкоголята алюминия с образованием сложных эфиров.

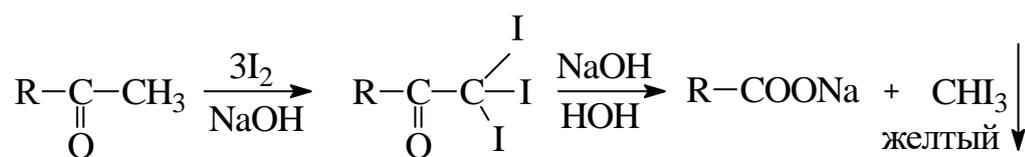
Реакцию Тищенко проводят в безводной среде (иногда в инертном органическом растворителе) при комнатной температуре.

1.7. Галогенирование карбонильных соединений.

Галогенирование насыщенных оксосоединений протекает легче, чем алканов, и исключительно в α -положение к карбонильной группе:



Галогенирование в щелочной среде идет в 12000 раз быстрее, чем в кислой среде и приводит к полигалогенированию. Тригалогензамещенные метилкетон и этаналь неустойчивы в присутствии щелочи и расщепляются по C-C связи, образуя соль карбоновой кислоты и галоформ (CHX_3):



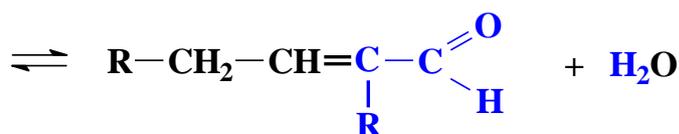
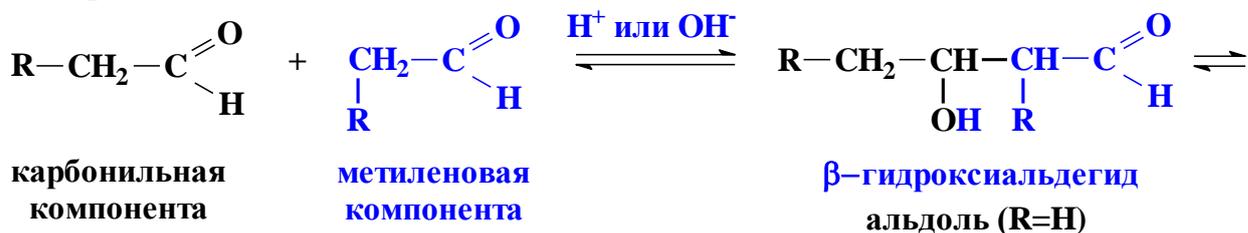
Иодоформная реакция служит для обнаружения метилкетонов. С галогеном реагирует не само карбонильное соединение, а его енольная форма.

1.8. Альдольная и кротоновая конденсации.

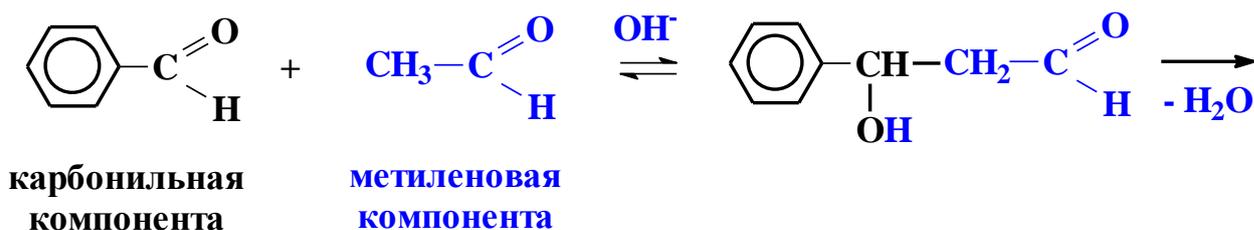
Реакция конденсации приводит к удлинению углеродного скелета за счет возникновения новой углерод-углеродной связи и, сопровождается выделением воды или другого низкомолекулярного вещества.

В качестве примера приведем конденсацию уксусного альдегида под влиянием разбавленных щелочей (А.П. Бородин, 1863-1873; Ш.А.

Вюрц), при которой в реакцию вступают две молекулы альдегида, одна реагирует своей карбонильной группой, а вторая – углеродным атомом в α -положении к карбонильной группе, содержащим подвижный атом водорода, по схеме:



α, β -непредельное карбонильное
соединение
кротоновый альдегид (R=H)

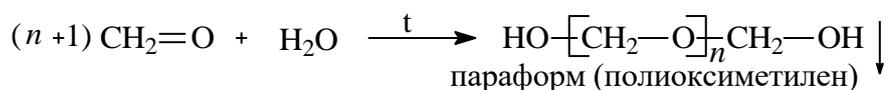


Названия этих синтезов происходят от конечных продуктов реакций. В первом случае образуется альдегидоспирт (альдоль), во втором – непредельный кротоновый альдегид.

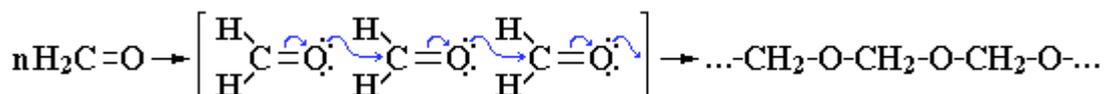
Аналогично в реакцию альдольной конденсации вступают и кетоны. Только в случае кетонов реакция протекает значительно труднее.

1.9. Полимеризация карбонильных соединений. Молекулы альдегидов, таких, как формальдегид и ацетальдегид, способны к полимеризации с образованием **циклических и линейных** полимеров. Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов.

- **Параформ.** Образуется в виде белого осадка при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*). Этот полимер формальдегида имеет невысокую молекулярную массу ($n = 7-8$)



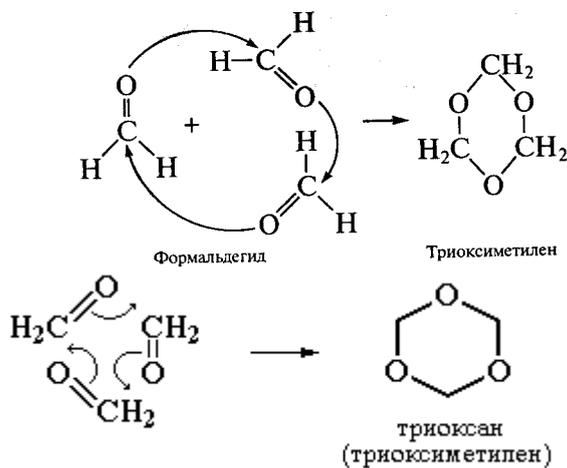
или



Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.

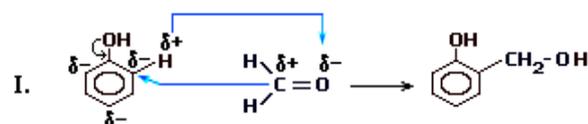
Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

- **Триоксан.** При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Тримеризация формальдегида приводит к образованию триоксана (триоксиметилена):

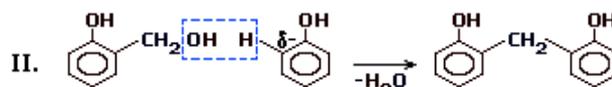


Триоксан используется для получения полиформальдегида (полиоксиметилена) с высокой молекулярной массой, обладающего повышенной стабильностью и механической прочностью.

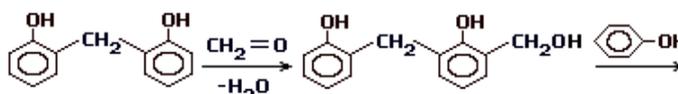
- **Фенолформальдегидные смолы** $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ с формальдегидом $\text{CH}_2=\text{O}$.



Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E), для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).



III.



IV.

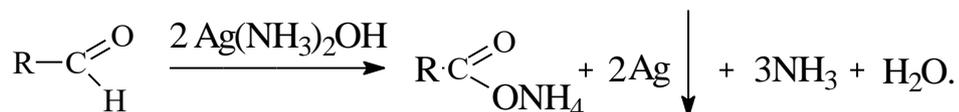
и так далее...

• **Карбамидные смолы.** Конденсация альдегидов с карбамидом (мочевинной) используется для получения карбамидных (мочевиноальдегидных) смол:



1.10. Окисление карбонильных соединений. В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются кислородом воздуха до карбоновых кислот, поэтому их хранят в плотно закупоренных сосудах. В тонком органическом синтезе обычно используют гетеролитическое окисление. В качестве окислителей применяют аммиачный раствор гидроксида серебра, реактив Фелинга или перманганат калия. Эти реакции находят широкое применение в аналитической химии, так как позволяют различить альдегиды и кетоны.

В качестве примера приведем широко известную реакцию «серебряного зеркала». При легком нагревании аммиачного раствора гидроксида серебра с альдегидом происходит его окисление до карбоновой кислоты с образованием свободного металлического серебра, которое ровным слоем ложится на предварительно обезжиренную внутреннюю поверхность пробирки:



Эту реакцию используют для серебрения зеркал и елочных игрушек.

Для альдегидов также характерно взаимодействие с реактивом Фелинга, представляющим собой водно-щелочной раствор комплексной соли, образующейся из гидроксида меди (II) и натрий-калиевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с этим реактивом

происходит его окисление до карбоновой кислоты, а гидроксид меди(II) восстанавливается до гидроксида меди (I):

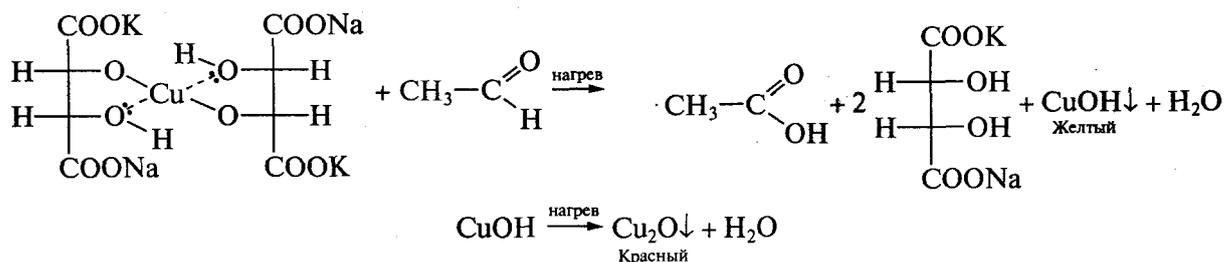
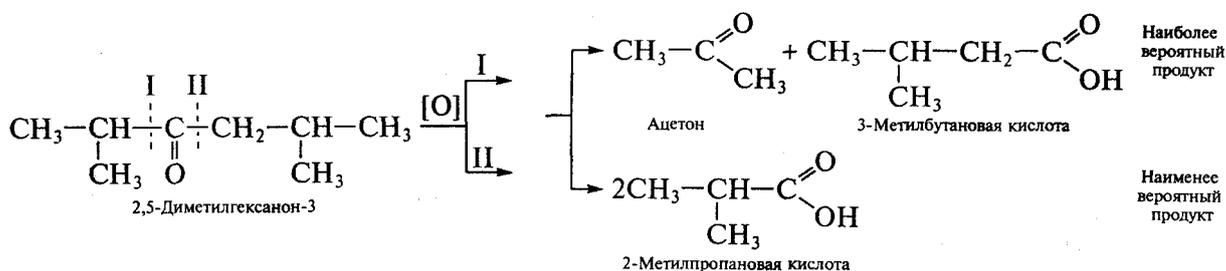


Схема реакции:

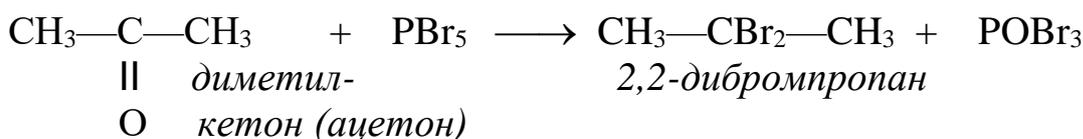
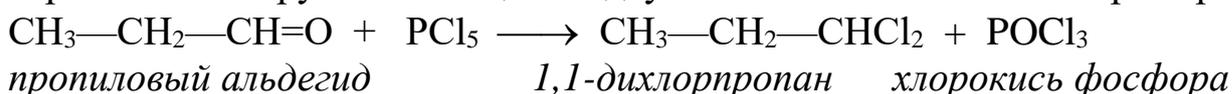


Окисление кетонов идет с большим трудом и в жестких условиях (щелочной раствор перманганата калия, горячая концентрированная азотная кислота, хромовая смесь — дихромат калия в серной кислоте). Окисление кетонов осуществляется с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы и приводит в общем случае к образованию четырех карбоновых кислот, однако окисление наиболее вероятно у наименее гидрогенизированного атома углерода (**правило Попова**):



Реакции замещения кислорода карбонильной группы галогеном

При действии PCl_5 или PBr_5 на альдегиды или кетоны кислород карбонильной группы замещается двумя атомами галогена. Например:

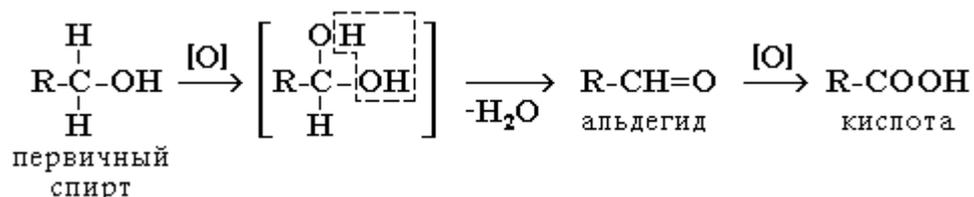


При этом образуются дигалогенпроизводные, в которых оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме.

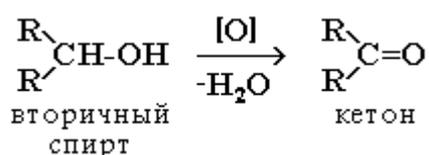
3. Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.

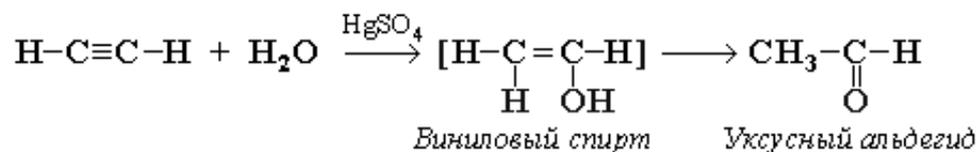


При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

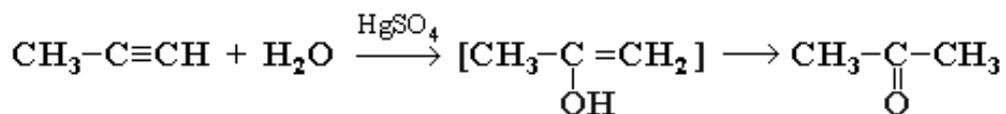


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

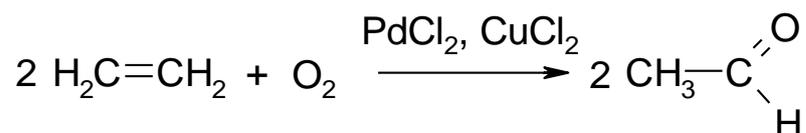
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



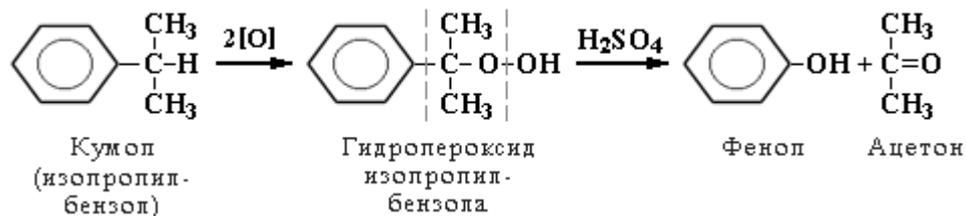
3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu) - реакция Вакера-Хёхста



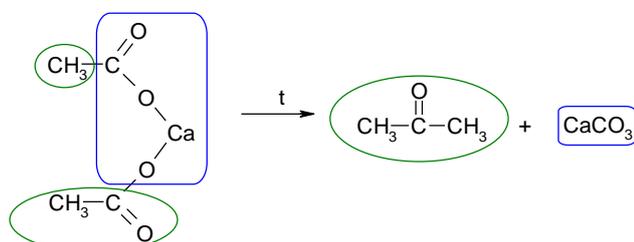
Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы. Эта реакция в

настоящее время в основном используется для промышленного синтеза ацетальдегида.

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



5. Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот. В лабораторных условиях альдегиды и кетоны часто получают нагреванием кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот при температуре 300 °С:



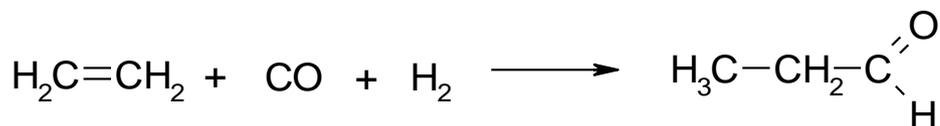
Для получения альдегидов используют соли муравьиной кислоты.

6. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот – реакция Розенмунда



Реакция была открыта в 1872 году А.М. Зайцевым и подробно исследована К.В. Розенмундом в 1918 году

7. Оксосинтез (гидроформилирование). Присоединение угарного газа и водорода к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при нагревании 140-180°C и давлении 3-8 МПа:



Отдельные представители и их применение

Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь). Это бесцветный газ с резким специфическим запахом, T кип. -19,2 °С. Прекрасно растворим в воде, 40 %-й водный раствор формальдегида называют формалином. Формалин – прекрасное дезинфицирующее и

дезодорирующее средство, его используют для обеззараживания зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для хранения анатомических препаратов, бальзамирования и дубления кож и т.д.

Формальдегид широко используют в органическом синтезе, в производстве синтетических смол (феноло-формальдегидных, карбамидных и др.) и пластмасс, многих лекарственных препаратов и красителей.

Формальдегид токсичен, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывает дегенеративные изменения в паранхиматозных органах. ПДК формальдегида в воздухе $0,003 \text{ мг/м}^3$, а в водоемах хозяйственно-бытового пользования $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь). Это бесцветная жидкость с резким удушающим запахом, $T_{\text{кип}} 20,16 \text{ С}$. При разбавлении водой ацетальдегид приобретает запах зеленых яблок. Необходимо отметить, что это соединение смешивается во всех соотношениях с водой и с большинством органических растворителей. Пары этого вещества вызывают раздражение слизистых оболочек, головную боль, в тяжелых случаях — пневмонию и отек легких.

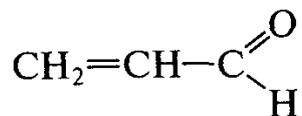
Ацетальдегид применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, винилацетата, глиоксаля, алкиламинов, бутанола, пентаэритрина, как восстановитель при изготовлении зеркал. Подобно формальдегиду он вступает в реакции поликонденсации с аминами, фенолом и другими веществами, образуя синтетические смолы, широко применяемые в промышленности.

Ацетон (2-пропанон, диметилкетон). Это летучая бесцветная жидкость с характерным запахом и $T_{\text{кип}} 56,1^\circ\text{С}$. Хорошо смешивается с водой и многими органическими растворителями (простыми и сложными эфирами, метанолом, этанолом и др.).

Ацетон — растворитель, широко применяемый в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, пироксилина (бездымного пороха). Благодаря сравнительно малой токсичности он используется в пищевой и фармацевтической промышленности. Ацетон служит сырьем для синтеза кетона, уксусного ангидрида, метилметакрилата, который широко используется при синтезе органического стекла и многих других соединений.

Как один из продуктов метаболизма высших жирных кислот в живых организмах ацетон и некоторые кетокислоты (кетоновые, или ацетоновые, тела) могут накапливаться в организме человека, являясь одним из признаков такого тяжелого заболевания, как сахарный диабет.

Акролеин (пропеналь, акриловый альдегид). Это бесцветная жидкость с удушливым запахом, $T_{\text{кип}} 52,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворяется во многих растворителях, плохо растворим в воде. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, обладает токсическим действием.



Акролеин

Акролеин используют для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При его конденсации с пентаэритритом получают полимеры по внешнему виду похожие на стекло. Это соединение также применяют для синтеза глицерина, акрилонитрила, аминокислоты метионина, глутарового альдегида, полиакролеина.

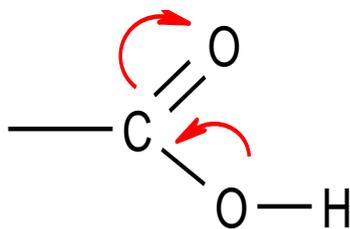
Тема 10: Карбоновые кислоты

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений
2. Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы
3. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот
4. Получение карбоновых кислот
5. Производные карбоновых кислот (галогенангидриды, амиды, нитрилы)

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений

Карбоксильные соединения или карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH, связанных с углеводородным радикалом.

Карбоксильная группа содержит две функциональные группы: карбонил $>C=O$ и гидроксил $-OH$, непосредственно связанные друг с другом:



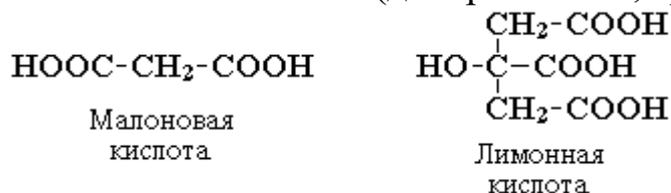
Карбоновые кислоты классифицируют:

I. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые) Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



II. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
- непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$);
- ароматические ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$).

III. Карбоновые кислоты могут включать и другие функциональные группы:

—OH (оксикислоты); —NH₂ (аминокислоты) и т.д.

2 Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Гомологический ряд

Простейшая карбоновая кислота муравьиная (родоначальник гомологического ряда) не содержит радикала.

<i>Формула</i>	<i>Тривиальное название</i>	<i>Название по ИЮПАК</i>
HCOOH	Муравьиная кислота	Метановая кислота
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	Этановая кислота
C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая кислота	Пропановая кислота
C ₃ H ₇ COOH	Масляная кислота	Бутановая кислота
C ₄ H ₉ COOH	Валериановая кислота	Пентановая кислота
C ₅ H ₁₁ COOH	Капроновая кислота	Гексановая кислота
C ₆ H ₁₃ COOH	Энантовая кислота	Гептановая кислота
C ₇ H ₁₅ COOH	Каприловая кислота	Октановая кислота
C ₈ H ₁₇ COOH	Пеларгоновая кислота	Нонановая кислота
C ₉ H ₁₉ COOH	Каприновая кислота	Декановая кислота
C ₁₀ H ₂₁ COOH	Ундециловая кислота	Ундекановая кислота
...
C ₁₅ H ₃₁ COOH	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота
C ₁₇ H ₃₅ COOH	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота

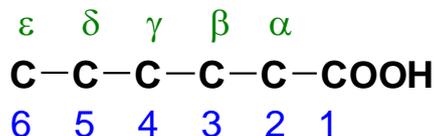
Номенклатура

- **Тривиальные** названия карбоновых кислот часто указывают на источник их обнаружения или выделения.

- **Систематическое** название карбоновой кислоты строится обычным образом: за основу выбирают самую длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и к названию соответствующего

углеводорода добавляют окончание -овая и слово кислота. Карбоксильный углерод получает первый номер.

• В **рациональной** номенклатуре атомы цепи обозначают буквами греческого алфавита (α , β , γ и т.д.), начиная с ближайшего к карбоксильному углероду атома цепи:



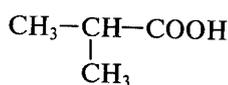
В рациональной номенклатуре простейшие карбоновые кислоты называют как замещенные уксусной кислоты. Общеприняты названия изомаляной кислоты – диметилуксусная, 2,2-диметилпропановой – триметилуксусная и т.д.

Изомерия

• **Структурная изомерия** - изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C_4), у бутановой кислоты – 2 изомера:



Масляная кислота
(этилуксусная, бутановая)



Изомаляная кислота
(диметилуксусная,
2-метилпропановая)

• **Межклассовая изомерия**, начиная с C_2 . Например, формуле $C_2H_4O_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений

CH_3-COOH уксусная кислота;

$H-COO-CH_3$ метилформиат (метилэфир муравьиной кислоты);

$HO-CH_2-COH$ гидроксиэтаналь (гидроксиуксусный альдегид);

$HO-CHO-CH_2$ гидроксиэтиленоксид.

Масляной кислоте ($CH_3-CH_2-CH_2-COOH$) изомерны метилэфир пропановой кислоты ($CH_3-CH_2-CO-O-CH_3$) и этиловый эфир уксусной кислоты ($CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$)

В карбоновых кислотах следует различать кислотный радикал и кислотный остаток. Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения $R-C=O$ называют кислотными или ацильным (от латинского слова *acidum* – кислота) остатками (**ацилами**). Названия их производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания – ил. Так, остаток муравьиной кислоты (лат. *acidum formicicum*) называется формилом, уксусной (*acidum aceticum*) – ацетилом и т.д. Ниже

сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков – ацилов:

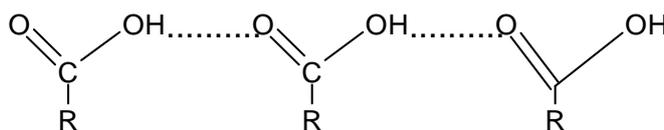
Кислота	Остаток	Кислота	Остаток
H—COOH муравьиная	H—CO— формил	CH ₃ (CH ₂) ₂ -COOH масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ -CO— бутирил
CH ₃ —COOH уксусная	CH ₃ —CO— ацетил	(CH ₃) ₂ CH—COOH изомасляная	(CH ₃) ₂ CH—CO— изобутирил
CH ₃ CH ₂ —COOH пропионовая	CH ₃ CH ₂ —CO— пропионл	CH ₃ (CH ₂) ₃ -COOH валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ -CO— валерил

Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные (сложные эфиры, ангидриды, амиды и др.), которые участвуют во многих важных реакциях. Ацильный радикал R—C=O может быть связан с остатками

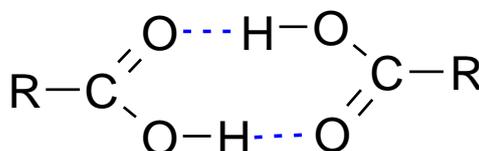
**спирта (сложный эфир),
аммиака (амид),
карбоновой кислоты (ангидрид),
атомом галогена (галогенангидрид).**

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда – подвижные жидкости с острым запахом, смешиваются с водой в любых отношениях. Начиная с масляной – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде. Высшие кислоты - твёрдые вещества без запаха, в воде практически не растворимы. С увеличением молекулярной массы повышается их температура кипения и понижается плотность.

Карбоновые кислоты имеют температуры кипения еще более высокие, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Эта обусловлено как более высокой молекулярной массой, так и водородными связями, ассоциирующими молекулы, очевидно, с участием карбонильного кислорода, электронная плотность которого повышена:

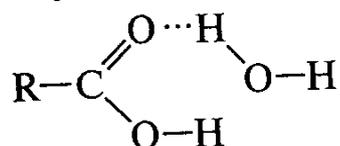


димеры:



В отличие от спиртов димеры кислот могут, не разрушаясь, существовать в паровой фазе.

Растворимость в воде низших карбоновых кислот также связана с возможностью образования водородных связей с молекулами воды.



Наибольшее значение обычно имеют кислоты с нормальной цепью углеродных атомов. В таблице приведены тривиальные названия и формулы важнейших предельных одноосновных кислот нормального строения.

Таблица – Предельные одноосные кислоты с нормальной цепью и их свойства

Кислота	Формула	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Константы диссоциац.
Муравьиная	$\text{H}-\text{COOH}$	+8,25	100,5	$21,4 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	CH_3-COOH	+16,6	118,5	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-20,7	141,1	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Масляная	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	-3,1	163,0	$1,52 \cdot 10^{-5}$
Валериановая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	-34,5	186,0	$1,50 \cdot 10^{-5}$
Капроновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	-1,5	205,3	$1,38 \cdot 10^{-5}$
Энантовая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$			
Лауриновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	+44,3	225*	
Пальмитиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	+62,6	271*	
Маргариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	+60,8	277*	
Стеариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	+69,4	287*	

*При 100 мм рт.ст., т.е. при перегонке под уменьшенным давлением.

Высшие кислоты – твердые, не растворимые в воде вещества. В органических растворителях (спирт, эфир) большинство кислот растворяются хорошо.

Температуры кипения жирных кислот нормального строения закономерно возрастают по мере увеличения числа углеродных атомов. Установлено, что молекулы кислот ассоциированы подобно тому, как ассоциированы молекулы воды или спиртов. Низшие кислоты хорошо перегоняются с водяным паром, поэтому их обычно называют летучими жирными кислотами.

Температуры плавления одноосновных кислот по мере увеличения в их молекулах числа углеродных атомов в общем также возрастают; но при этом наблюдается следующая закономерность: кислоты с нормальной цепью, имеющие четное число углеродных атомов, плавятся обычно при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда, имеющие нечетное число углеродных атомов.

Электронное строение карбоксильной группы. Все характерные черты химического поведения карбоновых кислот связаны с особенностями строения карбоксильной группы. Атомы карбоксильной группы (карбоксильный углерод и оба кислородных атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, угол между связями близок к 120° и карбоксильная группа имеет плоское строение

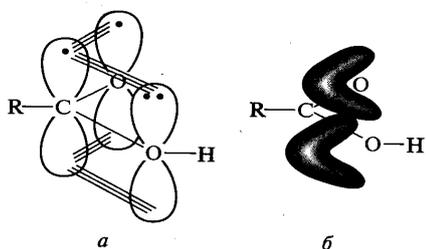


Рис. – Электронное строение карбоксильной группы

А – сопряжение в карбоксильной группе;

Б – форма общего π -электронного облака

p -орбиталь неподеленной пары O и две p -орбитали π -связи ($C=O$) располагаясь параллельно, перекрываются и образуют общее π -электронное облако, охватывающее атома, т.е. действует эффект p, π -сопряжения, изменяющий характер гидроксильной и карбонильной группы.

В этом общем π -электронном облаке электронная плотность перераспределена в направлении от гидроксильного O к карбонильному ($+M$). Значит $O-H$ более полярна, чем у спиртов.

В то же время смещение электронной плотности существенным образом понижает величину частично положительного заряда карбоксильного C (по сравнению с альдегидами и кетонами).

3. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот

Группы $C=O$ и $O-H$, образующие карбоксильную группу, взаимно влияют друг на друга и проявляют иные свойства, чем в карбонильных соединениях и спиртах.

Влияние заместителей на кислотность показано в таблице.

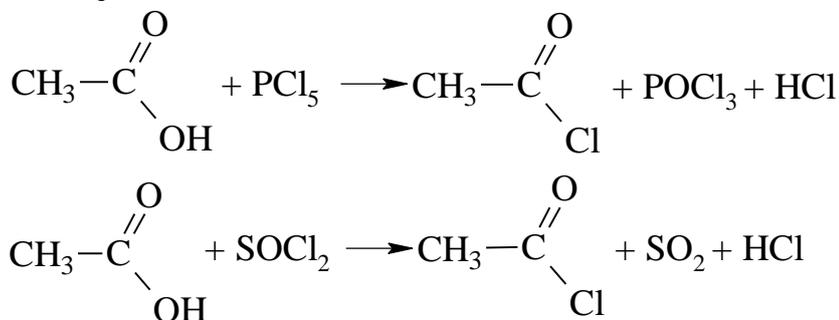
Таблица. Влияние заместителей на кислотность

Кислота	pK _a
CH ₃ COOH	4.8
CH ₃ CH ₂ COOH	4.8
ClCH ₂ COOH	2.9
Cl ₂ CHCOOH	1.3
Cl ₃ CCOOH	0.7
FCH ₂ COOH	2.6
F ₃ CCOOH	0.2

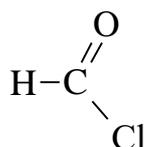
2. Образование солей. Органические кислоты образуют соли с металлами, их оксидами, карбонатами, гидрокарбонатами и щелочами, например:



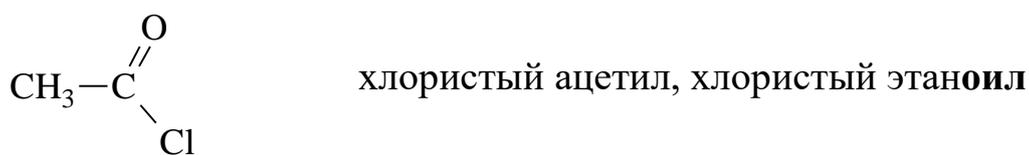
3. Образование галогенангидридов. Под действием галогенидов фосфора (PCl₅, PCl₃, PBr₃) карбоновые кислоты образуют галогенангидриды (гидроксил замещается на галоген). Хлорангидриды могут также быть получены действием на карбоновые кислоты тионилхлорида:



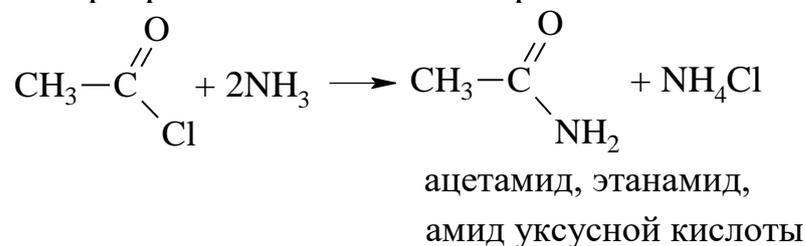
Галогенангидриды кислот называют по кислоте и галогену (хлорангидрид уксусной кислоты), а также по кислотному радикалу **ацилу**:



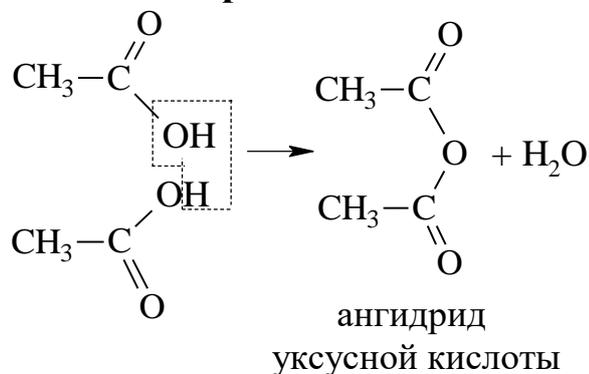
хлористый формил, хлористый метаноил



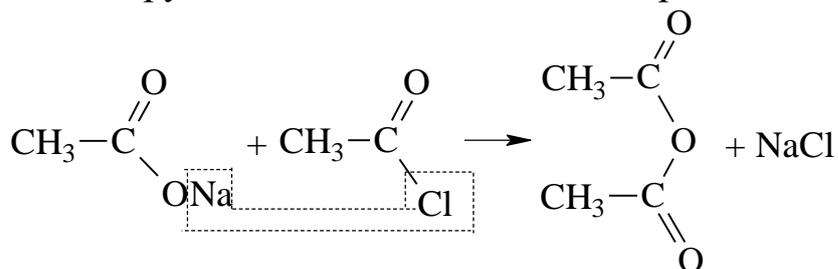
4. Реакция с аммиаком. При комнатной температуре карбоновые кислоты образуют с аммиаком аммонийные соли, которые при нагревании превращаются в амиды карбоновых кислот:



5. Образование ангидридов кислот

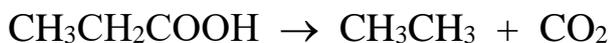


Таким путём ангидриды получаются лишь в очень жёстких условиях: или в присутствии сильных водоотнимающих средств (P_2O_5), или в присутствии катализаторов (Al_2O_3) при высоких температурах. Обычно их синтезируют действием галогенангидридов на соли кислот



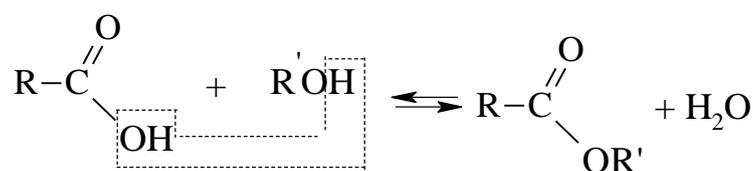
Ангидрид могут образовывать и две различные кислоты.

6. Декарбокислирование. Карбоновые кислоты способны отщеплять диоксид углерода. Как правило, при этом образуется углеводород. Алифатические карбоновые кислоты декарбокислируются в присутствии различных катализаторов, содержащих медь (например, Cu / хиолин).



К реакциям декарбокислирования относится и **синтез Кольбе**.

7. Реакция этерификации. В присутствии сильной кислоты (например, серной) карбоновые кислоты дают со спиртами сложные эфиры:

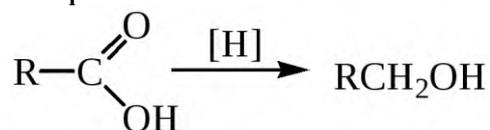


В результате реакции образуется равновесная смесь. Чтобы сместить равновесие в сторону образования продукта, используют большой избыток спирта или удаляют воду по мере ее образования.

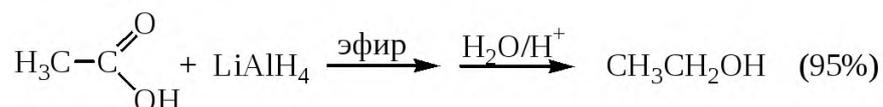
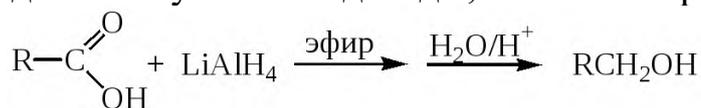
Механизм этерификации представляет собой реакцию присоединения -отщепления (нуклеофильное ацильное замещение).

8. Восстановление кислот (реакции по карбонильной группе)

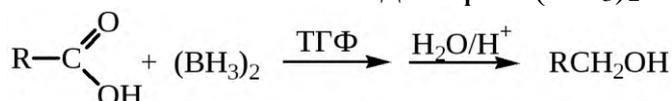
Высшие карбоновые кислоты более доступны, чем соответствующие спирты. Поэтому их восстановление до спиртов имеет важное промышленное значение. Общая схема реакции:



Карбоновые кислоты можно восстановить только с помощью очень сильных восстановителей. Поэтому при восстановлении кислот никогда не получают альдегиды, а только первичные спирты.



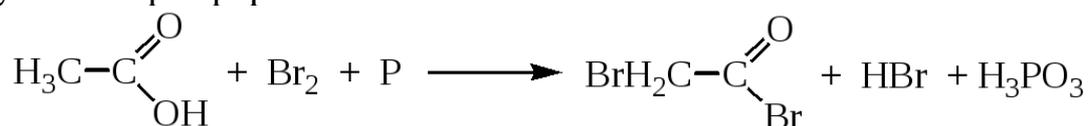
Можно использовать диборан $(\text{BH}_3)_2$:



9. Реакции по α-углеродному атому.

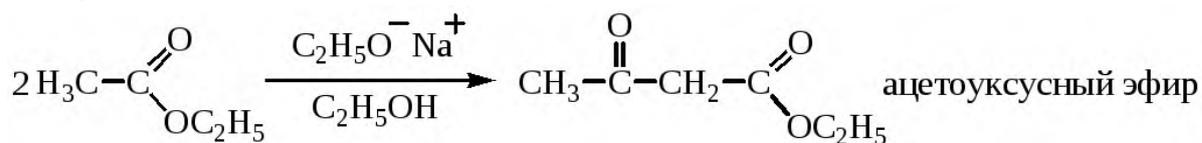
Атомы водорода в α-положении относительно карбоксильной группы обладают повышенной подвижностью и склонны вступать в различные реакции замещения, характерные и для альдегидов и кетонов.

а) Реакция Гелля – Фольгарда – Зелинского заключается в замещении α-водородного атома на галоген (хлор или бром) в присутствии фосфора:

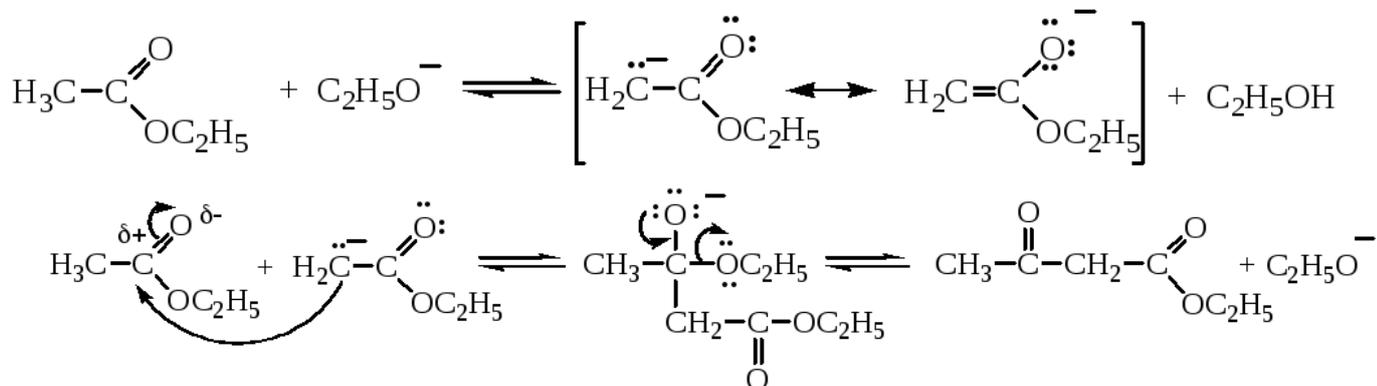


В качестве продукта получают галогенангидрид α-галогензамещенной карбоновой кислоты.

б) Сложноэфирная конденсация Кляйзена характерна для сложных эфиров и также основана на повышенной кислотности α-водородных атомов (С-Н кислотность). Реакция катализируется основаниями, например амидом натрия NaNH_2 или этилатом натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$:



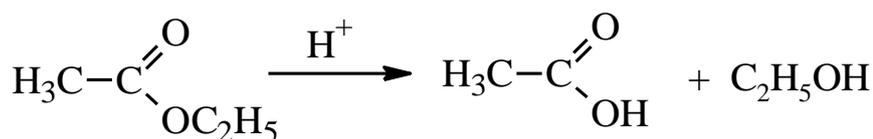
Механизм реакции:



Все стадии конденсации Кляйзена обратимы.

10. Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых кислот

Карбоновые кислоты часто встречаются среди природных продуктов как в свободном, так и особенно в виде сложных эфиров. При гидролизе последних образуется кислота и спирт:

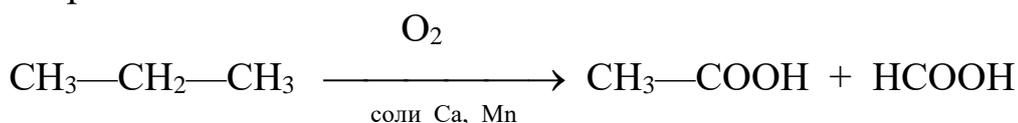


В щелочной среде реакция гидролиза необратима.

В частности, таким путем получают высшие одноосновные кислоты при гидролизе жиров. Большое значение имеют синтетические способы получения кислот.

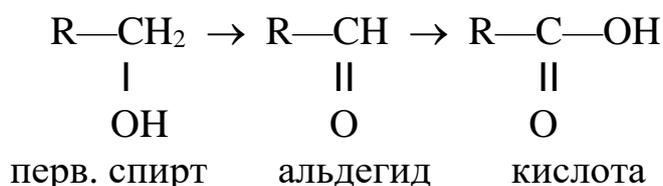
Окисление углеводов

Непредельные углеводороды могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления получаются и кислоты. Предельные углеводороды окисляются также с распадом молекулы, но значительно труднее, причем разрыв углеродной цепи может происходить в ее различных местах; поэтому в результате образуются сложные смеси карбоновых кислот. В настоящее время разработано каталитическое окисление предельных углеводородов кислородом воздуха при умеренных температурах. Например:



Окисление первичных спиртов и альдегидов

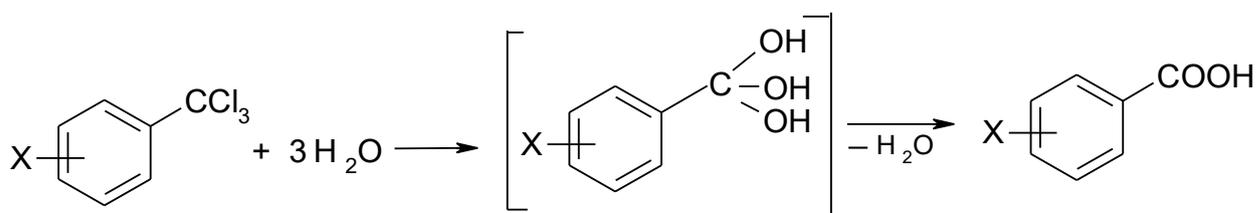
Первичные спирты и альдегиды гладко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов; при этом спирт окисляется в альдегид, а последний – в кислоту:



Можно использовать альдегиды, получаемые методом оксосинтеза. Таким образом, сырьем для получения кислот могут служить этиленовые углеводороды и окись углерода.

Гидролиз тригалогенпроизводных

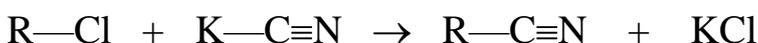
При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, у которых три атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода, получают карбоновые кислоты.



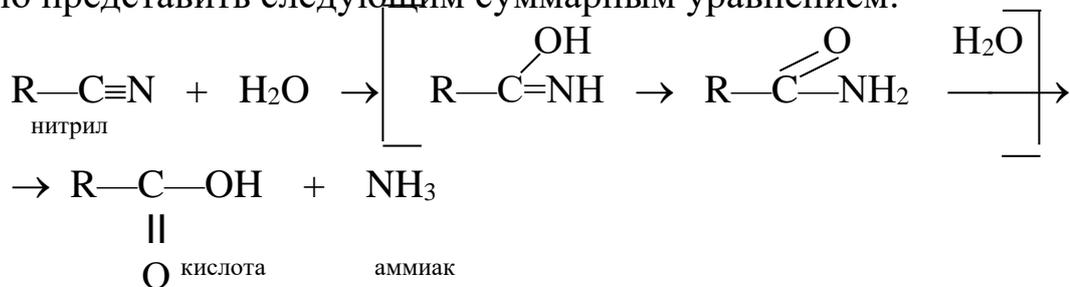
Промежуточно образуется трехатомный спирт с тремя гидроксилами при одном углероде; такие спирты сразу же выделяют воду, превращаясь в кислоту.

Гидролиз нитрилов

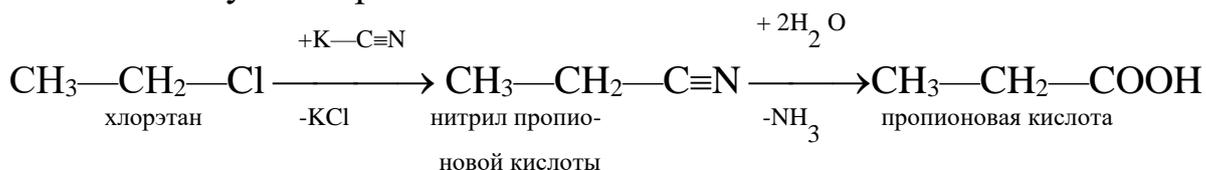
При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:



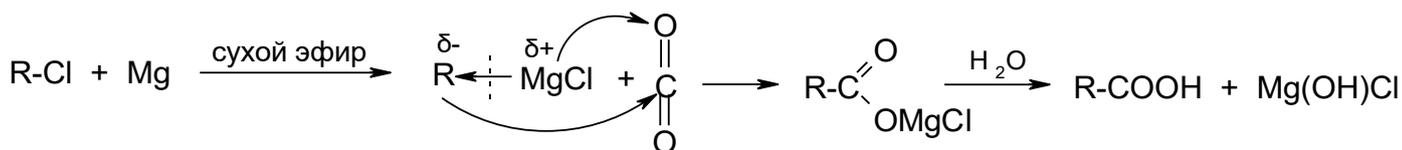
Нитрилы гидролизуются до карбоновых кислот. Эту реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:



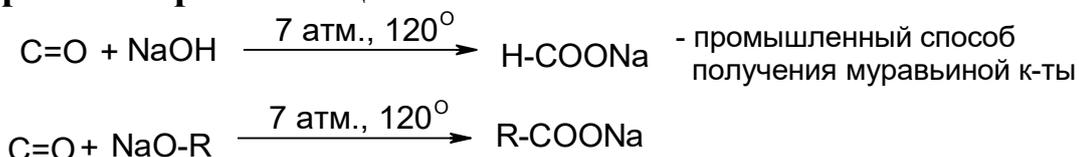
При нитрильном синтезе получают кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т.е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлорэтан может быть получена пропионовая кислота:



Карбоксилирование с помощью магнийорганических соединений



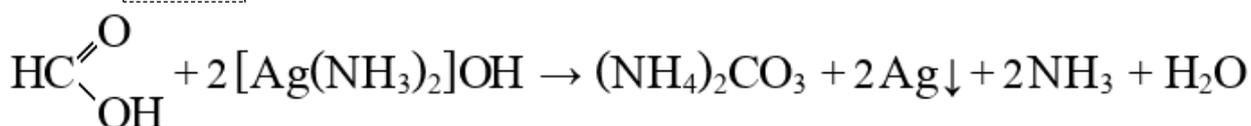
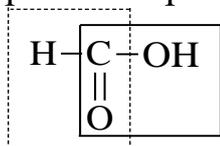
Карбоксилирование щелочей и алкоголятов



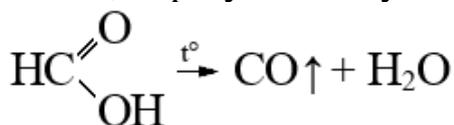
Отдельные представители предельных одноосных кислот

Муравьиная кислота Н-СООН. Безводная муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой ($T_{\text{кип.}} 107,3\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащую 77,5 % кислоты.

Как уже указано, муравьиная кислота в отличие от других кислот содержит в соединении с карбоксилем не углеводородный радикал, а водород, и из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа $>\text{C}=\text{O}$, соединенная с гидроксидом. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до угольной кислоты, разлагающейся с образованием CO_2 и H_2O . В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала):

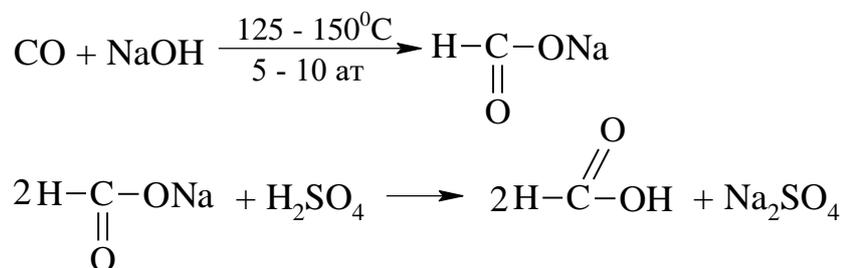


Под действием серной кислоты при нагревании муравьиная к-та разлагается, образуя окись углерода и воды:



В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных.

В промышленности муравьиную кислоту получают, пропуская окись углерода через нагретую щелочь. Из образовавшейся соли муравьиную кислоту выделяют действием разбавленной серной кислоты:

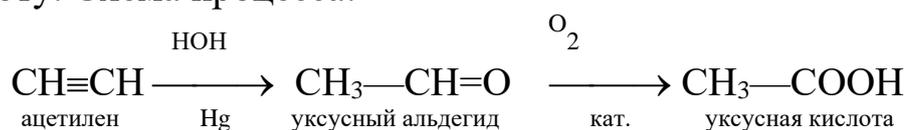


Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$. Безводная уксусная кислота – бесцветная жидкость с характерным острым запахом, ее иначе называют ледяной уксусной кислотой, т.к. она замерзает уже около $+16^\circ\text{C}$, образуя кристаллическую массу, напоминающую лед. Обычная крепкая уксусная кислота (уксусная эссенция) содержит 70-80 % кислоты.

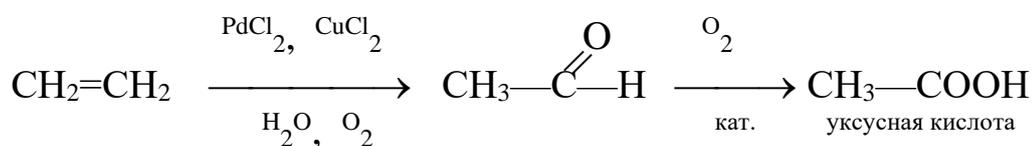
Уксусная кислота – одно из наиболее давно известных органических веществ, в древности ее получали в виде уксуса при скисании вина. Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в сыре, при прогаркании масла и т.п. В промышленности уксусную кислоту получают следующими способами:

Из ацетилена (синтетическая уксусная кислота). Путем гидратации ацетилена по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, последний каталитически окисляют кислородом воздуха в уксусную кислоту. Схема процесса:

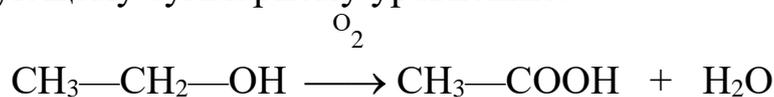


Исходным сырым для получения уксусной кислоты по этому способу фактически является уголь (С) и известь (CaO), т.к. из них в электрических печах получают карбид кальция (CaC_2), а из последнего действием воды – необходимый для синтеза уксусной кислоты ацетилен. Этим способом в настоящее время получают основное количество уксусной кислоты.

Из этилена (синтетическая уксусная кислота).



Уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт (биохимическая уксусная кислота). Под влиянием бактерий *Micoderma aceti* («уксусного грибка»), зародыши которых в изобилии имеются в воздухе, этиловый спирт в разбавленном водном растворе (до 10%) окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту по следующему суммарному уравнению:



Соли щелочноземельных металлов (Ca, Ba и др.) не растворимы в воде, так же как соли тяжелых металлов (например, Pb).

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

Получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров (жировые мыла).

Моющая способность мыл связана с рядом сложных, вызываемых действием мыла, коллоидно-химических процессов. Главное заключается в том, что мыла являются ПАВами – они резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывают смачивание частиц или поверхностей, обладающих водоотталкивающим действием, способствуют образованию устойчивой пены. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности мельчайших капелек жиров или твердых частичек, загрязняющих тот или иной предмет или материал, удерживают их во взвешенном состоянии, т.е. образуют устойчивые эмульсии или суспензии. В виде последних жиры и грязь выводятся с поверхности и из пор ткани или др. материалов и предметов. Кроме того, мыла, являясь солями слабых кислот и сильных оснований, подвергаются гидролизу. Например:



Поэтому растворы мыл имеют щелочную реакцию, что также способствует эмульгированию жиров.

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



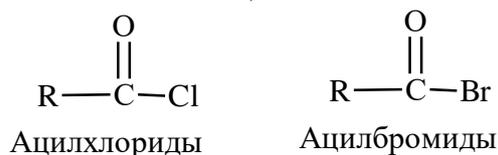
Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

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

11. Производные карбоновых кислот (галогенангидриды, амиды, нитрилы)

Галогенангидриды

Функциональные производные карбоновых кислот или просто производные карбоновых кислот, в которых гидроксигруппа у ацильного атома углерода замещена на галоген называются *галогенангидридами карбоновых кислот (ацилгалогенидами)*:



Название галогенангидридов карбоновых кислот образуется от названия карбоновой кислоты путем замены суффикса «*-овая кислота*» на суффикс «*-оилгалогенид*». Например, этаноилхлорид (ацетилхлорид), бензоилхлорид, 3-метилпентаноилбромид.

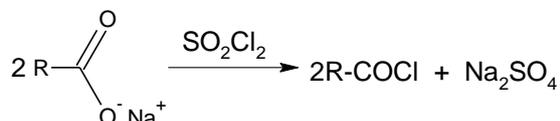
Способы получения

1. Взаимодействие карбоновых кислот с галогенангидридами неорганических кислот.

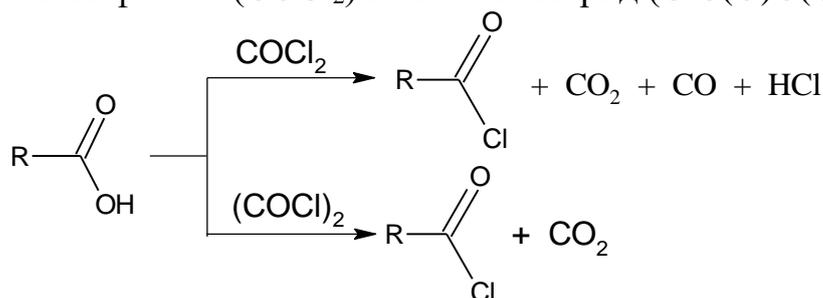
Галогенангидриды получают взаимодействием карбоновых кислот с PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , SOCl_2 и др. Чаще всего для этого используют хлористый тионил, так как в этом случае помимо ожидаемого продукта образуются только газообразные соединения.



В производстве ацилхлоридов в промышленных масштабах выгоднее использовать соли карбоновых кислот.



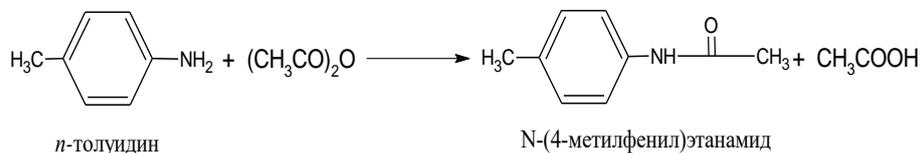
Для получения ацилхлоридов из карбоновых кислот в мягких условиях можно использовать фосген (COCl_2) и оксалилхлорид (ClC(O)C(O)Cl).



Реакцию Шоттена-Баумана используют для лабораторного и промышленного получения различных сложных амидов.

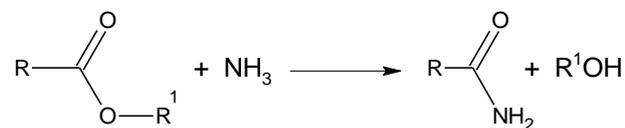
2. Ацилирование аммиака и аминов ангидридами

Для ацилирования аминов чаще всего используется самый доступный из ангидридов – уксусный ангидрид.

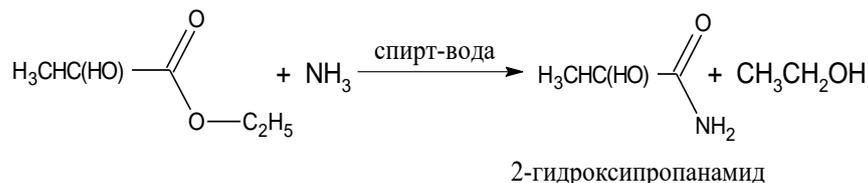


3. Аммонолиз сложных эфиров.

При взаимодействии сложных эфиров карбоновых кислот с аммиаком, а также первичными или вторичными аминами образуются соответствующие амиды.

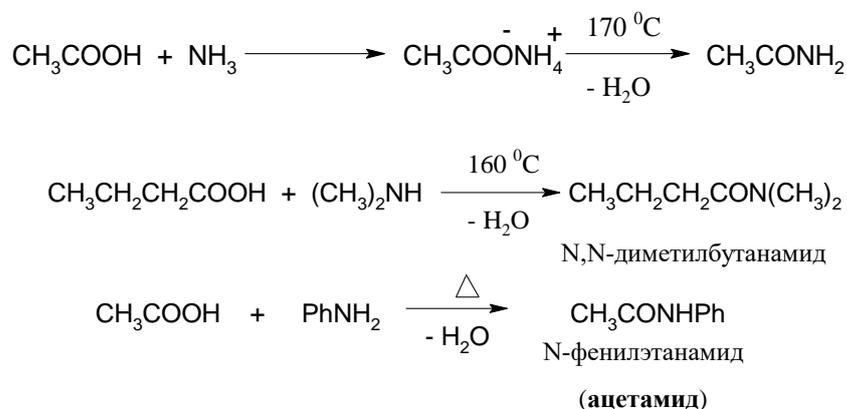


Эта реакция протекает в мягких условиях и особенно полезна, когда ацилгалогениды и ангидриды трудно доступны.



4. Взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком и аминами.

При нагревании аммониевых солей карбоновых кислот, образующихся при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами, получают амиды.

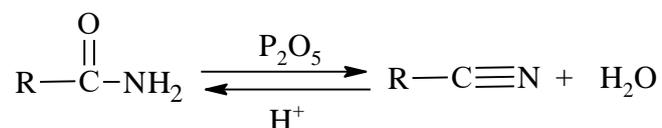


Нитрилы

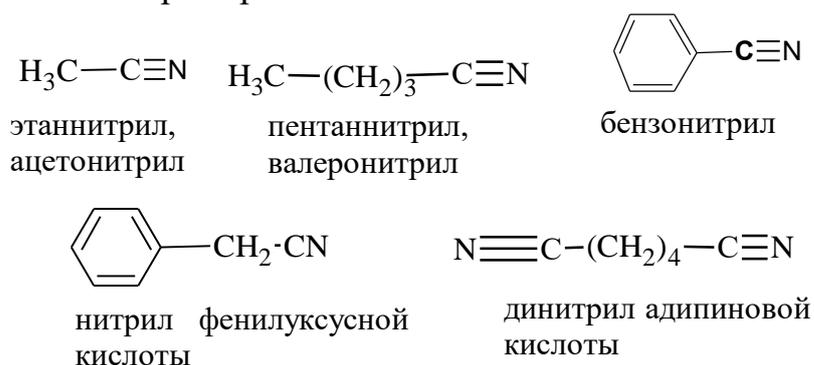
Соединения, содержащие группу $-\text{C}\equiv\text{N}$ вместо $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, также относятся к производным карбоновых кислот и называются **нитрилами**:



Нитрилы можно рассматривать как ангидриды амидов потому, что образуются при дегидратации амидов и наоборот гидролиз нитрилов приводит к образованию амидов:



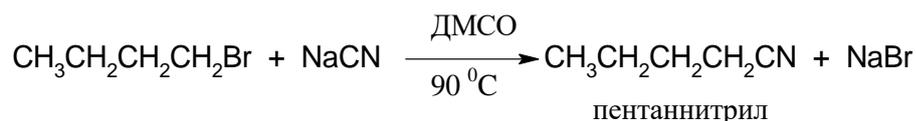
Названия нитрилов строятся добавлением суффикса «-нитрил» к названию углеводорода, причем атом углерода цианогруппы включается в общее количество. Например:



Получение нитрилов (алкилцианидов)

1. Алкилирование цианид-иона

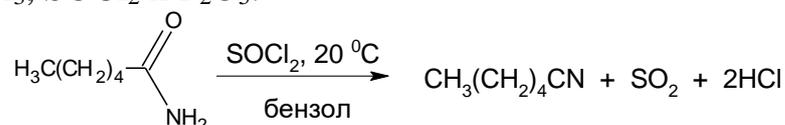
Один из широко распространенных методов синтеза алифатических нитрилов основан на нуклеофильном замещении атома галогена у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах под действием цианидов натрия и калия.



Этот метод пригоден для получения первичных и вторичных алкилцианидов. При взаимодействии *трет.*-алкилгалогенидов с цианидами щелочных металлов преимущественно происходит элиминирование, приводящее к алкену. В настоящее время для получения алифатических нитрилов используется метод межфазного катализа.

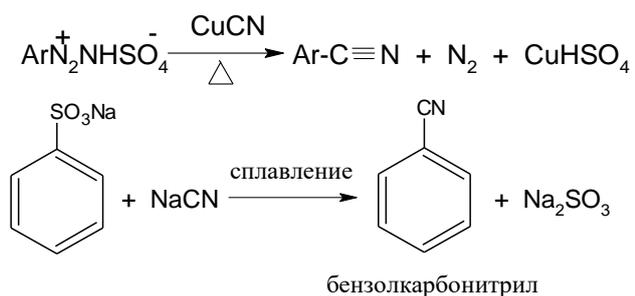
2. Дегидратация амидов.

Незамещенные при азоте амиды дегидратируются до нитрилов под действием POCl_3 , SOCl_2 и P_2O_5 .



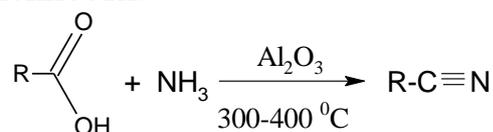
3. Замещение диазо- и сульфонатной групп на циан-группу.

Ароматические нитрилы синтезируют из солей диазония или сплавлением щелочных аренсульфонатов.

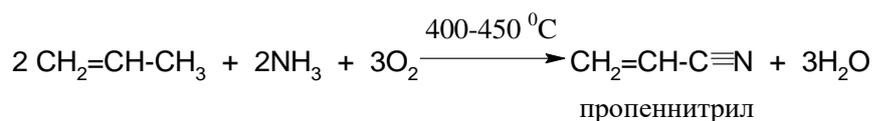


4. Аммонолиз карбоновых кислот.

Метод является универсальным методом получения нитрилов и применяется в промышленности.



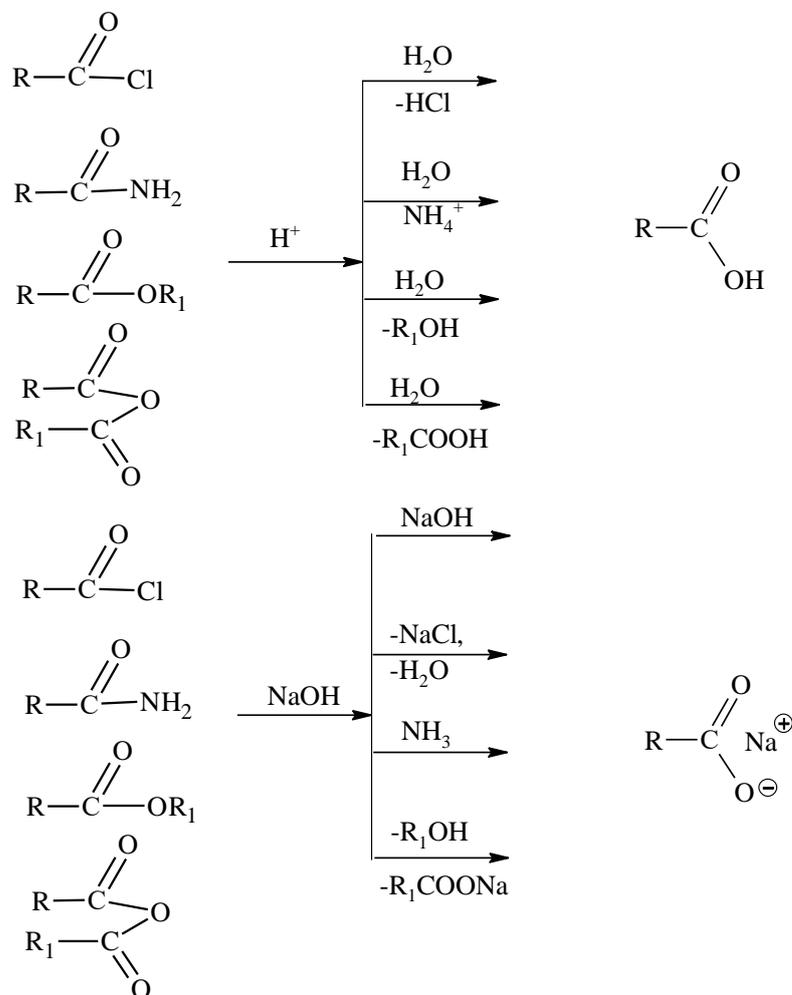
Промышленно важный акрилонитрил получают с помощью окислительного аммонолиза пропилена на различных катализаторах.



Дополнительно: Свойства производных карбоновых кислот

Гидролиз

Производные карбоновых кислот способны подвергаться гидролизу в кислой или щелочной среде с образованием соответствующей кислоты или ее соли:

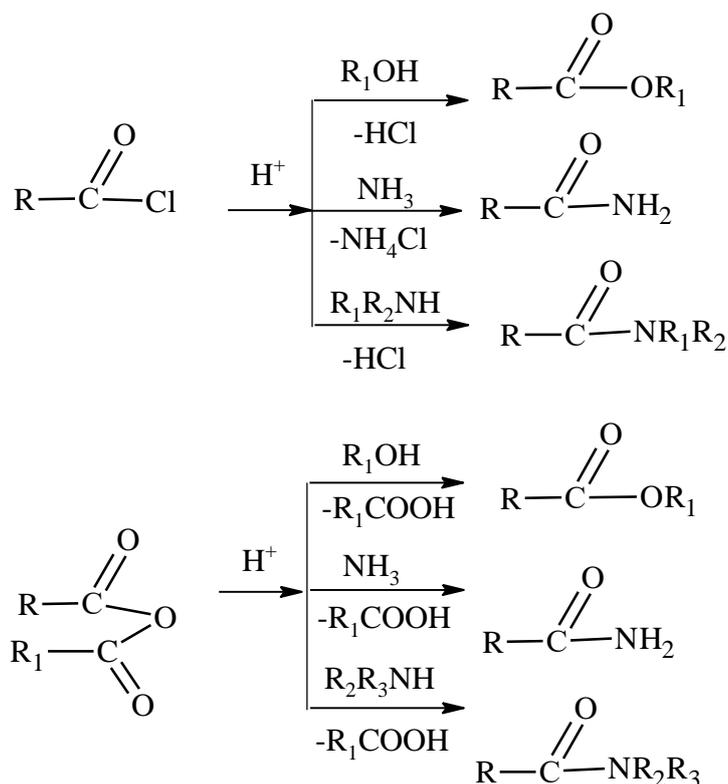


Реакция гидролиза указывает на обратимый характер реакции нуклеофильного замещения при карбоксильной группе. Причем прямая реакция протекает только в кислой среде, а обратная может протекать как в кислой, так и щелочной.

Реакции ацилирования

Хлорангидриды карбоновых кислот и их ангидриды являются так называемыми ацилирующими реагентами. С их помощью можно вводить ацильную группу. Примером являются реакции Фриделя-Крафтса, в ходе которых ацильная группа вводится в ароматическое ядро. Примером ацилирования является реакция между хлорангидридом и солью карбоновой кислоты, рассмотренная выше.

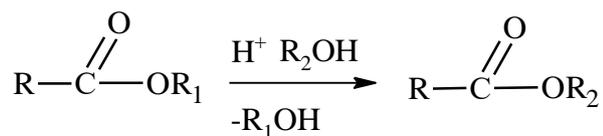
Кроме того, ацилировать можно спирты, аммиак, амины:



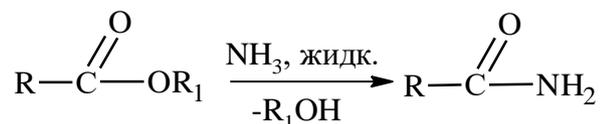
Реакции ацилирования спиртов, аммиака и аминов протекают в присутствии каталитических количеств кислоты по тетраэдрическому механизму нуклеофильного замещения при карбоксильной группе.

Реакция переэтерификации

Как частный случай реакции ацилирования можно рассматривать реакцию переэтерификации, когда в качестве ацилирующего агента используется сложный эфир низкокипящего спирта (метилловый или этиловый). Реакция также протекает в присутствии каталитических количеств кислоты:



Сложным эфиром можно проацилировать аммиак в среде жидкого аммиака:



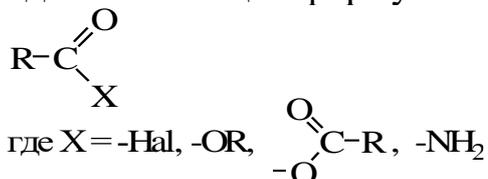
При этом воздействие спирта эфир называется алкоголизом, а воздействие аммиака называется аммонолизом.

Тема 11: Функциональные производные карбоновых кислот

1. Галогенангидриды карбоновых кислот
2. Ангидриды карбоновых кислот
3. Сложные эфиры карбоновых кислот
4. Амиды карбоновых кислот
5. Нитрилы

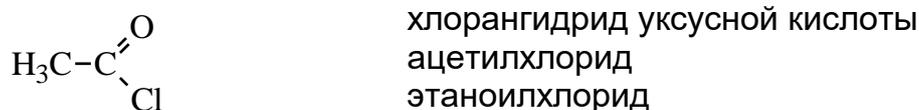
1. Галогенангидриды карбоновых кислот

При взаимодействии карбоновых кислот с нуклеофилами получают соединения общей формулы



Это функциональные производные карбоновых кислот, общим структурным элементом является ацильная группа $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$.

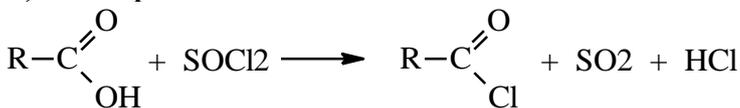
Названия галогенангидридов карбоновых кислот строят следующим образом:



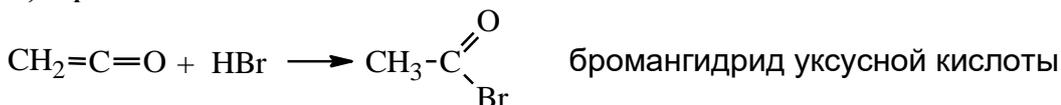
Способы получения

Галогенангидриды карбоновых кислот можно получать следующими способами:

а) из карбоновых кислот действием PCl₅, PCl₃, PBr₃, SOCl₂



б) присоединением HX к кетенам

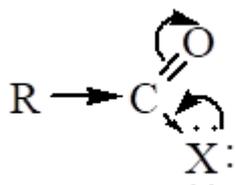


Физические свойства

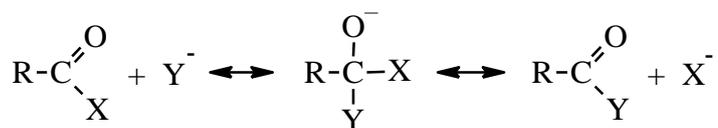
Галогенангидриды карбоновых кислот высокополярные соединения. Они имеют довольно высокие температуры кипения и плавления. Галогенангидриды – соединения с резким, раздражающим запахом, что связано с их гидролизом с образованием HX и карбоновой кислоты.

Химические свойства

На атоме углерода ацильной группы сосредоточен довольно высокий положительный заряд, обусловленный смещением электронной плотности:

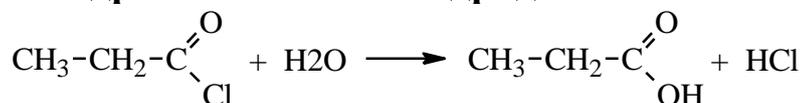


Из строения галогенангидридов следует, что галоген чрезвычайно подвижен в этих соединениях и легко вступает в реакции с нуклеофильными реагентами, протекающими по схеме:



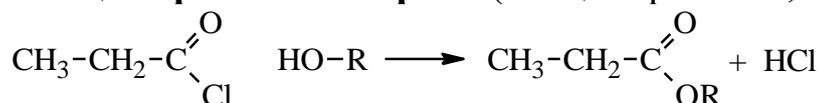
Галогенангидриды являются самыми сильными ацилирующими агентами, т.е. с их помощью можно вводить в молекулы органических соединений ацилы $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, замещая атом водорода в спиртах, аминах и ароматических углеводородах на ацильную группу.

1. Гидролиз галогенангидридов:

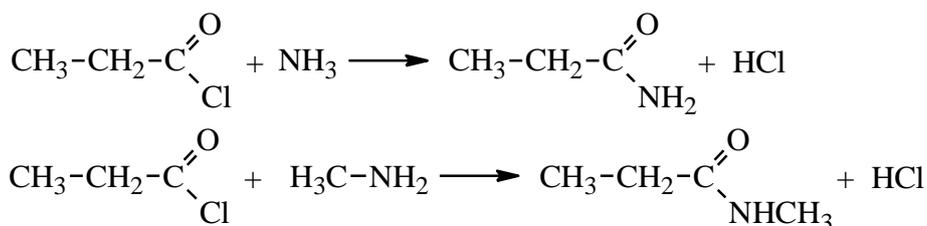


Ацилгалогениды гидролизуются водой без применения специальных катализаторов и образуют карбоновые кислоты.

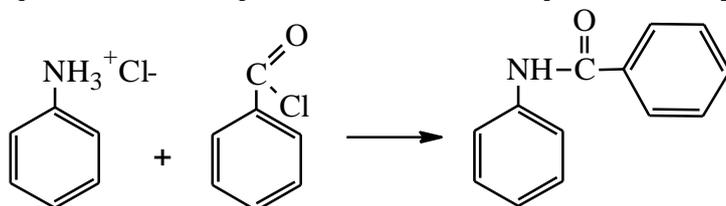
2. Ацилирование спиртов (О-ацилирование, алкоголиз):



3. Ацилирование аминов и их производных (N-ацилирование, аммонолиз) приводит к образованию незамещенных и N-замещенных амидов:



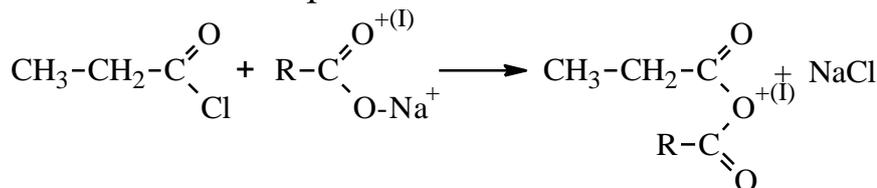
Примером N-ацилирования может служить получение бензанилида:



4. Ацилирование ароматических соединений (C-ацилирование, реакция Фриделя-Крафтса):

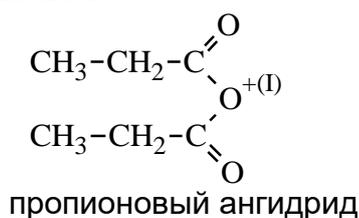
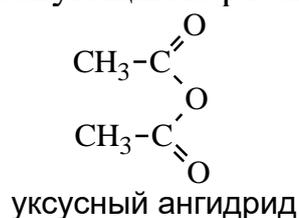


5. Реакция с солями карбоновых кислот приводит к образованию смешанных ангидридов:



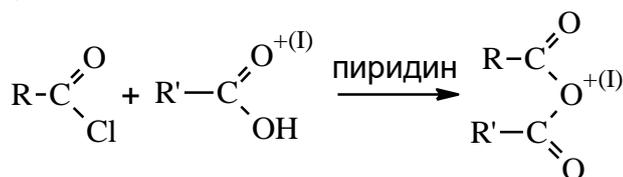
2. Ангидриды карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот называют согласно названиям соответствующих карбоновых кислот.

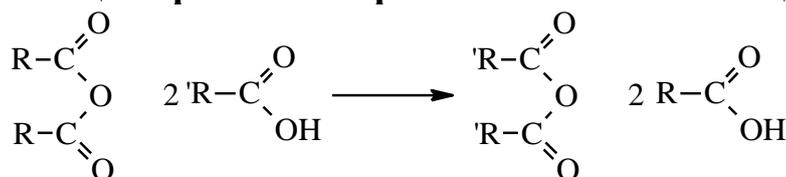


Способы получения

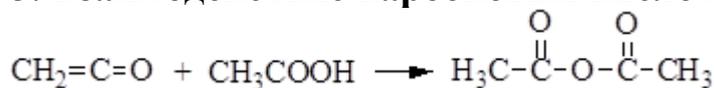
1. Ацилирование карбоновых кислот и их солей ацилгалогенидами



2. Ацилирование карбоновых кислот ангидридами.



3. Взаимодействие карбоновых кислот с кетенами.

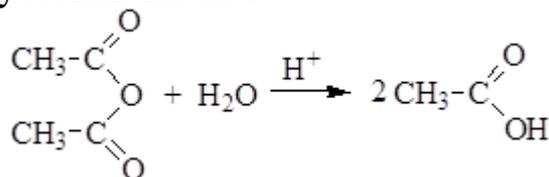


Физические свойства

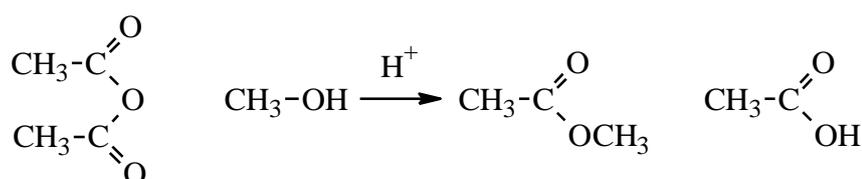
Ангидриды низших кислот (начиная с уксусной) – жидкости с резким запахом. Уксусный ангидрид имеет т. кип. 140°C, является одним из продуктов промышленного органического синтеза и широко используется в промышленности для ацилирования целлюлозы и аминов.

Химические свойства

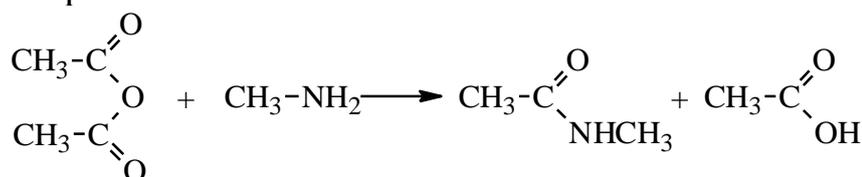
1. Гидролиз ангидридов карбоновых кислот протекает легко в присутствии кислот.



2. Ацилирование спиртов протекает в присутствии кислотных или основных катализаторов. Как ацилирующие агенты ангидриды менее реакционноспособны чем соответствующие галогенангидриды.

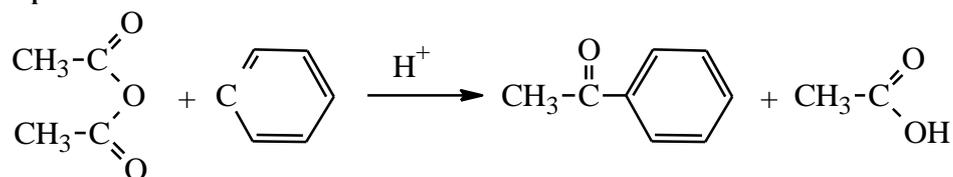


3. Ацилирование аминов и аммиака не требует применения катализаторов.



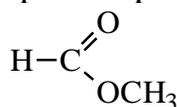
4. Ацилирование ароматических соединений

Ангидриды широко используют для ацилирования реакционно-способных ароматических соединений в присутствии кислотных катализаторов.

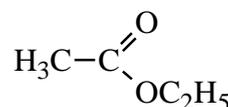


3. Сложные эфиры

Сложные эфиры карбоновых кислот имеют важное практическое значение в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров.



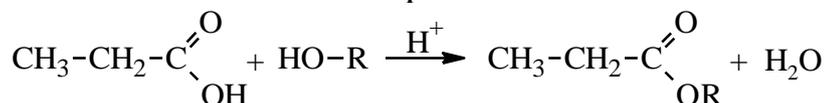
метилловый эфир муравьиной кислоты
метилформиат
метилметаноат



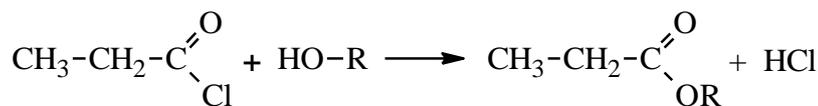
этиловый эфир уксусной кислоты
этилацетат
этилэтаноат

Способы получения

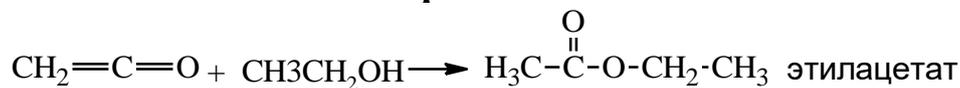
1. Этерификация карбоновых кислот спиртами в присутствии кислотных катализаторов.



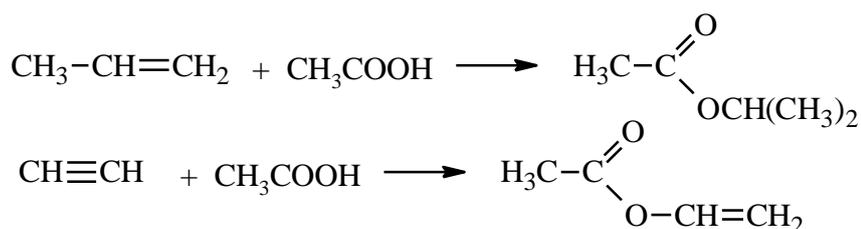
2. Ацилирование спиртов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот



3. Взаимодействие спиртов с кетенами

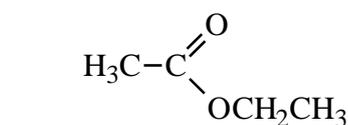


4. Взаимодействие кислот с алкенами и алкинами

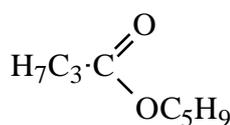


Физические свойства

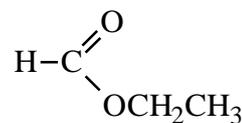
Сложные эфиры низших спиртов и кислот – жидкости с приятным фруктовым запахом. Используются для ароматизации напитков; в качестве растворителей лаков и красок.



грушевая эссенция



ананасовая эссенция

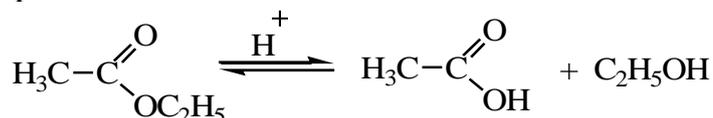


ромовая эссенция

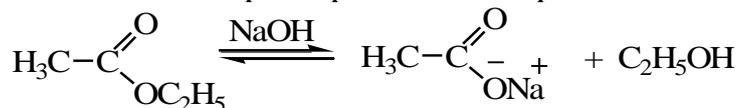
Химические свойства

1. Гидролиз сложных эфиров

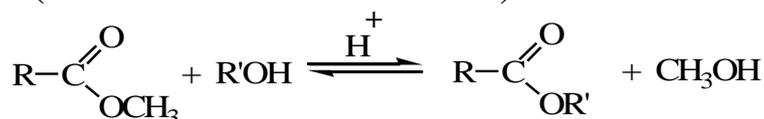
Сложные эфиры легко гидролизуются в присутствии сильных кислот или оснований. Гидролиз протекает как реакция обратная реакции этерификации.



В щелочной среде реакция гидролиза необратима.

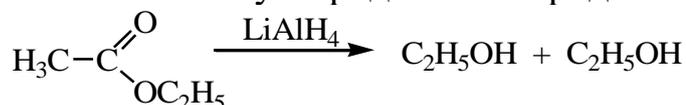


2. Переэтерификация – превращение одного сложного эфира в другой под действием соответствующего спирта в присутствии катализатора (кислотного или основного).



3. Восстановление сложных эфиров

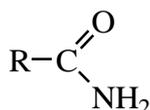
Сложные эфиры восстанавливаются с разрывом связи между карбонильным атомом углерода и кислородом алкоксигруппы



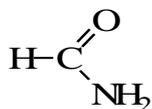
Восстановление можно проводить под действием натрия в этаноле.

4. Амиды карбоновых кислот

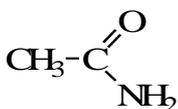
Это производные карбоновых кислот, в которых гидроксил в карбоксильной группе замещен на аминогруппу. Общая формула этих соединений:



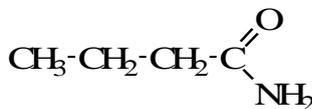
Амиды можно называть по названию ацилов. По систематической номенклатуре к названию соответствующего алкана добавляется окончание *-амид*:



формамид
метанамид



ацетамид
этанамид



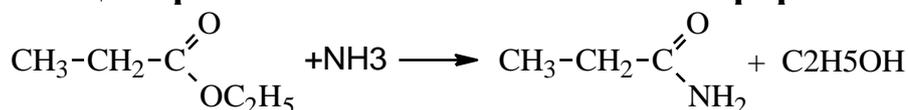
бутирамид
бутанамид

Способы получения

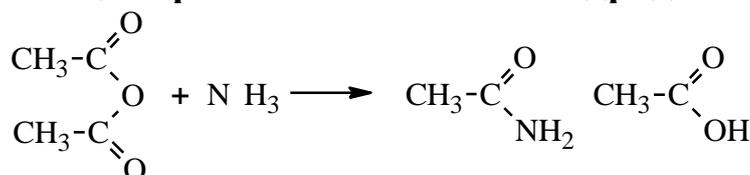
Методы получения амидов мы рассмотрели при изучении химических свойств карбоновых кислот и их галогенангидридов.

Кроме указанных методов, амиды могут быть получены из сложных эфиров, ангидридов и нитрилов.

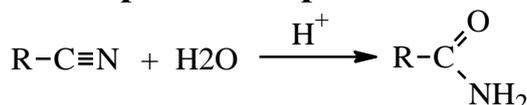
1. Ацилирование аммиака сложными эфирами:



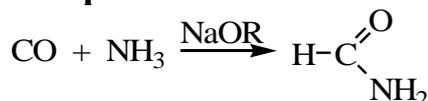
2. Ацилирование аммиака ангидридами кислот:



3. Гидролиз нитрилов:



4. Промышленный способ получения формамида:

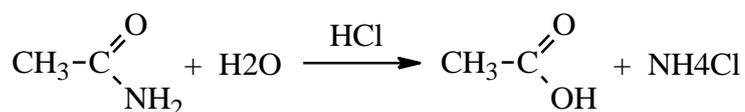
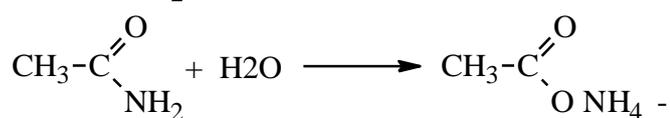
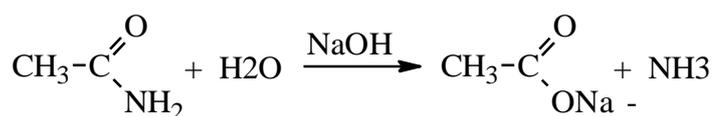


Физические свойства

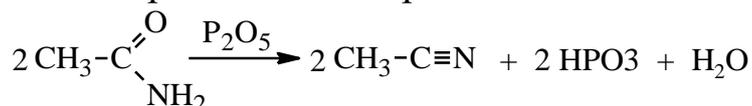
Простейший амид – формамид – жидкость при обычных условиях, остальные амиды твердые вещества. Амиды имеют самые высокие температуры плавления из всех производных карбоновых кислот, что связано с образованием сильных межмолекулярных водородных связей.

Химические свойства

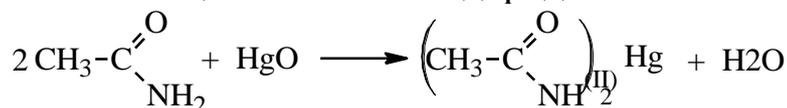
1. Гидролиз амидов. При нагревании амидов с водой происходит их гидролиз, в результате которого в зависимости от pH среды образуются карбоновые кислоты или их соли:



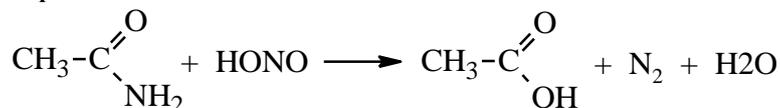
2. Дегидратация амидов происходит при нагревании с P_2O_5 и приводит к образованию нитрилов:



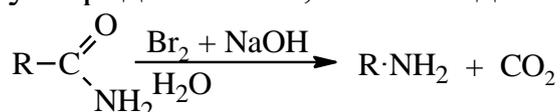
3. Замещение атомов водорода на металл. Основные свойства аминогруппы в амидах сильно понижены, она проявляет кислотные свойства – замещение атомов водорода на металл:



4. Действие азотистой кислоты на амиды приводит к образованию карбоновых кислот:



5. Образование аминов (перегруппировка Гофмана). При взаимодействии со щелочными растворами галогенов амиды подвергаются расщеплению по Гофману с получением аминов, содержащих на один атом углерода меньше, чем исходный амид:

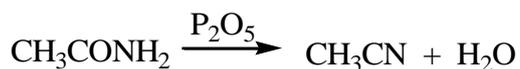


5. Нитрилы

Важнейшими представителями нитрилов являются ацетонитрил CH_3CN (применяется как полярный растворитель) и акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (мономер для получения синтетического волокна нитрона и для производства дивинилнитрильного синтетического каучука, обладающего масло- и бензостойкостью).

Способы получения

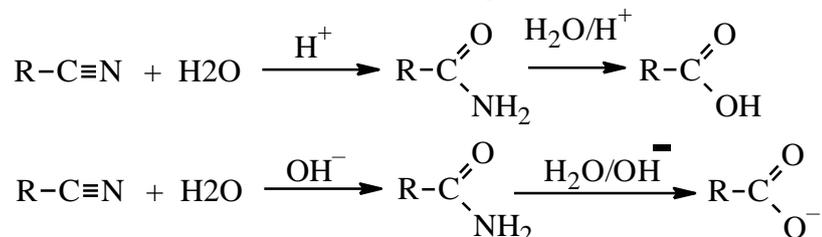
Основным способом получения нитрилов является дегидратация амидов на кислотных катализаторах:



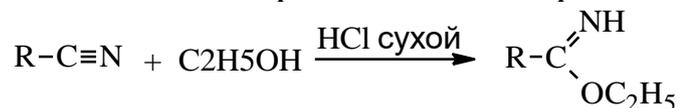
Нитрилы также образуются по реакции нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах (см. лекцию №12).

Химические свойства

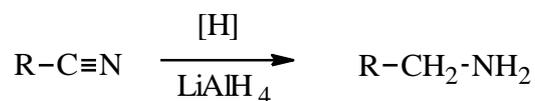
1. Гидролиз нитрилов в кислой и щелочной среде проходит с образованием амидов и далее до карбоновых кислот или их солей:



2. Алкоголиз нитрилов приводит к образованию иминоэфиров, также являющихся производными карбоновых кислот:



3. Восстановление нитрилов позволяет получать амины с тем же числом углеродных атомов, что и в соответствующей карбоновой кислоте:



Тема 12: Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты. Производные угольной кислоты

1. Дикарбоновые кислоты
2. Непредельные карбоновые кислоты
3. Производные угольной кислоты

1. Дикарбоновые кислоты

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также **дикарбоновыми** кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов, вторые – непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же, как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых та или иная кислота была впервые обнаружена.

Гомологический ряд двухосновных предельных кислот возглавляет щавелевая кислота (табл.). Далее идет наращивание числа метиленовых звеньев, разделяющих две карбоксильные группы.

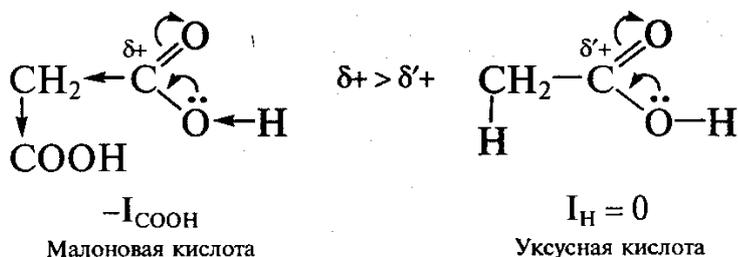
Таблица - Номенклатура дикарбоновых кислот предельного ряда

Щавелевая	HOOC - COOH	Этандиовая
Малоновая	HOOC- CH ₂ - COOH	Пропандиовая
Янтарная	HOOC-(CH ₂) ₂ - COOH	Бутандиовая
Глутаровая	HOOC- (CH ₂) ₃ - COOH	Пентандиовая
Адипиновая	HOOC- (CH ₂) ₄ - COOH	Гександиовая

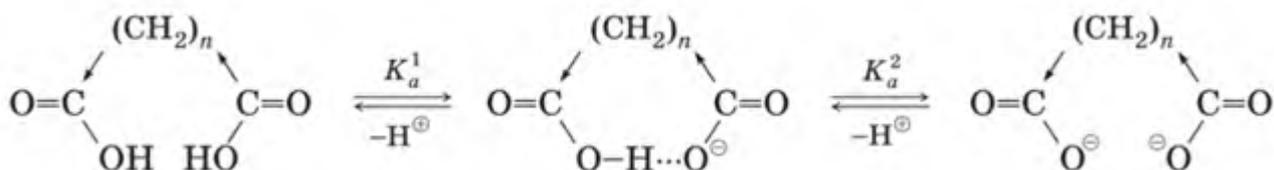
По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, включая углеродные атомы обеих карбоксильных групп; к названию углеводорода добавляют окончание –диовая и слово кислота. Щавелевая кислота по заместительной номенклатуре – этандиовая кислота, малоновая – пропандиовая, янтарная – бутандиовая, глутаровая – пентандиовая и т. д. Эти названия мало употребительны и встречаются главным образом в справочной литературе.

ионизация второго карбоксила протекает значительно труднее и вклад в кислотные свойства второй константы едва заметен. Электроноакцепторная группа, как известно, вызывает увеличение кислотных свойств карбоновых кислот, так как повышение δ^+ на карбоксильном атоме углерода способствует усилению мезомерного эффекта р π -сопряжения, что, в свою очередь усиливает поляризацию связи O—H и облегчает ее диссоциацию. Этот эффект выражен тем больше, чем ближе друг к другу расположены карбоксильные группы.

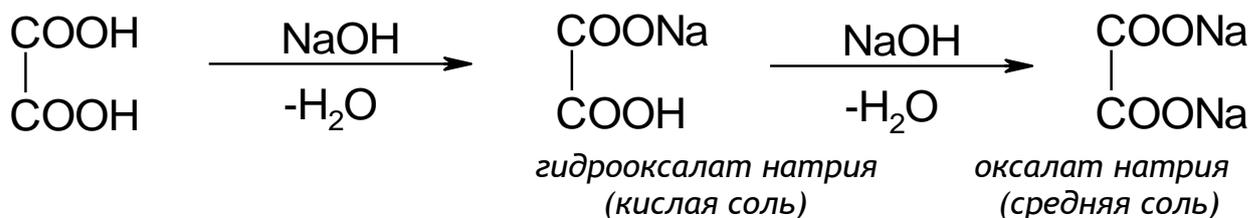
Так щавелевая кислота весьма сильная кислота ($K_{\text{дисс.}}=5,9 \cdot 10^{-2}$ (по первой ступени)), тогда как одноосновная уксусная кислота (тоже с двумя углеродными атомами) во много раз более слабая ($K=1,76 \cdot 10^{-5}$). Диссоциация двухосновных кислот по второй ступени идет намного труднее, чем по первой (у щавелевой кислоты $K=6,4 \cdot 10^{-5}$). Сила двухосновных кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи: чем они более удалены друг от друга, тем кислота слабее. Поэтому щавелевая кислота (с карбоксильными группами в α -положении) является наиболее сильной двухосновной кислотой. Поэтому токсичность щавелевой кислоты связана, прежде всего, с ее высокой кислотностью, величина которой приближается к таковой у минеральных кислот. Учитывая индуктивный характер влияния, понятно, что в гомологическом ряду дикарбоновых кислот кислотные свойства резко убывают по мере удаления карбоксильных групп друг от друга:



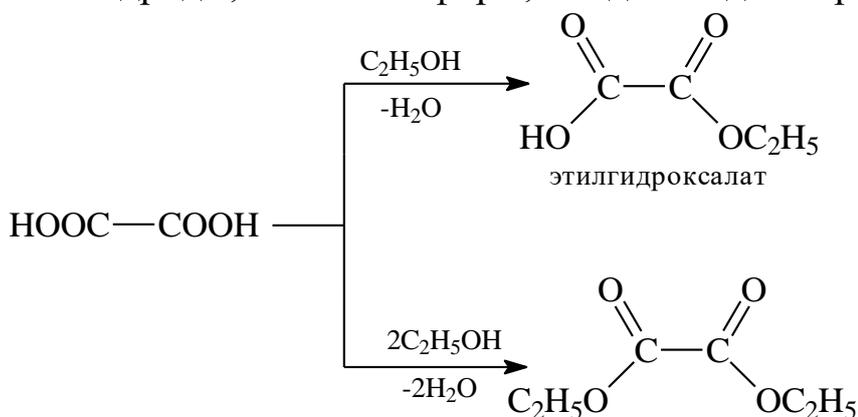
Диссоциация:



Двухосновные кислоты могут образовывать соли в результате замещения на металл либо в одной, либо в обеих карбоксильных группах и поэтому дают два ряда солей: кислые и средние соли. Например:

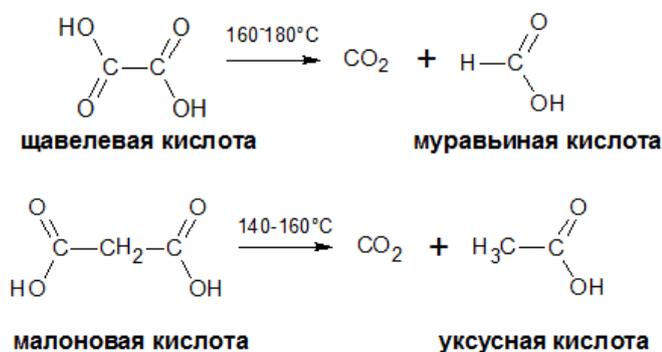


Функциональные производные двухосновных кислот. Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещен различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: неполные и полные галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и т.д. Например:



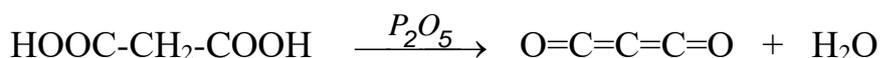
Отношение к нагреванию. Специфической особенностью дикарбоновых кислот является отношение к нагреванию. Продукты, получаемые в каждом случае, зависят от взаимного расположения двух карбоксильных групп.

- **Щавелевая и малоновая кислоты** подвергаются декарбоксилированию при нагревании до температуры, близкой к плавлению: тесное соседство двух одноименно заряженных карбоксильных групп делает молекулу неустойчивой:

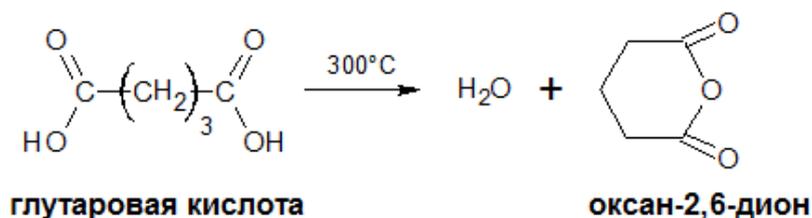
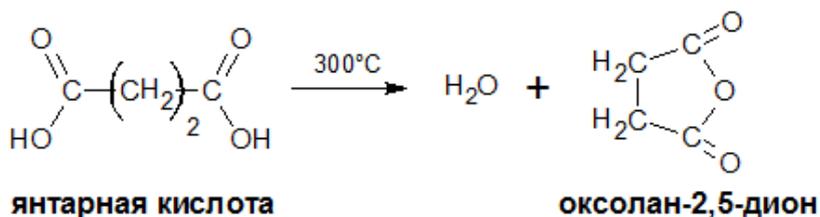


Малоновая кислота при нагревании с фосфорным ангидридом образует диоксид триуглерода C_3O_2 — соединение, известное под тривиальным

названием «недокись углерода» и относящееся к кетенам, но по химической природе его можно считать внутренним ангидридом малоновой кислоты:

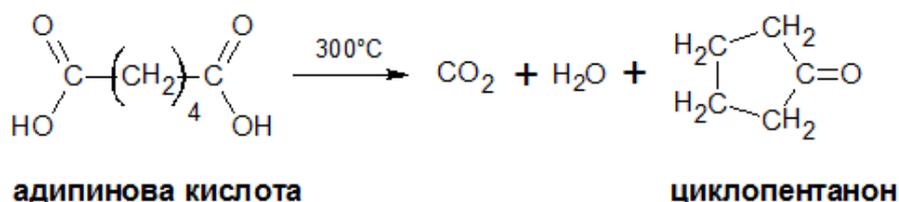


• **Янтарная** и **глутаровая** кислоты, как имеющие более устойчивые молекулы, уже не отщепляют CO_2 , но подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием, соответственно, пяти- и шестичленных циклических внутримолекулярных ангидридов:



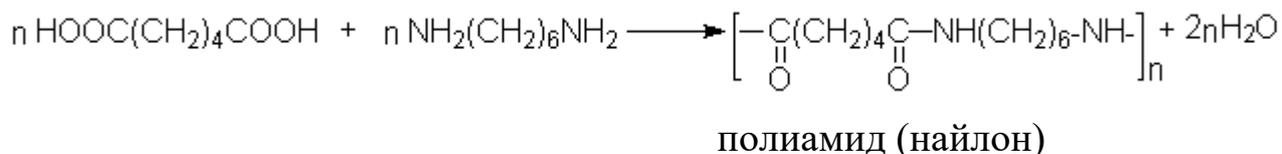
Обычные ангидриды, образованные из двух молекул кислоты (как в ряду монокарбоновых кислот), в этом случае не образуются. Циклические ангидриды проявляют те же самые свойства, что и любые ангидриды монокарбоновых кислот.

• **Адипиновая** кислота не образует достаточно устойчивого ангидрида, так как семичленный цикл, который должен был при этом образоваться, неустойчив. Зато при нагревании в присутствии оснований, например гидроксида бария, адипиновая кислота превращается в циклический кетон — циклопентанон.

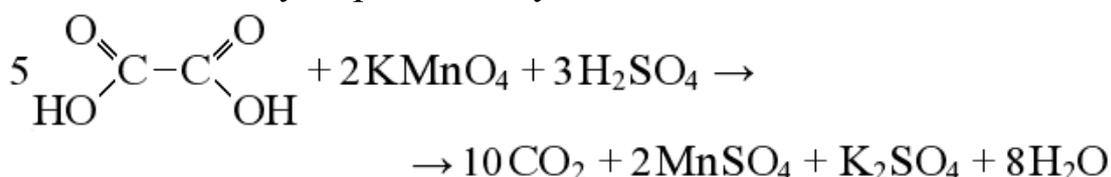


Поликонденсация. Дикарбоновые кислоты способны вступать в реакции поликонденсации с диаминами или многоатомными спиртами с образованием полиамидов или полиэфиров и выделением простых молекул: воды, спиртов и т.п. Известный пример подобной реакции –

получение полиамидного волокна (найлона 66) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

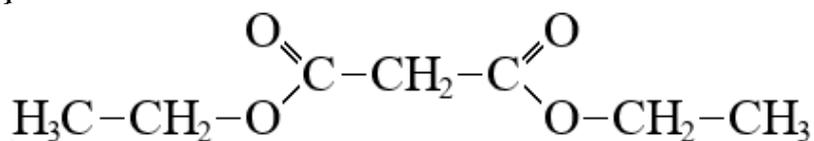


Отношение к окислителям. Среди двухосновных кислот очень легко окисляется щавелевая кислота, количественно превращаясь при этом в диоксид углерода и воду:



Реакция настолько чувствительна, что ее используют в объемном анализе для установления титров растворов перманганата калия; щавелевая кислота встречается в природе в виде кислой калиевой соли и содержится в кислице, щавеле, ревене.

Синтезы с малоновым эфиром. Малоновая кислота обнаруживает еще одну, помимо способности к декарбосилированию, специфическую особенность, обусловленную электроноакцепторным влиянием карбоксильных групп. В малоновой кислоте высокой подвижностью обладают α -водородные атомы метиленовой группы. Поляризация С—Н-связей возрастает под действием отрицательного индукционного эффекта соседних карбоксильных групп и изомерного эффекта $\delta\pi$ -сопряжения:

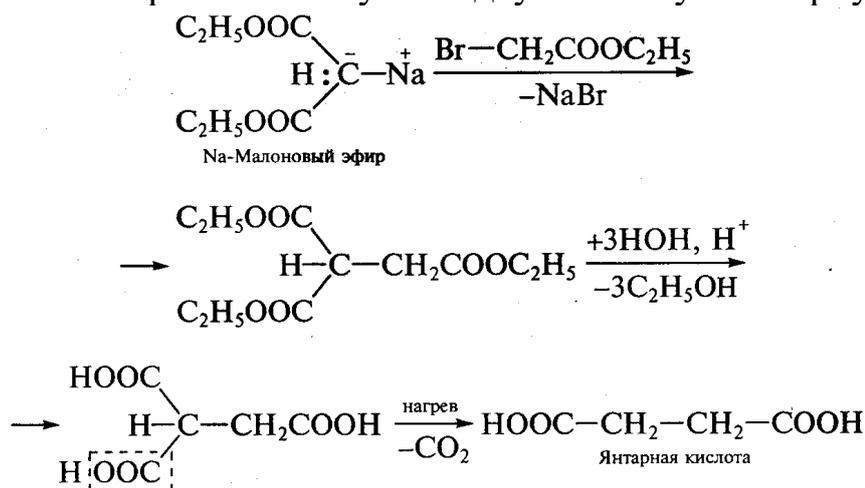


Водородные атомы настолько подвижны, что могут замещаться на металл, например при действии металлического натрия. Однако со свободной кислотой это превращение невозможно, так как водородные атомы карбоксильных групп значительно подвижнее и замещаются в первую очередь.

Заместить α -водородные атомы метиленовой группы на натрий можно, лишь защитив карбоксильные группы от взаимодействия, что позволяет сделать полную этерификацию малоновой кислоты. Чаще всего для этих целей используют диэтиловый эфир малоновой кислоты, который называют просто малоновым эфиром:

Алкилирование можно продолжить, заместив еще один водород на натрий и подвергнув полученный Na-этилмалоновый эфир повторному алкилированию. Эти реакции в сочетании с возможностью декарбоксилирования свободной малоновой кислоты открывают широкие перспективы для синтеза разнообразных соединений и в первую очередь карбоновых кислот.

Синтезы с малоновым эфиром легко планируются. Зная, что в конечном продукте от малоновой кислоты остается фрагмент $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, подбирают алкилирующие агенты, содержащие радикалы необходимого строения и размера. С помощью малонового эфира можно синтезировать дикарбоновые кислоты. Для этого алкилирующий агент должен содержать карбоксильную группу, но не в свободном виде (иначе произойдет гидролиз Na-производного), а в форме эфира. Так, алкилируя Na-малоновый эфир этиловым эфиром бромуксусной кислоты, после гидролиза продукта и последующего декарбоксилирования получают двухосновную янтарную кислоту:

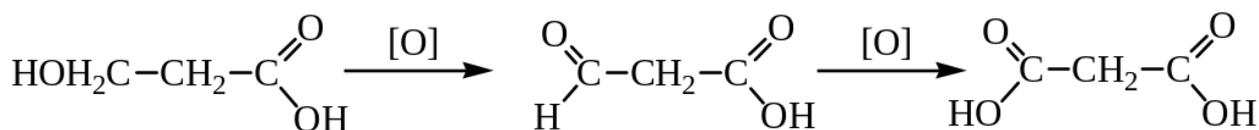


Способы получения двухосновных кислот

Синтезы двухосновных кислот аналогичны синтезам одноосновных кислот.

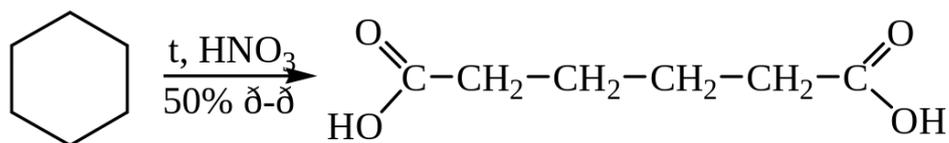
Окисление двухатомных спиртов (гликолей) и оксикислот:

Например:



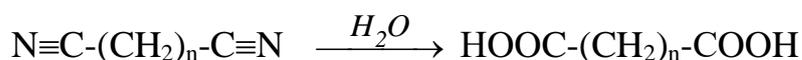
Окисление циклоалканов.

Это промышленный способ получения адипиновой кислоты:



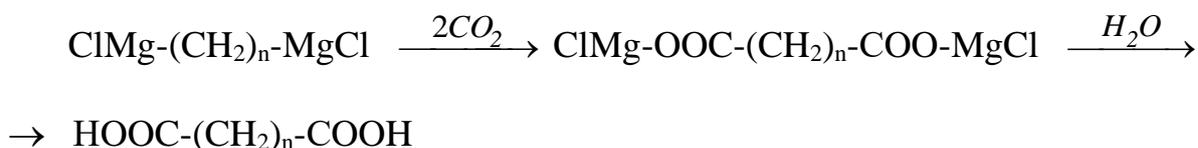
Побочно образуются также янтарная и щавелевая кислоты. Адипиновая кислота применяется для синтеза волокна найлон 6,6 и пластификаторов.

Гидролиз нитрилов. При действии солей синильной кислоты на дигалогенпроизводные образуются динитрилы двухосновных кислот; последние при гидролизе превращаются в двухосновные кислоты. Например:



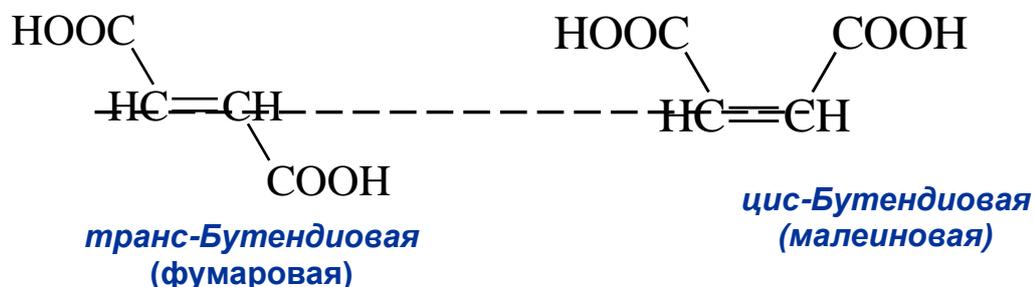
Таким образом, получаются кислоты с большим числом углеродных атомов, чем в исходном дигалогенпроизводном (наращивание цепи).

Металлорганический синтез – карбоксилирование реактивов Гриньяра или литийорганических соединений, например:



Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

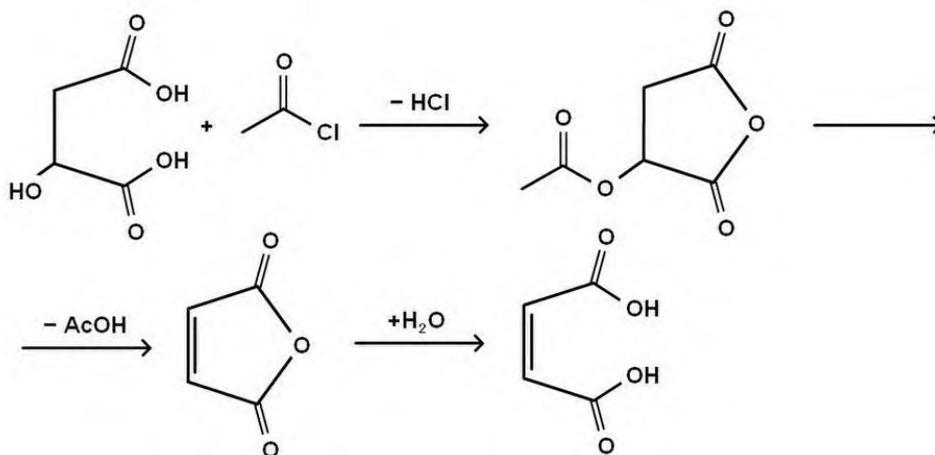
Важнейшими из соединений этого ряда являются малеиновая кислота и фумаровая кислота, которые относятся друг к другу как *цис*- и *транс*- изомеры.



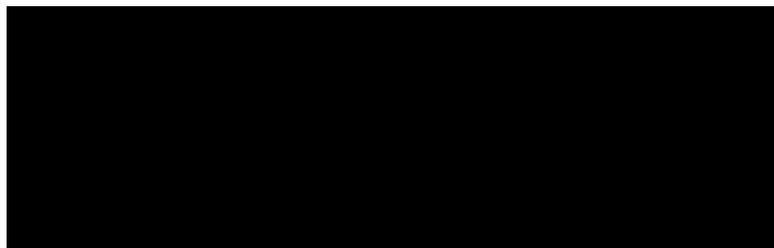
Малеиновая кислота впервые была получена Лассэнем в 1819 году перегонкой яблочной кислоты. По Перкину (1881), для её получения яблочную кислоту обрабатывают ацетилхлоридом, получая ацетил-

яблочный ангидрид, который разлагается с образованием уксусной кислоты и малеинового ангидрида, гидратацией которого получают малеиновую кислоту.

Общая схема процесса:



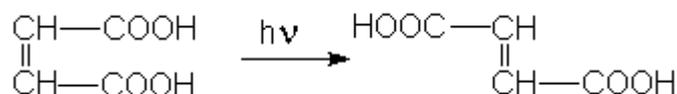
В промышленности малеиновую кислоту получают гидролизом малеинового ангидрида, который получают каталитическим окислением бензола по схеме:



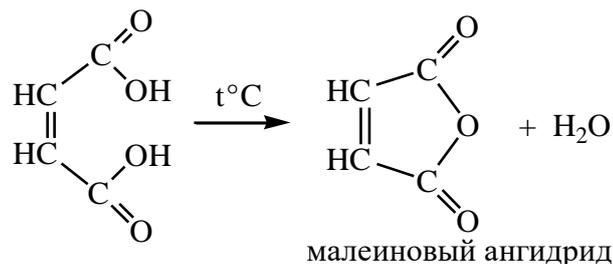
Фумаровая кислота содержится во многих растениях; особенно часто она встречается в грибах. Название ее происходит от растения *Fumaria officinalis* (дымянка). Кроме того, фумаровая кислота получается особым брожением сахаристых веществ под действием *Aspergillus fumaricus*. Малеиновая кислота в природе не найдена.

Взаимные отношения фумаровой и малеиновой кислот чрезвычайно напоминают отношения устойчивых (стабильных) и неустойчивых (лабильных) полиморфных разновидностей. Устойчивая фумаровая кислота, образующая игольчатые кристаллы, имеет более высокую температуру плавления (в запаянном капилляре $287\text{—}288^\circ\text{C}$) и малую растворимость (растворимость, в воде при 16°C почти 1:150). Неустойчивая малеиновая кислота — ромбические призмы, плавящиеся при 130°C , — весьма легко растворима в воде (при обыкновенной температуре растворимость превышает 1:2).

Фумаровая кислота получается фотохимической изомеризацией малеиновой кислоты.

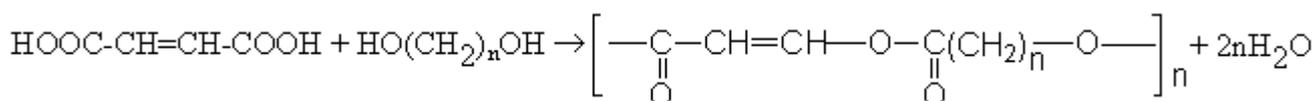


Обе кислоты способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и другие производные кислот. В отличие от фумаровой, малеиновая кислота легко образует циклический ангидрид:



Малеиновый ангидрид служит реактивом для обнаружения 1,3-диеновых соединений: он легко вступает в реакцию диенового синтеза. В последние годы он приобрел широкое применение в производстве полиэфирных смол, а также для получения сополимеров (со стиролом, акриловым и метакриловым эфирами).

Для производства фумаровой кислоты малеиновую кислоту каталитически (катализаторы — тиомочевина, неорганические кислоты) изомеризуют. Очень малая растворимость фумаровой кислоты сильно упрощает её отделение от непрореагировавшей малеиновой кислоты. Эти кислоты являются геометрическими изомерами и не могут самопроизвольно превращаться одна в другую. Это объясняется тем, что для их взаимопревращения необходимо разорвать π -связь между атомами углерода. Фумаровая и малеиновая кислоты могут использоваться в качестве сырья для получения полиэфирных волокон:



Ароматические карбоновые кислоты

Ароматическими карбоновыми кислотами называются производные бензола, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с ароматическим ядром. Кислоты, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, рассматриваются как *жирноароматические*. По количеству карбоксильных групп ароматические кислоты делятся на моно-,

дикарбоновые и т.д. Название кислоты производится от ароматического углеводорода (бензойная кислота, *n*-толуиловая кислота).

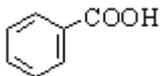
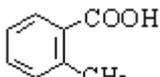
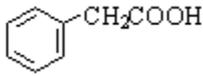
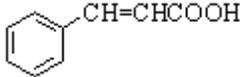
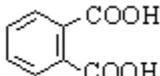
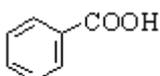
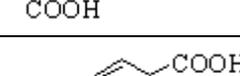
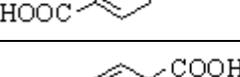
Ароматические кислоты, содержащие в молекулах одну карбоксильную группу, называются *одноосновными кислотами*, содержащие две карбоксильные группы — *двухосновными* и т. д.

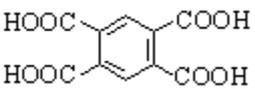
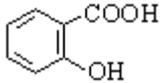
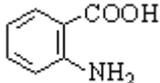
- Если карбоксильная группа находится в бензольном ядре ароматической кислоты, название кислоты обычно производят от названия бензойной кислоты, указывая предварительно те группы, которые, кроме карбоксила, замещают атомы водорода в бензольном ядре. Так, кислота $C_6H_4(NO_2) \cdot COOH$ называется **нитробензойной**.

- Если карбоксильная группа находится в боковой цепи ароматического углеводорода, название ароматической кислоты обычно производят от названия соответствующей жирной кислоты. Например, кислоту $C_6H_5-CH_2-COOH$ называют фенилуксусной кислотой. Многие ароматические кислоты имеют эмпирические наименования.

Примеры номенклатуры аренкарбоновых кислот и их замещенных приведены в таблице.

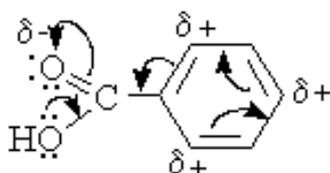
Таблица- Номенклатура ароматических карбоновых кислот

Формула	Тривиальное название	Систематическое название
	Бензойная	Бензолкарбоновая
	o-Толуиловая	2-Метилбензойная
	Фенилуксусная	Фенилэтановая
	Коричная	3-Фенилпропеновая
	Фталевая	o-Бензолдикарбоновая
	Изофталева	m-Бензолдикарбоновая
	Терефталева	p-Бензолдикарбоновая
	Тримеллитовая	1,2,4-Бензолтрикарбоновая

	Пиромеллитовая	1,2,4,5- Бензолтетракарбоновая
	Салициловая	2-Гидроксибензойная
	Антраниловая	2-Аминобензойная

Физические свойства. Монокарбоновые кислоты ароматического ряда – бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления выше 100°C. Кислоты с заместителями в *n*-положении плавятся при гораздо более высоких температурах, чем их изомеры. Температуры кипения и плавления ароматических кислот выше, чем у кислот жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Монокарбоновые кислоты плохо растворяются в холодной воде и значительно лучше в горячей. Низшие ароматические кислоты летучи с парами воды.

Бензольное кольцо и карбоксильная группа образуют сопряженную систему. Карбоксильная группа действует как электроноакцептор (-I и -M-эффекты).



В результате аренкарбоновые кислоты превышают по кислотности насыщенные и α,β -непредельные карбоновые кислоты.

На силу аренкарбоновых кислот влияет природа и положение заместителя в ароматическом кольце. Это влияние согласуется с электронными эффектами заместителей.

Таблица – Значения pK_a для замещенных бензойных кислот

X	CH ₃	F	Cl	Br	OH	OCH ₃	NO ₂
<i>мета</i>	4,24	3,86	3,83	3,81	4,08	4,09	3,45
<i>пара</i>	4,34	4,14	3,99	4,00	4,58	4,47	3,43

Для бензойной кислоты $pK_a=4,17$.

Таким образом, заместители, проявляющие -M- и -I-эффекты (NO₂), увеличивают кислотность, причем из *пара*-положения в большей

степени, чем из *мета*-положения. Заместители с +M-эффектом, превышающим –I-эффект (ОН, ОСН₃), из *пара*-положения уменьшают, а из *мета*-положения увеличивают кислотность. Заместители с –I-эффектом, превышающим +M-эффект (галогены), увеличивают кислотность, причем из *мета*-положения в большей степени, чем из *пара*-положения.

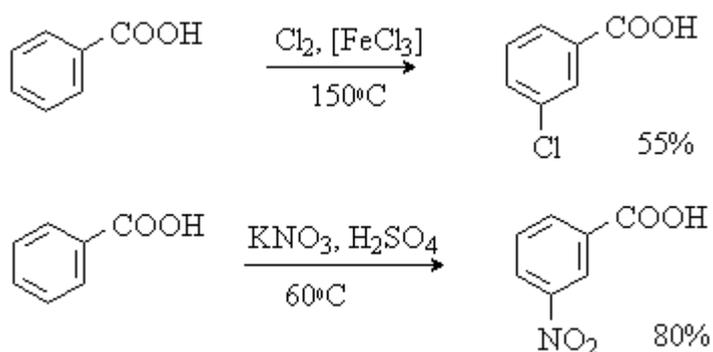
При оценке влияние положения заместителя на кислотность следует иметь в виду, что *пара*-положение находится в сопряжении с карбоксильной группой, что обеспечивает влияние мезомерного эффекта заместителя, находящегося в этом положении, на кислотный центр. Из *мета*-положения M-эффект заместителя передается только на атомы углерода ароматического кольца.

Химические свойства

Реакции аренкарбоновых кислот по карбоксильной группе аналогичны соответствующим превращениям алифатических карбоновых кислот.

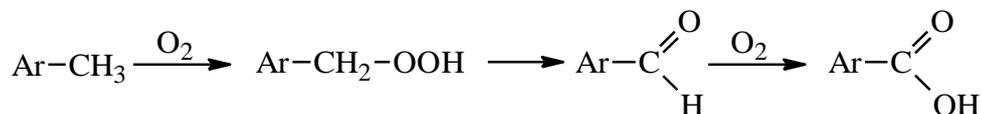
Реакции замещения в ароматическом кольце

Аренкарбоновые кислоты вступают в реакции с электрофилами с образованием продуктов электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования) в бензольном кольце. Реакции протекают в жестких условиях, заместитель вступает преимущественно в *мета*-положение к карбоксильной группе.



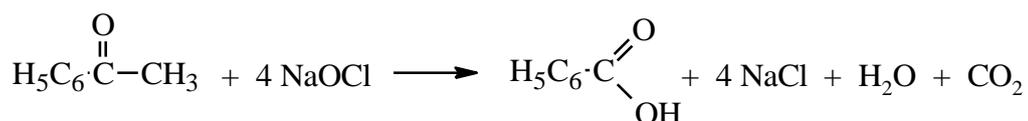
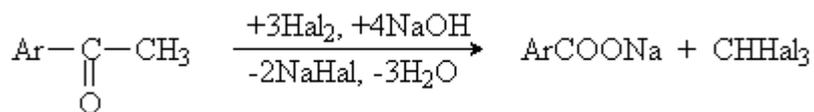
Способы получения ароматических кислот:

1) Реакции окисления. Аренкарбоновые кислоты, содержащие карбоксильную группу, связанную с ароматическим кольцом, получают окислением алкиларенов.

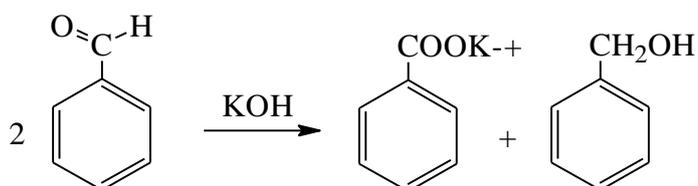


В качестве окислителей используют KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислород в присутствии солей Co и Mn .

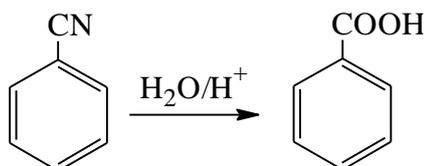
Метилкетоны также могут быть окислены в кислоты, лучше всего действием галогенов в щелочной среде (галоформная реакция):



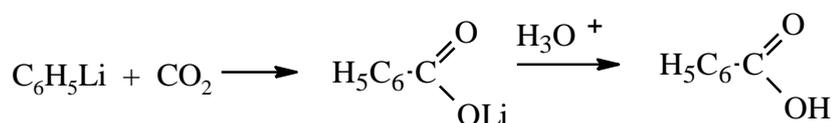
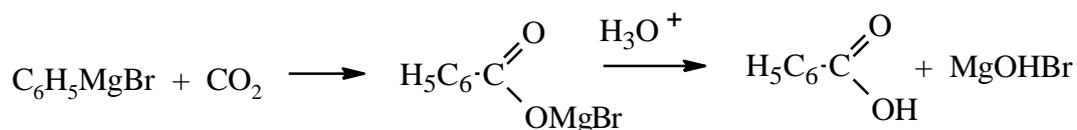
Реакция Канниццаро:



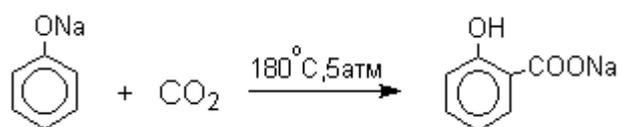
2) Реакции гидролиза. Наиболее широко используют гидролиз нитрилов, которые могут быть получены из галогенаренов или солей арилдиазония:



3) Карбоксилирование магний- и литийорганических соединений



4) Карбоксилирование фенолятов (реакция Кольбе-Шмидта)

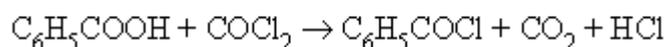


Важнейшие представители

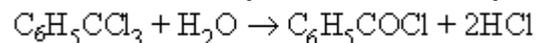
Бензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. В промышленности ее получают окислением толуола кислородом в присутствии бензоатов кобальта и марганца. Обладает всеми свойствами монокарбоновых кислот. Используется как исходное вещество в синтезе красителей, душистых веществ, лекарственных препаратов. Обладает бактерицидными свойствами. Используется как консервант пищевых продуктов.

Бензоилхлорид – высококипящая бесцветная жидкость, лакриматор. Бензоилхлорид получают:

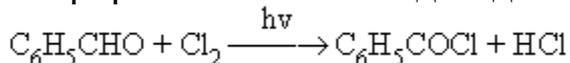
из бензойной кислоты и фосгена



неполным гидролизом бензтрихлорида



хлорированием бензальдегида



Используется как бензоилирующий агент. Хлорангидриды ароматических карбоновых кислот обладают большей устойчивостью к гидролизу, чем их алифатические аналоги.

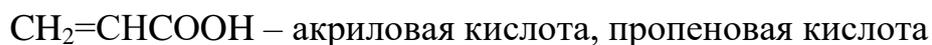
2. Непредельные карбоновые кислоты

Непредельные карбоновые кислоты являются производными непредельных углеводородов. Строение их отличается тем, что в соединенном с карбоксильной группой углеводородном радикале имеются кратные связи. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями. Среди них особое место благодаря некоторым специфическим особенностям химического поведения занимают α,β -ненасыщенные кислоты. Этим они отличаются от непредельных карбоновых кислот с двойной связью, удаленной от карбоксильной группы на одно или более метиленовых звеньев, которые проявляют классические свойства алкенов и карбоновых кислот.

Номенклатура и изомерия

Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия.

Простейшей α,β -ненасыщенной монокарбоновой кислотой, содержащей двойную связь, является **акриловая кислота**:



Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи по отношению к карбоксилу (кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, также как и этиленовым углеводородам, свойственна еще и геометрическая, или *цис-транс* изомерия. *Цис*- и *транс*-изомеры могут иметь совершенно разные тривиальные названия (см. таблицу):

Таблица – Номенклатура ненасыщенных карбоновых кислот

Тривиальное название	Формула	Название по ИЮПАК
Акриловая	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	Пропеновая
Метакриловая	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2-метилпропеновая
Кротоновая	транс- $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	Транс-бутен-2-овая
Изокротоновая	цис- $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	Цис-бутен-2-овая
Винилуксусная	$\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-COOH}$	бутен-3-овая

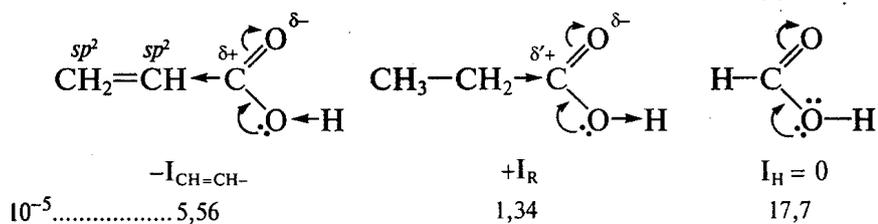
....
Олеиновая	цис-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Элаидиновая	транс-	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Линолевая		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Более 30% карбоновых кислот в липидном составе биологических мембран включают непредельные кислоты C_{20} — C_{22} . В живых организмах высшие ненасыщенные карбоновые кислоты существуют исключительно в виде цис-изомеров. Так, жидкая олеиновая кислота представляет собой цис-изомер и широко распространена вопреки энергетически более устойчивому *транс*-изомеру — элаидиновой кислоте.

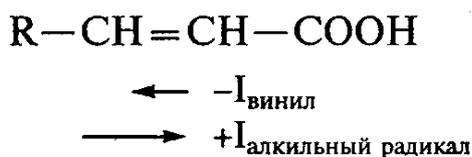
Способы получения непредельных карбоновых кислот основаны на уже известных методах введения в молекулу карбоксильной группы или образования двойной связи в карбоновой кислоте. Так, можно получать соединения этого типа дегидрогалогенированием α -галогенокислот или дегидратацией оксикислот, а также оксинитрилов с последующим гидролизом нитрила до карбоновой кислоты и т. п.

Особенности химических свойств. Ненасыщенные кислоты содержат кратную связь и карбоксильную группу, поэтому в ряду этих соединений сохраняются все свойства, как карбоновых кислот, так и непредельных соединений, а также проявляется специфика, вызванная присутствием обеих функций в одной молекуле и их взаимным влиянием.

Кислотные свойства. У ненасыщенных карбоновых кислот кислотные свойства несколько повышены по сравнению с насыщенными. Особенно это касается $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот. Причина повышения кислотных свойств ненасыщенных кислот состоит в присутствии слабого отрицательного индукционного эффекта ненасыщенного радикала. Этот эффект связан с повышенной электроотрицательностью атомов углерода кратных связей, которые находятся в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации. В связи с этим возникает момент отрицательного индуктивного влияния, приводящий к увеличению частичного положительного заряда на карбоксильном атоме углерода. Это, в свою очередь, усиливает мезомерный эффект p, π -сопряжения в карбоксильной группе, увеличивает полярность связи $\text{O}—\text{H}$ и облегчает отщепление протона.



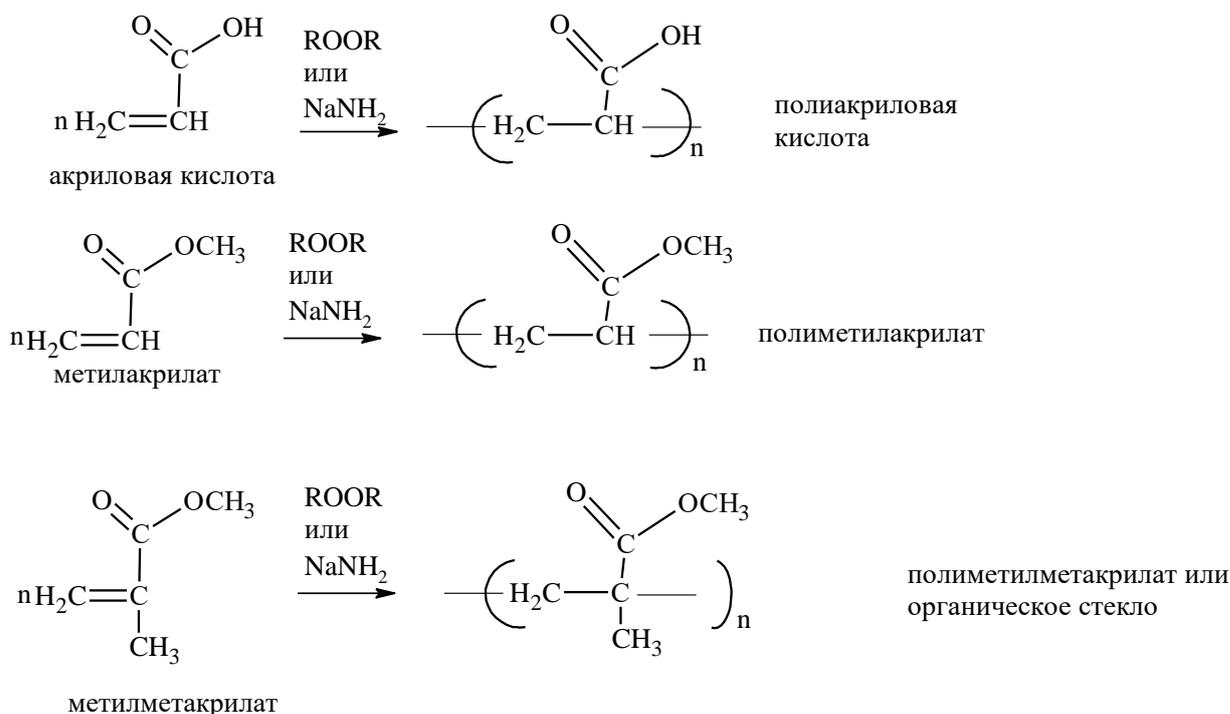
То, что повышение кислотных свойств ненасыщенных кислот — результат индуктивного влияния, показывает быстрое уменьшение констант ионизации по мере удаления винильного радикала от карбоксильной группы (индукционный эффект быстро затухает по цепи простых связей). Уже на расстоянии в два метиленовых звена кислотные свойства оказываются близки к таковым у уксусной кислоты (значение *Ka* для пентен-4-овой кислоты близко к уксусной - 2,11). Однако тот факт, что непредельная акриловая кислота оказывается заметно слабее муравьиной кислоты, показывает, что это влияние неабсолютное. Повышенная ЭО атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации в винильном радикале, лишь уменьшает общеизвестные электронодонорные свойства углеводородных радикалов:



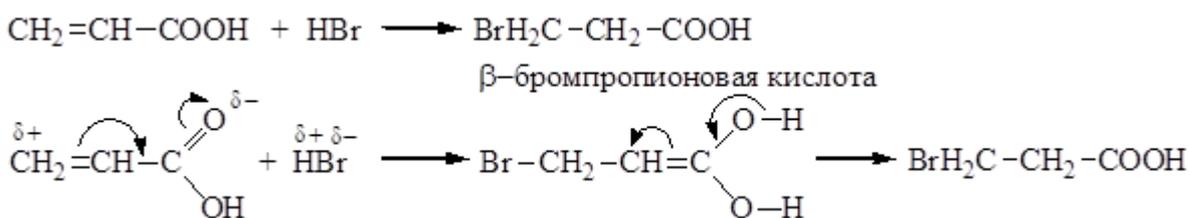
Непредельные карбоновые кислоты, подобно насыщенным, способны образовывать различные производные (галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры) в реакциях нуклеофильного замещения или другими непрямыми методами синтеза. Среди производных заслуживают внимания сложные эфиры $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот, которые служат мономерами в реакциях полимеризации. В частности, метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) полимеризуется, образуя **плексигласс**. Этот полимерный продукт широко применяется в консервировании биопрепаратов, изготовлении покрытий, органических стекол, бытовых и промышленных изделий.

Реакции ненасыщенных кислот как непредельных соединений. Подобно соединениям этиленового ряда, ненасыщенные кислоты склонны к реакциям присоединения, окисления и полимеризации.

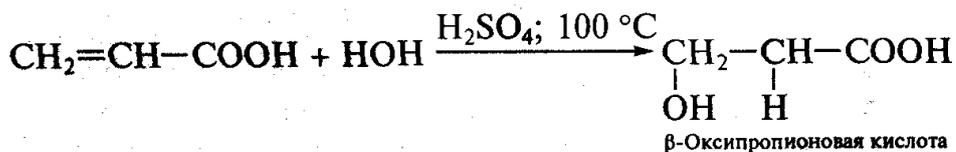
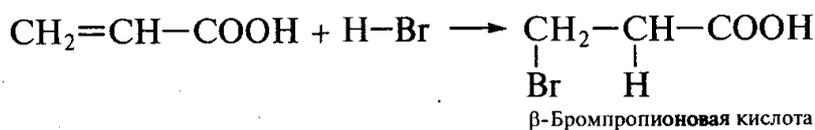
Реакции полимеризации:



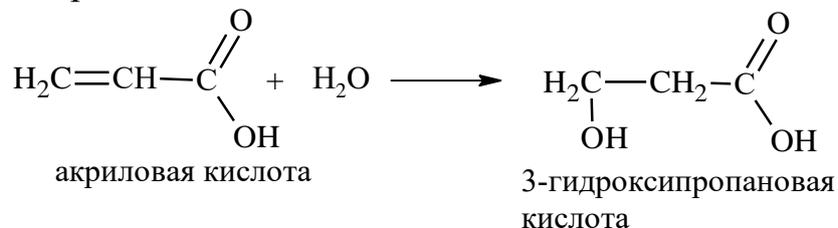
Реакции присоединения. В реакциях электрофильного присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов, воды), реакционная способность непредельных кислот, особенно α -ненасыщенных, понижена из-за электроноакцепторного действия карбоксильной группы (отрицательный индукционный эффект, вызванный дефицитом электронов на карбоксильном углероде). Оттягивая электронную плотность на себя, карбоксильная группа обедняет электронами двойную связь, препятствуя тем самым взаимодействию π -электронного облака с электрофильным реагентом. Действительно, реакция бромирования, например, идет медленнее с акриловой кислотой, чем с этиленом:



При этом у α -ненасыщенных кислот карбоксильная группа влияет на направление присоединения. Общая тенденция в реакциях присоединения такова, что в случаях взаимодействия с несимметричным реагентом водород присоединяется к α -углероду, а другой остаток реагента – к β -углеродному атому. Другими словами, присоединение галогеноводородов, воды и некоторых других соединений идет против правила Марковникова.

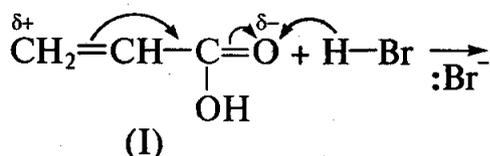


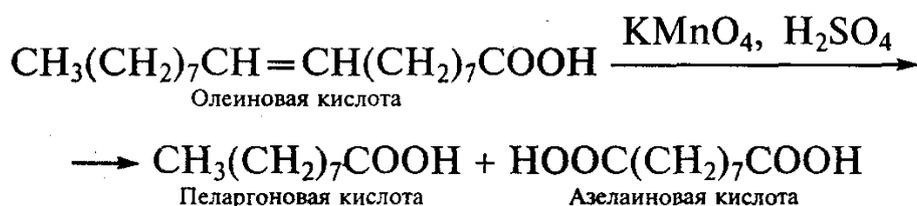
Аналогично присоединяется вода:



При присоединении воды образуется β-гидроксикислота.

Причина подобного направления реакции состоит в действии эффекта π-сопряжения в молекулах αβ-ненасыщенных кислот (I). При этом электронная плотность в общем электронном облаке смещена к карбонильному кислороду. В результате протон, первым атакующий молекулу непредельной кислоты, присоединяется к карбонильному кислороду. При этом образуется резонансно-стабилизированный катион (II), в котором положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода. Туда на последней стадии и направляется оставшийся нуклеофил (анион). Другими словами, αβ-ненасыщенная кислота представляет собой сопряженную диеновую систему, особенностью которой, как известно, является возможность присоединения по краям сопряженной системы, в 1,4-положении (III). Образующийся при таком присоединении продукт (III) неустойчив и перегруппировывается с перемещением протона к α-углеродному атому, при этом вновь образуется карбонильная группа.

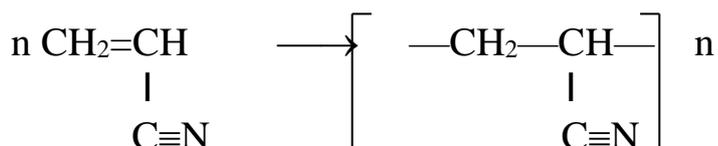




Отдельные представители непредельных одноосновных кислот

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$.

Представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; [$T_{\text{кип.}}$ 140 °С; $T_{\text{пл.}}$ 13 °С; $d^{16}=1,062$]. Большое значение имеют эфиры акриловой к-ты, применяемые в производстве пластических масс. Нитрил акриловой кислоты – акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ применяют в производстве одного из видов синтетического каучука (СКН). В присутствии катализаторов акрилонитрил полимеризуется с образованием высокомолекулярной смолы полиакрилонитрила:



Из полиакрилонитрила получают синтетическое волокно нитрон (или орлон) – один из видов искусственной шерсти. В текстильной промышленности его используют как непосредственно, так и в комбинации с др. волокнами – для выработки трикотажа, костюмных и различных технических тканей.

Метакриловая кислота (α -метилакриловая).

Ее формула $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Представляет собой бесцветную жидкость с менее резким запахом, чем у акриловой кислоты; ($T_{\text{кип.}}$ = 161 °С, $T_{\text{пл.}}$ =15 °С, $d=1,015$). Ценным продуктом является метиловый эфир метакриловой кислоты, применяемый для получения пластических масс (органического стекла).

Высшие непредельные кислоты

Наиболее важна олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Она имеет нормальную цепь и по числу углеродных атомов соответствует предельной стеариновой кислоте, но в связи с наличием одной двойной связи содержит на два атома водорода меньше. Двойная связь находится между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом, строение олеиновой кислоты выражается формулой



В очищенном виде олеиновая кислота – маслянистая жидкость; ($T_{\text{кип.}} 223\text{ }^\circ\text{C}$ (при 10мм), $T_{\text{пл.}} 14\text{ }^\circ\text{C}$, $d^{20}=0,898$).

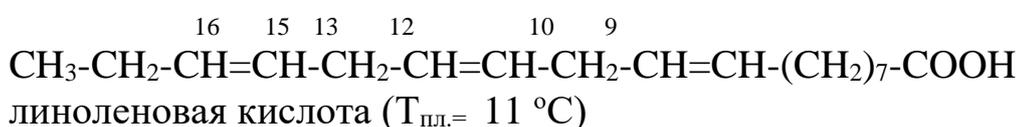
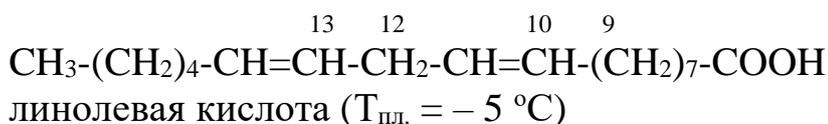
В виде эфира с глицерином олеиновая кислота входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения и может быть выделена при их гидролизе. Особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле – до 80 %.

Присоединяя по месту двойной связи водород (в присутствии катализаторов Ni, Pt), олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты (мыла) применяют в технике, например для мытья шерсти и др.

Такое же число углеродных атомов, как у стеариновой и олеиновой кислот, и нормальную цепь имеют две важные, еще более непредельные (по сравнению с олеиновой) кислоты – линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (две двойные связи) и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (три двойные связи).

Они имеют следующее строение:



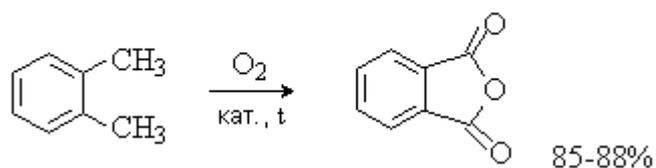
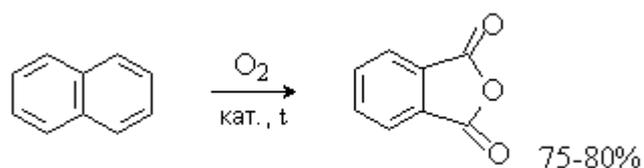
Обе кислоты в виде эфира с глицерином, подобно олеиновой кислоте, входят в состав многих растительных масел. Особенно много их в т.н. высыхающих маслах; например, в льняном масле – до 25 % линолевой и до 58 % линоленовой кислоты (линолевая и линоленовая кислоты – незаменимые высоконепредельные кислоты жиров, необходимы для профилактики и лечения склероза сосудов и гипертонии).

Ароматические дикарбоновые кислоты

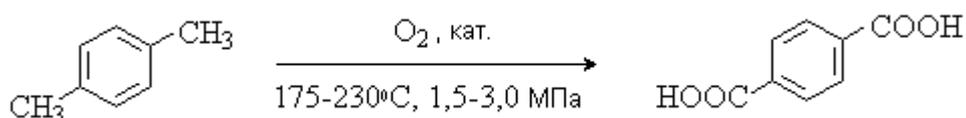
1. Методы получения

Основной метод получения – окисление диметиларенов.

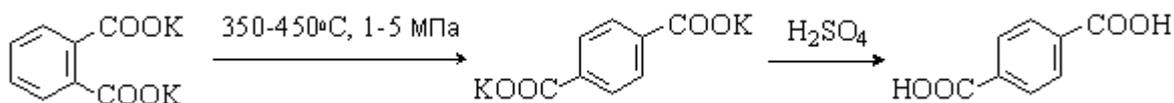
Фталевую кислоту в виде ангидрида в промышленности получают окислением о-ксилола или нафталина кислородом воздуха в присутствии катализаторов на основе $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ при $350-400^\circ\text{C}$:



Терефталевую кислоту получают окислением п-ксилола кислородом в уксусной кислоте в присутствии солей Со и Мп:



Другой промышленный метод получения терефталевой кислоты – изомеризация дикалиевой соли о-фталевой кислоты:



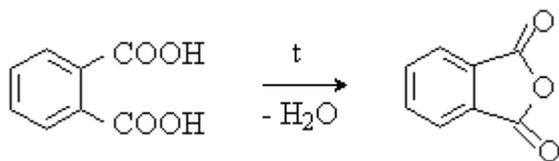
Химические свойства аренидикарбоновых кислот в основном аналогичны свойствам монокарбоновых кислот. Они дают все реакции, характерные для карбоксильной группы. Аренидикарбоновые кислоты по первой ступени являются более сильными кислотами, чем монокарбоновые

Таблица - pK_a аренкарбоновых кислот

Кислота	pK_{a1}	pK_{a2}
Бензойная кислота	4,17	-
Фталевая кислота	2,95	5,41
Изофталеваая кислота	3,46	4,46
Терефталевая кислота	3,51	4,82

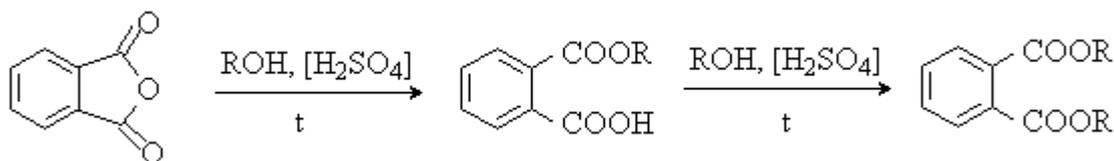
Важнейшие представители

Фталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде. При нагревании в присутствии дегидратирующих агентов легко превращается во фталевый ангидрид:



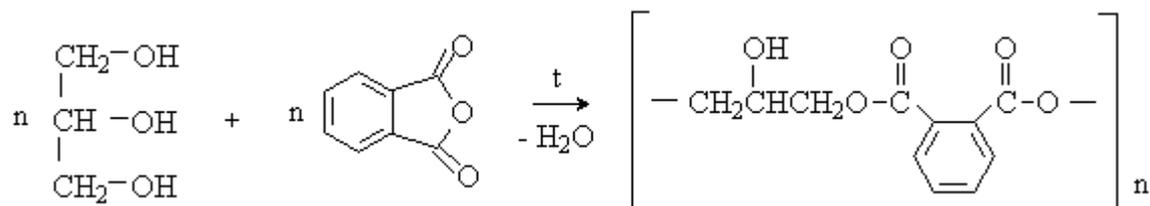
Практическое применение имеют производные фталевой кислоты – ангидрид, имид, сложные эфиры.

Фталевый ангидрид – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. При взаимодействии со спиртами в присутствии серной кислоты дает сложные моно- и диэфиры:

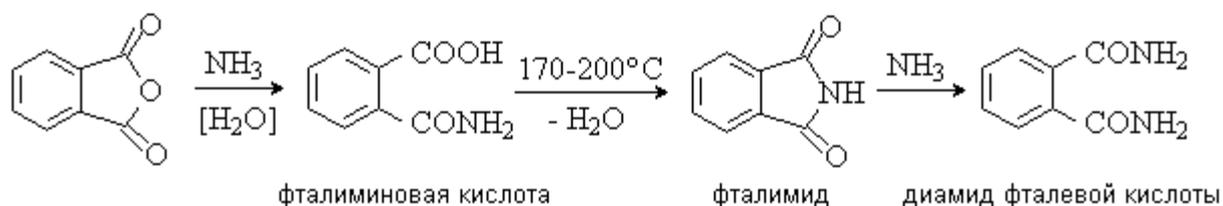


Диалкиловые эфиры фталевой кислоты (диалкилфталаты) используют как пластификаторы полимеров, высококипящие растворители, репелленты.

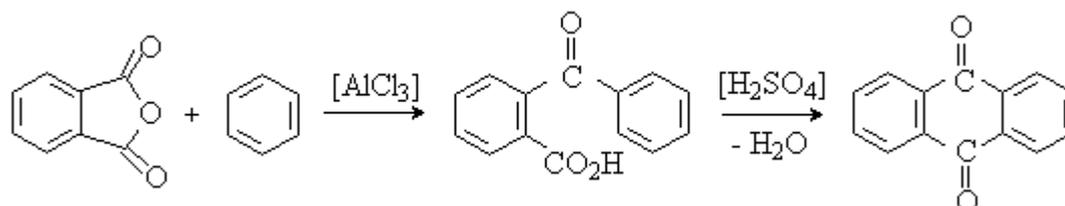
С многоатомными спиртами фталевый ангидрид образует полиэфиры. Например, на основе фталевого ангидрида и глицерина получают алкидные (глифталевые) смолы:



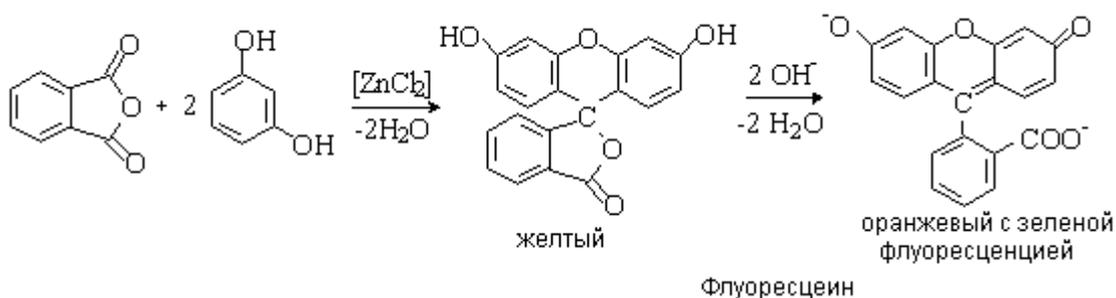
С аммиаком и первичными аминами фталевый ангидрид в зависимости от условий дает фталиминовую кислоту, фталимид или диамид фталевой кислоты:



Ацилирование фталевым ангидридом бензола и алкилбензолов приводит к о-арилбензойным кислотам и далее к антрахинонам:

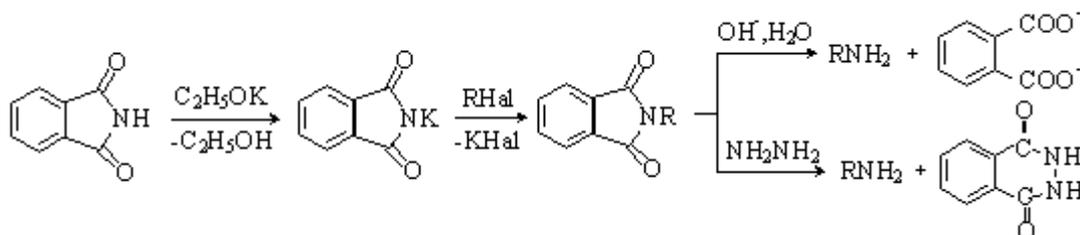


При конденсации фталевого ангидрида с фенолами образуются производные трифенилметана, которые называют фталейнами. Их используют как индикаторы и красители (фенолфталеин, флуоресцеин):

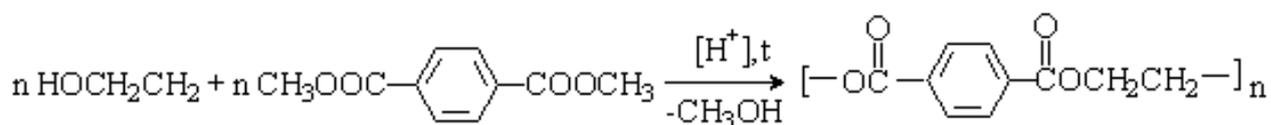


Фталимид – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется.

Фталимид является NH-кислотой ($pK_a=9,9$). Он растворяется в водных растворах щелочей. При этом происходит его постепенный гидролиз с раскрытием цикла и образованием фталиминовой кислоты. В безводных средах под действием оснований образуются соли фталимида, которые используются в органическом синтезе для получения первичных аминов (синтез Габриэля):



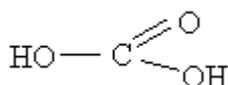
Терефталевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворима в воде и органических растворителях. Крупнотоннажный промышленный продукт. Её диметилловый эфир (диметилтерефталат) используется для получения полиэтилентерефталата, который применяют для изготовления синтетического волокна лавсан:



Лавсан

3. Производные угольной кислоты

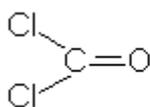
Угольную кислоту формально можно рассмотреть, как карбоновую кислоту, которая вместо углеводородного остатка содержит гидроксильную группу.



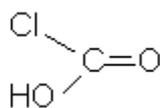
Свойства производных угольной кислоты в основном подобны свойствам производных карбоновых кислот. Отличие от карбоновых кислот состоит в том, что производные угольной кислоты представляют собой результат замещения одной или двух гидроксильных групп.

Поэтому и те и другие являются бифункциональными соединениями. Это открывает дополнительные возможности вариации их структуры, а также делает симметричные структуры потенциальным сырьем для получения поликонденсационных полимеров.

Рассмотрим некоторые наиболее важные производные угольной кислоты.



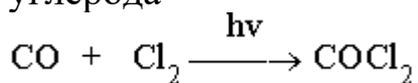
Фосген



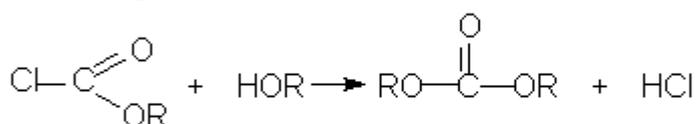
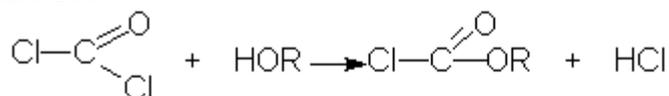
Хлоругольная кислота

Фосген является устойчивым соединением, хлоругольная кислота неустойчива, известны ее производные, например эфиры.

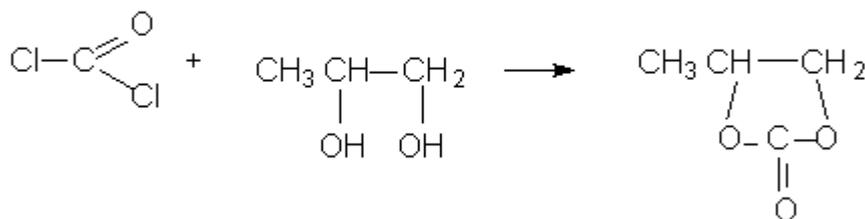
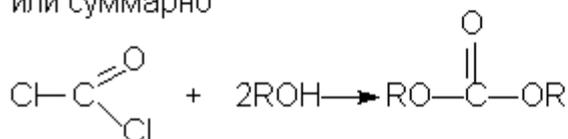
Фосген получают свободнорадикальным хлорированием оксида углерода (II)



Фосген и эфиры хлоругольной кислоты проявляют свойства хлорангидридов карбоновых кислот, однако в отличие от последних более реакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения. Они являются реагентами для получения эфиров угольной и хлоругольной кислот.

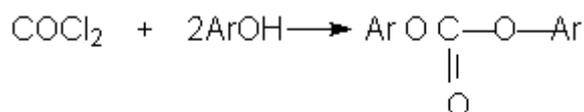


или суммарно

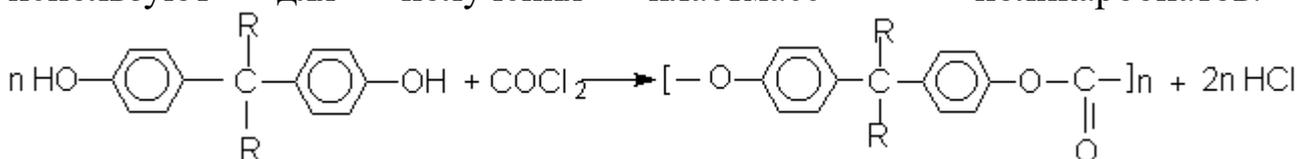


пропиленкарбонат

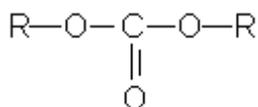
Если в качестве реагента используют фенолы, то результатом является образование диарилкарбонатов.



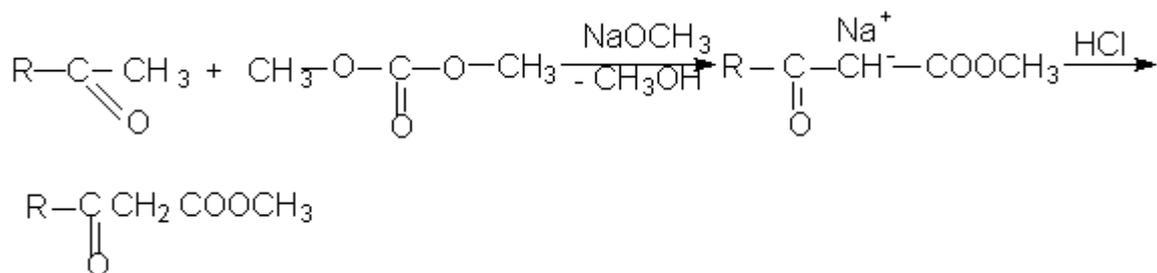
Фосген является бифункциональным соединением, поэтому его используют для получения пластмасс – поликарбонатов.



Эфиры угольной кислоты

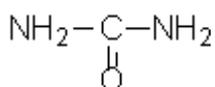


Эти соединения проявляют свойства обычных эфиров карбоновых кислот, в том числе вступают в реакции сложноэфирной конденсации и поэтому используются в органическом синтезе для введения в структуру органических алкоксикарбонильной группы.

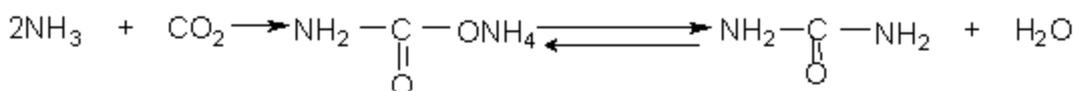


Амиды угольной кислоты

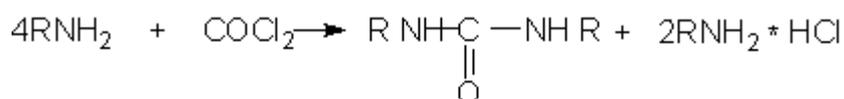
Типичным представителем амидов угольной кислоты является мочеви́на (карбамид)



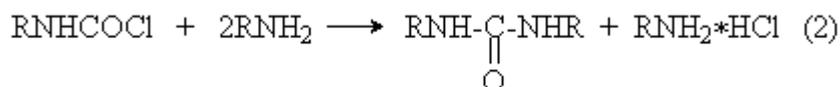
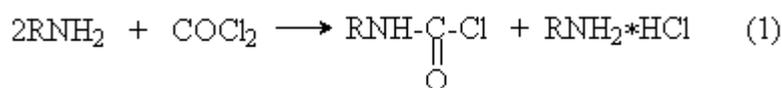
В промышленности она может быть получена из аммиака и CO_2



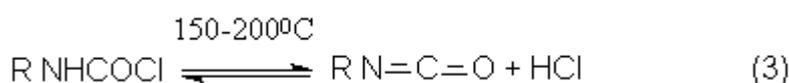
Процесс проводят при 180-200⁰С, 18-20 МПа и 100%-ном избытке NH_3 . Замещенные мочевины могут быть получены взаимодействием фосгена с аминами



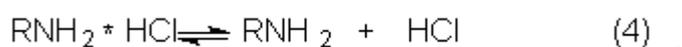
Эта реакция осуществляется ступенчато через промежуточное образование карбаминоилхлорида:



Можно видеть, что синтез замещенных мочевинок требует применение избытка амина. Если реакцию проводить в избытке фосгена, то количественно образуется карбаминоил хлорид. Последний может быть использован для получения изоцианатов $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$:



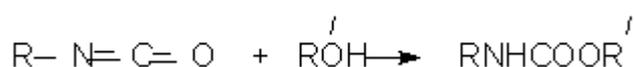
Причем реакцию проводят в условиях диссоциации гидрохлорида амина, образующегося на стадии (1) и снова вовлекающегося в реакцию (1).



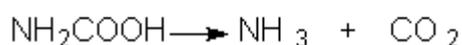
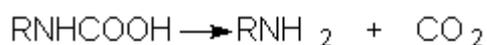
Суммируя реакции (1), (3), (4), имеем стехиометрию процесса синтеза изоцианата



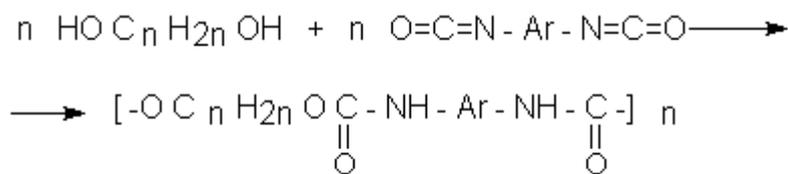
Изоцианаты используют для получения уретанов (эфиров карбаминовой кислоты)



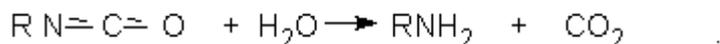
Сами карбаминовые кислоты RNHCOOH , представляющие собой амиды, нестабильны и легко распадаются на амины(аммиак) и CO_2



Практическое значение имеют диизоцианаты, образующие при сополимеризации с двухатомными спиртами полиуретаны.

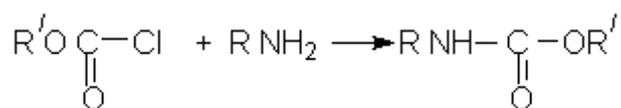


Полиуреаны применяют для получения синтетических волокон, каучуков, клеев и лаков. Из них получают пенопласты, для чего в процессе полимеризации добавляют немного воды, которая гидролизует часть изоцианитных групп с выделением диоксида углерода.



CO₂ вспенивает полимер, придавая ему пористую структуру.

Другой способ получения уретанов (карбаматов) – амидирование эфиров хлоругольной кислоты:



Многие эфиры замещенных карбаминовых кислот являются ценными пестицидами, достаточно легко разлагающимися в природных условиях с образованием малотоксичных соединений. Саму мочевины широко используют в сельском хозяйстве как высококачественное удобрение и кормовую добавку. Другие направления использования мочевины – карбамидная депарафинизация и синтез мочевино – формальдегидных смол

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени
Франциска Скорины»**

Е.В. ВОРОБЬЕВА

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ЗАДАНИЯ И УПРАЖНЕНИЯ
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ И СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ**

**студентов специальности
6-05-0113-03 Природоведческое образование
(биология и химия)**

**Гомель
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»
2025**

План занятий

Темы:	ПР, час	СЗ, час
РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ (продолжение)		
1 Ароматические углеводороды. Бензол, его гомологи и производные.	1	1
2 Полициклические ароматические соединения	-	2
РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ		
1 Галогензамещённые алканы и арены	1	1
2 Ароматические галогенпроизводные и металлоорганические соединения	1	1
3 Одноатомные спирты (тиолы)	1	1
4 Многоатомные спирты	1	1
Ненасыщенные и ароматические спирты		
5 Фенолы	1	1
6 Простые эфиры. (Тиолы УСР)	1	1
7 Альдегиды и кетоны	1	1
8 Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты	1	1
9 Функциональные производные карбоновых кислот	1	1
10 Дикарбоновые кислоты	1	1
11 Непредельные карбоновые кислоты Производные угольной кислоты	1	1
ИТОГО:	12	14

РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ (продолжение)

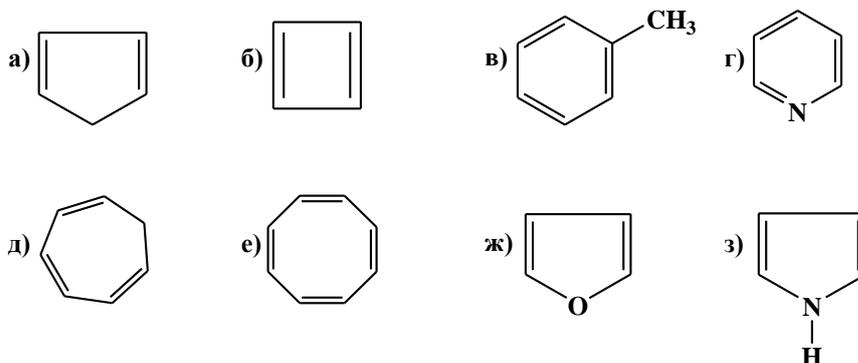
Ароматические углеводороды. Бензол, его гомологи и производные. Полициклические ароматические соединения

Теоретические вопросы:

1. Назовите основные критерии ароматичности. Сформулируйте правило Хюккеля. Для каких ароматических соединений это правило не выполняется?
2. Охарактеризуйте небензоидные ароматические системы, приведите их примеры (циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен).
3. Приведите общую характеристику класса аренов: общая формула, номенклатура, изомерия, электронное строение, физические свойства.
4. Укажите характерные реакции бензола и его гомологов (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование). Приведите механизм электрофильного замещения в бензольном ядре (в общем виде).
5. Сформулируйте правила ориентации в реакциях замещения. Что означают термины «активирующие» и «деактивирующие» заместители? Каково влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции?
6. Приведите реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Укажите причину устойчивости бензильных радикалов.
7. Приведите строение и укажите особенности химических свойств конденсированных ароматических углеводородов на примере нафталина, антрацена. Какова биологическая роль конденсированных ароматических углеводородов?
8. Почему реакции электрофильного замещения, окисления и присоединения в конденсированных аренах осуществляются в более мягких условиях, чем для бензола?

Упражнения и задания:

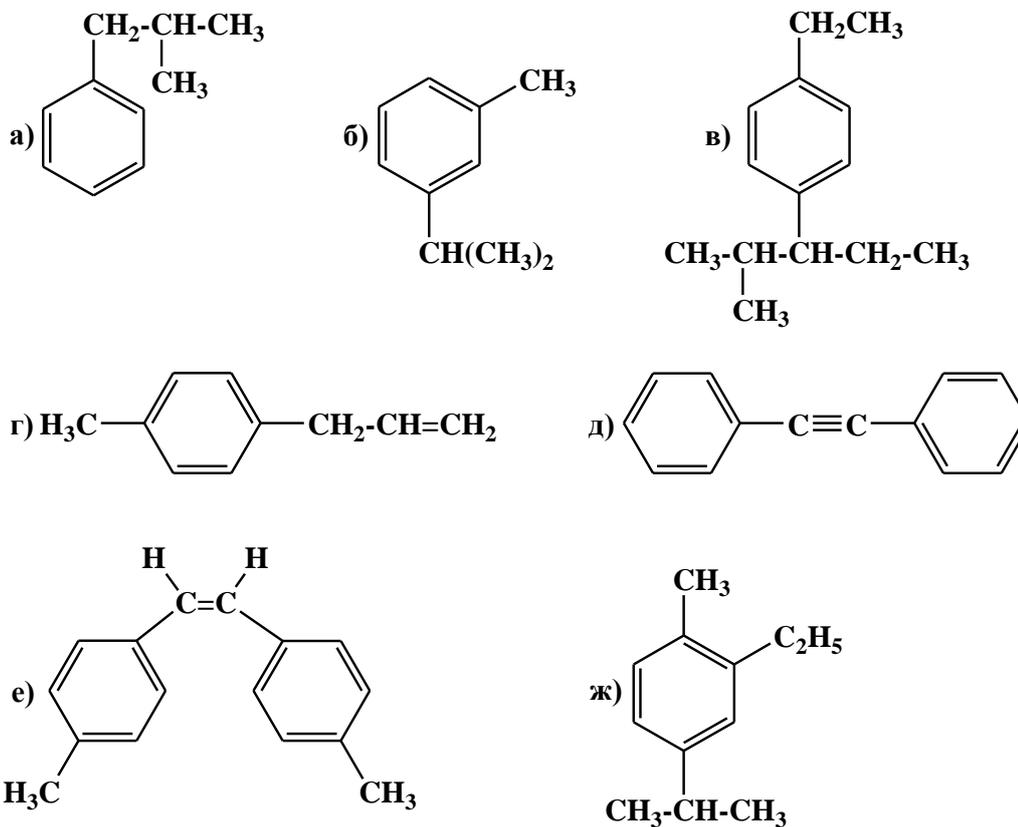
1. Пользуясь правилом Хюккеля, определите какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими:



2. Напишите структурные формулы следующих радикалов: фенила, бензила, бензилидена, *o*-толила.

3. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *o*-ксилол, б) кумол, в) стирол, г) *n*-метилстирол, д) 2-этил-4-пропилтолуол.

4. Назовите следующие углеводороды:

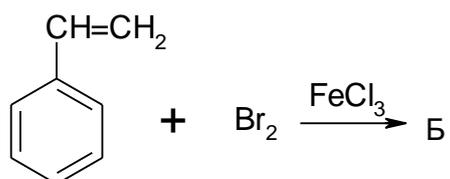
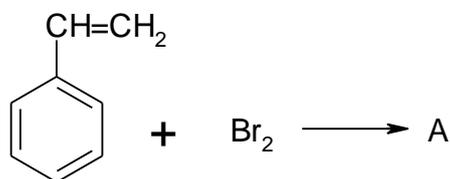
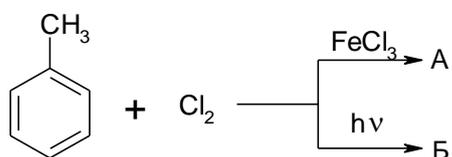


5. Напишите структурные формулы углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их согласно правилам ИЮПАК.

6. Напишите формулы изомеров ароматического углеводорода C_9H_{12} . Назовите их и укажите разновидность изомерии.

7. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ по реакции Фриделя-Краффта: а) бензола с бромистым этилом, б) толуола с бромистым изопропилом, в) *m*-ксилола с бромистым этилом.

8. Назовите продукты реакций, запишите уравнения реакций:



9. Напишите схему гидрирования бензола. В каких условиях происходит присоединение водорода?

10. Какие вещества образуются при действии хромовой смеси па следующие соединения: а) этилбензол, б) изопропилбензол, в) *втор*-бутилбензол, г) *o*-ксилол?

11. Напишите структурные формулы углеводородов состава C_9H_{10} и C_8H_{10} , которые при окислении образуют бензойную кислоту.

12. Напишите схемы следующих превращений: а) бензол \longrightarrow толуол \longrightarrow тринитротолуол; б) бензол \longrightarrow хлорбензол \longrightarrow фенол; в) бензол \longrightarrow этилбензол \longrightarrow стирол.

13. Напишите уравнения реакций бромирования (в ядро) следующих ароматических соединений: бензола, толуола, *m*-ксилола, *m*-динитробензола, *n*-нитротолуола. Расположите эти соединения в ряд по убывающей легкости бромирования. Назовите полученные вещества. Каков механизм бромирования бензола?

14. Приведите схему распределения электронной плотности в молекуле нитробензола. Как влияет введение нитрогруппы на электронную плотность в бензольном ядре? Какие из двух соединений – толуол или нитробензол легче вступают в реакцию нитрования и почему? Напишите схемы реакций.

15. Напишите схему исчерпывающего нитрования толуола. Назовите продукт реакции.

16. В какой последовательности надо проводить реакции, чтобы из бензола получить 1-хлор-2,4-динитробензол? Напишите уравнения реакций, укажите возможные побочные продукты.

17. Напишите уравнения реакций взаимодействия стирола (фенилэтилена): а) с хлористым водородом; б) с хлором; в) исчерпывающего гидрирования; г) полимеризации.

18. Получите реакцией Вюрца-Фиттига следующие углеводороды: *n*-этилтолуол; изобутилбензол; 1,3-диэтилбензол; кумол.

19. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных: а) бромбензола и бромистого изопропила, б) хлористого бензола и хлористого этила, в) *o*-бромтолуола и бромистого этила?

20. Какое строение имел ароматический углеводород состава $C_{11}H_{16}$, если при его окислении хромовой смесью была получена терефталевая кислота.

21*. Установите строение вещества состава C_7H_8 , если оно легко нитруется, образуя два изомера состава $C_7H_7NO_2$, а при окислении образует бензойную кислоту. Приведите уравнения реакций.

22. Напишите структурные формулы следующих соединений: дифенил, 1-пропилнафталин, β -нафталинсульфо кислота, 9-нитроантрацен, дифенилметан, 1,5-дифенилгексан.

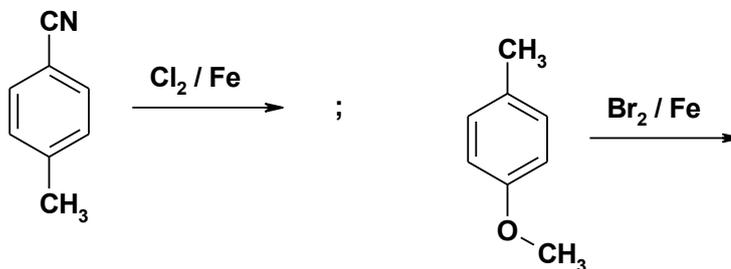
23. Сравните реакционную способность бензола и нафталина в реакциях электрофильного замещения, присоединения, окисления. Напишите соответствующие уравнения реакций.

24. Напишите структурные формулы и назовите соединения, образующиеся в реакциях (если они протекают) бутилбензола со следующими реагентами:

- а) разбавленный холодный раствор перманганата калия;
- б) горячий концентрированный раствор перманганата калия;
- в) хлористый ацетил ($AlCl_3$), а затем $Zn(Hg)$, HCl ;

- г) Cl_2 (Fe), а затем Cl_2 при облучении и нагревании;
 д) O_3 , а затем H_2O (Zn).

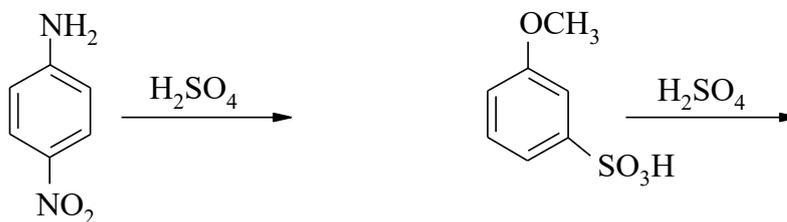
25. Рассмотрите совместное влияние двух групп на изомерный состав продуктов в следующих реакциях:



Напишите уравнения реакций, дайте названия исходным соединениям и продуктам.

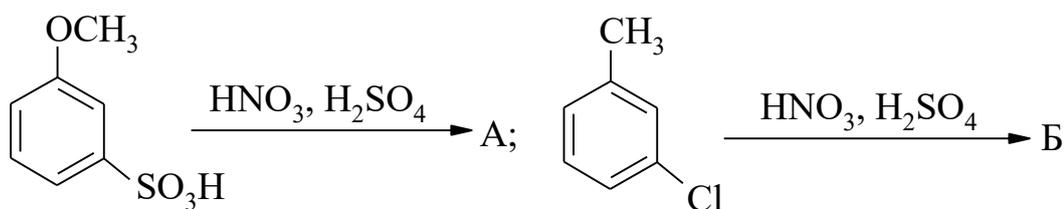
26. Расположите соединения в порядке увеличения реакционной способности в реакции бромирования (механизм S_EAr): бензол, нитробензол, бромбензол, толуол. Укажите электронные эффекты заместителей. Напишите уравнения реакций.

27. Рассмотрите влияние двух групп на изомерный состав продуктов в следующих реакциях:



Напишите уравнения реакций, дайте названия исходным соединениям и продуктам реакций. Укажите согласованную и несогласованную ориентацию.

28. Рассмотрите механизм нитрования и совместное влияние двух групп на изомерный состав продуктов в следующих реакциях:

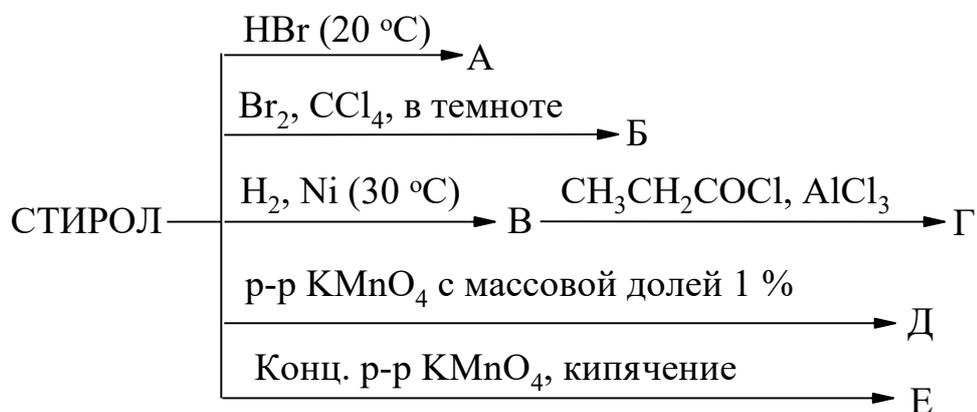


Напишите уравнение реакции образования электрофила, дайте названия исходным соединениям и продуктам реакций. Укажите согласованную и несогласованную ориентацию.

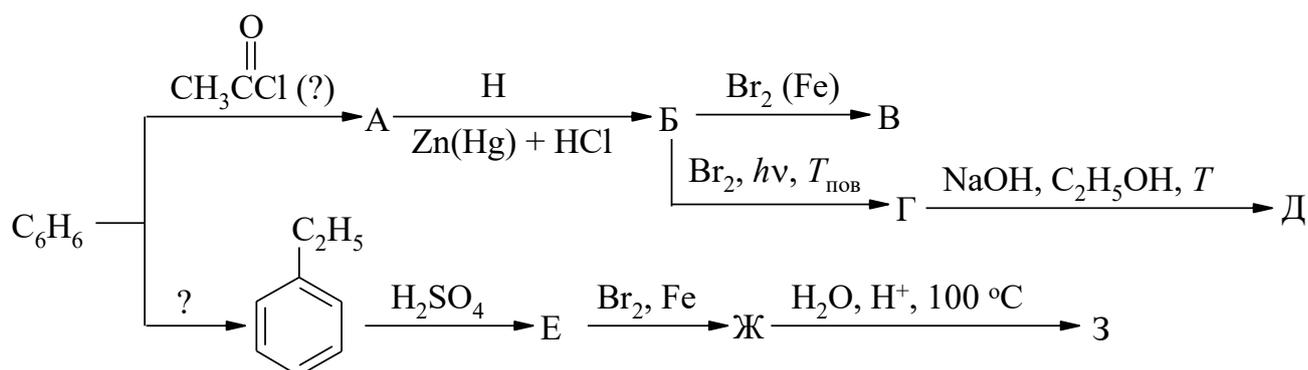
29. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите *m*-бромбензойную кислоту и *n*-дипропилбензол.

30. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите *n*-хлорбензойную кислоту и *n*-нитробутилбензол.

31. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизмы реакций:

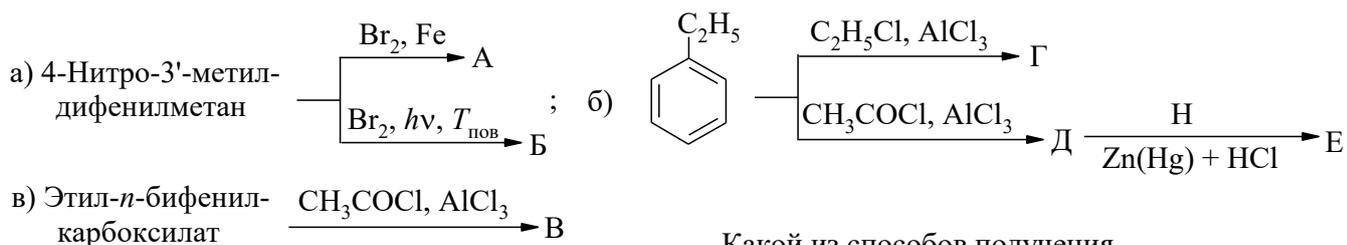


32. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизмы реакций:



33. Напишите структурные формулы и назовите соединения, образующиеся в реакциях изопропилбензола со следующими реагентами: а) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в присутствии AlCl_3 , а затем восстановление $\text{Zn(Hg)} + \text{HCl}$; б) Cl_2 (Fe); в) Cl_2 ($h\nu$), а затем спиртовой раствор щелочи при нагревании, г) O_3 , а затем H_2O (Zn).

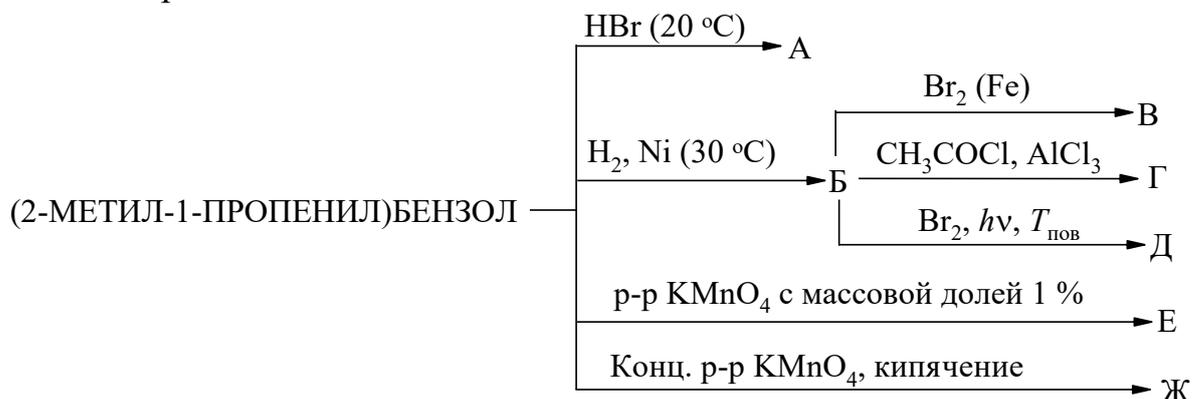
34. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизм реакций:



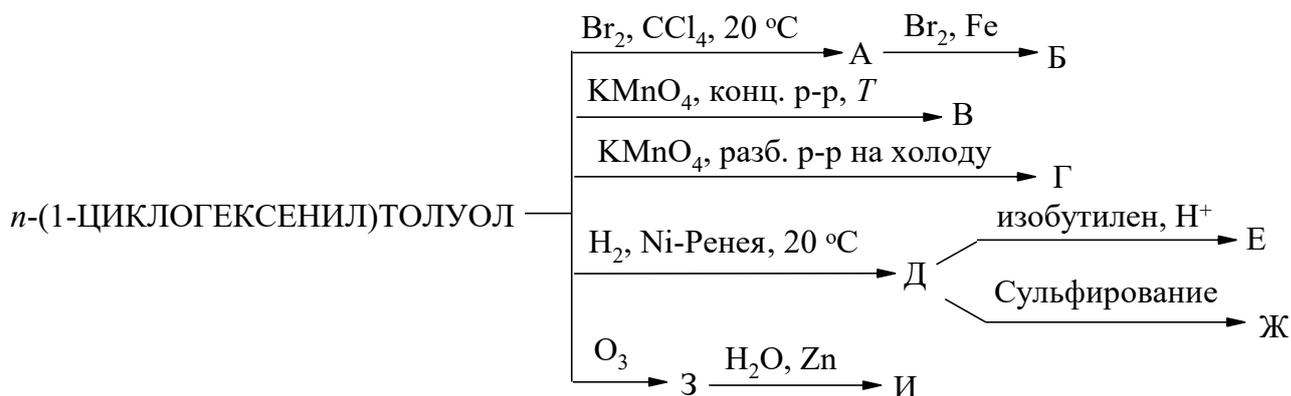
Какой из способов получения *n*-диэтилбензола предпочтительнее? Ответ обоснуйте.

35. Получите всеми способами изопропилбензол и напишите для него реакции (если они происходят) со следующими соединениями: а) уксусный ангидрид (AlCl_3); б) концентрированный раствор перманганата калия при нагревании; в) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{SO}_3)$; г) Br_2 ($h\nu$, нагревание), а затем спиртовой раствор щелочи при нагревании; д) $\text{HBr}(\text{CCl}_4, 20^\circ\text{C})$.

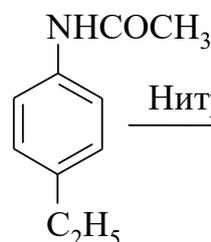
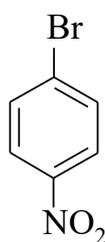
36. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизмы реакций:



37. Напишите уравнения реакций, назовите все соединения, укажите механизмы реакций:

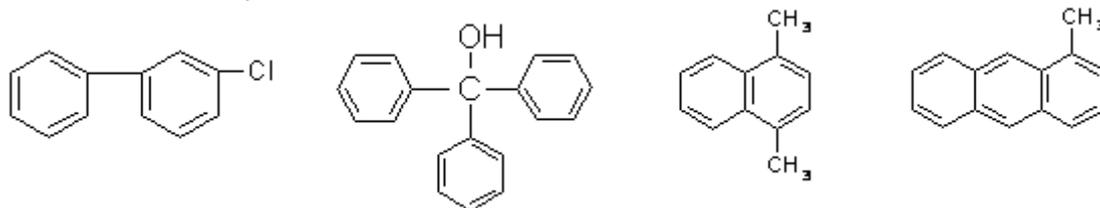


38. Рассмотрите механизм реакции и совместное влияние двух групп на изомерный состав продуктов в реакции:



Многоядерные ароматические соединения с неконденсированными и конденсированными бензольными ядрами

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

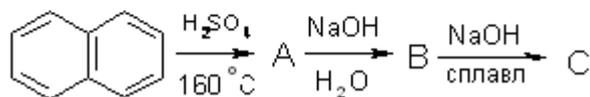
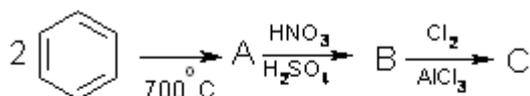
- а) 2,2'-динитродифенил;
- б) 4,4'-дихлордифенилметан
- в) о-толил-п-толилметан;
- г) 2-нафталинсульфоокислота;
- д) 9,10-дибромантрацен.

3. Получите из бензола:

- а) п-метилдифенил;
- б) трифенилметанол;
- в) п-толилфенилметан.

4. Используя в качестве исходных веществ фосген и диметиланилин получите 4,4'-тетраметилдиаминодифенилкетон. Напишите для кетона реакцию с аммиаком.

5. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме, назовите все органические вещества:



6. Получите из нафталина с наилучшим выходом:

- а) 2-нафтол;
- б) 1-нафтиламин;
- в) 1-бром-5-нитронафталин.

7. Получите из антрацена 2-сульфоантрахинон

РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

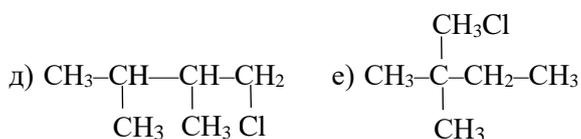
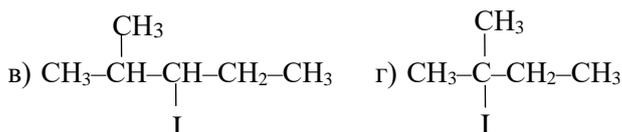
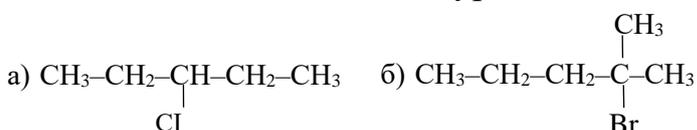
Галогензамещённые алканы Ароматические галогенпроизводные и металлоорганические соединения

Теоретические вопросы:

1. Приведите общую характеристику класса галогенпроизводных углеводородов: классификация, номенклатура, изомерия, особенности электронного строения, физические свойства.
2. Укажите характерные реакции галогенпроизводных, приведите уравнения реакций получения из этих соединений органических соединений различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, аминов, тиолов и сульфидов, нитроалканов, нитрилов).
3. Приведите схемы механизмов реакций S_N1 и S_N2 . Укажите влияние строения галогенпроизводных на скорость реакций замещения.
4. Какие соединения характеризуются повышенной подвижностью атома галогена? Почему?
5. Какие соединения характеризуются пониженной подвижностью атома галогена? Почему?
6. Каким способом можно активировать галогенарены? Как при этом меняется механизм реакции? Рассмотрите строение анионного комплекса (Мейзенгеймера).
7. Сформулируйте правило Зайцева. В каких условиях протекают реакции элиминирования галогеноводорода?

Упражнения и задания:

1. Назовите следующие галогенпроизводные по международной систематической номенклатуре:



Укажите, какие из них относятся к первичным, вторичным и третичным галогеналкилам.

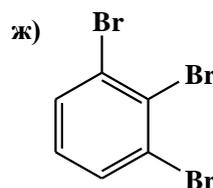
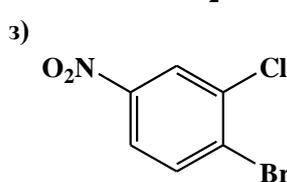
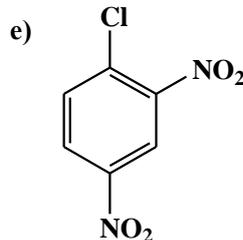
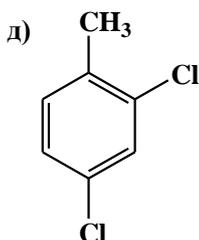
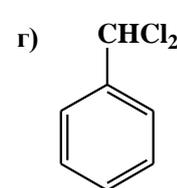
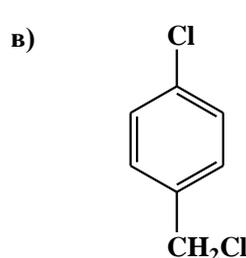
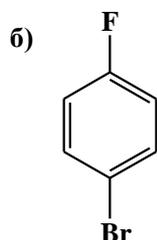
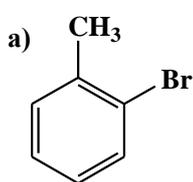
2. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-бром-2-бутена; б) 1-бром-2-метилпропана; в) 3-бромбутена-1.

3. Назовите по международной номенклатуре следующие

- полигалогенпроизводные:



- ароматические галогенпроизводные соединения:



4. Чем объяснить максимальную активность йодпроизводных по сравнению с другими галогеналкилами в реакциях нуклеофильного замещения типа: $\text{R}-\text{I} + \text{NaOH} \rightarrow$; $\text{R}-\text{I} + \text{NaSH} \rightarrow$; $\text{R}-\text{I} + \text{NaCN} \rightarrow$? Завершите схемы реакций.

5. Какое галогенпроизводное (1-бромбутан или 2-метил-2-бромпропан) легче подвергается гидролизу? Напишите уравнения химических реакций.

6. Для какого из указанных ниже веществ легче пойдёт реакция гидролиза по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$:

а) 2-хлор-2-метилбутан;

б) 2-хлорбутан;

в) 1-хлорбутан;

г) 1-хлор-2-метилбутена-2. Дайте объяснения.

7. Расположите в порядке увеличения скорости нуклеофильного замещения брома в следующих соединениях: 1-бром-4-метилпентан, 3-бром-2-метилпентен-2, 1-бром-3-метилбутен-2? Ответ поясните.

8. Напишите уравнения реакций бензилхлорида со следующими соединениями:

- 1) гидроксидом натрия (водным раствором),
- 2) аммиаком,
- 3) цианидом калия,
- 4) этилатом натрия.

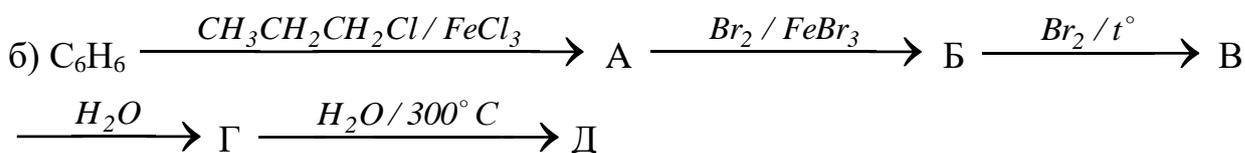
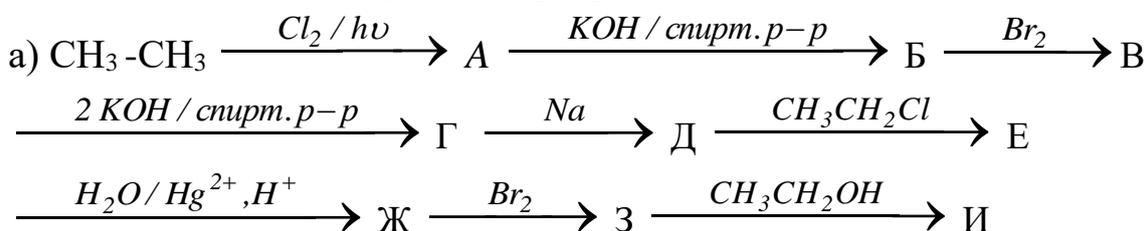
Рассмотрите механизм (S_N1) этих реакций. Объясните, почему хлор в бензилхлориде обладает высокой подвижностью.

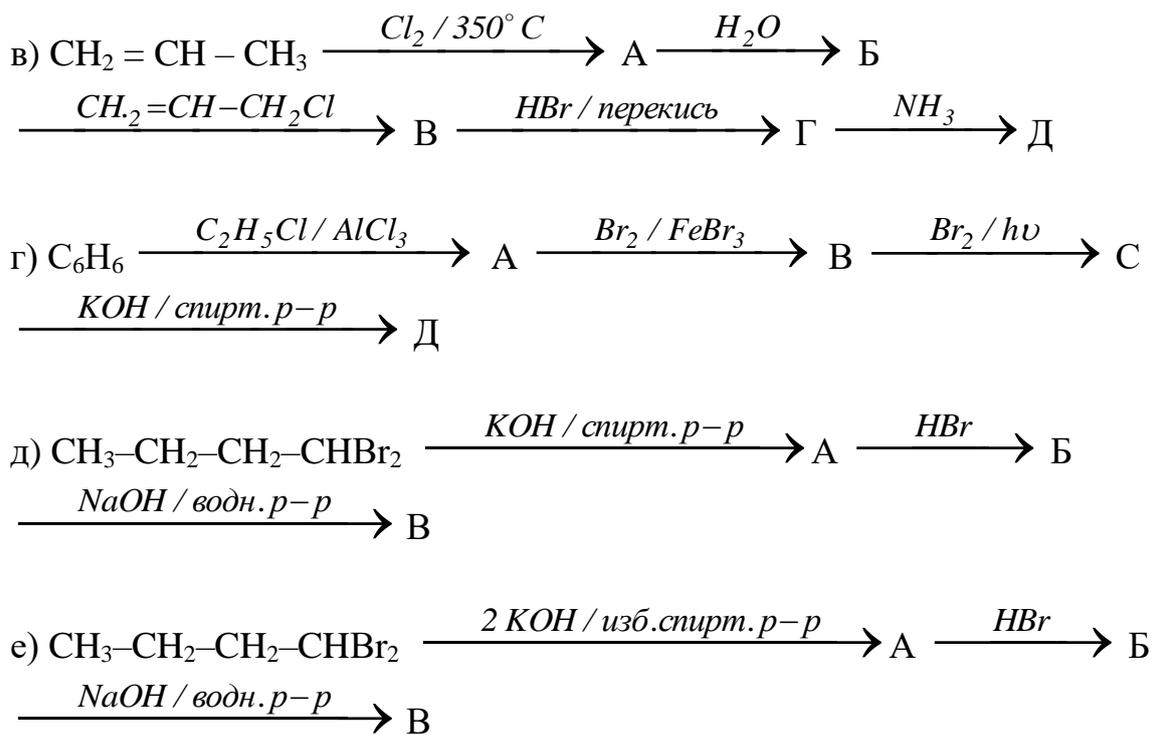
9. Объясните причину низкой реакционной способности атома галогена в бензольном ядре по сравнению с атомом галогена в боковой цепи. Напишите продукты реакций взаимодействия хлорбензола и хлористого бензила с NaOH.

10. Расположите соединения каждой группы в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях S_N1 : а) бензилхлорид, *para*-метилбензилхлорид, *para*-нитробензилхлорид; б) бензилбромид, 1-бром-1-фенилэтан, 1-бром-2-фенилэтан; в) 1-хлор-3-фенилпропан, 2-хлор-2-фенилпропан, 1-хлор-1-фенилпропан.

11. Расположите соединения каждой группы в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях S_N2 : а) 2-бром-2-метилбутан, 1-бромпентан, 2-бромпентан; б) 1-бром-3-метилбутан, 2-бром-2-метилбутан, 2-бром-3-метилбутан; в) 1-бромбутан, 1-бром-2,2-диметилпропан, 1-бром-2-метилбутан.

12. Осуществите следующие превращения:





13. Какие продукты образуются при взаимодействии 1,2-дибромпропана и 1,1-дибромпропана со спиртовым раствором щелочи?

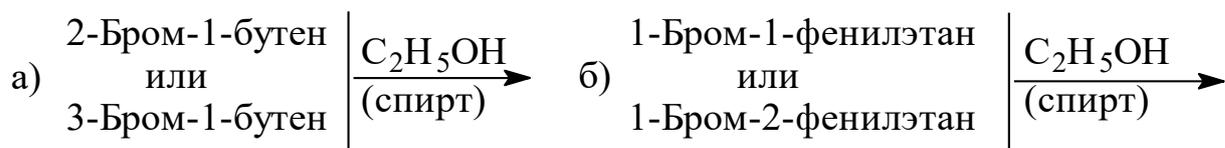
14. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно из 1-бромбутана получить 2-бромбутан.

15. Напишите формулу дигалогенпроизводного и реакции его превращений, если после отщепления от него двух молекул хлороводорода в спиртовом растворе щелочи образуется соединение, гидратация которого по Кучерову приводит к образованию бутанона-2.

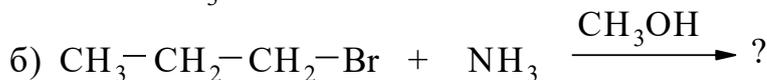
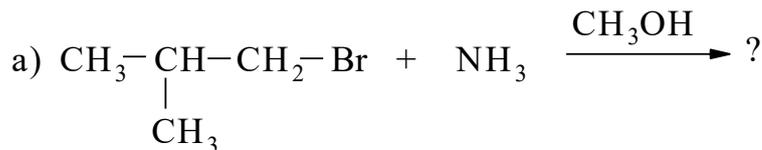
16. Укажите, в каком из растворителей скорость гидролиза *трет*-бутилхлорида будет наибольшей: водный раствор муравьиной кислоты, бензол, водный спирт. Дайте объяснение.

17. Бромистый бензил реагирует с водой в растворе муравьиной кислоты с образованием спирта. Скорость реакции не зависит от концентрации раствора. С этилатом натрия в сухом спирте бромистый бензил реагирует с образованием этилбензилового эфира, скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов. Объясните, как влияет сила нуклеофила и полярность растворителя на механизм реакции.

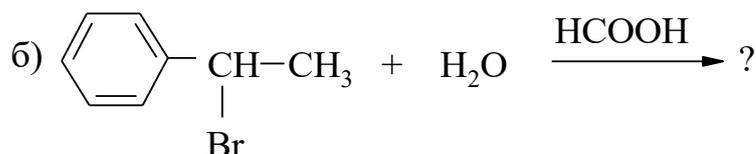
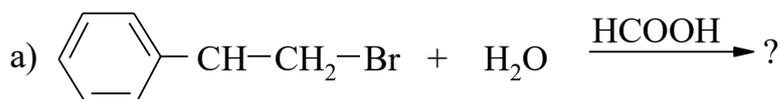
18. В каждой паре соединений укажите более реакционноспособное, ответ обоснуйте:



19. Какая из указанных реакций будет протекать быстрее:



20. Какая из указанных реакций будет протекать быстрее:



21. Относительная скорость гидролиза алкилбромидов (в муравьиной кислоте) $\text{R}-\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{HBr}$ зависит от строения радикала R:

R	(CH ₃) ₃ C-	(CH ₃) ₂ CH-	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ -
отн. скорость	100 000 000	45	1,7	1

С каким механизмом согласуется такое соотношение между скоростью и строением алкилбромидов? Рассмотрите механизм реакции, укажите факторы, благоприятствующие этому механизму.

22. Рассмотрите механизм реакции ацетолиза хлористого этила, укажите факторы, благоприятствующие этому механизму.

23. Скорость гидролиза третичного бромистого бутила в растворе этилового спирта с массовой долей 80 % при 50 °С в 5000 раз больше, чем скорость гидролиза бромистого изопропила. Рассмотрите механизм гидролиза, дайте объяснение приведенному факту.

24. Рассмотрите механизм реакции ацетолиза бромистого пропила, укажите факторы, благоприятствующие этому механизму.

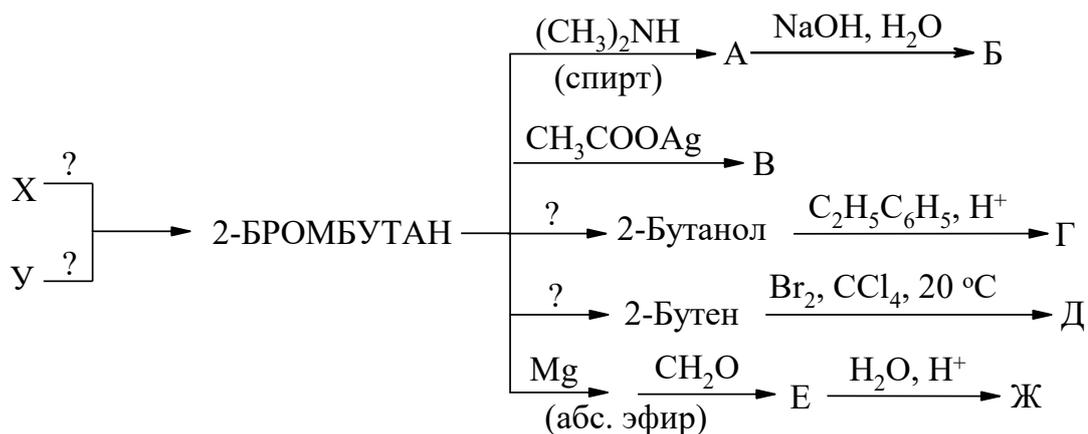
25. Рассмотрите механизм реакции ацетолиза *трет*-бутилбромидов, укажите факторы, благоприятствующие этому механизму.

26. Сравнение относительных скоростей реакций $\text{R}-\text{Br} + \text{HOH} \rightarrow \text{R}-\text{OH} + \text{HBr}$ дает следующие результаты:

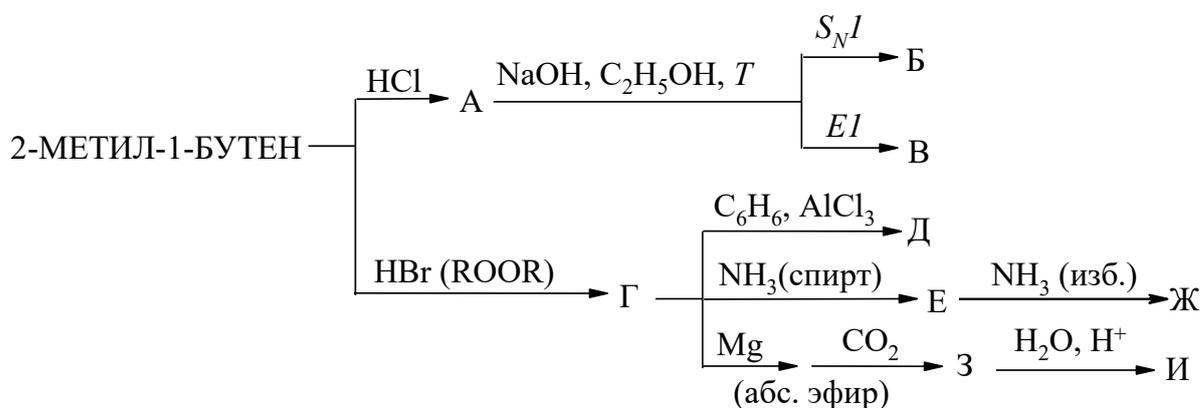
R	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
Относительные скорости реакций	1,05	1	12	1,2·10 ⁶

Дайте объяснение полученным результатам. Рассмотрите механизм реакции, укажите факторы, способствующие протеканию реакции по этому механизму.

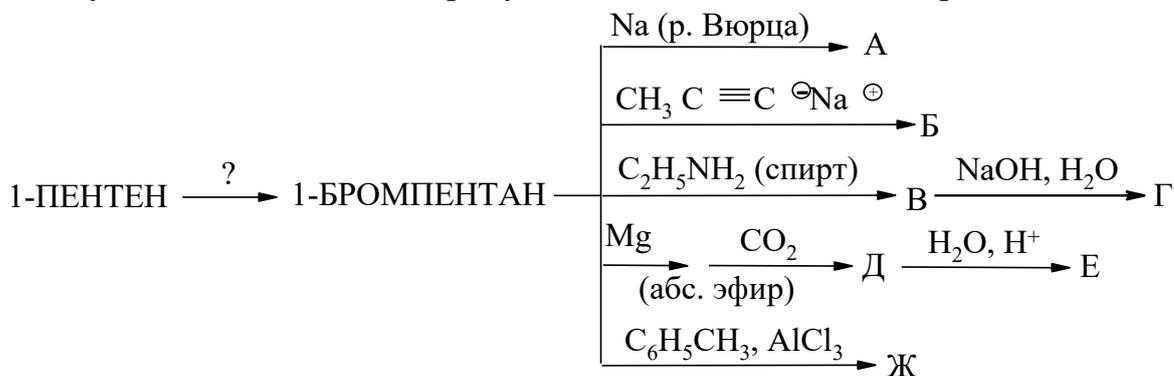
27. Напишите уравнения реакций, приведенных в схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты. Укажите механизмы реакций.



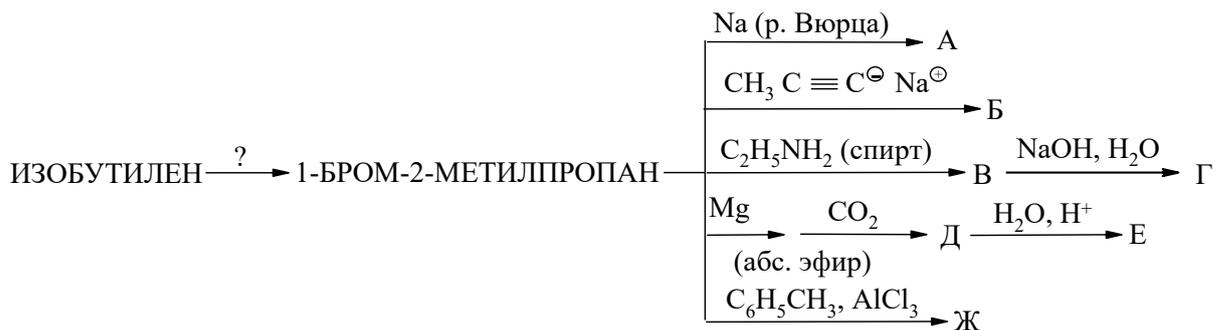
28. Напишите уравнения превращений, приведенных в схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты. Укажите механизмы реакций.



29. Напишите уравнения превращений, приведенных в схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты. Укажите механизмы реакций.



30. Напишите уравнения превращений, приведенных в схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты. Укажите механизмы реакций.



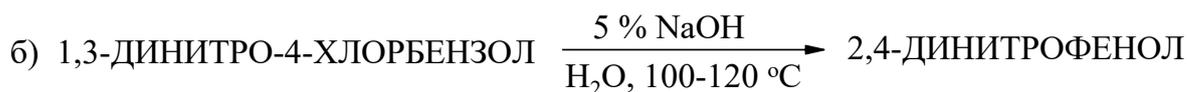
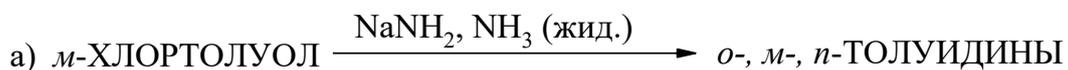
31. Рассмотрите механизм нуклеофильного замещения на примере взаимодействия *p*-нитрохлорбензола с водным раствором аммиака при нагревании. Объясните механизм активирующего влияния нитрогруппы, почему в подобную реакцию не вступает *m*-нитрохлорбензол?

32. Рассмотрите механизм нуклеофильного замещения на примере взаимодействия *p*-нитрохлорбензола с цианидом калия в спирте при нагревании. Объясните механизм активирующего влияния нитрогруппы, почему в подобную реакцию не вступает *m*-нитрохлорбензол?

33. На примере реакции бромбензола с амидом натрия в жидком аммиаке изложите сущность механизма нуклеофильного замещения, включающего стадию образования дегидробензола.

34. Рассмотрите механизм нуклеофильного замещения на примере взаимодействия *p*-нитрохлорбензола с диметиламином при нагревании. Объясните механизм активирующего влияния нитрогруппы, почему в подобную реакцию не вступает *m*-нитрохлорбензол?

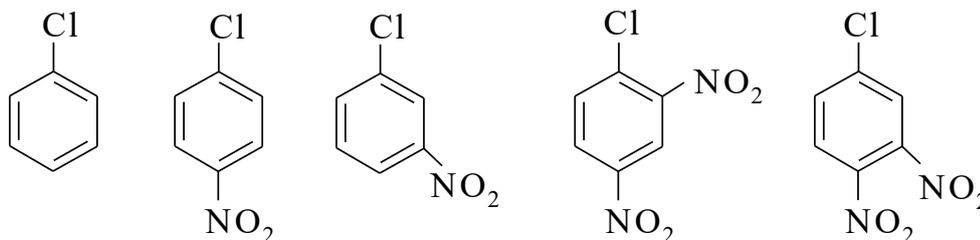
35. Объясните результаты следующих реакций, приведите механизмы:



36. Охарактеризуйте влияние электронодонорных и электроноакцепторных групп на реакционную способность арилхлоридов в реакции нуклеофильного замещения. Расположите соединения в порядке возрастания реакционной способности: 1,3,5-Тринитро-6-хлорбензол, *p*-хлортолуол, *p*-нитрохлорбензол. Приведите механизм реакции наиболее реакционноспособного соединения с гидроксидом натрия.

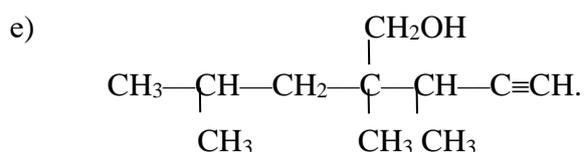
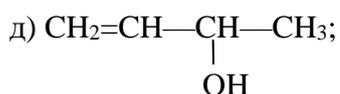
37. При нагревании 1-нитро-3,4-дихлорбензола с водным раствором гидроксида натрия замещается избирательно только один атом хлора. Рассмотрите механизм реакции, объясните влияние нитрогруппы на устойчивость промежуточного карбаниона.

38. Расположите соединения в порядке возрастания реакционной способности в их реакции с 10 % водным раствором NaOH при нагревании:



Приведите механизм реакции для наиболее реакционноспособного соединения, объясните влияние нитрогруппы на устойчивость промежуточного карбаниона.

39. Объясните результаты следующих реакций, приведите механизмы:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по рациональной номенклатуре:

а) 2,3-диметилбутанол-2; б) 2-метилбутин-3-ол-2; в) 2,2,4-триметилпентанол-3; г) бутен-3-ол-2; д) 2-метилпентанол-3; е) 2,3-диметилпентадиол-2,3; ж) 4,4-диметилпентен-1-ол-3.

3. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по номенклатуре ИЮПАК: а) метилизобутилкарбинол; б) диизо-пропилкарбинол; в) изопропилтретбутилкарбинол; г) этилизопропил-карбинол; д) третбутиловый спирт; е) изопропилвинилкарбинол.

4. Напишите структурные формулы спиртов состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ и назовите их. Укажите, какие из изомеров содержат ассиметричные атомы углерода.

5. Напишите структурные формулы (по одному изомеру) первичных, вторичных и третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назовите их.

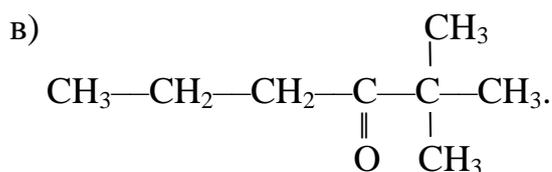
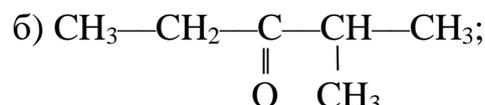
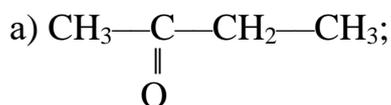
6. Напишите структурные формулы третичных гептиловых спиртов и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

7. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

8. Сравните электронное строение молекулы воды и молекулы этанола. Что общего между ними и чем они отличаются?

9. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: 3,3-диметилбутанол-3; 2-метилпентанол-2; 3-метилгексанол-2.

10. Какие одноатомные спирты получатся при восстановлении следующих соединений:



Для полученных спиртов напишите реакции дегидратации.

11. Напишите схемы следующих превращений: а) хлористого бутила в бутанол-2; б) 2-бром-3-метилпентана в 3-метилпентанол-3; в) хлористого изоамила в метилизопропилкарбинол.

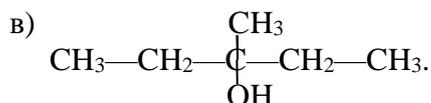
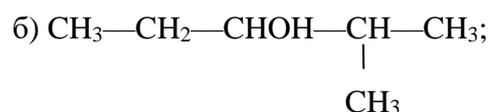
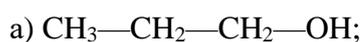
12. С помощью каких реакций можно осуществить превращение $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHON—CH}_2\text{—CH}_3$?

13. Напишите уравнения реакций гидратации бутена-1 и 3-метилпентена-1 в присутствии серной кислоты. Полученные соединения назовите и докажите их строение окислением.

14. Получите из соответствующих непредельных соединений изоамиловый спирт, метилизобутилкарбинол, 2-метилбутанол-2. Для полученных спиртов напишите уравнения реакций окисления, дегидрирования и дегидратации.

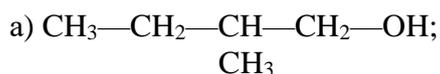
15. Получите спирты реакций Гриньяра, исходя из формальдегида и бромистого изопропилмагния; уксусного альдегида и бромистого *втор*-бутилмагния; метилэтилкетона и бромистого пропилмагния.

16. Напишите уравнения реакций окисления следующих спиртов:



Назовите продукты реакций.

17. Напишите уравнения реакций дегидратации следующих соединений при температурах $< 140^\circ\text{C}$ и $> 140^\circ\text{C}$:



18. Используя реакцию Вагнера, получите из соответствующего непредельного соединения 2-метилбутандиол-2,3. Напишите уравнение реакции образования из него гликолята меди.

19. Как называется реакция взаимодействия спиртов и карбоновых кислот? Каковы условия её проведения? Каково её практическое значение?

20. Из пропилена получите глицерин и напишите для него уравнения реакций с уксусной и азотной кислотами.

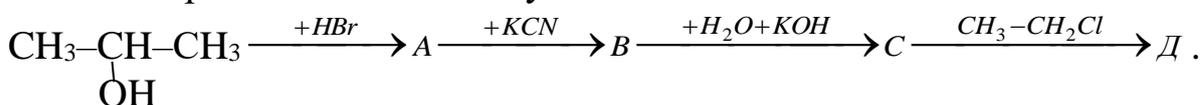
21. Напишите формулу спирта, который при окислении образует ацетон ($\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$) и уксусную кислоту (CH_3COOH).

22. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением

водорода, при окислении дает кетон состава $C_5H_{10}O$, а при дегидратации образует триметилэтилен.

23. Объясните, почему глицерин в отличие от одноатомных спиртов способен реагировать с гидроксидами тяжелых металлов. Ответ подтвердите уравнением реакции.

24. На пропанол-2 подействуйте последовательно:



25. Напишите формулы промежуточных и конечных соединений в схеме:

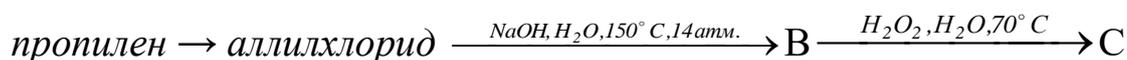


D.

Напишите уравнение соответствующих реакций.

26. Напишите уравнения реакций взаимодействия 3-метилбутанола-2 с PCl_5 , с уксусной кислотой, бромистым водородом.

27. Свыше 200 лет назад шведский аптекарь К.В. Шееле получил при нагревании оливкового масла с оксидами свинца вещество, до сих пор широко применяемое в фармации в качестве лекарственного средства при сердечно-сосудистых заболеваниях. Приведите строение всех соединений в схеме, лежащей в основе современного промышленного способа получения вещества С:

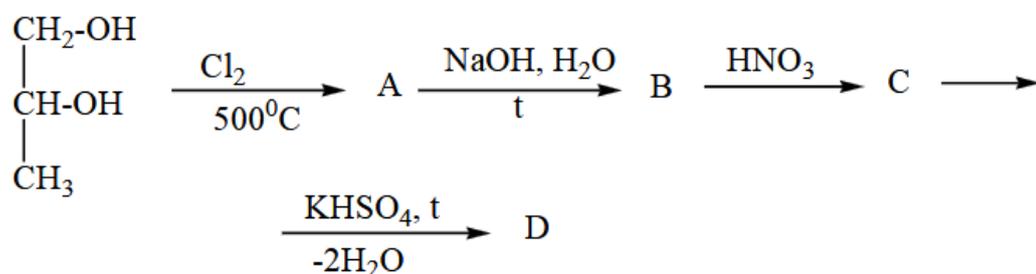
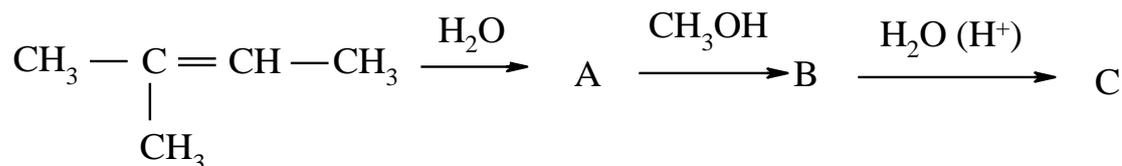
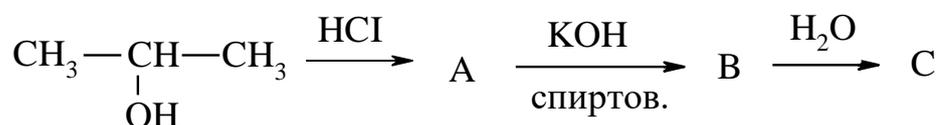
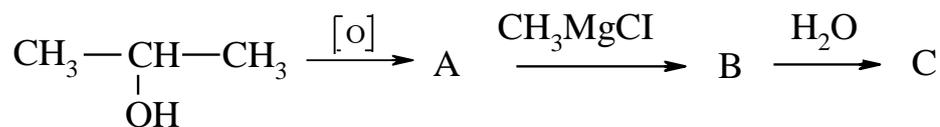
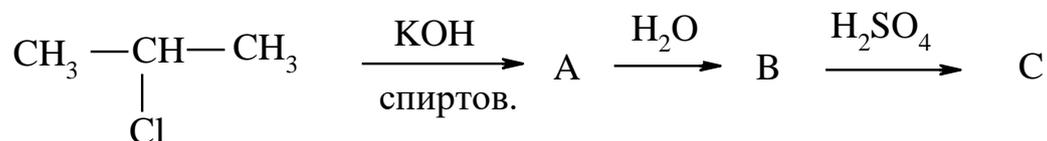
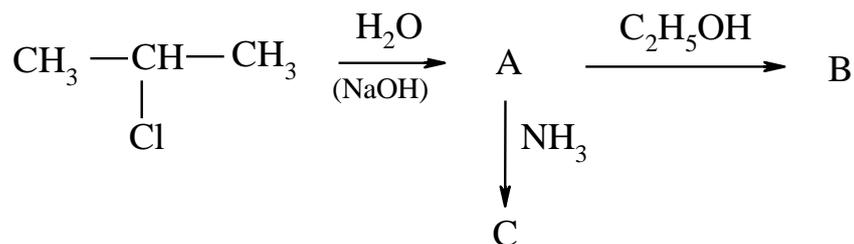


28. Спирт общей формулы $C_8H_{18}O$ при дегидратации образует алкен, при озонлизе которого образуется только 2-бутанон. Определите строение исходного спирта и образующегося алкена.

29. Напишите формулы следующих соединений: а) дипропиловый эфир; б) изобутилметиловый эфир; в) 3-метокси-1-пентанол; г) 2-метоксибутан; д) 1,2-эпоксипропан; е) бутилвиниловый эфир; ж) втор-бутилизобутиловый эфир.

30. С использованием реакции Вильямсона получите следующие соединения: а) метилпропиловый эфир; б) фенилэтиловый эфир; в) трет-бутил-метиловый эфир; г) метилциклогексиловый эфир; д) изопропилметиловый эфир. На полученные простые эфиры подействуйте концентрированной иодистоводородной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций.

31. Осуществите превращения:



32. Для соединений с близкими молекулярными массами: неопентильовый спирт (88), 2-метил-2-метоксипропан (88), неогексан $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (86) – в произвольном порядке приведены температуры кипения: 49,7; 113; 55 °С. Укажите температуру кипения каждого соединения, дайте объяснение.

33. Для соединений с близкими молекулярными массами: 1-пропанол (60), метилэтиловый эфир (60), пропионовый альдегид (58) – в произвольном порядке приведены температуры кипения: 48,8; 97; 10,8 °С. Укажите температуру кипения каждого соединения, дайте объяснение.

Фенолы, тиолы

Теоретические вопросы:

1. Дайте общую характеристику класса фенолы: номенклатура, изомерия, электронное строение фенола, кислотность фенолов. Простейшие представители: фенол, крезолы, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, пирогаллол.

2. Объясните строение и химические свойства фенолов, ответ подтвердите уравнениями химических реакций. На конкретных примерах покажите взаимовлияние гидроксильной группы и бензольного ядра в молекуле фенола. Приведите уравнения карбоксилирования фенолятов щелочных металлов (реакция Кольбе).

3. Дайте определение класса тиолов, приведите формулы простейших представителей. Сравните их кислотные и нуклеофильные свойства с свойствами спиртов и фенолов.

Упражнения и задания:

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: *o*-крезола; *n*-нитрофенола; *n*-метокситолуола; *o*-бромфенола; *m*-сульфофенола; *m*-этоксинитробензола, сим.тринитрофенола.

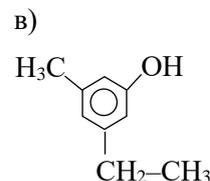
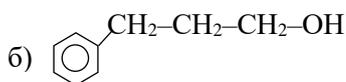
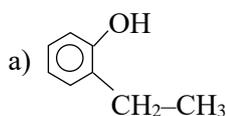
Назовите соединения по системе ИЮПАК.

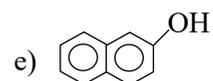
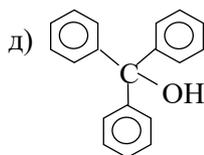
2. Напишите структурные формулы всех изомеров фенола: двухатомных состава $C_6H_4(OH)_2$, трехатомных состава $C_6H_3(OH)_3$. Назовите их по системе ИЮПАК.

3. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений ароматического ряда состава C_7H_8O (фенолов, ароматических спиртов, простых эфиров) и назовите их.

4. Объясните, почему фенолы имеют более сильные кислотные свойства, чем спирты. При наличии каких заместителей усиливаются кислотные свойства фенола? Приведите примеры.

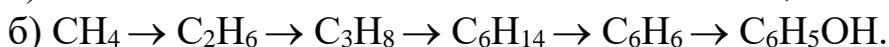
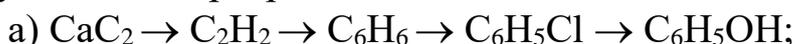
5. Назовите все соединения и определите, какие из приведенных соединений относятся к фенолам и какие к ароматическим спиртам:





6. С помощью каких химических реакций можно отличить ароматические спирты от изомерных им фенолов? Покажите различие в химических свойствах бензилового спирта и *o*-крезола. Напишите уравнения соответствующих реакций.

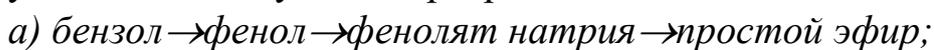
7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:



8. Получите из толуола *n*-крезол. Напишите для крезоло реакции с едким натром, ацетилхлоридом.

9. Напишите уравнения реакций фенола со следующими веществами: а) бромной водой; б) разбавленной азотной кислотой; в) ацетилхлоридом; г) формальдегидом. Назовите продукты реакций.

10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) *ацетилен* → *уксусный альдегид* → *этиловый спирт* → *винилэтиловый эфир*;



11. Напишите уравнения реакций конденсации фенола со следующими соединениями: а) формальдегидом; б) уксусным альдегидом; в) ацетоном. Укажите техническое применение этого типа реакции.

12. Как получить из соответствующих фенолов и хлорангидридов кислот: а) фениловый эфир изомасляной кислоты; б) α -нафтиловый эфир валериановой кислоты?

13. В настоящее время фенол получают кумольным способом, разработанным советскими учеными. Составьте уравнение реакции получения фенола по названному способу. В чем его ценность? Дайте название промежуточному и конечным продуктам.

14. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых можно получить: а) из толуола *n*-крезол; б) из нитробензола *m*-нитрофенол; в) из нафталина α -нафтол; г) из антрацена 1-оксиантрацен. Объясните реакции. Назовите все промежуточные продукты.

15. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) этантиол; 2) меркаптобензол; 3) пропантиол-2; 4) 3-метилтиофенол; 5) этандитиол-1,2; 6) бензилмеркаптан; 7) натрия этантиолят.

16. Напишите схемы получения бутантиола-1 и метилэтилсульфида из соответствующих галогенопроизводных углеводов.

17. Сравните кислотные свойства: 1) этантиола и этанола; 2) фенола и тиофенола. Ответ поясните. Напишите схемы реакций, позволяющих отличить этанол и этантиол.

18. Используя в качестве исходных соединений 1-бромпропан, муравьиный альдегид и любые неорганические соединения, получите (на основе Mg-органического синтеза) спирт, а затем окислите его. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

19. Используя в качестве исходных соединений бромбензол, муравьиный альдегид и любые неорганические соединения, получите (на основе Mg-органического синтеза) спирт, а затем окислите его. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

20. Используя в качестве исходных соединений 1-бутен и любые неорганические соединения, получите 3-метил-4-гептанол (на основе Mg-органического синтеза) и масляный альдегид. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

21. Используя в качестве исходных соединений втор-бутиловый и этиловый спирты и любые неорганические соединения, получите 3-метил-2-пентанол (на основе Mg-органического синтеза) и масляный альдегид. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

22. Для следующих соединений: *n*-крезол, фенол, *n*-нитрофенол, метанол – в произвольном порядке приведены pK_a : 7.2, 16.0, 9.99, 10.26. Укажите pK_a для каждого соединения, располагая их в ряд по увеличению кислотности. Объясните изменение кислотности в этом ряду, сравнивая устойчивость сопряженных оснований. Получите натриевые соли этих веществ.

23. Для следующих соединений: *n*-крезол., пикриновая кислота, фенол – в произвольном порядке приведены pK_a : 9.99, 0.38, 10.26. Укажите pK_a для каждого соединения, располагая их в ряд по увеличению кислотности. Объясните изменение кислотности в этом ряду, сравнивая устойчивость сопряженных оснований.

24. Для следующих соединений: *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол, *n*-крезол – в произвольном порядке приведены pK_a : 7.2, 9.3, 10.26. Укажите pK_a для каждого соединения, располагая их в ряд по увеличению кислотности. Объясните изменение кислотности в этом ряду, сравнивая устойчивость сопряженных оснований.

25. Для следующих соединений: *m*-нитрофенол, ацетилен вода, этанол – в произвольном порядке приведены pK_a : 15.7, 9.3, 25.0, 18.0. Укажите pK_a для каждого соединения, располагая их в ряд по увеличению кислотности. Объясните изменение кислотности в этом ряду, сравнивая устойчивость сопряженных оснований.

26. Выполните последовательные превращения: а) бромбензол → Mg-органическое соединение (Б); б) соединение Б введите в реакцию с муравьиным альдегидом, а затем с разбавленной минеральной кислотой. Укажите условия реакций, назовите конечные продукты.

27. Выполните последовательные превращения: а) 1-бромпропан → Mg-органическое соединение (Б); б) соединение Б введите в реакцию с оксидом этилена, а затем с разбавленной минеральной кислотой. Укажите условия реакций, назовите конечные продукты.

28. Выполните последовательные превращения: а) бромметан → Mg-органическое соединение (Б); б) соединение Б введите в реакцию с бензальдегидом, а затем с разбавленной минеральной кислотой. Укажите условия реакций, назовите конечные продукты.

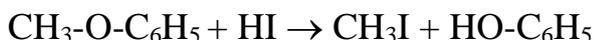
29. Продукт гидроборирования и последующего окисления 3,3-диметил-1-бутена ввели в реакцию с металлическим натрием, а затем с бромистым изобутилом. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

30. Продукт гидроборирования и последующего окисления (H_2O_2 , NaOH) 3-метил-1-бутена ввели в реакцию с натрием, а затем с хлористым бензилом. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы, назовите промежуточные и конечный продукты.

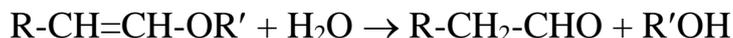
31. Реакция Вильямсона является важным методом синтеза простых эфиров. Какую пару соединений следует выбрать для получения *n*-метилфенетола: $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ или $n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$? Рассмотрите механизм реакции, дайте объяснение.

32. Выберите исходные соединения для синтеза этил-*трет*-бутилового эфира по реакции Вильямсона: $\text{RONa} + \text{R}'\text{Hal} \rightarrow \text{ROR}' + \text{NaHal}$. Рассмотрите механизм реакции, обоснуйте свой выбор. Предложите другой способ получения этого эфира.

33. Рассмотрите механизм приведенной реакции, объясните результат:

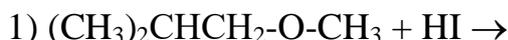


34. Алкилвиниловые эфиры, устойчивые в щелочных средах, гидролизуются в присутствии кислот по схеме:



Предложите возможный механизм реакции.

35. Предположите, в каком направлении будет происходить расщепление иодоводородной кислотой несимметричных эфиров;



Рассмотрите механизмы, дайте объяснение.

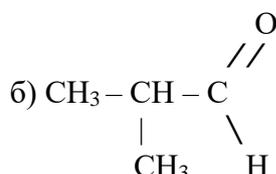
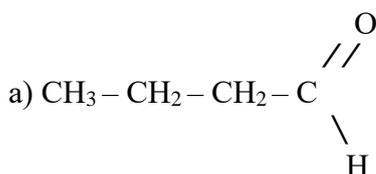
Карбонильные соединения

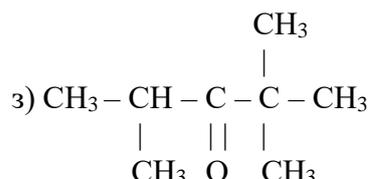
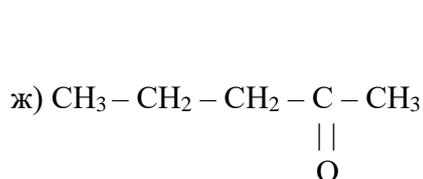
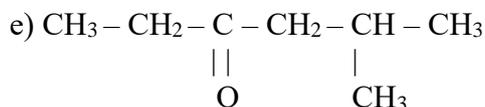
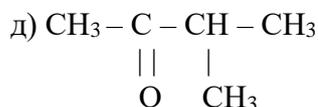
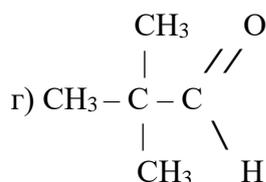
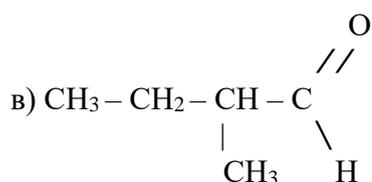
Теоретические вопросы:

1. Какие соединения называются альдегидами и кетонами? Объясните сходство и различие в строении альдегидов и кетонов. Напишите гомологический ряд альдегидов, приведите их общую формулу, рассмотрите рациональную и международную номенклатуру альдегидов (кетонов).
2. Укажите характерные реакции на альдегиды и кетоны. Напишите уравнения реакций. Каковы сходства и различия в химическом поведении альдегидов и кетонов?
3. Рассмотрите СН-кислотность карбонильных соединений и кето-енольную таутомерию. Приведите реакции енольных форм: α -галогенирование, галоформное расщепление.
4. Что такое альдольная и кротоновая конденсация? Приведите примеры уравнений химических реакций.
5. Рассмотрите реакции окисления и восстановления карбонильных соединений, отметьте среди них реакции диспропорционирования: реакция Канниццаро, бензоиновая конденсация.
6. Рассмотрите способы получения и техническое применение альдегидов и кетонов.

Упражнения и задания:

1. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов состава C_4H_8O , $C_5H_{10}O$ и дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите структурные формулы кетонов $C_7H_{14}O$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода. Назовите их.
3. Напишите структурные формулы следующих веществ:
 - а) 2,3-диметилбутаналь;
 - б) 2,4-диметилпентаналь;
 - в) 5,5-диметилгексанон-3.
4. Назовите по рациональной и международной номенклатурам следующие соединения:

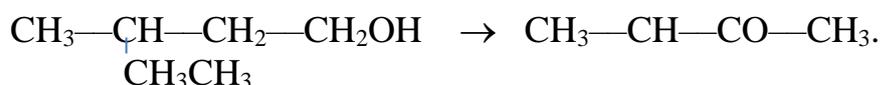




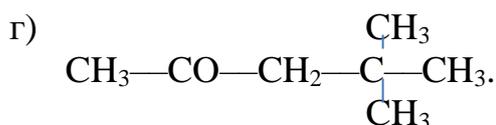
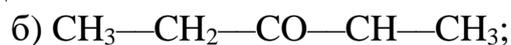
5. Напишите формулы муравьиного и уксусного альдегидов. У какого альдегида карбонильная группа более активна?

6. Напишите структурные формулы *o*- и *n*-толуиловых альдегидов; *o*-метоксибензальдегида; фенил-*n*-толилкетона; 4,4-дибромбензофенона.

7. С помощью каких реакций можно осуществить превращение



8. Напишите схемы окисления альдегидов и кетонов:



9. Выведите формулы кетонов, при окислении которых были получены следующие продукты: а) уксусная и пропионовая кислоты, CO_2 , H_2O ; б) уксусная, пропионовая и изомасляная кислоты, CO_2 и H_2O .

10. Напишите уравнения реакций серебряного зеркала для следующих альдегидов: уксусного, пропионового, 3-метилпентанала.

11. Напишите уравнения реакций полимеризации муравьиного альдегида с образованием триоксиметилена и параформальдегида.

12. Напишите уравнения реакций альдольной конденсации следующих соединений: масляного альдегида, диэтилкетона. Проведите кротоновую конденсацию. Назовите продукты реакции.

13. Напишите уравнения реакций восстановления до спиртов следующих соединений: бензойного альдегида, ацетофенона.

14. Какие вещества образуются при диспропорционировании бензойного и о-толуилового альдегидов в присутствии 50%-ного раствора КОН?

15. В чем сущность реакций полимеризации и поликонденсации? Напишите уравнения, в которых формальдегид вступает в реакцию:

а) полимеризации;

б) поликонденсации.

16. Напишите уравнения реакций окисления, при помощи которых можно осуществить превращения.

а) *первичный спирт* → *альдегид* → *кислота*;

б) *вторичный спирт* → *кетон* → *две кислоты*.

17. Напишите схему взаимодействия *n*-толуилового альдегида со следующими веществами: синильной кислотой, гидросульфитом натрия, анилином, пятихлористым фосфором, ацетоном, спиртовым раствором цианистого калия.

18. Получите любым способом метилизопропилкетон. Напишите уравнения реакций взаимодействия его с гидразином.

19. Из этилацетилену получите бутанон. Напишите для него уравнения реакций с пятихлористым фосфором, с синильной кислотой, с гидросульфитом натрия.

20. Напишите уравнения реакции метилэтилена с гидросульфитом натрия и реакции разложения гидросульфитного соединения соляной кислотой.

21. Какими способами можно синтезировать следующие альдегиды и кетоны: уксусный альдегид, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, пропионовый альдегид. Напишите уравнения реакций.

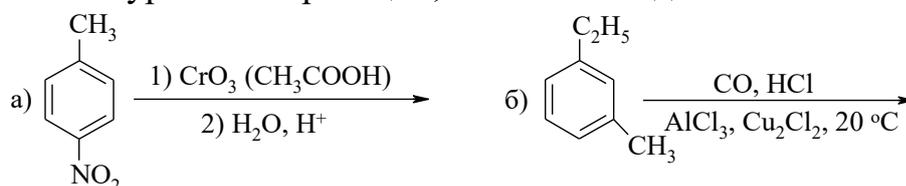
22. Получите любым способом метилизопропилкетон. Напишите уравнения реакций взаимодействия его с гидразином.

23. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить 3-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь?

24. Гидратацией соответствующего ацетиленового углеводорода получите 4,4-диметилпентанон-2. Напишите для него уравнения реакций образования семикарбазона и фенилгидразона.

25. Какие соединения получают при сухой перегонке кальциевых солей смеси следующих кислот: муравьиной и изомасляной; пропионовой и изовалериановой.

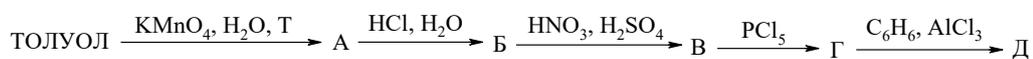
26. Напишите уравнения реакций, назовите соединения.



27. Напишите уравнения реакций получения:

- n*-метоксибензальдегида по реакции Гаттермана-Коха;
- салицилового альдегида по способу Реймера-Тимана;
- n*-бромацетофенона по реакции Фриделя-Крафтса.

28. Напишите уравнения реакций, назовите соединения в следующей цепи превращений:



Можно ли осуществить превращение: НИТРОБЕНЗОЛ $\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{AlCl}_3}$

29. Осуществите следующие превращения:

- безола в *m*-нитроацетофенон;
- фенола в *n*-гидроксипропиофенон;
- бензола в *n*-этилбензофенон.

30. Рядом последовательных превращений из 2,4-диметил-3-бромпентана получите 2,4-диметил-3-пентанон (два способа).

31. Из 2-бромпропана и неорганических соединений получите 2-метил-3-пентанон (на одной из стадий используйте Mg-органический синтез).

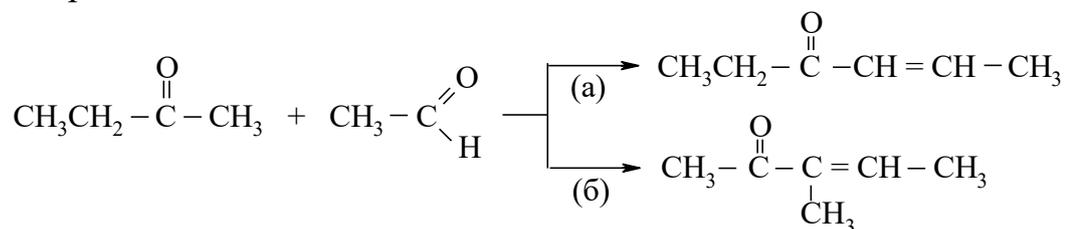
32. Предложите схему превращения бутана в бутанон.

33. Используя в качестве исходных соединений бромистый этил и любые неорганические соединения, получите: а) бутанон; б) масляный альдегид.

34. Продукт взаимодействия ацетилен с амидом натрия в жидком аммиаке ввели в реакцию с бромэтаном, а затем провели гидратацию в присутствии солей двухвалентной ртути в растворе серной кислоты. Напишите уравнения реакций.

35. Исходя из ацетилен и неорганических соединений, получите бутанон.

36. При конденсации альдегидов с метилалкилкетонами образуются два продукта реакции:



Путь (а) преимущественно осуществляется в щелочной среде, а путь (б) – в кислой. Поясните схему.

37. Какие продукты образуются при альдольной конденсации: а) пропионового альдегида; б) триметилацетальдегида; в) при перекрестной альдольной конденсации этих альдегидов (во всех ли случаях возможна альдольная конденсация)? Рассмотрите механизм реакции (в).

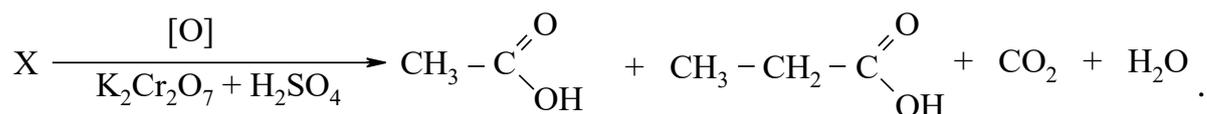
38. Метилэтилкетон галогенируется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части молекулы, а в присутствии щелочного

катализатора – по метильной группе. Рассмотрите механизмы реакций, объясните приведенные факты.

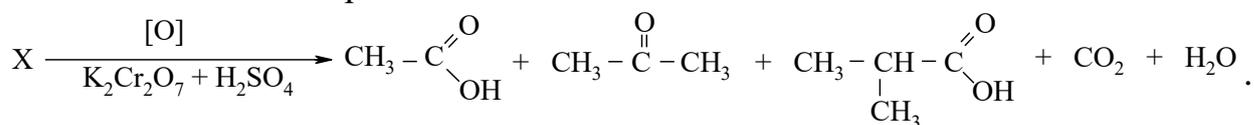
39. Рассмотрите все стадии превращения смеси формальдегида и уксусного альдегида в пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$. Рассмотрите механизм взаимодействия *n*-толуилового альдегида и формальдегида в присутствии концентрированного раствора щелочи.

40. Из бензола и любых неорганических соединений, используя реакцию Канницзаро, получите бензиловый спирт. Рассмотрите механизм реакции.

41. Установите строение кетона X:



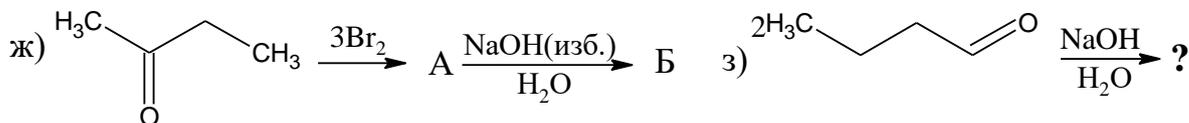
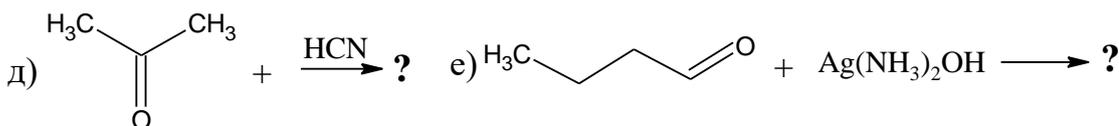
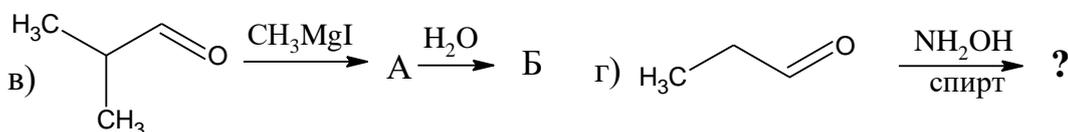
42. Установите строение кетона X:



43. Какие из приведенных ниже соединений вступают в реакции альдольной конденсации, кротоновой конденсации: а) муравьиный альдегид; б) масляный альдегид, в) триметилуксусный альдегид; г) фенилуксусный альдегид; д) бензойный альдегид; ацетон. Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

44. Напишите уравнения реакций Перкина: а) *n*-толуилового альдегида с уксусным ангидридом; б) *p*-нитробензальдегида с пропионовым ангидридом. В каких условиях протекают эти реакции? Назовите все соединения по номенклатуре IUPAC.

45. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные и конечные органические соединения:



Карбоновые кислоты и их производные

Теоретические вопросы:

1. Какие соединения называются карбоновыми кислотами и как они классифицируются? Приведите гомологический ряд предельных одноосновных монокарбоновых кислот. Рассмотрите их номенклатуру и виды изомерии.

2. Объясните особенности электронного строения карбоксильной группы. Рассмотрите, как изменяется сила кислот в гомологическом ряду одноосновных предельных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая). Сопоставьте силу галогенкарбоновых и соответствующих им карбоновых кислот.

3. Объясните химические свойства предельных карбоновых кислот в связи с их строением. Укажите производные карбоновых кислот: сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы, их получение и взаимопревращения. Каков механизм реакций этерификации, аминирования?

4. Укажите основные способы получения предельных карбоновых кислот, приведите уравнения химических реакций.

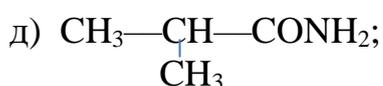
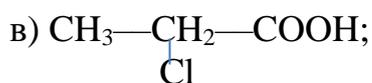
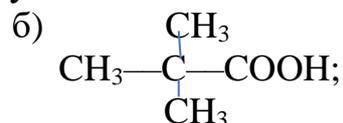
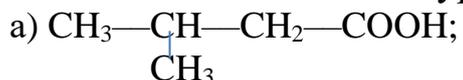
5. Укажите важнейшие высшие жирные кислоты и их техническое применение. Что такое жиры и мыла? Каковы основные пути переработки жиров?

6. Приведите характерные качественные реакции карбоновых кислот, напишите уравнения химических реакций.

Упражнения и задания:

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: изомаляной кислоты; 2,4-диметилпентановой кислоты; метилизопропилуксусной кислоты; метилового эфира изокапроновой кислоты; бромангидрида α -бромпропионовой кислоты.

2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

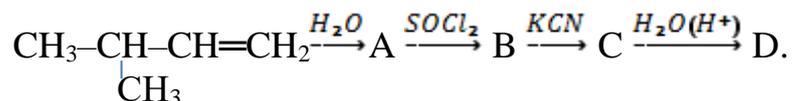


3. Напишите уравнения реакций, отличающих муравьиную кислоту от других карбоновых кислот.

4. Назовите кислоты, которые получаются при окислении изобутилового спирта; 3-метилгептанола; бутена-2.

5. Получите пропионовую кислоту, исходя из бромистого этила.

6. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:

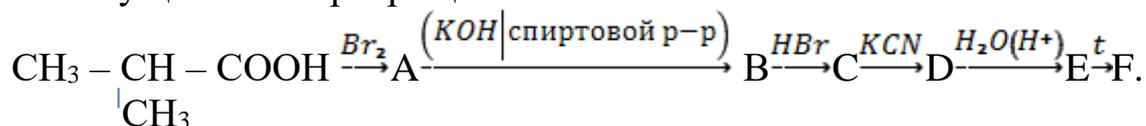


7. Напишите уравнения реакций получения масляной, изовалериановой и капроновой кислот следующими способами: а) окислением спирта; б) окислением альдегида; в) из галогеналкила (через нитрил); г) гидролизом сложного эфира.

8. Какое соединение образуется, если на масляную кислоту подействовать пятихлористым фосфором и полученное вещество обработать аммиаком?

9. Укажите условия проведения следующих последовательных превращений: $\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{RCOONH}_4 \rightarrow \text{RCONH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$. Какие реагенты необходимо взять для каждой из этих реакций?

10. Осуществите превращения:



11. Напишите структуру триацилглицерина, содержащего остатки олеиновой, линолевой и пальмитиновой кислот, дайте систематическое название. Напишите уравнения кислотного и щелочного гидролиза полученного липида

12. Для карбоновых кислот приведены pK_a в произвольном порядке. Сравнив устойчивость сопряженных оснований, расположите кислоты в порядке увеличения силы кислот и укажите для каждой соответствующее pK_a :

а) HCOOH , ClCH_2COOH , CH_3COOH – 2,87; 4,76; 3,75;

б) $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ – 4,85; 3,43; 4,21.

13. Для карбоновых кислот приведены pK_a в произвольном порядке. Сравнив устойчивость сопряженных оснований, расположите кислоты в порядке увеличения силы кислот и укажите для каждой соответствующее pK_a :

а) уксусная, триметилуксусная, трифторуксусная – 0,20; 4,76; 5,05;

б) бензойная, *n*-метоксибензойная, *n*-нитробензойная – 3,43; 4,21; 4,47.

14. Для карбоновых кислот приведены pK_a в произвольном порядке. Сравнив устойчивость сопряженных оснований, расположите кислоты в порядке увеличения силы кислот и укажите для каждой соответствующее pK_a :

а) масляная, α -хлормасляная, β -хлормасляная – 2,9; 4,88; 4,06;

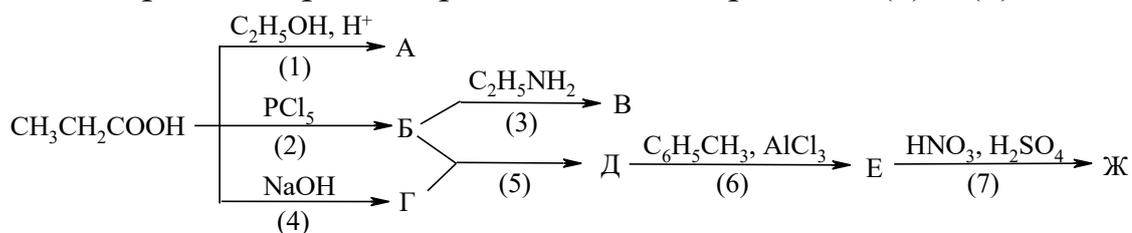
б) *m*-хлорбензойная, *m*-толуиловая, *m*-аминобензойная – 4,72; 3,83; 4,27.

15. Для карбоновых кислот приведены pK_a в произвольном порядке. Сравнив устойчивость сопряженных оснований, расположите кислоты в порядке увеличения силы кислот и укажите для каждой соответствующее pK_a :

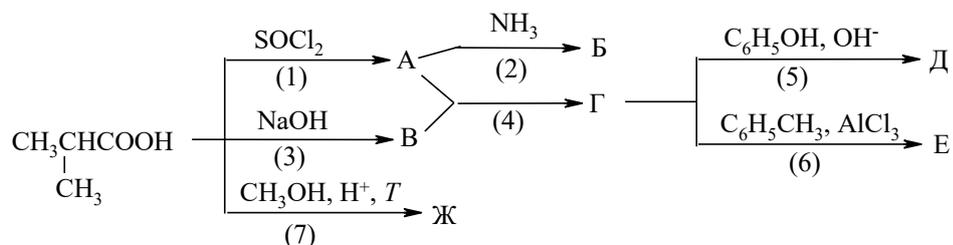
а) уксусная, α -хлоруксусная, α -иодуксусная – 3,16; 2,87; 4,76;

б) *n*-NO₂C₆H₄-COOH, *n*-CH₃C₆H₄COOH, *n*-NH₂C₆H₄COOH – 4,85; 3,43; 4,37.

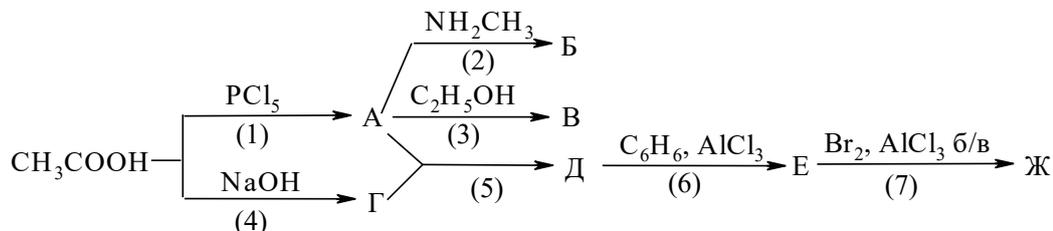
16. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (1) и (3).



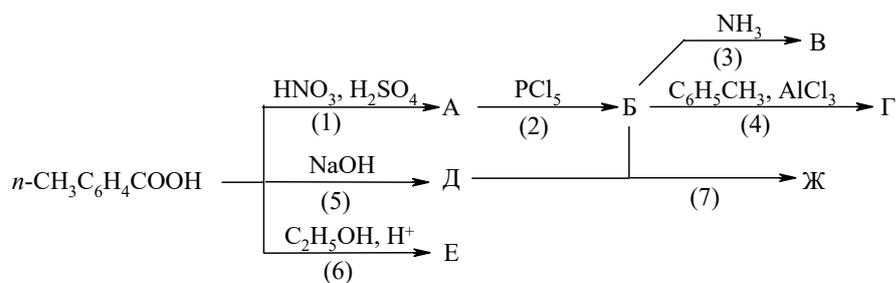
17. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (2) и (7).



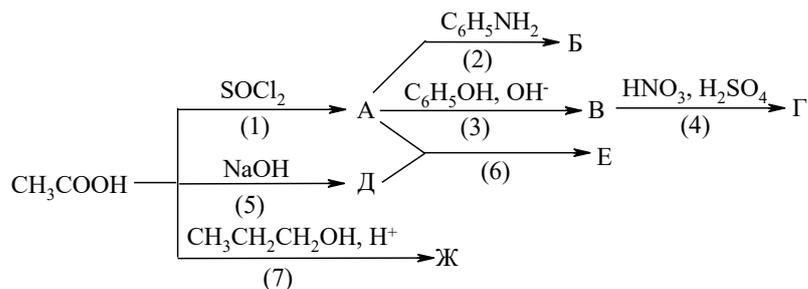
18. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (2) и (3).



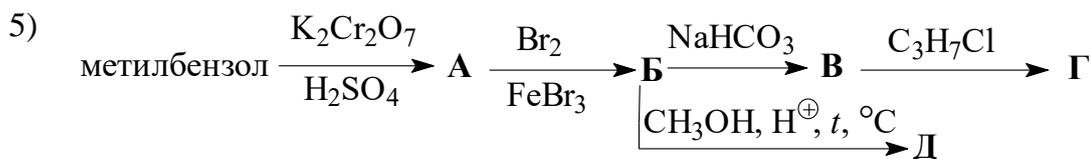
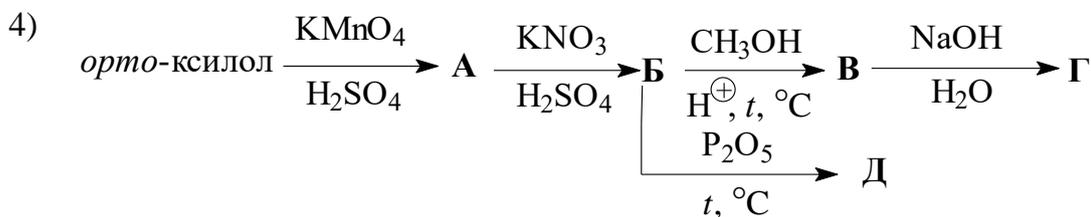
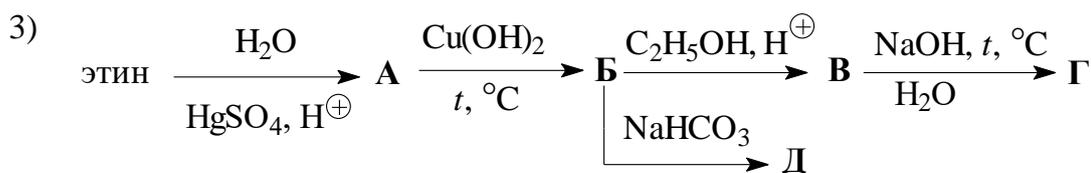
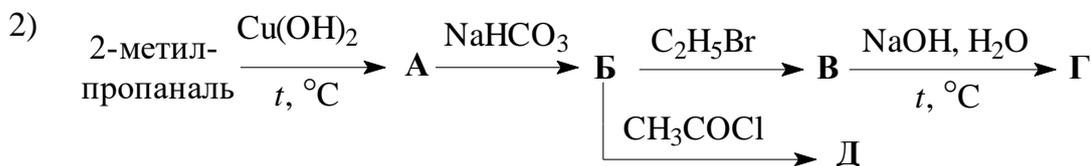
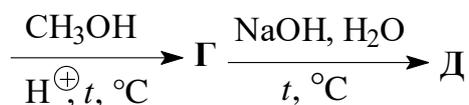
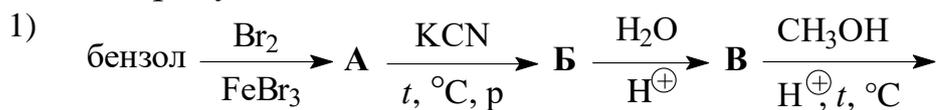
19. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (3) и (6).



20. Напишите уравнения реакций, назовите продукты, укажите механизмы реакций, рассмотрите механизмы реакций (2) и (7).



21. Заполните схемы превращений. Назовите промежуточные и конечные продукты.



Непредельные карбоновые кислоты

Теоретические вопросы:

1. Каковы особенности строения непредельных ациклических кислот? Как это отражается на кислотных свойствах непредельных кислот. Приведите формулы акриловой, кротоновой, метакриловой, винилуксусной кислот.
2. Каковы особенности их химических свойств?
3. Как получают и используют в промышленности ароматические дикарбоновые кислоты. Приведите уравнения реакций получения лавсана (нейлона 66).

Упражнения и задания:

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) акриловая кислота, б) кротоновая кислота, в) метакриловая кислота, г) аллилуксусная кислота, д) β -хлоркротоновая кислота, е) диметилмалеиновая кислота, ж) этилфумаровая кислота.
2. Расположите в ряд по уменьшению кислотных свойств: а) пропионовую кислоту, б) винилуксусную кислоту, в) муравьиную кислоту, г) акриловую кислоту, д) пентен-4-овую кислоту.
3. Какие соединения образуются при взаимодействии акриловой кислоты с: а) Na_2CO_3 , б) Br_2 , в) HBr ? Разберите механизм последней реакции. Какие соединения можно получить при окислении акриловой кислоты?
4. Напишите уравнения реакций образования производных винилуксусной кислоты: а) калиевой соли, б) хлорангидрида, в) этилового эфира, д) амида.
5. Составьте схемы реакций: а) промышленного получения метилметакрилата, б) полимеризации метилметакрилата. Напишите уравнения реакций получения метакриловой кислоты из ацетона и синильной кислоты.
6. С помощью каких реакций можно превратить этиловый спирт в кротоновую кислоту?
7. Напишите уравнения реакций получения метакриловой кислоты из изомаляной.
8. Синтезируйте непредельные кислоты путем карбоксилирования магнийорганических соединений, полученных из следующих веществ: а) хлористого аллила, б) 4-бромбутена-1, в) 5-иод-4-метилпентена-1.
9. Получите бутен-3-овую кислоту исходя из следующих веществ:

а) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, б) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$.

10. Напишите уравнения реакции присоединения брома к акриловой кислоте. Объясните почему бром присоединяется к α - и β -непредельным кислотам труднее, чем к этилену.

11. Какие вещества образуются при взаимодействии акриловой кислоты: а) с раствором перманганата калия в щелочной среде, б) с бромоводородом, в) с гидроксидом натрия.

12. Напишите структурные формулы изомерных ароматических кислот состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

13. Напишите структурные формулы изомерных мононитробензойных кислот.

14. Расположите следующие кислоты в порядке возрастания их силы: хлоруксусная, бензойная, пропионовая, тринитробензойная.

15. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензойной кислоты со следующими веществами: а) раствором едкого натра; б) абсолютным этиловым спиртом (в присутствии серной кислоты); в) пятихлористым фосфором. Назовите полученные соединения.

Дикарбоновые кислоты

Теоретические вопросы:

1. Дайте краткую характеристику дикарбоновых кислот.
2. Укажите особенности электронного строения и химических свойств дикарбоновых кислот: константа диссоциации, отношение к нагреванию.
3. Приведите структурные формулы основных представителей: щавелевая, малоновая, адипиновая, фталевые кислоты, фумаровая и малеиновая кислоты.
4. Рассмотрите подвижность α -водородных атомов малоновой кислоты. Натриймалоновый эфир, его получение, свойства и применение в синтезах.

Упражнения и задания:

1. Составьте структурные формулы следующих дикарбоновых кислот и их производных: а) метилмалоновая, б) метилянтарная, в) α -метилглутаровая, г) ангидрид янтарной кислоты, д) β -хлорадипиновая, е)

моноэтиловый эфир щавелевой кислоты, ж) имид янтарной кислоты (сукцинимид), з) оксалат кальция, и) α, α' -дибромянтарная кислота.

2. Как изменяется сила двухосновных кислот в гомологическом ряду? Расположите следующие кислоты в порядке уменьшения кислотных свойств: а) щавелевая, б) малоновая, в) янтарная, г) адипиновая.

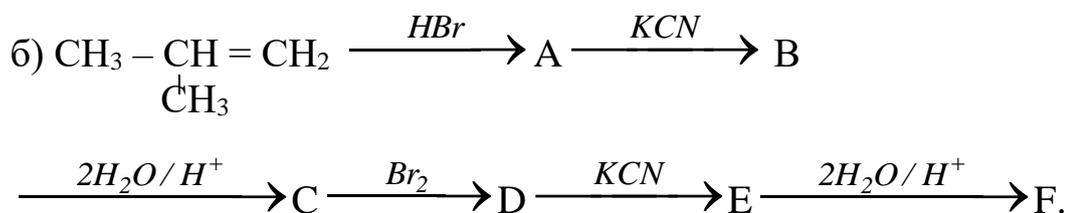
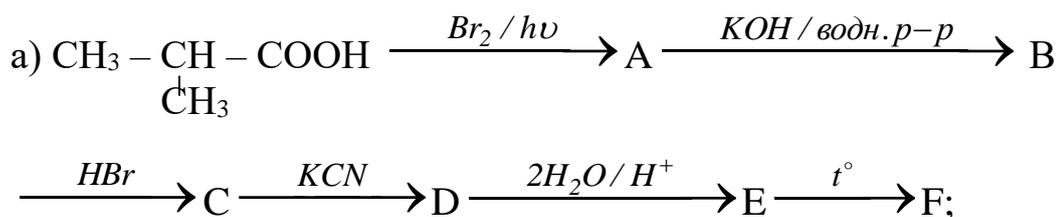
3. Объясните, какая кислота сильнее уксусная или щавелевая.

4. Как на основе пропионовой кислоты получить: а) метилмалоновую кислоту, б) этилмалоновую кислоту?

5. Адипиновую кислоту в технике получают исходя из фенола: фенол \rightarrow циклогексанол \rightarrow циклогексанон \rightarrow адипиновая кислота. Составьте уравнения реакций.

6. Синтезируйте янтарную кислоту исходя из: а) этилена, б) акрилонитрила.

7. Запишите формулы промежуточных и конечного продукта в следующей схеме:



8. Какие соединения получатся при нагревании следующих кислот: а) щавелевой, б) малоновой, в) янтарной, г) метилмалоновой, д) глутаровой?

9. Получите натриймалоновый эфир. Рассмотрите его строение и химические свойства.

10. Составьте уравнения реакции получения малеинового ангидрида. Объясните, почему фумаровая кислота не имеет соответствующего ей ангидрида.

11. Как взаимодействуют фумаровая и малеиновая кислоты со следующими реагентами: а) водородом в присутствии Pt, б) хлороводородом, в) водой в присутствии серной кислоты.

12. *Вещество, имеющее эмпирическую формулу $C_4H_6O_4$ обладает кислотными свойствами. При взаимодействии его с этиловым спиртом в присутствии хлороводорода получается новое вещество состава $C_8H_{14}O_4$. Исследуемое вещество при нагревании выделяет оксид углерода (IV) и образует вещество состава $C_3H_6O_2$, обладающее кислотными свойствами. Установите строение исследуемого вещества.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рабочая тетрадь для лабораторных работ

студента _____
группы БХ-11

Темы занятий		час	Отметка о выполнении
РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ (продолжение)			
1	Ароматические углеводороды. Бензол, его гомологи и производные	2	
РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ			
2	Галогензамещённые алканы	2	
3	Одноатомные спирты	4	
4	Многоатомные спирты	2	
5	Фенолы	4	
6	Альдегиды и кетоны	2	
7	Карбоновые кислоты (насыщенные одноосновные, ароматические)	2	
8	Функциональные производные карбоновых кислот	2	
9	Дикарбоновые кислоты	2	
10	Непредельные карбоновые кислоты Производные угольной кислоты	2	

Техника безопасности

Во время работы в лаборатории запрещается:

1. Выполнять работы, не связанные с заданием и не предусмотренные рабочими инструкциями.
2. Проводить работу при неисправной вентиляции.
3. Выполнять работы на неисправном оборудовании, приборах, посуде.
4. Применять какие-либо вещества неизвестного происхождения. На посуде с реактивами и приготовленными растворами должны быть этикетки с четкими надписями наименования продуктов.
5. Принимать пищу, молоко, а также курить на рабочем месте. Для этой цели имеются специально оборудованные места.
6. Вести посторонние разговоры с товарищами и посторонними лицами.
7. Читать постороннюю литературу.
8. Набирать ртом в пипетку легколетучие жидкости, щелочи и кислоты. Набор проб в пипетку производить только с помощью груши или водоструйного насоса.
9. Сливать отходы токсичных органических продуктов в канализацию.
10. Производить измельчение и растворение щелочей, разбавление и переливание концентрированных кислот, раствора аммиака без очков и резиновых перчаток.
11. Производить выпаривание и кипячение на рабочих столах растворов, выделяющих вредные газы. Эти работы производить только в вытяжном шкафу.
12. Пробовать на вкус какие-либо вещества, а также пить воду из химической посуды. Со всеми веществами в лаборатории необходимо обращаться как с ядовитыми, так как большая часть применяемых в лаборатории веществ ядовиты.
13. Проводить работы с бромом на рабочих столах. Нужно работать в вытяжном шкафу.
14. Пользоваться неисправными электронагревательными приборами и шнурами. При выявлении неисправности в электрооборудовании следует вызвать электромонтера.
15. Прикасаться влажными руками к рубильникам, выключателям, реостатам и всяким другим приборам.
17. Уходить с рабочего места и оставлять включенными электроплитки. Если по ходу работы нельзя прекращать нагрева, надо присмотр за установкой поручить другому лицу.

По окончании работы необходимо:

1. Выключить все источники электропитания на данном рабочем месте.
2. Закрыть краны или вентили на линиях воды, сжатых газов, воздуха.
3. На рабочем месте сделать уборку:
 - а) посуду освободить и вымыть;
 - б) все склянки и посуду с реактивами и другими химическими веществами закрыть пробками и поставить в отведенные места;
 - в) приборы и стол протереть от пыли и жидкостей;
 - г) сдать рабочее место лаборанту или дежурному по комнате и получить разрешение покинуть лабораторию.

Ознакомлен _____

Подпись, ФИО

РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. БЕНЗОЛ, ЕГО ГОМОЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ

Опыт 1. Растворимость бензола

Готовят три пробирки. В первую добавляют 1 мл воды, во вторую – 1 мл этанола, в третью – 1 мл гексана. Взбалтывают содержимое пробирок.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Бромирование бензола и толуола

В две пробирки (с газоотводными трубками) помещают по 1 мл бензола и 1 мл толуола.

В каждую из пробирок доливают по 0,5 мл бромной воды, встряхивают в течение 1 минуты, отмечают изменения в смеси, затем нагревают на водяной бане.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Окисление бензола и толуола

В две пробирки с газоотводными трубками помещают по 1 мл раствора перманганата калия и 4 капли разбавленной серной кислоты (2н) и затем добавляют в одну пробирку – 0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают в течение 2–3 минут обе пробирки (можно нагреть пробирки на водяной бане).

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Нитрование нафталина

В пробирку с 0,5 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. При встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5 мин и выливают в пробирку с холодной водой.

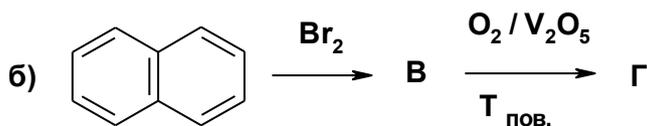
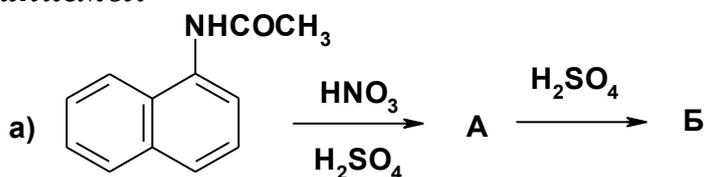
Наблюдения: Продукт реакции выделяется в виде оранжевого масла, твердеющего при встряхивании.

Запишите уравнение реакции:

Подпишите название основного продукта реакции.

Вывод: _____

Задание для проверки УСР. Напишите уравнения реакций, укажите механизмы:



РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫЕ АЛКАНЫ

Опыт 1. Качественное определение галогенов в органическом веществе – проба Бейльштейна

Медную проволоку изгибают в маленькую петлю и прокалывают ее в пламени горелки до исчезновения зеленой окраски пламени. Дают проволоке остыть, погружают ее в исследуемое вещество и снова нагревают в пламени горелки. Зеленое окрашивание пламени свидетельствует о наличии галогенов. Реакция очень чувствительна.

Однако следует иметь в виду, что и некоторые другие соли меди, например цианиды, образующиеся при прокаливании азотосодержащих органических соединений (мочевины, производных пиридина, хинолина и др.), также окрашивают пламя.

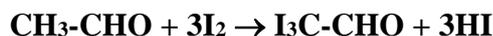
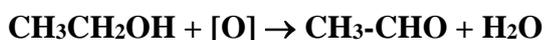
Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Получение йодоформа

В пробирку налейте 1 мл этилового спирта, 2 мл воды и добавьте несколько кристаллов растёртого в порошок йода. Прибавьте 5 капель 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Смесь встряхните до растворения йода и погрейте в руках до появления кристаллического осадка йодоформа с очень стойким запахом.

Реакция образования йодоформа протекает по следующей схеме:



Суммарное уравнение запишите самостоятельно:

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Реакции нуклеофильного замещения галогена в алкилгалогенидах

В пробирки наливают по 0,5 мл исследуемых алкилгалогенидов (хлорэтан, 2-хлорпропан, 2-метил-2-хлорпропан). После этого к алкилгалогенидам добавляют по 2 мл 10 % раствора гидроксида натрия и встряхивают содержимое пробирок. Затем пробирки нагревают на водяной бане, желательнее для пробирок использовать воздушный холодильник. (*Кипятить нельзя, так как алкилгалогенид может испариться!*)

После охлаждения отливают около 1 мл щелочного раствора в другую пробирку, подкисляют его 20 % раствором азотной кислоты, можно добавить несколько капель 1% раствора нитрата серебра для более полного осаждения.

Наблюдения: _____

Количество образующегося осадка AgHal зависит от _____.

Напишите уравнения реакций (щелочного гидролиза взятых вами для опыта алкилгалогенидов):

Приведите схему механизма S_N2 :

Приведите схему механизма S_N1 :

По какому механизму вступают в реакцию первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды?

Зависит ли скорость реакции замещения галогена в алкилгалогенидах от природы галогена (R-Cl, R-Br, R-I)? Поясните.

В каких алкилгалогенидах — первичных, вторичных, третичных — галоген наиболее подвижен? Поясните.

Одноатомные спирты

Опыт 1. Абсолютирование этилового спирта

В маленькую фарфоровую чашку поместите примерно 0,5 г кристаллического сульфата меди (II) и прокалите его в пламени горелки до исчезновения голубой окраски.

В сухую пробирку налейте 1–2 мл этилового спирта-ректификата и внесите в него полученный безводный сульфат меди (II). Слегка нагрейте пробирку и размешайте ее содержимое. Обратите внимание на изменение цвета сульфата меди. Полученный абсолютный этиловый спирт перелейте в сухую пробирку.

Наблюдения: _____

Сколько процентов воды содержится в этиловом спирте-ректификате? Почему воду нельзя удалить перегонкой?

Вывод: _____

Опыт 2. Растворимость спиртов, отношение к индикаторам, горение

Налейте в четыре пробирки по 0,5 мл этилового, пропилового, бутилового, амилового или изоамилового спиртов и отметьте их запах.

Амиловый (изоамиловый) спирт вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Поэтому запах спиртов следует определять осторожно!

Добавьте в каждую пробирку по 1 мл воды и содержимое их хорошо перемешайте.

Наблюдения: _____

Нанесите стеклянной палочкой по 1–2 капли растворов спиртов из каждой пробирки на лакмусовую бумагу. Во все пробирки добавьте по 1 капле раствора фенолфталеина.

Наблюдения: _____

В фарфоровые чашки налейте по 1 мл вышеуказанных спиртов и расположите их в порядке возрастания молекулярной массы. Подожгите спирты лучинкой и сравните характер пламени.

Наблюдения: _____

Рассчитайте процентное содержание углерода в этаноле и пропаноле, бутаноле использованных для опыта. Напишите уравнения реакций горения спиртов:

<i>спирт</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>
<i>Этанол</i>		
<i>Пропанол</i>		
<i>Бутанол</i>		

Вывод: _____

Опыт 3. Образование и гидролиз этилата натрия (цинка)

В пробирку помещают 0,5 мл этилового спирта и небольшой кусочек металлического натрия (порошок цинка).

Металлический натрий следует очистить от оксидной пленки, для опыта использовать только очень малое количество металла, так как взаимодействие может происходить очень активно. ***Пробирку с протекающей реакцией не вынимать из штатива, не подносить к лицу!***

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Затем, к раствору образовавшегося этилата приливают воду и проверяют щелочную реакцию с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Окисление этилового спирта хромовой смесью и перманганатом калия в кислой среде

В пробирке смешивают 0,5 мл этилового (или пропилового) спирта и 0,5-1 мл хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$).

Наблюдения: _____

В пробирке смешивают 0,5 мл этилового (или пропилового) спирта и 1 мл раствора $KMnO_4$, добавляют несколько капель серной кислоты.

Наблюдения: _____

Изменение валентности хрома обуславливает переход оранжевой окраски раствора в зеленую, что и свидетельствует о протекании реакции окисления. Образование ацетальдегида и уксусной кислоты обнаруживается по их характерному запаху.

Запишите уравнение реакций:

Вывод: _____

Опыт 5. Окисление спиртов оксидом меди (II)

В пробирку налейте 1 мл этилового спирта. Нагрейте в пламени спиртовки спираль из медной проволоки до появления чёрного налёта оксида меди и опустите горячую спираль в пробирку с этиловым спиртом. Повторите эту операцию 5–6 раз. В пробирку добавьте 3–4 капли раствора фуксинсернистой кислоты.

Наблюдения: _____

Запишите полное ОВР уравнение реакции, приведите электронный баланс:

В выводе отметьте какие вещества образуются в результате окисления первичных, вторичных и третичных спиртов?

Вывод: _____

Опыт 6. Образование сложного эфира

В пробирку наливают по 0,5 мл изоамилового спирта и концентрированной уксусной кислоты, затем добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно подогревают и выливают в стакан с водой. Отметьте растворимость сложного эфира в воде.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции, укажите условия, назовите продукты:

Вывод: _____

Опыт 7. Идентификация первичных, вторичных и третичных спиртов – проба Лукаса

Первичные, вторичные и третичные алифатические спирты, с числом атомов углерода меньше 6, взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой в присутствии хлорида цинка (*реактивом Лукаса*) с получением соответствующих галогеноалканов. Галогеноалканы образуются с различными скоростями, что используется для идентификации исходных спиртов.

Третичные спирты реагируют очень быстро с выделением несмешивающегося с водой слоя хлороалкана, вторичные – медленнее, с помутнением раствора и выделением капель хлороалкана. За исключением аллилового и бензилового спиртов растворы первичных спиртов в реактиве Лукаса остаются прозрачными.

Выполнение. В две сухие пробирки налейте по 0,5 мл этилового и изопропилового спиртов. Добавьте в каждую пробирку по 1,5 мл реактива Лукаса, встряхните и наблюдайте за изменениями, происходящими в пробирках при комнатной температуре в течение 5 мин.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции, назовите продукты.

Какие свойства спиртов (основные или кислотные) проявляются в этой реакции? _____

Вывод: _____

Опыт 8. Взаимодействие одноатомных спиртов с борной кислотой

При взаимодействии спиртов с борной кислотой образуются триалкил бораты. Триметил- и триэтилборат - летучие соединения. Признаком протекания реакции является окрашивание летучими соединениями бора пламени в зеленый цвет.

В пробирку наливают 0,5 мл этанола, добавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 0,2 г борной кислоты. Содержимое пробирки перемешивают. Затем смачивают им палочку с ватным тампоном на конце и помещают ее в пламя спиртовки. При этом наблюдают появление зеленой окраски пламени. Параллельно проводят холостой опыт с борной кислотой.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции, укажите условия, назовите продукты:

Вывод: _____

Контрольное задание:

Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон состава $C_5H_{10}O$, при дегидратации – 2-метил-2-бутен. Приведите уравнения реакций:

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Опыт 1. Обнаружение многоатомных спиртов

В пробирку наливают 5–6 капель раствора сульфата меди (II) и 5–6 капель раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку гидроксида меди (II) добавляют несколько капель глицерина (и/или этиленгликоля) и взбалтывают содержимое.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций для глицерина и этиленгликоля:

Испытайте соединение на термическую устойчивость. Нагрейте содержимое пробирок.

Наблюдения: _____

На основании полученных наблюдений сделайте вывод о подвижности атома водорода в функциональной группе в одно- и многоатомных спиртах. С каким эффектом это связано?

Вывод: _____

Опыт 2. Акролеиновая проба на глицерин

В основе реакции лежит способность глицерина при нагревании терять воду и превращаться в акролеин – ненасыщенный альдегид с резким специфическим запахом.

В сухую пробирку вносят 2 капли растительного масла и на кончике шпателя порошок гидросульфата калия или натрия. Нагревают до появления белых паров акролеина.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Этот же опыт проделывают с кусочком воска. Образование акролеина не наблюдается. Почему? _____

Вывод: _____

Опыт 3. Реакции комплексообразования vicинальных гликолей с борной кислотой

Vicinaльные диолы легко реагируют с борной кислотой с образованием хелатного комплекса. Легкость этого взаимодействия объясняется тем, что обе соседние гидроксильные группы диола связываются с атомом бора (этот эффект называется хелатированием). В хелатном комплексе атом бора четырехкоординирован, четвертая связь с атомом кислорода OH-группы образована по донорно-акцепторному механизму и показана пунктиром:



Борная кислота - сравнительно слабая кислота, а полученный хелатный комплекс проявляет более выраженные кислотные свойства. Поэтому о протекании реакции комплексообразования можно судить по понижению pH раствора. Особенно отчетливо это заметно, если вместо борной кислоты в реакцию вводить ее соль - буру.

Выполнение работы: в пробирке встряхивают 0,2-0,3 г кристаллической буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) с 5 мл воды. После осаждения нерастворившейся соли, к полученному раствору буры добавляют 1-2 капли фенолфталеина. При этом появляется малиновая окраска. Прозрачный раствор декантируют с осадка в две чистые пробирки. В одну из них добавляют несколько капель или кристаллов этиленгликоля (или глицерин). В другую пробирку добавляют несколько капель одноатомного спирта (холостой опыт). Положительным тестом на наличие vicинального диола является исчезновение окраски индикатора.

Контрольное задание:

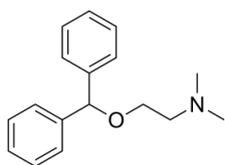
Какие из перечисленных соединений способны к образованию комплексных боратов в условиях проделанного опыта: пропанол-1, пропандиол-1,2, пропандиол-1,3, бутандиол-2,3, транс-циклогександиол-1,2. Напишите уравнения реакций, если таковые возможны.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ (УРС)

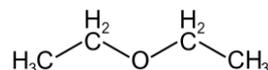
Опыт 4. Обнаружение простых эфиров

Простые эфиры обладают способностью образовывать оксониевые соли с концентрированной серной кислотой, которые окрашены в оранжевый цвет.

В опыте можно использовать лекарственные вещества, содержащие простую эфирную группу, например димедрол:



димедрол



диэтиловый эфир

На часовое стекло или фарфоровую чашку нанесите 3-4 капли серной кислоты (конц.) и добавьте 0,05 г лекарственного вещества (димедрол).

Наблюдения: _____
_____.

Добавьте несколько капель воды.

Наблюдения: _____
_____.

Запишите уравнения образования оксониевой соли

Объясните, почему эту реакцию нельзя выполнять с диэтиловым эфиром.

Вывод: _____
_____.

Опыт 5. Обнаружение пероксидов в простых эфирах

В две пробирки наливают по 1 мл раствора иодида калия, добавляют по 2-3 капли разбавленной (10%) серной кислоты и по 1 мл свежеприготовленного крахмального клейстера. В одну из пробирок вносят 1 мл исследуемого эфира и смесь сильно встряхивают. Вторая пробирка служит эталоном (холостой опыт).

Через несколько минут сравнивают окраску содержимого двух пробирок.

Запишите уравнения возможного процесса при накоплении гидропероксидов в эфире:

Наблюдения: _____.

Вывод: _____

Контрольное задание:

Напишите структурные формулы гидропероксидов, образование которых возможно при хранении на воздухе следующих соединений: дибутиловый эфир, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, диизопропиловый эфир:

ФЕНОЛЫ

Опыт 1. Растворимость фенола (резорцина) в воде

В две пробирки помещают по 0,1–0,2 г (на кончике шпателя) фенола и резорцина, затем в обе пробирки и добавляют по 2 мл воды, аккуратно встряхивают. Отмечают растворимость веществ при комнатной температуре, затем полученные растворы или взвеси нагревают и наблюдают изменения в растворимости.

Наблюдения: _____

С помощью индикаторной бумаги определяют среду водного раствора фенола, резорцина.

Наблюдения: _____

Схематично изобразите распределение электронной плотности в молекуле фенола, в молекуле резорцина. Укажите характер электронных эффектов гидроксогруппы.

Запишите уравнение диссоциации фенола, резорцина. Сопоставьте кислотный характер фенолов, основываясь на справочных данных $K_{дис}$ или pK :

Вывод: _____

Опыт 2. Образование и разложение фенолятов. Реакции по гидроксильной группе

а) К водной эмульсии фенола (10 капель) прибавляют раствор гидроксида натрия по каплям(!) до полного исчезновения эмульсии.

К полученному раствору прибавляют по каплям раствор серной кислоты (2н) до кислой реакции. Наблюдают вновь появление эмульсии.

Поясните причину: _____

Напишите схему реакции получения фенолята натрия и его разложения:

б) В две пробирки наливают по 0,5 мл раствора фенола с водой, затем в одну из них прибавляют 1-2 мл раствора карбоната натрия, а в другую – 1-2 мл раствора гидрокарбоната натрия.

Наблюдения: _____

Какие свойства проявляет фенол в реакциях со щёлочью и карбонатом натрия? _____

Почему фенол растворяется под действием карбоната натрия и не растворяется под действием гидрокарбоната натрия? _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Сульфирование фенола

В двух пробирках смешивают несколько кристаллов фенола с 2–3 каплями концентрированной серной кислоты и встряхивают их до растворения. Одну из пробирок нагревают на кипящей водяной бане 2–3 минуты. Содержимое пробирок выливают в пробирки с 2 мл холодной воды (осторожно!).

Наблюдения: _____

В какое положение идет замещение на сульфогруппу? Напишите схему реакции, назовите продукт:

В какое положение идет замещение при нагревании, напишите схему реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Взаимодействие фенола с бромом (получение 2,4,6-трибромфенола)

В пробирку с бромной водой добавьте несколько капель раствора фенола.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Запишите уравнение реакции, протекающей при добавлении избытка бромной воды:

Вывод: _____

Опыт 5. Цветная реакция на фенол с хлоридом железа (III)

Подготовьте пробирки с растворами (1 мл) фенола и резорцина (а также с другими предложенными многоатомными фенолами: тимол, пирогаллол). Добавьте к ним по 3–5 капель раствора хлорного железа.

Наблюдения: _____

Проверьте устойчивость полученных соединений в спирте, кислоте.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 6. Нитрование фенола

К 1 мл раствора вещества (фенол, резорцин, тимол) прибавляют 1-2 мл азотной кислоты (разбавл.), постепенно появляется жёлтое окрашивание. Внимание: реакция идет с выделением тепла!

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 7. Получение фенолоформальдегидных смол

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 1 мл раствора формальдегида. Смесь нагревают до растворения фенола. Через 3 минуты к раствору добавляют 5 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси. Пробирку помещают в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между слоями сливают воду и быстро выливают смолу на предметное стекло. Испытывают образовавшуюся смолу на растворимость в спирте. Небольшое количество смолы нагревают в фарфоровой чашке до затвердевания. Испытывают растворимость в спирте затвердевшей смолы.

Как называется полученная смола? _____

Какова ее растворимость в спирте до и после затвердевания?

Напишите схему ее образования:

Какое строение полимера (линейное или сетчатое) имеет смола?

_____.

Какой тип реакции лежит в основе получения смолы? _____

Вывод: _____

Опыт 8. Реакции окисления фенолов

В три пробирки наливают по 0,5-0,2 мл воды и вносят соответственно два фенольных соединения (фенол, резорцин) и вещество для холостого опыта — бензойную кислоту. В каждую пробирку добавляют равный объем 5%-го раствора карбоната натрия и далее по каплям при перемешивании 1%-ный раствор перманганата калия.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Контрольное задание:

Какие из перечисленных соединений будут реагировать с перманганатом калия: циклогексан, циклогексанол, фенол, гидрохинон, бензол, бензойная кислота, бензальдегид? Напишите соответствующие схемы реакций, укажите условия их проведения:

Опыт 9. Индофеноловая проба (реакции окисления)

а) Реакция с хлорамином

При взаимодействии фенолов с хлорамином и аммиаком образуется индофенол, окрашенный в различные цвета: сине-зелёный (фенол), буровато-жёлтый (резорцин) и др.

В пробирку поместите 0,05 г исследуемого вещества (фенол, резорцин) растворите в 0,5 мл раствора хлорамина, добавьте 0,5 мл раствора аммиака. Смесь нагрейте на кипящей водяной бане.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

б) Нитрозореакция Либермана

Окрашенный продукт (красный, зелёный, красно-коричневый) образуют фенолы, у которых в орто- и пара-положениях нет заместителей.

Крупинку вещества (фенол, резорцин, тимол, кислота салициловая) помещают в фарфоровую чашку и смачивают 2-3 каплями 1 % раствора нитрита натрия в концентрированной серной кислоте. Наблюдается окрашивание, изменяющееся при добавлении гидроксида натрия.

Лекарственное вещество	Окраска при действии натрия нитрита	Окраска после добавления раствора NaOH
Фенол	Тёмно-зелёная	Вишнёво-красная
Резорцин	Фиолетово-чёрная	Фиолетовая
Тимол	Тёмно-зелёная	Фиолетовая
Кислота салициловая	Светло-коричневая, переходящая в фиолетовую	Жёлтая

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Опыт 1. Взаимодействие альдегидов и кетонов с гидросульфитом натрия

На предметное стекло помещают 1 каплю насыщенного раствора гидросульфита натрия (*устар.* бисульфита натрия) и прибавляют 1 каплю ацетона (формальдегида). Образовавшуюся смесь перемешивают стеклянной палочкой. При наличии кетона или альдегида образуются кристаллы.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

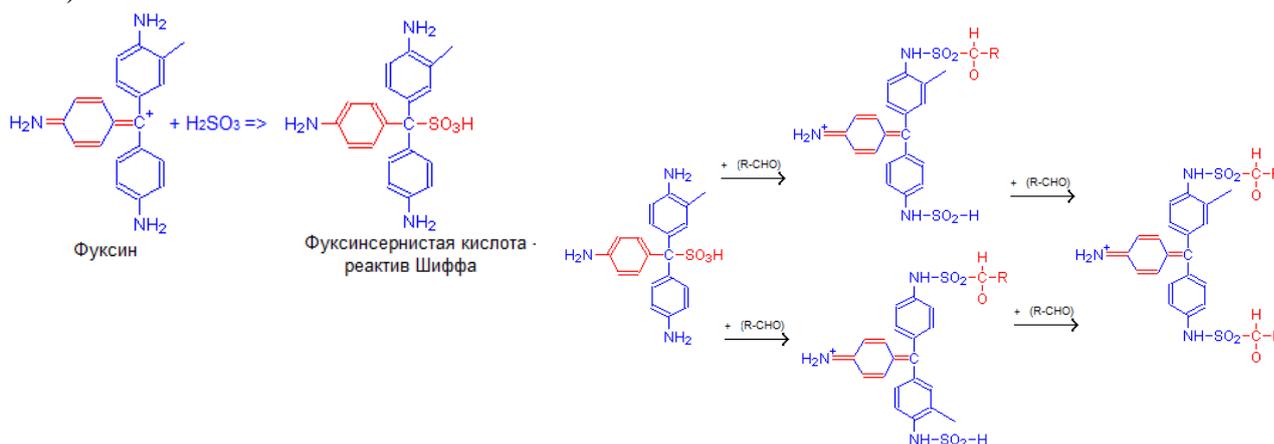
Опыт 2. Взаимодействие формальдегида с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

В пробирку поместите 0,5 мл раствора формалина, добавьте 2–3 капли раствора фуксинсернистой кислоты, встряхните, отметьте изменение окраски. Проведите эту реакцию с ацетоном.

Наблюдения: _____

Изучите механизм реакции.

Фуксинсернистая кислота (синоним **реактив Шиффа**) — реактив для качественного определения альдегидной группы органических соединений, открытый Хуго Шиффом (H. Schiff).



Реакция очень чувствительна (например, можно определить 1 мкг формальдегида). В то же время ароматические гидроксиальдегиды, глиоксаль, α и β -ненасыщенные альдегиды не дают окрашивание. Все продукты взаимодействия, кроме продукта взаимодействия с формальдегидом, обесцвечиваются при воздействии на них растворами сильных кислот.

Вывод: При взаимодействии альдегидов с бесцветным раствором фуксинсернистой кислоты наблюдается появление красного окрашивания. Это происходит вследствие _____

Опыт 3. Окисление альдегидов

а) Окисление альдегидов раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$

В пробирку наливают 0,5 мл раствора формальдегида и столько же 10 % раствора едкого натра. Затем по каплям добавляют 0,5 мл раствора сульфата меди. Смесь нагревают.

Наблюдения: _____

Запишите ОВР, укажите степени окисления металла, составьте электронный баланс (метод полуреакций):

б) Окисление альдегидов реактивом Феллинга

К подготовленному реактиву Феллинга (приготовлен лаборантом) прилейте раствор формальдегида (5–7 капель) и нагрейте до кипения.

Подготовка реактива Феллинга: смешайте в пробирке равные объемы растворов сегнетовой соли и медного купороса CuSO_4 для Феллинга.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

в) Окисление альдегидов аммиачным раствором серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Для получения «серебряного зеркала» хорошо вымойте пробирку. Сначала осторожно прокипятите в ней (1–2 мин) около 5 мл 10 %-ного раствора щелочи, затем промойте ее дистиллированной водой. В вымытую пробирку налейте 5 капель 2 %-ного раствора нитрата серебра и прибавляйте по каплям при встряхивании 5 %-ный раствор аммиака до тех пор, пока образовавшийся сначала осадок полностью не растворится. Избыток аммиака в растворе снижает чувствительность реакции! К полученному раствору прибавьте 10 капель раствора формальдегида и осторожно нагрейте пробирку в пламени спиртовки. Медленно вращайте ее.

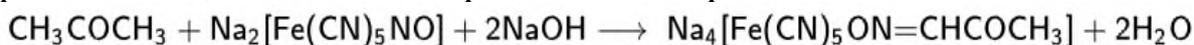
Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Реакция с нитропруссидом натрия (проба Легалья)

На предметное стекло нанесите 2–3 капли 2 %-ного раствора нитропруссиды натрия, 4 капли воды и 2 капли водного раствора ацетона. При добавлении 2 капель 10 %-ного раствора едкого натра смесь окрашивается в красный цвет, постепенно переходящий в оранжевый:



Прилейте 2–3 капли концентрированной уксусной кислоты, окраска приобретает вишнево-красный оттенок.

Наблюдения: _____

Цветная реакция с нитропруссидом натрия (*проба Легалья*) служит дополнением к йодоформной пробе на ацетон (*проба Либена*) и широко применяется в клинической практике для открытия ацетона в моче (при сахарной болезни – диабете).

Какое строение должны иметь альдегиды и кетоны для выполнения этой пробы? _____

Вывод: _____

Опыт 5. Йодоформная проба на ацетон (проба Либена)

К 0,5 мл ацетона (исследуемого раствора) прибавляют 0,5 мл 10%-го раствора аммиака и несколько капель раствора йода в йодиде калия (раствор Люголя).

Наблюдения: _____

Предел обнаружения — 0,1 мг ацетона в пробе.

При действии йода в щелочной среде на метилкетоны происходит исчерпывающее иодирование, и трииодметилкетоны расщепляются с выделением йодоформа:



Какое строение должны иметь альдегиды и кетоны для выполнения этой пробы? _____

Почему этиловый спирт дает положительную йодоформную пробу? _____

Вывод: _____

Опыт 6. Окисление бензальдегида кислородом воздуха

На предметное стекло наносят каплю бензальдегида и оставляют на воздухе. Через некоторое время появляются кристаллы.

Напишите уравнение реакции окисления бензойного альдегида кислородом:

Отметьте изменение запаха в процессе окисления: _____

Вывод: _____

Опыт 7. Реакция с солянокислым гидроксиламином

В две пробирки помещают по 2 капли соответственно ацетальдегида и ацетона и прибавляют 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина. Смеси нагревают на водяной бане и добавляют в каждую пробирку по 1 капле метилового оранжевого.

Наблюдения: _____

Напишите соответствующие уравнения реакций:

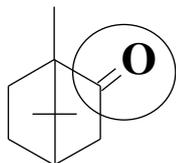
Объясните, почему данную реакцию можно использовать для количественного определения альдегидов? _____

Вывод: _____

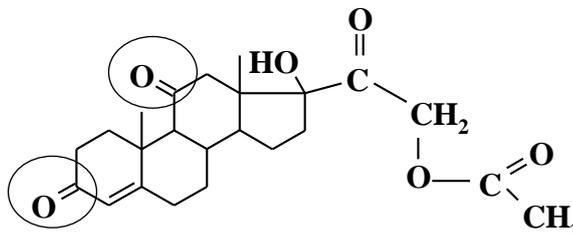
Задание 1. Идентификация кето-группы

Лекарственные вещества, содержащие кето-группу:

а) Камфора



б) Кортизона ацетат



Кетоны менее реакционноспособны по сравнению с альдегидами ввиду отсутствия подвижного атома водорода, поэтому окисление проходит в жёстких условиях. Кетоны легко вступают в реакции конденсации с гидрохлоридом гидросиламина и гидразинами. Образуются оксимы или гидразоны (осадки или окрашенные соединения).

В пробирке 0,1 г анализируемого вещества (камфора, бромкамфора, тестостерон) растворяют в 3 мл спирта этилового 95 %, прибавляют 1 мл раствора фенилгидразина сернокислого или щелочного раствора гидросиламина. Наблюдается появление осадка или окрашенного раствора.

Наблюдения: _____

Напишите соответствующие уравнения реакций:

Вывод: _____

Задание 2. Получение и гидролиз уротропина

В пробирку помещают каплю раствора фенолфталеина и по 0,5 мл раствора формальдегида и раствора аммиака. Добавляют еще несколько капель раствора аммиака до образования не исчезающего малинового окрашивания (избыток аммиака). Несколько капель раствора переносят на предметное стекло и осторожно упаривают в пламени спиртовки до появления кристаллов уротропина (гексаметилентетрамина). Раствор уротропина делят на две пробирки. В одну пробирку добавляют при встряхивании 1–2 капли раствора гидроксида натрия, в другую – каплю соляной кислоты (при кипячении). Продукты гидролиза можно обнаружить по запаху или реакцией с фуксинсернистой кислотой.

Наблюдения: _____

Напишите соответствующие уравнения реакций:

Применение уротропина: _____

Вывод: _____

НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Опыт 1. Кислотные свойства уксусной кислоты

а) Изменение окраски индикаторов

В три пробирки налейте по 5–6 капель 10 %-ного раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1–2 капли метилоранжа, во вторую – 1–2 капли раствора лакмуса, в третью 1–2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Отметьте, в каких пробирках изменился цвет растворов.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты:

б) Взаимодействие уксусной кислоты с металлами

В пробирку наливают 2–3 мл 10 %-ной уксусной кислоты и помещают туда же немного (1 шпатель) металлического магния или цинка.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

в) Взаимодействие уксусной кислоты с оксидом меди (II)

К 0,2 г оксида меди (II), помещенного в пробирку, прилейте 2–3 мл 10 %-ной уксусной кислоты, затем осторожно нагрейте пробирку. Обратите внимание на цвет раствора.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

г) Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

В пробирку налейте 1 мл раствора 10 %-ной уксусной кислоты и добавьте несколько крупинок карбоната натрия. К отверстию пробирки поднесите горящую лучинку.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Выделение из мыла жирных кислот и получение их кальциевых солей

Возьмите приготовленный раствор мыла в воде.

а) В пробирку с раствором мыла добавьте 2 мл разбавленной 10 %-ной серной кислоты. Происходит обменная реакция и выделяется жирная кислота, которая в воде не растворяется. Поэтому раствор становится мутным.

Нагрейте полученную смесь, а затем охладите. При нагревании жирные кислоты всплывают наверх, а при охлаждении они затвердевают.

Напишите уравнение реакции:

б) В пробирку с раствором мыла прибавьте 2 мл раствора хлористого кальция (2н). Энергично взболтайте. Образуется осадок кальциевых солей высших жирных кислот. Растворимы ли эти соли в воде?

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

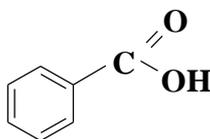
Опыт 3. Идентификация карбоксильной группы

Карбоксильная группа легко вступает в реакции благодаря подвижному атому водорода. В основном это два типа реакций:

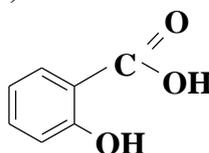
- а) образование сложных эфиров со спиртами
- б) образование комплексных солей ионами тяжёлых металлов (Fe, Ag, Cu, Co, Hg и др.). При этом образуются:
 - соли серебра белого цвета,
 - соли железа (III) розовато-жёлтого цвета,

Лекарственные вещества, содержащие карбоксильную группу:

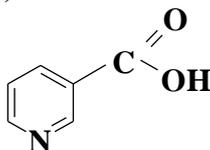
а) Кислота бензойная



б) Кислота салициловая



в) Кислота никотиновая



К 5 мл тёплого раствора никотиновой кислоты (1:100) приливают 1 мл раствора нитрата серебра.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Получение бензоата натрия, бензойной кислоты

К прозрачному раствору бензоата натрия (бензойнокислого натрия) добавляют несколько капель раствора 10 %-ной соляной кислоты. Выпадает осадок.

Напишите уравнение реакции:

Объясните образование осадка: _____

Вывод: _____

Опыт 5. Идентификация бензоат-иона, бензойной кислоты

Вещества, содержащие бензоат-ион, бензойную кислоту образуют комплексную соль с раствором хлорида железа (III).

К 2 мл раствора бензоата прибавляют 0,2 мл раствора железа (III) хлорида, образуется розовато-жёлтый осадок, растворимый в эфире.

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 6. Особенности химических свойств муравьиной кислоты

а) В пробирку помещают 0,5 мл муравьиной кислоты (или формиата натрия), добавляют две капли раствора перманганата калия и 2–3 капли раствора серной кислоты. Если реакция не началась, то пробирку можно нагреть на водяной бане.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

б) В пробирку налейте 1 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прилив по каплям 5%-ный раствор аммиака.

К полученному прозрачному раствору добавьте 1 мл муравьиной кислоты и осторожно нагрейте пробирку на водяной бане.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 7. Кристаллизация уксусной кислоты

Уксусная кислота имеет температуру плавления $+16,6^{\circ}\text{C}$. При охлаждении она кристаллизуется, поэтому безводную уксусную кислоту принято называть ледяной. Пробирку с 1–2 мл ледяной уксусной кислоты поставьте на несколько минут в стакан со льдом.

Отметьте вид кристаллов: _____.

Вывод: _____

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Опыт 1. Получение сложных эфиров карбоновых кислот

В сухую пробирку поместите порошок безводного ацетата натрия (высота столбика вещества около 2 мм) и 3 капли этанола. Добавьте 2 капли H_2SO_4 (конц.) и осторожно нагрейте над пламенем спиртовки. Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах.

Напишите уравнение реакции:

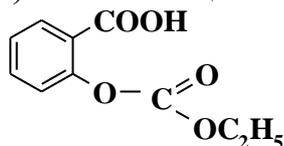
Вывод: _____

Опыт 2. Реакции кислотного или щелочного гидролиза сложных эфиров

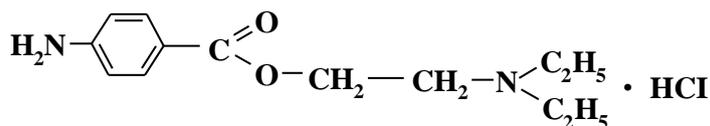
Лекарственные вещества, содержащие в своей структуре сложноэфирную группу, подвергаются кислотному или щелочному гидролизу с последующей идентификацией кислот (или солей) и спиртов.

Лекарственные вещества, содержащие сложноэфирную группу:

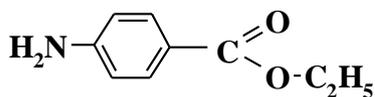
а) Кислота ацетилсалициловая



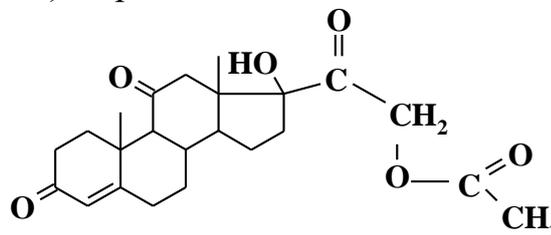
б) Новокаин



в) Анестезин



г) Кортизона ацетат



К 0,1 г ацетилсалициловой кислоты приливают 5 мл раствора натрия гидроксида и нагревают до кипения. После охлаждения к раствору добавляют кислоту серную до выпадения осадка. Затем вносят 2-3 капли раствора хлорида железа, появляется фиолетовое окрашивание.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Гидроксамовая проба

К 0,02 г вещества (кислота ацетилсалициловая, новокаин, анестезин и др.) растворяют в 3 мл спирта этилового 95 %, прибавляют 1 мл **щелочного раствора гидроксиламина**, встряхивают, нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. Затем добавляют 2 мл кислоты хлористоводородной разведённой, 0,5 мл 10 % раствора железа (III) хлорида. Появляется красное или красно-фиолетовое окрашивание.

Реакция основана на щелочном гидролизе сложного эфира. При гидролизе в щелочной среде в присутствии гидроксиламина гидрохлорида образуются гидроксамовые кислоты, которые с солями железа (III) дают гидроксаматы железа красного или красно-фиолетового цвета. Гидроксаматы меди (II) – осадки зелёного цвета.

Напишите уравнение реакции:

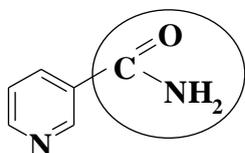
Вывод: _____

Опыт 4. Идентификация амидной группы

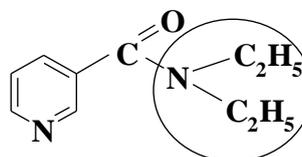
Лекарственные вещества, содержащие амидную (никотинамид) и замещённую амидную группу (фтивизид, фталазол, пуриновые алкалоиды, диэтиламид никотиновой кислоты), при нагревании в щелочной среде гидролизуются с образованием аммиака или аминов и солей кислот.

Лекарственные вещества, содержащие амидную и замещённую амидную группу:

а) Никотинамид



б) Диэтиламид никотиновой кислоты



В пробирке 0,1 г вещества взбалтывают в воде, прибавляют 0,5 мл 1 М раствора натрия гидроксида и нагревают. Ощущается запах выделившегося аммиака или амина.

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Опыт 1. Получение кислых и средних солей щавелевой кислоты

К 2 мл (2 н.) раствора щавелевой кислоты прибавьте 1 мл (2 н.) раствора едкого калия.

Наблюдения: _____

При дальнейшем добавлении щёлочи осадок растворяется с образованием средней калиевой соли щавелевой кислоты.

Напишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление щавелевой кислоты

В пробирку помещают несколько кристаллов щавелевой кислоты, добавляют 0,5 мл раствора серной кислоты 10 %-ного и 0,5 мл 2–3 %-ного раствора KMnO_4 . Осторожно нагревают смесь до начала кипения.

Наблюдения: _____

Напишите ОВР, приведите электронный баланс:

Вывод: _____

Опыт 5. Получение солей щавелевой кислоты

В три пробирки налейте по 1 мл 10%-ных растворов хлорида кальция, ацетата свинца, сульфата меди (II) и в каждую из них добавьте 10%-ный раствор оксалата аммония.

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

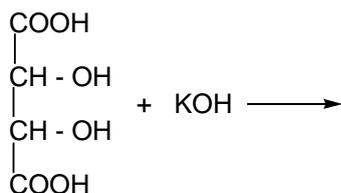
Опыт 6. Изучение строения молекулы винной кислоты

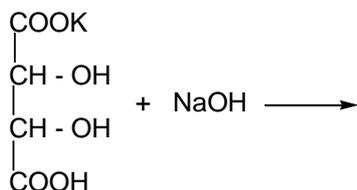
а) Доказательство наличия двух карбоксильных групп

В пробирку поместите 2 капли 15 %-ного раствора винной кислоты, 2 капли 5 %-ного раствора КОН, встряхните. Постепенно начинает образовываться белый кристаллический осадок кислой калиевой соли винной кислоты. Если осадок не выпадает, то потрите внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой. Добавьте в пробирку 2–3 капли 10 %-ного раствора NaOH. Кристаллический осадок постепенно растворяется, так как образуется хорошо растворимая в воде смешанная калиево-натриевая соль винной кислоты – *сегнетова соль*. Раствор сохраните для следующего опыта.

Наблюдения: _____

Напишите схемы реакций образования гидротартрата калия и тартрата калия-натрия:





Вывод: _____

б) Доказательство наличия гидроксильных групп

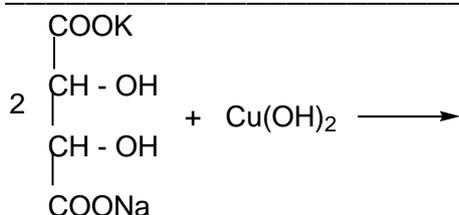
В две пробирки поместите по 2 капли 2 %-ного раствора сульфата меди (II) и по 2 капли 10 %-ного раствора NaOH. В первую пробирку добавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди (II) растворяется. Полученный раствор имеет синюю окраску. Он носит название **реактива Фелинга** и используется для обнаружения альдегидов.

Жидкости в обеих пробирках нагрейте до кипения. В первой пробирке окраска не изменится, во второй – голубой осадок гидроксида меди (II) превращается в оксид меди (II) черного цвета.

Наблюдения: _____

Наличие какого структурного фрагмента обуславливает взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди (II)?

Объясните, почему при нагревании не изменяется окраска содержимого в первой пробирке и изменяется во второй? _____



Вывод: _____

Опыт 7. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей

Несколько капель или кристалликов (около 0,1 г) каждой из исследуемых кислот: **уксусной, стеариновой, трихлоруксусной, щавелевой, молочной, винной, лимонной** взболтайте с 1 мл воды в отдельной пробирке. Если кислота не растворяется в воде при комнатной температуре, смесь нагрейте. Для всех параллельных опытов возьмите примерно одинаковые количества кислоты и воды. Охладите нагретые смеси и отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившейся при нагревании. Полученные водные растворы кислот используйте для следующего опыта.

Наблюдения: _____

Вывод (какая кислота плохо растворима и почему?): _____

Опыт 8. Сравнение степени ионизации кислот

Испытайте действие на индикаторную бумагу водных растворов различных кислот, полученных в предыдущем опыте (растворы должны быть примерно одинаковой концентрации). Для этого проведите по сухой индикаторной бумаге «*конго*» черту чистой стеклянной палочкой, смоченной каждым раствором. Получаются полосы различного цвета и разной интенсивности окраски.

Напишите уравнения диссоциации исследуемых кислот:

Расположите исследуемые кислоты в ряд по возрастающей степени кислотности (сверьте ваши результаты со справочными данными $K_{дис}$). Вывод (ряд кислот): _____

Непредельные карбоновые кислоты Производные угольной кислоты

Опыт 1. Изомеризация малеиновой кислоты в фумаровую (E,Z-изомеризация)

Малеиновая и фумаровая кислоты являются геометрическими изомерами. Фумаровая кислота содержится в некоторых видах грибов, лишайников и других растений, в том числе в *Fumaria officinalis* (повилике), от которой и получила свое название. Малеиновая кислота в природе не найдена.

Малеиновая кислота легко превращается в фумаровую кислоту на свету или при нагревании выше 200 °С. Процесс изомеризации ускоряется при добавлении кислот или других электрофильных реагентов.

Запишите уравнение процесса:

Эти две изомерные кислоты различаются по свойствам:

ИЗОМЕР	малеиновая кислота (-изомер)	фумаровая кислота (-изомер)
Температура плавления	139 °С	287 °С
Растворимость в воде (при 25 °С)	790 г/дм ³	7 г/дм ³

В пробирку помещают 0,2 г твердой малеиновой кислоты, 0,5 мл дистиллированной воды и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Наблюдают практически полное растворение твердой кислоты при комнатной температуре. Смесь нагревают на водяной бане в течение 10 минут (использовать воздушный холодильник). Затем охлаждают, при этом выпадают кристаллы плохо растворимой фумаровой кислоты, которые отфильтровывают. Несколько кристаллов полученного образца помещают в стеклянный капилляр, укрепляют на кончик термометра и нагревают над плиткой (можно держать термометр в руках или укрепить на штативе). Если при температуре 150 °С вещество еще не плавится, то это служит свидетельством перехода более "низкоплавкого" цис-изомера в транс-изомер, имеющий более высокую температуру плавления.

Почему транс-изомер имеет большую температуру плавления?

Почему температура плавления продукта изомеризации может быть ниже температуры, приведенной в таблице? _____

Приведите механизм реакции изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую в присутствии минеральной кислоты:

Опыт 2. Доказательство наличия кратной связи в молекуле малеиновой кислоты

В пробирку поместите 1 мл раствора малеиновой кислоты и прилейте по каплям раствор KMnO_4 . Если признаков реакции нет, то добавьте серную кислоту, нагрейте.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение процесса, назовите образующийся продукт:

Вывод: _____

Опыт 3. Растворимость мочевины в воде

В пробирку поместите 0,5 г кристаллической мочевины (диамид угольной кислоты) и постепенно добавляйте воду до полного растворения мочевины. По капле полученного раствора нанесите на красную и синюю лакмусовую бумагу.

Наблюдения: _____

Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) имеет водный раствор мочевины? _____

Почему?

В водном растворе мочевины находится в виде двух таутомерных форм. Напишите схему таутомерных превращений мочевины:

Вывод: _____

Опыт 4. Основные свойства мочевины

В две пробирки поместите по 1 шпателю мочевины и добавьте по 1–2 мл воды. В первую пробирку добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты, во вторую – 2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты, приготовленного в отдельной пробирке путем растворения 1 шпателя щавелевой кислоты в 1–2 мл воды. Через несколько секунд начинается выделение кристаллов нитрата мочевины и оксалата мочевины, которые труднее растворяются в воде по сравнению с мочевиной.

Напишите уравнения реакций образования нитрата и оксалата мочевины:

Способность мочевины давать труднорастворимую соль с азотной кислотой используют для обнаружения мочевины в моче. В сутки с мочой человека выделяется около 30 г мочевины.

Вывод: _____

Опыт 5. Образование биурета

В сухую пробирку поместите 1 шпатель мочевины и осторожно нагрейте. Сначала мочевина плавится, а затем при дальнейшем нагревании разлагается с выделением аммиака. Аммиак обнаруживают по запаху (осторожно!) и по универсальной лакмусовой бумаге. Для этого поднесите к отверстию пробирки полоску лакмусовой бумаги, смоченную водой. Отметьте изменение окраски лакмуса. Пробирку нагревайте до тех пор, пока плав не затвердеет. После остывания добавьте в пробирку 5–6 капель воды и прокипятите в течение 2–3 мин. Дайте содержимому пробирки отстояться, раствор осторожно декантируйте в другую пробирку и добавьте к нему 1–2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 мл 2%-ного раствора сульфата меди (II). Отметьте окраску комплексной соли биурета с ионами меди (II).

Напишите уравнения реакций образования биурета из мочевины:

Уравнение реакции биурета с гидроксидом меди (II):

Вывод: _____

Вопросы к экзамену по учебной дисциплине «Органическая химия» для студентов 1 курса во II семестре для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия)

1. Бензол, его гомологи и производные: классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола.
2. Электронное строение бензольного кольца. Критерии ароматичности Хюккеля, гетероциклические и небензоидные ароматические системы.
3. Механизм реакций электрофильного замещения S_E (сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование) в ароматических системах.
4. Активирующие и дезактивирующие заместители, *орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты, их влияние на скорость реакции и состав продуктов. Согласованная и несогласованная ориентация в замещенных бензолах. Формилирование, ацилирование и другие реакции аренов используемые в синтезе.
5. Алкилбензолы: способы получения и химические свойства.
6. Общие представления о полициклических ароматических соединениях.
7. Нафталин, электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина.
8. Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.
9. Галогензамещенные алканы: номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген.
10. Химические свойства галогеналканов.
11. Соединения с пониженной подвижностью атома галогена: винилхлорид и хлоропрен. Способы получения, химические свойства и применение.
12. Полигалогенпроизводные простейших углеводородов. Способы получения.
13. Ароматические галогенпроизводные: способы получения и химические свойства.
14. Металлоорганические соединения: номенклатура, способы получения и химические свойства.
15. Одноатомные спирты: классификация, номенклатура, изомерия. Физические свойства и характер их изменения в гомологическом ряду.
16. Промышленные и лабораторные способы получения алифатических спиртов.
17. Химические свойства одноатомных спиртов.
18. Этиленгликоль, физические и химические свойства, получение и применение.

19. Глицерин, методы синтеза и химические свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Некоторые особенности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными (окисление, образование циклических эфиров, способность к комплексообразованию). Сложные эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

20. Ненасыщенные и ароматические спирты. Аллиловый спирт. Методы синтеза, особенности химических свойств, связанные с аллильным положением гидроксильной группы.

21. Классификация, изомерия и номенклатура фенола. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы. Основные пути использования фенолов.

22. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро.

23. Химические свойства фенолов.

24. Простые эфиры: классификация, номенклатура, физические свойства.

25. Циклические простые эфиры (тетрагидрофуран и 1,4-диоксан). Понятие о краун-эфирах и их использовании.

26. Оксираны. Получение окислением олефинов (реакция Прилежаева) и циклизацией галогенгидринов. Реакции с раскрытием цикла при взаимодействии с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями.

27. Альдегиды и кетоны: классификация, номенклатура и изомерия.

28. Промышленные методы синтеза важнейших представителей альдегидов и кетонов. Общие способы образования карбонильной группы

29. Электронное строение карбонильной группы $C=O$: распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов.

30. Химические свойства альдегидов и кетонов. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов.

31. Взаимодействие альдегидов и кетонов с O- и S-нуклеофилами.

32. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

33. Реакции альдегидов и кетонов с N-нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), с гидросиламином (оксимы), с гидразином (гидразоны, азины).

34. Взаимодействие карбонильных соединений с C-нуклеофилами: цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига) и фенолами.

35. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями,

содержащими активную метиленовую группу (реакция Кляйзена-Шмидта, реакция Манниха).

36. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов.

37. Электрофильное замещение в ароматических альдегидах и кетонах.

38. Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза α,β -непредельных карбонильных соединений. Электронное строение и его связь с реакционной способностью. Направление реакций по типу 1,2- и 1,4-присоединения, зависимость от различных факторов.

39. Хиноны. Получение окислением двухатомных фенолов, 1,2- и 1,4-бензохиноны. Химические свойства хинонов. Представление о природных соединениях ряда хинонов.

40. Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты: номенклатура, изомерия. Природные источники карбоновых кислот.

41. Методы получения одноосновных карбоновых кислот. Физические свойства карбоновых кислот.

42. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот.

43. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магниейорганическими соединениями.

44. Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену-Бауману).

45. Ангидриды карбоновых кислот: получение. Ангидриды как ацилирующие агенты (реакция Перкина).

46. Сложные эфиры: получение и химические свойства. Представление об основных путях использования сложных эфиров.

47. Амиды: получение и основные пути превращения.

48. Нитрилы: синтез и химические свойства.

49. Дикарбоновые кислоты: общие методы синтеза, способы получения важнейших представителей.

50. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая кислота, получение, свойства, биологическая роль.

51. Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля).

52. Методы синтеза α,β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$.

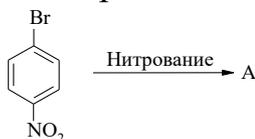
53. Особенности присоединения воды, аммиака и аминов, галогеноводородов к двойной углерод-углеродной связи α,β -непредельных карбоновых кислот. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных.

54. Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеновом синтезе.

55. Производные угольной кислоты: фосген, мочевины, эфиры угольной и хлоругольной кислот, нитрил, цианаты, изоцианаты, карбаминная кислота (уретаны), карбодиимиды.

Задание № 3 для билетов:

1. Рассмотрите механизм реакции и совместное влияние двух групп на изомерный состав продуктов в реакции:



2. Рассмотрите механизм реакции и совместное влияние двух групп на изомерный состав продуктов в реакции:



3. Задача. Осуществите превращения: ацетат натрия \rightarrow метан \rightarrow этан \rightarrow этанол \rightarrow сложный эфир.
4. Задача. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите 4-бром-2-нитробензойную кислоты.
5. Задача. Осуществите превращения: этанол \rightarrow этановая кислота \rightarrow амид уксусной кислоты \rightarrow метилнитрил \rightarrow этановая кислота.
6. Осуществите превращения: метан \rightarrow этан \rightarrow бутен-2 \rightarrow втор-бутиловый спирт \rightarrow сложный эфир.
7. Задача. Приведите характерные качественные реакции на альдегиды.
8. Задача. Приведите характерные качественные реакции на одно- и многоатомные спирты.
9. Рассмотрите ориентирующее влияние группы $-\text{COOH}$ в реакции нитрования бензойной кислоты.
10. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите 4-бром-2-нитротолуол.
11. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите 4-бром-2-нитробензойную кислоты.
12. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите п-хлорбензойную кислоту
13. Из бензола и любых реагентов, кроме ароматических соединений, получите 4-изобутил-2-хлортолуол
14. Напишите структурные формулы и назовите соединения, образующиеся в реакциях этилбензола со следующими реагентами: а) концентрированный раствор KMnO_4 при нагревании; б) хлористый пропионил в присутствии AlCl_3 , в) Br_2 (Fe), а затем Br_2 ($h\nu$, нагревание).
15. Для изопропилбензола напишите реакции (если они происходят) со следующими соединениями: а) уксусный ангидрид (AlCl_3); б) концентрированный раствор перманганата калия при нагревании; в) Br_2 ($h\nu$, нагревание).

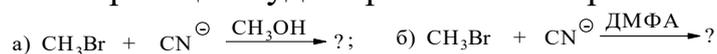
16. Сравните кислотные свойства соединений «а», «б», «в», «г». Дайте необходимые объяснения: а) бутанол-2; б) 4-метилфенол; в) бутандиол-1,2; г) этиленгликоль.
17. Сравните кислотные свойства соединений «а», «б», «в», «г». Дайте необходимые объяснения: а) 2-метилбутанол-2; б) 4-нитрофенол; в) диметилвый эфир; г) бутанол-1.
18. Сравните кислотные свойства соединений «а», «б», «в», «г». Дайте необходимые объяснения: а) бензиловый спирт; б) 3-изопропилфенол; в) 4-нитрофенол; г) тиофенол.
19. Сравните кислотные свойства соединений «а», «б», «в», «г». Дайте необходимые объяснения: а) трет-бутиловый спирт; б) 4-метоксифенол; в) метанол; г) этанол.
20. Дайте объяснения различной реакционной способности галогена в реакциях нуклеофильного замещения в следующих соединениях: а) 4-бромбутен-1; б) 3-бромбутен-1; в) 2-бромбутен-1. Для наиболее реакционноспособного соединения напишите реакцию с гидроксидом натрия в воде.
21. Дайте объяснения различной реакционной способности галогена в реакциях нуклеофильного замещения в следующих соединениях: а) 1-бром-4-метилпентан; б) 3-бром-2-метилпентен-2; в) 4-бром-2-метил-2-пентен. Для наиболее реакционноспособного соединения напишите реакцию с метоксидом натрия в воде.

22. Какая из указанных реакций будет протекать быстрее:



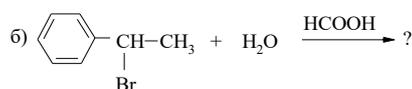
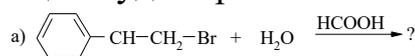
Ответ обоснуйте.

23. Какая из указанных реакций будет протекать быстрее:



Ответ обоснуйте.

24. Какая из указанных реакций будет протекать быстрее:



Ответ обоснуйте.

25. Установите структурную формулу вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно дает гидросульфитное производное, реагирует с гидросиламином и окисляется в изомасляную кислоту. Напишите указанные выше реакции, рассмотрите механизм реакции взаимодействия его с гидросиламином.

26. Рассмотрите механизм реакции Канниццаро для 2,2-диметилбутанала. В каких условиях протекает эта реакция. Почему указанный альдегид не способен к альдольной конденсации.

27. Рассмотрите механизм реакции Канниццаро для триметилуксусного альдегида. В каких условиях протекает эта реакция. Почему указанный альдегид не способен к альдольной конденсации.
28. Напишите реакцию гидролиза ацетамида (CH_3CONH_2) в кислой среде.
29. Рассмотрите способы получения фенолов, напишите уравнения реакций.
30. Напишите реакции аммонолиза хлорангида уксусной кислоты.
31. Расположите в ряд по возрастанию ацилирующей способности: амид (RCONH_2), сложный эфир (RCOOR'), ангидрид ($(\text{RCO})_2\text{O}$), хлорангидрид (RCOCl).
32. Напишите реакцию ацетона с синильной кислотой. Назовите продукт.
33. Напишите общую реакцию альдегида или кетона с гидроксиламином (NH_2OH). Как называется образующийся продукт?
34. Напишите реакцию альдольной конденсации для ацетальдегида (CH_3CHO). Назовите катализатор, продукты.
35. Почему янтарная кислота ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) значительно сильнее, чем масляная кислота ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) той же длины углеродной цепи?
36. Расположите соединения в ряд по убыванию скорости электрофильного бромирования: а) бензол б) фенол в) бензальдегид г) толуол. Обоснуйте.
37. Напишите реакцию ацилирования толуола (р. Фриделя-Крафтса). Назовите катализатор, продукты.
38. Напишите реакцию альдольной конденсации двух молекул пропанала ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) под действием основания. Назовите продукт(ы).
39. Предложите синтез глутаровой кислоты из 1,3-дибромпропана и цианида натрия.
40. Сравните кислотные свойства соединений а) бутанол-2; б) 4-метилфенол; в) бутандиол-1,2; г) этиленгликоль.
41. Задача. Осуществите превращения: этаналь \rightarrow этанол \rightarrow хлорэтан \rightarrow этилен \rightarrow этиленгликоль \rightarrow гликолят меди.
42. Сравните кислотные свойства соединений а) 2-метилбутанол-2; б) 3-метил-4-нитрофенол; в) диметиловый эфир; г) 4-нитрофенол.
43. Задача. Осуществите превращения: ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow фенол \rightarrow фенолят натрия \rightarrow фениловый эфир уксусной кислоты.
44. Приведите подробную схему механизма $\text{S}_{\text{N}}1$ для алкилгалогенидов. Для каких алкилгалогенидов (галогеналканов) этот механизм реализуется? Почему затруднен для вторичных алкилгалогенидов?
45. Расположите соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях замещения: 2-бром-2-метилбутан; 2-йод-2-

метилбутан, 1-бромпентан, 1-хлорпентан, 2-бромпентан. **Объясните почему.**

46. Приведите подробную схему механизма S_N2 для алкилгалогенидов. Для каких алкилгалогенидов (галогеналканов) этот механизм реализуется? Почему затруднен для вторичных алкилгалогенидов?
47. Расположите соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях замещения: бензилхлорид, параклорбензилхлорид, мета-метилбензилхлорид, паранитробензилхлорид. Объясните почему.
48. Приведите схему аринового механизма. Для каких арилгалогенидов этот механизм реализуется?
49. Расположите соединения в порядке уменьшения реакционной способности в реакциях замещения: 2-бром-2-метилбутан; 2-йод-2-метилбутан, 1-бромпентан, 1-хлорпентан, 2-бромпентан. Объясните почему.



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ГГУ имени Ф. Скорины

С.А. Хахомов

Регистрационный № УД- 2024-63 /уч.

Модуль «Химия органических и неорганических соединений»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности:
6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия)**

Учебная программа составлена на основе примерной учебной программы (19.04.2022, №ГД-А.675/тип.) и учебного плана ГГУ имени Ф. Скорины по специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия) 28.05.2024, № 6-0113-01-24/уп.

СОСТАВИТЕЛИ:

Воробьева Е.В. – к.х.н., доцент кафедры химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии

(протокол № 10 от 06.05.2024 г.)

Научно-методическим советом учреждения образования «ГГУ имени Ф. Скорины» (протокол № 10 от 28.05.2024 г.)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная дисциплина государственного компонента «Органическая химия» предусмотрена образовательным стандартом и учебным планом подготовки студентов по специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия).

Учебная дисциплина «Органическая химия» является базовой при изучении ряда учебных дисциплин химического и биологического профиля студентами педагогических специальностей учреждений высшего образования и способствует развитию их творческого мышления.

Учебная дисциплина «Органическая химия» основывается на принятой в отечественной и зарубежной учебной литературе методологии преподавания органической химии на базе теории строения органических соединений, понятиях о пространственной структуре молекул и механизме органических реакций.

Целью изучения учебной дисциплины «Органическая химия» является формирование у студентов основы химических знаний о строении и превращениях органических соединений на основе структурной теории, принципов функциональности, переносе этих знаний на уровень синтетического мышления и прогноза реакционной способности.

К основным задачам учебной дисциплины относятся:

- изучение строения и номенклатуры органических веществ;
- систематическое изучение химических и физико-химических свойств органических соединений;
- формирование навыков работы в лаборатории органической химии.

Основными формами занятий являются лекции и лабораторные занятия. Лекции должны носить проблемный характер, быть направленными на рассмотрение основных вопросов программы. Во время лабораторных занятий формируются навыки экспериментальной работы; связь с лекционным курсом осуществляется через систему семинаров согласно тематике лабораторного практикума. Контроль усвоения знаний, навыков и умений осуществляется в виде устного и письменного контроля.

Для изучения данной учебной дисциплины необходимы знания, полученные при изучении таких учебных дисциплин, как «Общая и неорганическая химия», «Биологическая химия». Содержание учебной дисциплины «Органическая химия» является основой для дальнейшего изучения учебных дисциплин химического блока: «Современные методы получения веществ», «Биологическая химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия», «Частная методика обучения химии», а также дисциплин биологического блока путем установления межпредметных связей.

Программа имеет **воспитательный аспект**. Для формирования национального самосознания, чувства патриотизма на лекциях освещать работы белорусских ученых, активно использовать региональный

обучающие материалы; освещать производство на предприятиях РБ концерна "Белнефтехим". Правовое воспитание – важность выполнения правил безопасного поведения учащихся в учебной химической лаборатории, последствия невыполнения правил. Трудовое воспитание реализуется при организации лабораторных работ по химии. На лекциях и лабораторных занятиях важно рассказать о труде ученых, о их важном вкладе в техническое развитие человечества и страны. Воспитание здорового образа жизни – при изложении тем "Спирты", "Амины", беседа о вреде алкоголя и наркотиков. Экологическое воспитание – при изучении тем "Фенолы", "Амины", раздела "Углеводороды".

В результате изучения учебной дисциплины «Органическая химия» студент должен овладеть следующей базовой профессиональной компетенцией (БПК):

БПК-9. Владеть классическими разделами химических дисциплин для осуществления учебно-исследовательской деятельности.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен знать:

- строение и свойства изучаемых классов органических соединений;
- особенности реакционной способности основных классов органических соединений, основные закономерности реализации органических реакций;
- основные понятия стереохимии;
- основные приемы работы в лаборатории органической химии;
- основные физико-химические методы исследования органических соединений;

В результате изучения учебной дисциплины студент должен уметь:

- называть органические соединения согласно номенклатуре ИЮПАК и другим номенклатурам;
- записывать уравнения химических реакций изученных соединений, содержащих характеристичные функциональные группы;
- пользоваться основными способами изображения структуры и пространственного строения молекул органических соединений;
- проводить эксперимент по синтезу простых органических соединений с использованием методических указаний и литературных источников, а также анализировать элементарные физические характеристики органических соединений;
- представлять итоги выполненной работы в виде отчетов, рефератов и докладов.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен владеть:

- основами номенклатуры и классификации органических соединений;
- алгоритмами определения свойств органических веществ в соответствии с их структурой;
- основными принципами планирования синтеза и определения

структуры органических соединений;

- основами техники лабораторного эксперимента.

В процессе преподавания учебной дисциплины целесообразно применять разнообразные сочетания элементов проблемного и развивающего обучения, индивидуально ориентированного подхода, модульной и проектной технологии, технологии ТСО, а также разные формы моделирования. При этом широко используются специфические для химии методы обучения, а именно - химический эксперимент и решение химических задач (целесообразно выполнение трех контрольных работ в семестре).

В программе отражены современное состояние и пути развития химических наук. Это позволит будущему преподавателю в теоретическом плане быть более мобильным и отзывчивым к запросам времени.

В рамках образовательного процесса по учебной дисциплине «Органическая химия» студент должен приобрести не только теоретические и практические знания, умения и навыки по специальности, но и развить свой ценностно-личностный, духовный потенциал, сформировать качества патриота и гражданина, готового к активному участию в экономической, производственной, социально-культурной и общественной жизни страны.

Всего на изучение учебной дисциплины на дневной форме получения образования отводится 396 часов, из них аудиторных - 186 часов (в том числе 70 часов – лекции (из них УСР 16 часов), 52 часа - лабораторные занятия, 32 часа - практические занятия, 32 часа - семинары). Количество зачетных единиц - 11.

Формы текущего контроля - зачет (1 семестр) и экзамен (2, 3 семестры).

Распределение аудиторного времени по видам занятий и семестрам (дневная форма получения образования)

Курс/семестр	Всего часов по учебной дисциплине	Аудиторные часы					Самостоятельная (внеаудиторная) работа	Форма контроля	Всего зачетных единиц
		Всего	Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия			
1 курс, 1 семестр	108	44	16	8	8	12	-	зачет	3,0 з.е.
1 курс, 2 семестр	180	82	28	12	14	24	4	экзамен	5,0 з.е.
2 курс, 3 семестр	108	60	18	12	10	16	4	экзамен	3,0 з.е.
Всего по дисц.	396	186	62	32	32	52	8		11 з.е.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет органической химии. Строение органических соединений

Органическая химия, ее связь с другими науками, роль в жизни общества. Основные этапы развития. Органические соединения, их многообразие. Классификация органических соединений по скелету молекулы, виду функциональных групп, степень насыщенности. Источники органического сырья.

1.2. Номенклатура и изомерия

Названия органических соединений: номенклатура IUPAC (родоначальная структура, функциональные группы, старшая функциональная группа, суффиксы и префиксы, выбор и нумерация главной цепи, цифровые индексы). Тривиальная номенклатура. Принципы построения названий в радикало-функциональной и рациональной номенклатурах.

Формирование и основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер). Основные типы структурных фрагментов органических молекул: углеродные цепи и циклы, простые и кратные связи, радикалы и функциональные группы. Способы отображения строения органических соединений. Гомология и гомологические ряды.

Структурная изомерия и ее разновидности.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) органических соединений. конформационная и конфигурационная изомерия. Проекционные формулы Ньюмена и Фишера. Хиральность и оптическая активность. Соединения с одним и двумя асимметрическими атомами углерода: энантиомеры, *эритро*-, *трео*- и мезо-формы, диастереомеры, рацематы, R, S- и D, L-номенклатура. Геометрическая (цис-транс) изомерия, цис-транс- и Z, E-номенклатура.

1.3. Электронные представления в органической химии

Типы химических связей в молекулах органических соединений. Характеристики ковалентных связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы). Гибридизация атомных орбиталей, σ - и π -связи. Электронные эффекты индуктивный и мезомерный в молекулах органических соединений. Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах.

1.4. Реакционная способность органических соединений

Механизмы реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрывы ковалентных связей, промежуточные частицы: радикалы, карбокатионы, карбанионы. Субстрат и реагент. Нуклеофильные,

электрофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций по характеру превращения (замещение, присоединение, элиминирование) и типу реагента. Энергетический профиль реакции: переходные состояния, энергия активации, тепловой эффект реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

Кислотно-основные свойства органических соединений. Кислотность и основность по Брэнстеду-Лоури, кислоты и основания Льюиса.

1.5. Выделение и идентификация органических соединений

Методы выделения и очистки органических соединений. Принципы количественного элементного анализа при идентификации веществ. Физико-химические методы исследования органических соединений (электронная спектроскопия поглощения, масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др.).

1.6. Важнейшие источники информации об органических соединениях и их реакциях

Реферативные журналы «Химия» (Россия), Chemical Abstracts (США). Справочник Бейльштейна. Информационные службы и компьютерные базы данных о методах получения и свойствах органических соединений. Словари органических соединений, справочники по их физическим и химическим свойствам. Указатели синтезов и сборники препаративных методик.

РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Алифатические углеводороды

2.1.1. Алканы

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природные источники.

Промышленные способы выделения и лабораторные способы получения.

Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы (sp^3 -гибридизация). Вращательная (конформационная) изомерия. Представление об энергиях конформеров этана, пропана и бутана.

Физические свойства алканов: агрегатное состояние, температуры кипения и плавления и др. Характер их изменения в гомологическом ряду.

Химические свойства алканов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление. Региоселективность реакций радикального замещения. Окисление, изомеризация и термические реакции алканов. Основные пути использования алканов.

2.1.2. Алкены

Номенклатура. Структурная и пространственная изомерия.

Промышленные и лабораторные способы получения. Физические свойства алкенов и характер их изменения в гомологическом ряду. Электронное (sp^2 -гибридизация) и пространственное строение алкенов.

Реакционная способность алкенов. Механизм присоединения электрофильных реагентов (галогенов, галогеноводородов, воды и др.) по связи $C=C$. Региоселективность реакций AdE : правило Марковникова. Карбокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие AC_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения.

Реакции окисления $C=C$ связи: эпоксидирование (реакция Прилежаева), гидроксирование (реакция Вагнера). Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Оксосинтез.

Каталитическое гидрирование, гетерогенное и гомогенное.

Особенности радикального присоединения (по Харашу) бромоводорода к несимметрично замещенным алкенам. Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление (электронное строение и устойчивость аллильных радикала, катиона и аниона).

Полимеризация алкенов и их производных, практическое значение.

2.1.3. Алкадиены

Классификация, номенклатура и изомерия. Получение алкадиенов.

Особенности электронного и пространственного (S -цис- и S -транс-конформации) строения сопряженных диенов. Продукты 1,2- и 1,4-присоединения в реакциях электрофильного присоединения к диенам.

Перициклические реакции сопряженных диенов: электроциклические и реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера).

Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Природный и синтетический каучуки (вулканизация), гуттаперча. Понятие об изопреноидах.

Кумулены: электронное и пространственное строение. Энантиомерия соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

2.1.4. Алкины

Номенклатура и изомерия алкинов. Получение ацетилена и его гомологов.

Электронное строение (sp -гибридизация). Физические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова).

Нуклеофильное присоединение по тройной связи (реакции Фаворского и Реппе). Оксосинтез с использованием алкинов.

Кислотные свойства алкинов, использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе.

Циклоолигомеризация и полимеризация алкинов, алкины как диенофилы. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены.

2.1.5. Алициклические углеводороды

Классификация, номенклатура и структурная изомерия.

Получение алициклических углеводородов из ациклических предшественников и ароматических соединений. Перициклические реакции.

Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Конфигурационная изомерия производных циклопропана и циклогексана.

Устойчивость циклов на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Общие представления о средних циклах, макроциклах и полициклических системах (терпены и стероиды).

2.2. Ароматические углеводороды (арены)

2.2.1. Бензол, его гомологи и производные

Классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола.

Каталитический риформинг нефти - основной источник получения ароматических углеводородов в промышленности.

Электронное строение бензольного кольца. Критерии ароматичности Хюккеля, гетероциклические и небензоидные ароматические системы.

Механизм реакций электрофильного замещения S_E (сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование) в ароматических системах. Активирующие и дезактивирующие заместители, *орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты, их влияние на скорость реакции и состав продуктов. Согласованная и несогласованная ориентация в замещенных бензолах. Формилирование, ацилирование и другие реакции аренов используемые в синтезе.

Алкилбензолы. Способы получения.

Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Стирол, стильбены, фенилацетилен.

2.2.2. Полициклические ароматические соединения

Общие представления. Соединения с изолированными циклами: дифенил, дифенилметан, трифенилметан и их производные.

Конденсированные бензоидные углеводороды. Источники многоядерных углеводородов. Нафталин, электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: реакции электрофильного замещения, каталитическое гидрирование и окисление. Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.

РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Галогенпроизводные углеводородов

3.1.1. Галогензамещенные алканы

Номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген.

Химические свойства галогеналканов. Полярность и поляризуемость связи углерод-галоген. Реакции нуклеофильного замещения: кинетика, стереохимия, энергетический профиль, влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакций S_N1 и S_N2 -типов. Реакции нуклеофильного замещения при получении спиртов, простых и сложных эфиров, аминов, тиолов, нитрилов, нитросоединений и др. из галогензамещенных алканов.

Реакции элиминирования: механизмы $E2$ и $E1$. Направление элиминирования, правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия $E2$ -реакций (*анти*-элиминирование). Влияние природы реагирующих веществ и растворителя на скорость реакций. Конкуренция реакций замещения и элиминирования.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена: винилхлорид и хлоропрен. Способы получения, химические свойства и применение.

Полигалогенпроизводные простейших углеводородов. Способы получения: хлорирование алканов, галоформная реакция. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Полихлорированные и полифторированные производные этилена. Тефлон.

3.1.2. Ароматические галогенпроизводные

Способы получения: галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена: механизмы присоединения-отщепления S_NAr и отщепления-присоединения.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена: бензил- и аллилгалогениды, способы получения и особенности химических свойств. Аллильные перегруппировки. Ди- и трифенилхлорметаны, стабилизированные свободные радикалы и карбокатионы.

3.1.3. Металлоорганические соединения

Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих CN -кислотностью. Природа связи углерод-металл. Химические свойства магний- и литийорганических соединений: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, оксиранами и диоксидом углерода. Использование в синтезе медь- и ртутьорганических соединений.

3.2. Гидроксисоединения

3.2.1. Одноатомные спирты

Классификация, номенклатура, изомерия.

Промышленные и лабораторные способы получения алифатических спиртов и циклогексанола.

Физические свойства и характер их изменения в гомологическом ряду.

Химические свойства. Кислотно-основные свойства (образование алкоголятов). Замещение гидроксильной группы действием галогеноводородов и галогенангидридов кислот. Спирты и алкоголяты как нуклеофильные агенты, их взаимодействие с галогенпроизводными углеводородов (синтез простых эфиров по Вильямсону), карбоновыми кислотами и их производными. Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, карбонильным соединениям. Дегидратация спиртов. Рассмотрение этих реакций на основании общих представлений о механизмах реакций нуклеофильного замещения и отщепления, нуклеофильного присоединения. Окисление и дегидрирование спиртов.

3.2.2. Многоатомные спирты

Этиленгликоль, физические и химические свойства, получение и применение. Ди- и полиэтиленгликоли, простые и сложные эфиры этиленгликоля. Химические свойства 1,2-диолюв: дегидратация, окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой.

Глицерин, методы синтеза и химические свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Некоторые особенности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными (окисление, образование циклических эфиров, способность к комплексообразованию). Сложные эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

3.2.3. Ненасыщенные и ароматические спирты

Аллиловый спирт. Методы синтеза, особенности химических свойств, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Енолы, понятие о кето-енольной таутомерии. Виниловый спирт и его производные. Природные ненасыщенные спирты, феромоны насекомых.

Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства.

3.2.4. Фенолы

Классификация, изомерия и номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы. Основные пути использования фенолов.

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, синтез с использованием солей диазония, кумольный способ получения фенола.

Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение фенолятов, простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Конденсация фенолов с формальдегидом. Специфические реакции электрофильного замещения, характерные для фенолятов: получение фенолкарбоновых кислот (реакция

Кольбе-Шмитта) и альдегидов бензольного ряда (реакция Раймера-Тимана), азосочетание. Гидрирование и окисление фенолов. Понятие о многоатомных фенолах.

3.2.5. Простые эфиры

Классификация. Номенклатура. Физические свойства.

Диалкиловые эфиры, способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями (реакция Вильямсона), дегидратации спиртов.

Взаимодействие с протонными кислотами (основность простых эфиров). Реакции расщепления. Окисление простых эфиров.

Виниловые эфиры, их получение и гидролиз. Жирноароматические и ароматические простые эфиры.

Циклические простые эфиры (тетрагидрофуран и 1,4-диоксан). Понятие о краун-эфирах и их использовании.

Оксираны. Получение окислением олефинов (реакция Прилежаева) и циклизацией галогенгидринов. Реакции с раскрытием цикла при взаимодействии с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магниорганическими соединениями.

3.3. Альдегиды и кетоны

Классификация, номенклатура и изомерия.

Промышленные методы синтеза важнейших представителей. Общие способы образования карбонильной группы: озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова), гидролиз геминальных дигалогенидов, окисление и дегидрирование спиртов, ацилирование по Фриделю-Крафтсу, синтез из производных карбоновых кислот (хлорангидридов, нитрилов), пиролиз солей.

Электронное строение карбонильной группы $C=O$: распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов.

Химические свойства. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов.

Взаимодействие с O- и S-нуклеофилами: гидратация, образование полуацеталей, ацеталей и их тиоаналогов, гидросульфитных производных. Применение этих процессов для защиты карбонильной группы, выделения и очистки карбонильных соединений. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Взаимодействие с N-нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), с гидросиламином (оксимы), с гидразином (гидразоны, азины). Особенности и практическое значение реакций присоединения-отщепления. Восстановительное аминирование (в присутствии водорода). Особенности реакций формальдегида и других простейших альдегидов с аммиаком (уротропин).

Взаимодействие карбонильных соединений с C-нуклеофилами:

цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига) и фенолами.

Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление. Альдольно-кратоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (реакция Кляйзена-Шмидта, реакция Манниха).

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов с разрывом углерод-углеродных связей. Восстановление карбонильных соединений каталитическим гидрированием, комплексными гидридами металлов, по Клемменсену и по Кижнеру-Вольфу (избыток гидразина в присутствии щелочи). Реакция Канниццаро.

Электрофильное замещение в ароматических альдегидах и кетонах.

Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза α,β -непредельных карбонильных соединений: окисление ненасыщенных спиртов, дегидратация альдолей. Электронное строение и его связь с реакционной способностью. Направление реакций по типу 1,2- и 1,4-присоединения, зависимость от различных факторов.

Хиноны. Получение окислением двухатомных фенолов, 1,2- и 1,4-бензохиноны. Химические свойства хинонов: восстановление, реакции 1,2- и 1,4-присоединения, циклоприсоединение, образование хингидрона. Представление о природных соединениях ряда хинонов.

3.4. Карбоновые кислоты и их производные

3.4.1. Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты

Номенклатура, изомерия. Природные источники карбоновых кислот.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и карбонильных соединений, синтезы с использованием магний- и литийорганических реагентов, гидролиз нитрилов и сложных эфиров.

Физические свойства карбоновых кислот.

Химические свойства. Связь кислотности с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре.

Производные карбоновых кислот - продукты замещения группы OH: сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы. Сравнение реакционной способности кислот и их производных, механизм их взаимопревращений, роль кислотного и основного катализа.

Декарбоксилирование (термическое декарбоксилирование, анодное окисление карбоксилат-анионов), восстановление и галогенирование кислот. Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда. Соли карбоновых кислот. Использование карбоновых кислот и их солей. Мыла.

3.4.2. Функциональные производные карбоновых кислот

Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование

хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магнийорганическими соединениями.

Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену-Бауману).

Ангидриды карбоновых кислот: получение из солей и галогенангидридов, нагреванием кислот (в присутствии P_2O_5). Ангидриды как ацилирующие агенты (реакция Перкина).

Сложные эфиры: получение реакцией этерификации, ацилированием спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров, переэтерификация, восстановление комплексными гидридами металлов, Взаимодействие сложных эфиров с реактивами Гриньяра, особенности его протекания в присутствии алкоксидов титана (реакция Кулинковича), сложноэфирная конденсация. Представление об основных путях использования сложных эфиров.

Амиды. Получение из карбоновых кислот и их производных. Причины пониженной основности и повышенной кислотности амидов по сравнению с аммиаком и аминами. Основные пути превращения: восстановление до аминов (реакция Гофмана), восстановление литийалюминийгидридом, гидролиз. Основные пути использования амидов.

Нитрилы. Синтез из галогенпроизводных углеводородов, амидов карбоновых кислот и оксимов. Частичный и полный гидролиз, восстановление, реакции с магнийорганическими соединениями.

3.4.3. Дикарбоновые кислоты

Общие методы синтеза, способы получения важнейших представителей. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая кислота, получение, свойства, биологическая роль. Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля). Синтетическое использование продуктов этих реакций для получения карбоновых кислот и циклических соединений. Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования.

Различное поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид, фталимид. Репелленты, пластификаторы. Терепталевая кислота, диметилтерефталат, лавсан.

3.4.4. Непредельные карбоновые кислоты

Методы получения α,β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$. Особенности присоединения воды, аммиака и аминов,

галогеноводородов к двойной углерод-углеродной связи. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Полиметилметакрилат. Источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры, масла.

Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеновом синтезе.

3.4.5. Производные угольной кислоты

Фосген, мочевины, эфиры угольной и хлоругольной кислот, нитрил, цианаты, изоцианаты, карбаминовая кислота (уретаны), карбодиимиды. Гуанидин, причины высокой основности.

3.5. Азотсодержащие соединения

3.5.1. Нитросоединения

Номенклатура и классификация. Способы получения нитросоединений: нитрование углеводородов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.

Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. Таутомерия нитросоединений нитро- и аци-формы.

Восстановление алифатических и ароматических нитросоединений. Продукты неполного восстановления нитробензола: азоксибензол, азобензол, гидразобензол. Свойства, связанные с СН-кислотностью нитроалканов, образование солей. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой и галогенами как следствие повышенной реакционной способности α -С-Н связей. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях.

3.5.2. Амины

Классификация, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные амины. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения с участием галогеналканов и спиртов, восстановлении нитросоединений (работы Зинина), нитрилов и оксимов, восстановительном аминировании карбонильных соединений, превращениях амидов кислот.

Физические свойства: их связь со способностью аминов к образованию водородных связей, характер изменения в гомологическом ряду.

Электронное строение аминогруппы, пространственное строение аминов.

Химические свойства. Проявление кислых свойств в реакциях с сильными основаниями. Зависимость основности от строения аминов и природы углеводородных радикалов. Нуклеофильные свойства алкил- и ариламинов: алкилирование, ацилирование, реакции с альдегидами и

кетонами. Четвертичные аммониевые основания и соли. Разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману.

Особенности свойств ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения. Ацилирование ароматических аминов как способ защиты аминогруппы. Сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты.

3.5.3. Диазо- и азосоединения

Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса), способы его осуществления, побочные реакции. Взаимопревращения различных форм diazosоединений. Реакции солей diaзония, протекающие с выделением азота, их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (замещение аминогруппы на H, OH, F, Cl, Br, I, NO₂ и др.). Арилирование ароматических соединений. Реакции diazosоединений, протекающие без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и diazosоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Диазометан - diazosоединение алифатического ряда, присоединение diaзометана по двойной связи с образованием циклопропанового цикла.

3.5.4. Аминокислоты

Классификация аминокислот и α-аминокислот (по природе радикала). Номенклатура. Природные α-аминокислоты, стереоизомерия и оптическая активность. Синтезы из α-галогенкарбоновых кислот, альдегидов и кетонов (метод Штреккера-Зелинского). Синтез β-аминокислот из непредельных кислот. Кислотно-основные свойства α-аминокислот, зависимость форм существования от pH среды, изоэлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины. Превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Дезаминирование при взаимодействии с азотистой кислотой. Представление о пептидном синтезе и полипептидах.

Биологическая роль γ-аминомасляной кислоты; p-аминобензойная кислота, использование в медицине.

3.5.5. Углеводы

Классификация. Моносахариды: номенклатура, важнейшие пентозы и гексозы. Стереоизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозные и фуранозные формы, α- и 0-аномеры. Мутаротация. Эпимеризация. Реакции, моносахаридов: окисление (в различных условиях) и восстановление, образование фенилгидразонов и озаонов, ацилирование, образование гликозидов, Удлинение и укорачивание углеродной цепи (синтез Килиани-Фишера, деградация по Руффу). Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Строение и химические свойства. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

Полисахариды. Классификация. Строение целлюлозы и крахмала. Сравнение химических свойств.

РАЗДЕЛ 4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Гетероциклы с одним гетероатомом

Классификация гетероциклических систем по различным признакам (размер цикла, характер гетероатома, число гетероатомов, наличие ароматичности).

Пятичленные гетероциклические соединения: пиррол, фуран, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (метод Пааля-Кнорра), взаимопревращение циклов (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения, их ориентация. Ацидофобность фурана и пиррола. Фурфурол. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Регионаправленность реакций электрофильного замещения в индоле. Представление о природных соединениях индольного ряда. Индиго.

Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Синтез Ганча. Основность пиридинового цикла (образование солей). Проявление нуклеофильных свойств в реакциях с электрофилами по атому азота (алкилирование, ацилирование). Особенности реакций электрофильного замещения в ядре пиридина. Амнирование как реакция нуклеофильного замещения (реакция Чичибабина).

Хинолин и его простейшие производные. Основность и реакции электрофильного замещения в сравнении со свойствами пиридина. Изохинолин.

Пиран и его производные: соли пирилия, пироны. Производные бензопирана.

4.2. Гетероциклы с двумя гетероатомами

Имидазол, оксазол и тиазол, как азоаналоги пиррола, фурана и тиофена. Имидазол: замещение по атому азота (алкилирование и ацилирование) и по атомам углерода (нитрование, сульфирование). Таутомерия. Пиразол.

Диазины: пиридазин, пиримидин, пиразин. Сравнение химических свойств пиримидина и пиридина. Пиримидиновые нуклеиновые основания.

Бициклические конденсированные системы: пурин и его производные, птеридин. Характеристика химических свойств пуриновых оснований аденина и гуанина. Биологическая роль гетероциклических соединений.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
дневная форма получения образования

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов				УСР	Методические пособия, средства обучения (оборудование и др.)	Литература	Форма контроля знаний
		лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 курс, 1 семестр									
1	РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРЕСТАВЛЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ								
1.1	<p>Предмет органической химии. Строение органических соединений</p> <p>Органическая химия, ее связь с другими науками, роль в жизни общества. Основные этапы развития. Органические соединения, их многообразие. Классификация органических соединений по скелету молекулы, виду функциональных групп, степень насыщенности. Источники органического сырья.</p> <p>Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Основные типы структурных фрагментов органических молекул: углеродные цепи и циклы, простые и кратные связи, радикалы и функциональные группы. Способы отображения строения органических соединений. Гомология и</p>	1	1	1	2		Компьютерная презентация	1-2	Индивидуальные задания

	гомологические ряды.								
1.2	<p>Номенклатура и изомерия</p> <p>Названия органических соединений: номенклатура ГОРАС. Тривиальная номенклатура. Принципы построения названий в радикало-функциональной и рациональной номенклатурах. Структурная изомерия и ее разновидности.</p> <p>Пространственная изомерия (стереоизомерия) органических соединений. конформационная и конфигурационная изомерия. Проекционные формулы Ньюмена и Фишера. Хиральность и оптическая активность. Соединения с одним и двумя асимметрическими атомами углерода: энантиомеры, <i>эритро-</i>, <i>трео-</i> и мезо-формы, диастереомеры, рацематы, R, S- и D, L-номенклатура. Геометрическая (цис-транс) изомерия, цис-транс- и Z, E- номенклатура.</p>	1	1	2	-		Компьютерная презентация	1-2	Конспект
1.3	<p>Электронные представления в органической химии</p> <p>Типы химических связей в молекулах органических соединений. Характеристики ковалентных связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы). Гибридизация атомных орбиталей, σ- и π-связи. Электронные эффекты индуктивный и мезомерный в молекулах органических соединений. Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах.</p>	1	1	1	-		Компьютерная презентация	1-2	Конспект
1.4	<p>Реакционная способность органических соединений</p> <p>Механизмы реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрывы ковалентных связей, промежуточные частицы: радикалы, карбокатионы, карбанионы. Субстрат и реагент. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций по характеру превращения (замещение, присоединение, элиминирование) и типу реагента. Энергетический профиль реакции: переходные состояния, энергия активации,</p>	1					Компьютерная презентация	1-2	Конспект

	тепловой эффект реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ. Кислотно-основные свойства органических соединений. Кислотность и основность по Брэнстеду-Лоури, кислоты и основания Льюиса.							1-2	
1.5	Выделение и идентификация органических соединений Методы выделения и очистки органических соединений. Принципы количественного элементного анализа при идентификации веществ. Физико-химические методы исследования органических соединений (электронная спектроскопия поглощения, масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др.).	1	1	1	2		Оборудование, химреактивы для выполнения лабор. работы	2	Защита лабораторной работы. Конспект
1.6	Важнейшие источники информации об органических соединениях и их реакциях Реферативные журналы «Химия» (Россия), Chemical Abstracts (США). Справочник Бейльштейна. Информационные службы и компьютерные базы данных о методах получения и свойствах органических соединений. Словари органических соединений, справочники по их физическим и химическим свойствам. Указатели синтезов и сборники препаративных методик.	1					Компьютерная презентация	1-3	Конспект
2	РАЗДЕЛ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ								
2.1 2.1.1.	Алифатические углеводороды Алканы Гомологический ряд, номенклатура и изомерия. Природные источники. Промышленные способы выделения и лабораторные способы получения. Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы (sp^3 -гибридизация). Вращательная (конформационная) изомерия. Представление об энергиях конформеров этана, пропана и бутана. Физические свойства алканов: агрегатное состояние, температуры кипения и плавления и	2	1	1	2		Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	1-2	Защита лабораторной работы. Конспект

	<p>др. Характер их изменения в гомологическом ряду.</p> <p>Химические свойства алканов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление. Региоселективность реакций радикального замещения. Окисление, изомеризация и термические реакции алканов. Основные пути использования алканов.</p>									
2.1.2	<p>Алкены</p> <p>Номенклатура. Структурная и пространственная изомерия.</p> <p>Промышленные и лабораторные способы получения. Физические свойства алкенов и характер их изменения в гомологическом ряду. Электронное (sp^2-гибридизация) и пространственное строение алкенов. Реакционная способность алкенов. Механизм присоединения электрофильных реагентов (галогенов, галогеноводородов, воды и др.) по связи $C=C$. Региоселективность реакций A_E: правило Марковникова. Карбокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие A_E-реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения.</p> <p>Реакции окисления $C=C$ связи: эпоксирирование (реакция Прилежаева), гидроксирирование (реакция Вагнера). Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Оксосинтез.</p> <p>Каталитическое гидрирование, гетерогенное и гомогенное.</p> <p>Особенности радикального присоединения (по Харашу) бромоводорода к несимметрично замещенным алкенам. Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление (электронное строение и устойчивость аллильных радикала, катиона и аниона). Полимеризация алкенов и их производных, практическое значение.</p>	2	1	1	2		Оборудование, химреактивы для выполнения лабор. работы	1-4	Защита лабораторной работы. Конспект	
2.1.3	Алкадиены									Тестовые

	<p>Классификация, номенклатура и изомерия. Получение алкадиенов.</p> <p>Особенности электронного и пространственного (8-цис- и 8-транс-конформации) строения сопряженных диенов. Продукты 1,2- и 1,4-присоединения в реакциях электрофильного присоединения к диенам.</p> <p>Перициклические реакции сопряженных диенов: электроциклические и реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера).</p> <p>Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Природный и синтетический каучуки (вулканизация), гуттаперча. Понятие об изопреноидах.</p> <p>Кумулены: электронное и пространственное строение. Энантиомерия соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.</p>	2	1	1	-				задания. Конспект
2.1.4	<p>Алкины</p> <p>Номенклатура и изомерия алкинов. Получение ацетилена и его гомологов. Электронное строение (sp-гибридизация). Физические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова).</p> <p>Нуклеофильное присоединение по тройной связи (реакции Фаворского и Реппе). Оксосинтез с использованием алкинов. Кислотные свойства алкинов, использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе. Циклоолигомеризация и полимеризация алкинов, алкины как диенофилы. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены.</p>	2	1	1	2		Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	1-2	Защита лабораторной работы. Конспект
2.1.5	<p>Алициклические углеводороды</p> <p>Классификация, номенклатура и структурная изомерия.</p> <p>Получение алициклических углеводородов из ациклических предшественников и ароматических соединений. Перициклические реакции.</p> <p>Пространственное строение циклоалканов. Конформации</p>	2	1	1	2		Компьютерная презентация	1-2, 5-7	Конспект

	циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Конфигурационная изомерия производных циклопропана и циклогексана. Устойчивость циклов на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Общие представления о средних циклах, макроциклах и полициклических системах (терпены и стероиды).								
Всего за 1 семестр		16	8	8	12	-			Зачет
1 курс, 2 семестр									
2.2	АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)								
2.2.1	<p>Бензол, его гомологи и производные</p> <p>Классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола.</p> <p>Каталитический риформинг нефти - основной источник получения ароматических углеводородов в промышленности.</p> <p>Электронное строение бензольного кольца. Критерии ароматичности Хюккеля, гетероциклические и небензоидные ароматические системы. Механизм реакций электрофильного замещения S_E (сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование) в ароматических системах. Активирующие и дезактивирующие заместители, <i>орто</i>-, <i>пара</i>- и <i>мета</i>-ориентанты, их влияние на скорость реакции и состав продуктов. Согласованная и несогласованная ориентация в замещенных бензолах. Формилирование, ацилирование и другие реакции аренов используемые в синтезе.</p> <p>Алкилбензолы. Способы получения.</p> <p>Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Стирол, стильбены, фенилацетилен.</p>	4	1	1	2	-	Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы	1-7	Защита лабораторной работы Конспект. Тестовые задания

2.2.2	<p>Полициклические ароматические соединения</p> <p>Общие представления. Соединения с изолированными циклами: дифенил, дифенилметан, трифенилметан и их производные.</p> <p>Конденсированные бензоидные углеводороды. Источники многоядерных углеводородов. Нафталин, электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: реакции электрофильного замещения, каталитическое гидрирование и окисление. Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.</p>	-	1	1	-	2	Компьютерная презентация.	1-2	Конспект
3	РАЗДЕЛ 3. ГОМО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ								
3.1	ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ								
3.1.1	<p>Галогензамещенные алканы</p> <p>Номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген. Химические свойства галогеналканов. Полярность и поляризуемость связи углерод-галоген. Реакции нуклеофильного замещения: кинетика, стереохимия, энергетический профиль, влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакций S_N1 и S_N2-типов. Реакции нуклеофильного замещения при получении спиртов, простых и сложных эфиров, аминов, тиолов, нитрилов, нитросоединений и др. из галогензамещенных алканов.</p> <p>Реакции элиминирования: механизмы E2 и E1. Направление элиминирования, правила Зайцева и Гофмана. Стереохимия E2-реакций (<i>анти</i>-элиминирование). Влияние природы реагирующих веществ и растворителя на скорость реакций. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Соединения с пониженной подвижностью атома галогена: винилхлорид и хлоропрен. Способы получения, химические свойства и применение.</p> <p>Полигалогенпроизводные простейших углеводородов.</p>	2	1	1	2	-	Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	2-6	Защита лабораторной работы. Конспект. Рейтинговая контрольная работа 1

	Способы получения: хлорирование алканов, галоформная реакция. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Полихлорированные и полифторированные производные этилена. Тефлон.								
3.1.2	Ароматические галогенпроизводные Способы получения: галогенирование ароматических углеводов, синтез из солей диазония. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена: механизмы присоединения-отщепления S_NAr и отщепления-присоединения. Соединения с повышенной подвижностью атома галогена: бензил- и аллилгалогениды, способы получения и особенности химических свойств. Аллильные перегруппировки. Ди- и трифенилхлорметаны, стабилизированные свободные радикалы и карбокатионы.	1	-	-	-	2	Компьютерная презентация		
3.1.3	Металлоорганические соединения Способы получения из галогенпроизводных и углеводов, обладающих СН-кислотностью. Природа связи углерод-металл. Химические свойства магний- и литийорганических соединений: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, оксиранами и диоксидом углерода. Использование в синтезе медь- и ртутьорганических соединений.	1					Компьютерная презентация	1-5	Конспект
3.2	ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ								
3.2.1	Одноатомные спирты Классификация, номенклатура, изомерия. Промышленные и лабораторные способы получения алифатических спиртов и циклогексанола. Физические свойства и характер их изменения в гомологическом ряду. Химические свойства. Кислотно-основные свойства (образование алкоголятов). Замещение гидроксильной группы	2	1	1	4	-	Оборудо-	1-5	Защита

	действием галогеноводородов и галогенангидридов кислот. Спирты и алкоголяты как нуклеофильные агенты, их взаимодействие с галогенпроизводными углеводов (синтез простых эфиров по Вильямсону), карбоновыми кислотами и их производными. Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, карбонильным соединениям. Дегидратация спиртов. Рассмотрение этих реакций на основании общих представлений о механизмах реакций нуклеофильного замещения и отщепления, нуклеофильного присоединения. Окисление и дегидрирование спиртов.						вание, хим-реактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация		лабораторной работы. Конспект
3.2.2	<p>Многоатомные спирты</p> <p>Этиленгликоль, физические и химические свойства, получение и применение. Ди- и полиэтиленгликоли, простые и сложные эфиры этиленгликоля. Химические свойства 1,2- диолов: дегидратация, окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой.</p> <p>Глицерин, методы синтеза и химические свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Некоторые особенности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными (окисление, образование циклических эфиров, способность к комплексообразованию). Сложные эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.</p>	1	1	1	2	-	Компьютерная презентация	1-4	Конспект
3.2.3	<p>Ненасыщенные и ароматические спирты</p> <p>Аллиловый спирт. Методы синтеза, особенности химических свойств, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Енолы, понятие о кето-енольной таутомерии. Виниловый спирт и его производные. Природные ненасыщенные спирты, феромоны насекомых.</p> <p>Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства.</p>	1						1-3	
3.2.4	<p>Фенолы</p> <p>Классификация, изомерия и номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы. Основные пути</p>								

	<p>использования фенолов.</p> <p>Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, синтез с использованием солей диазония, кумольный способ получения фенола.</p> <p>Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение фенолятов, простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Конденсация фенолов с формальдегидом. Специфические реакции электрофильного замещения, характерные для фенолятов: получение фенолкарбоновых кислот (реакция Кольбе-Шмитта) и альдегидов бензольного ряда (реакция Раймера-Тимана), азосочетание. Гидрирование и окисление фенолов. Понятие о многоатомных фенолах.</p>	2	1	2	4	-			
3.2.5	<p>Простые эфиры</p> <p>Классификация. Номенклатура. Физические свойства.</p> <p>Диалкиловые эфиры, способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями (реакция Вильямсона), дегидратации спиртов. Взаимодействие с протонными кислотами (основность простых эфиров). Реакции расщепления. Окисление простых эфиров.</p> <p>Виниловые эфиры, их получение и гидролиз. Жирноароматические и ароматические простые эфиры. Циклические простые эфиры (тетрагидрофуран и 1,4-диоксан).</p> <p>Понятие о краун-эфирах и их использовании. Оксираны. Получение окислением олефинов (реакция Прилежаева) и циклизацией галогенгидринов. Реакции с раскрытием цикла при взаимодействии с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями.</p>	2	1	1	-	2	Компьютерная презентация	1-4	Конспект

3.3	АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ								
2.3	<p>Классификация, номенклатура и изомерия. Промышленные методы синтеза важнейших представителей. Общие способы образования карбонильной группы: озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова). Гидролиз геминальных диалогенидов, окисление и дегидрирование спиртов.</p> <p>Ацилирование по Фриделю-Крафтсу, синтез из производных карбоновых кислот (хлорангидридов, нитрилов), пиролиз солей.</p> <p>Электронное строение карбонильной группы C=O: распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов. Химические свойства. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Взаимодействие с O- и S-нуклеофилами: гидратация, образование полуацеталей, ацеталей и их тиоаналогов, гидросульфитных производных. Применение этих процессов для защиты карбонильной группы, выделения и очистки карбонильных соединений. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).</p> <p>Взаимодействие с нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), с гидроксиламином (оксимы), с гидразином (гидразоны, азины). Особенности и практическое значение реакций присоединения-отщепления. Восстановительное аминирование (в присутствии водорода). Особенности реакций формальдегида и других простейших альдегидов с аммиаком (уротропин).</p> <p>Взаимодействие карбонильных соединений с C-нуклеофилами: цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига) и</p>	4	1	1	2	-	Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	1-2, 4-7	Защита лабораторной работы. Конспект. Рейтинговая контрольная работа 2

	<p>фенолами. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (реакция Кляйзена-Шмидта, реакция Манниха). Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов с разрывом углерод-углеродных связей. Восстановление карбонильных соединений каталитическим гидрированием, комплексными гидридами металлов, по Клемменсену и по Кижнеру-Вольфу (избыток гидразина в присутствии щелочи). Реакция Канницаро. Электрофильное замещение в ароматических альдегидах и кетонах. Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза α, β-непредельных карбонильных соединений: окисление ненасыщенных спиртов, дегидратация альдолей. Электронное строение и его связь с реакционной способностью. Направление реакций по типу 1,2- и 1,4-присоединения, зависимость от различных факторов. Хиноны. Получение окислением двухатомных фенолов, 1,2- и 1,4-бензохиноны.</p> <p>Химические свойства хинонов: восстановление, реакции 1,2- и 1,4-присоединения, циклоприсоединение, образование хингидрона. Представление о</p>								
3.4	КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ								
3.4.1	<p>Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты</p> <p>Номенклатура, изомерия. Природные источники карбоновых кислот. Методы получения: окисление углеводов, спиртов и карбонильных соединений, синтеза с использованием магний- и литийорганических реагентов,</p>						Оборудование, химреактивы,	1-2, 6-7	Защита лабораторной работы. Конспект.

	<p>гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Физические свойства карбоновых кислот. Химические свойства. Связь кислотности с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре.</p> <p>Производные карбоновых кислот - продукты замещения группы OH: сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы. Сравнение реакционной способности кислот и их производных, механизм их взаимопревращений, роль кислотного и основного катализа.</p> <p>Декарбоксилирование (термическое декарбоксилирование, анодное окисление карбоксилат-анионов), восстановление и галогенирование кислот. Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда. Соли карбоновых кислот. Использование карбоновых кислот и их солей. Мыла.</p>	2	1	1	2	-	необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	Рейтинговая контрольная работа 3
3.4.2	<p>Функциональные производные карбоновых кислот</p> <p>Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магнийорганическими соединениями. Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену-Бауману). Ангидриды карбоновых кислот: получение из солей и галогенангидридов, нагреванием кислот (в присутствии P₂O₅). Ангидриды как ацилирующие агенты (реакция Перкина).</p> <p>Сложные эфиры: получение реакцией этерификации, ацилированием спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот. Кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров, перэтерификация, восстановление комплексными гидридами металлов, Взаимодействие сложных эфиров с реактивами Гриньяра, особенности его протекания в присутствии алкоксидов титана (реакция Кулинковича), сложноэфирная конденсация. Представление об основных путях</p>	2	1	2	2	-	1-2, 5; 12	Защита лабораторной работы. Конспект

	<p>использования сложных эфиров.</p> <p>Амиды. Получение из карбоновых кислот и их производных. Причины пониженной основности и повышенной кислотности амидов по сравнению с аммиаком и аминами. Основные пути превращения: восстановление до аминов (реакция Гофмана), восстановление литийалюминийгидридом, гидролиз. Основные пути использования амидов.</p> <p>Нитрилы. Синтез из галогенпроизводных углеводородов, амидов карбоновых кислот и оксимов. Частичный и полный гидролиз, восстановление, реакции с магниорганическими соединениями.</p>									
3.4.3	<p>Дикарбоновые кислоты</p> <p>Общие методы синтеза, способы получения важнейших представителей. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая кислота, получение, свойства, биологическая роль. Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля). Синтетическое использование продуктов этих реакций для получения карбоновых кислот и циклических соединений.¹</p> <p>Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования.</p> <p>Различное поведение дикарбоновых кислот при нагревании. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид, фталимид. Репелленты, пластификаторы. Терепталевая кислота, диметилтерефталат, лавсан.</p>			1	1	2		Компьютерная презентация	1-8	Конспект
3.4.4	<p>Непредельные карбоновые кислоты</p> <p>Методы получения α,β-непредельных карбоновых кислот.</p>							Компьютерная пре-	1-2, 4	Конспект

	<p>Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи С=C. Особенности присоединения воды, аммиака и аминов, галогеноводородов к двойной углеродуглеродной связи. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Полиметилметакрилат. Источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры, масла.</p> <p>Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеновом синтезе.</p>	0,5	1	1	2	-	зентация		
3.4.5	<p>Производные угольной кислоты</p> <p>Фосген, мочевины, эфиры угольной и хлоругольной кислот, нитрил, цианаты, изоцианаты, карбаминовая кислота (уретаны), карбодиимиды. Гуанидин, причины высокой основности.</p>	0,5				-	Компьютерная презентация	2-8	Конспект
Всего за 2 семестр		28	12	14	24	4			Экзамен
2 курс, 3 семестр									
3.5	АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ								
3.5.1	<p>Нитросоединения</p> <p>Номенклатура и классификация. Способы получения нитросоединений: нитрование углеводородов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.</p> <p>Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. Таутомерия нитросоединений нитро- и аци-формы.</p> <p>Восстановление алифатических и ароматических нитросоединений. Продукты неполного восстановления нитробензола: азоксибензол, азобензол, гидразобензол. Свойства, связанные с СН-кислотностью нитроалканов,</p>	2	2	2	2		Компьютерная презентация		Конспект

	<p>образование солей. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой и галогенами как следствие повышенной реакционной способности α-С-Н связей.</p> <p>Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях.</p>								
3.5.2	<p>Амины</p> <p>Классификация, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные амины. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения с участием галогеналканов и спиртов, восстановлении нитросоединений (работы Зинина), нитрилов и оксимов, восстановительном аминировании карбонильных соединений, превращениях амидов кислот. Физические свойства: их связь со способностью аминов к образованию водородных связей, характер изменения в гомологическом ряду. Электронное строение аминогруппы, пространственное строение аминов.</p> <p>Химические свойства. Проявление кислых свойств в реакциях с сильными основаниями. Зависимость основности от строения аминов и природы углеводородных радикалов. Нуклеофильные свойства алкил- и ариламинов: алкилирование, ацилирование, реакции с альдегидами и кетонами. Четвертичные аммониевые основания и соли. Разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Особенности свойств ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения. Ацилирование ароматических аминов как способ защиты аминогруппы. Сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты.</p>	4	2	1	2		Компьютерная презентация; оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы	1-2	Конспект. Тестовые задания. Рейтинговая контрольная работа 1
3.5.3	<p>Диазо- и азосоединения</p> <p>Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса), способы его осуществления, побочные реакции. Взаимопревращения различных форм diaзосоединений. Реакции солей diaзония, протекающие с выделением азота, их</p>	2	2	1	4	2	Компьютерная презентация	1-2, 8	Защита лабораторной работы. Конспект.

	<p>использование для получения функциональных производных ароматических соединений (замещение аминогруппы на Н, ОН, F, Cl, Br, I, NO₂ и др.) Арилирование ароматических соединений. Реакции диазосоединений, протекающие без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.</p> <p>Диазометан - диазосоединение алифатического ряда, присоединение диазометана по двойной связи с образованием циклопропанового цикла.</p>								Тестовые задания
3.5.4	<p>Аминокислоты</p> <p>Классификация аминокислот и α-аминокислот (по природе радикала). Номенклатура. Природные α-аминокислоты, стереоизомерия и оптическая активность. Синтезы из α-галогенкарбоновых кислот, альдегидов и кетонов (метод Штреккера-Зелинского). Синтез β-аминокислот из непредельных кислот. Кислотно-основные свойства α-аминокислот, зависимость форм существования от рН среды, изоэлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины.</p> <p>Превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Дезаминирование при взаимодействии с азотистой кислотой. Представление о пептидном синтезе и полипептидах.</p> <p>Биологическая роль γ-аминомасляной кислоты; п-аминобензойная кислота, использование в медицине.</p>	2	2	2	2	Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	1-2; 5-7; 12	Защита лабораторной работы. Рейтинговая контрольная работа 2	
3.6	<p>УГЛЕВОДЫ</p> <p>Классификация. Моносахариды: номенклатура, важнейшие пентозы и гексозы. Стереоизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозные и фуранозные</p>								
	<p>Классификация. Моносахариды: номенклатура, важнейшие пентозы и гексозы. Стереоизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозные и фуранозные</p>					Оборудование, химреактивы, необходи-	1-3; 4-7	Защита лабораторной работы.	

	<p>формы, α- и β-аномеры. Мутаротация. Эпимеризация. Реакции, мочахаридов: окисление (в различных условиях) и восстановление, образование фенилгидразонов и озонов, ацилирование, образование гликозидов, Удлинение и укорачивание углеродной цепи (синтез Килиани-Фишера, деградация по Руффу).</p> <p>Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Строение и химические свойства. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.</p> <p>Полисахариды. Классификация. Строение целлюлозы и крахмала. Сравнение химических свойств.</p>	4	2	2	4		мые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация		Тестовые задания
4	РАЗДЕЛ 4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ								
4.1	<p>Гетероциклы с одним гетероатомом</p> <p>Классификация гетероциклических систем по различным признакам (размер цикла, характер гетероатома, число гетероатомов, наличие ароматичности). Пятичленные гетероциклические соединения пиррол, фуран, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (метод Пааля-Кнорра), взаимопревращение циклов (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения, их ориентация. Ацидофобность фурана и пиррола.</p> <p>Фурфурол. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.</p> <p>Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Регионаправленность реакций электрофильного замещения в индоле. Представление о природных соединениях индольного ряда. Индиго.</p> <p>Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Синтез Ганча. Основность пиридинового цикла (образование солей). Проявление нуклеофильных свойств в</p>	2	1	1	1	1	Оборудование, хим-реактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	1-2; 8-11	Защита лабораторной работы. Тестовые задания

	реакциях с электрофилами по атому азота (алкилирование, ацилирование). Особенности реакций электрофильного замещения в ядре пиридина. Аминирование как реакция нуклеофильного замещения (реакция Чичибабина). Хинолин и его простейшие производные. Основность и реакции электрофильного замещения в сравнении со свойствами пиридина. Изохинолин. Пиран и его производные: соли пирилия, пироны. Производные бензопирана.								
4.2	Гетероциклы с двумя гетероатомами Имидазол, оксазол и тиазол, как азоаналоги пиррола, фурана и тиофена. Имидазол: замещение по атому азота (алкилирование и ацилирование) и по атомам углерода (нитрование, сульфирование). Таутомерия. Пиразол. Диазины: пиридазин, пиримидин, пиазин. Сравнение химических свойств пиримидина и пиридина. Пиримидиновые нуклеиновые основания. Бициклические конденсированные системы: пурин и его производные, птеридин. Характеристика химических свойств пуриновых оснований аденина и гуанина. Биологическая роль гетероциклических соединений.	2	1	1	1	1	Оборудование, химреактивы, необходимые для выполнения лабор. работы; компьютерная презентация	2-4, 12	Конспект
Всего за 3 семестр		18	12	10	16	4			Экзамен
Итого по учебной дисциплине 186 аудиторных часов		62	32	32	52	8			

Доцент кафедры химии,
к.х.н.

Е.В. Воробьева

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Иванов, В. Г. Органическая химия : учебник / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – Москва : ИНФРА-М, 2022. – 560 с. – Режим доступа: по подписке: <https://znanium.com/catalog/product/1542312>.
2. Органическая химия : учебник / под ред. И. П. Яковлева. – Москва : Директ-Медиа, 2022. – 312 с. – Режим доступа: по подписке: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=683112>.
3. Органическая химия : учебное пособие / А. С. Заливацкая, Д. Н. Закусило, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. – Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2023. – 144 с. – Режим доступа: для авториз. пользователей: <https://e.lanbook.com/book/393899>.
4. Органическая химия с основами биохимии растений : учебно-методический комплекс / сост. Е. В. Воробьева. – Гомель : ГГУ, 2019. – 382 с. – Режим доступа: <http://elib.gsu.by/handle/123456789/8323>.
5. Органическая химия. Практикум : учебно-методическое пособие / Н. А. Ильина [и др.]. – Минск : БГУ, 2023. – 119 с.
6. Химия (раздел "Органическая химия") : учебно-методический комплекс / сост.: Е. В. Воробьева, О. В. Пырх. – Гомель : ГГУ, 2016. – [466 с.] – Режим доступа: <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1437>.

Библ.

ШНик

И.В. Никишук

26.06.2024

Дополнительная

1. Агрономов, А. Е. Избранные главы органической химии : учебное пособие / А. Е. Агрономов. – Москва : Химия, 1990. – 558 с.
2. Воробьева Е.В. Органическая химия: практическое пособие (задания и упражнения) / Е.В. Воробьева. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015.– 48 с. <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1619>
3. Воробьева, Е.В. Органическая химия: гомофункциональные соединения: тестовые задания \ Е.В. Воробьева. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015.– 45 с. <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1748>
4. Курц, А. Л. Задачи по органической химии с решениями / А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков. – Москва : БИНОМ, 2006. – 264 с.
5. Нейланд, О. Я. Органическая химия : учебник / О. Я. Нейланд. – Москва : Высшая школа, 1990. – 750 с.
6. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э.Щербина [и др.]. – Минск. : БГТУ, 2000. – 613 с.
7. Реутов, О. А. Органическая химия : учебник: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – Москва : БИНОМ, 2009-2010.
8. Янковский, С. А. Задачи по органической химии / С. А. Янковский, Н. С. Данилова. – Москва : Колос, 2000. – 328 с.

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Качественный элементный анализ органических соединений.
2. Насыщенные углеводороды (алканы).
3. Ненасыщенные углеводороды (алкены).
4. Ацетиленовые углеводороды (алкины).
5. Галогенсодержащие углеводороды.
6. Ароматические углеводороды.
7. Спирты и фенолы.
8. Альдегиды и кетоны.
9. Амины.
10. Гетерофункциональные производные карбоновых кислот.
11. Моно-, ди- и полисахариды.
12. Гетеропроизводные карбоновых кислот.
13. Аминокислоты.
14. Гетероциклические соединения.
15. Углеводы.
16. Синтез органического вещества (флюоресцеина, флороглюцина и др.)
17. Качественные реакции на классы органических веществ.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ КОМПЕТЕНЦИЙ СТУДЕНТА

Для контроля и самоконтроля знаний и умений студентов по учебной дисциплине «Органическая химия» можно использовать следующие средства:

- устный опрос, при получении студентом разрешения к проведению лабораторных работ;
- защита лабораторных работ;
- опрос по выяснению знаний по теме (коллоквиум);
- критериально-ориентированные тесты по отдельным разделам (темам) дисциплины;
- рейтинговые контрольные работы;
- защита реферата.

Текущий контроль успеваемости проводится в форме устного или программированного опроса на лабораторных занятиях с выставлением текущих оценок по десятибалльной шкале.

В качестве формы текущего контроля по учебной дисциплине «Органическая химия» предусмотрены: зачет, экзамен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ УПРАВЛЯЕМОЙ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Целью самостоятельной работы студентов является активизация учебно-познавательной деятельности обучающихся; формирование у обучающихся умений и навыков самостоятельного приобретения, обобщения и применения знаний на практике, а также саморазвитие и самосовершенствование.

Самостоятельная работа выполняется по заданию и при методическом руководстве лица из числа профессорско-преподавательского состава (далее - преподаватель) и контролируется на определенном этапе обучения преподавателем.

Самостоятельная работа, как важная составная часть учебного процесса, обеспечивается мотивацией, доступностью и качеством научно-методического и материально-технического обеспечения образовательного процесса, сопровождается системой контроля и способствует усилению практической направленности обучения.

При выполнении самостоятельной работы должны быть созданы условия, обеспечивающие активную роль студентов в самостоятельном получении знаний и систематическом применении их на практике.

Научно-методическое обеспечение самостоятельной работы по учебной дисциплине включает:

- перечень заданий и контрольных мероприятий самостоятельной работы по учебной дисциплине;

- учебную, справочную, методическую, иную литературу и ее перечень;
- учебно-методические комплексы, в том числе электронные;
- доступ для каждого обучающегося к библиотечным фондам, электронным средствам обучения, электронным информационным ресурсам (локального доступа, удаленного доступа) по учебной дисциплине;

- фонды оценочных средств: типовые задания, контрольные работы, тесты, алгоритмы выполнения заданий, примеры решения задач, тестовые задания для самопроверки и самоконтроля, тематика рефератов, методические разработки по инновационным формам обучения и диагностики компетенций;

Время, отведенное на самостоятельную работу, используется студентами на:

- проработку тем (вопросов), вынесенных на самостоятельное изучение;
- выполнение типовых расчетов;
- решение задач;
- составление алгоритмов, схем;
- выполнение исследовательских и творческих заданий;
- подготовку сообщений, тематических докладов, рефератов, презентаций;
- выполнение практических заданий;
- конспектирование учебной литературы;
- подготовку отчетов;
- составление обзора научной (научно-технической) литературы по заданной теме;
- выполнение патентно-информационного поиска;

- аналитическую обработку текста (аннотирование, реферирование, рецензирование, составление резюме);
- подготовку докладов;
- подготовку презентаций;
- составление тестов;
- составление тематической подборки литературных источников, интернет-источников.

Таким образом, задания для самостоятельной работы по учебной дисциплине рекомендуется делить на три модуля:

- задания, формирующие достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания;
- задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения;
- задания, формирующие компетенции на уровне применения полученных знаний.

Каждый модуль заданий для самостоятельной работы включает в обязательном порядке задачи профессионально-направленного содержания.

**Вопросы к зачету по учебной дисциплине «Органическая химия»
для студентов 1 курса в I семестре для специальности 6-05-0113-03
Природоведческое образование (Биология и химия)**

1. Предмет органической химии. Строение органических соединений.
2. Классификация органических соединений по скелету молекулы, виду функциональных групп, степень насыщенности. Источники органического сырья.
 1. Номенклатура и изомерия органических соединений.
 2. Формирование и основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер).
 3. Характеристики ковалентных связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы).
 4. Гибридизация атомных орбиталей, σ - и π -связи. Электронные эффекты индуктивный и мезомерный в молекулах органических соединений. Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах.
 5. Механизмы реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрывы ковалентных связей, промежуточные частицы: радикалы, карбокатионы, карбанионы. Субстрат и реагент.
 6. Кислотно-основные свойства органических соединений. Кислотность и основность по Брэнстеду-Лоури, кислоты и основания Льюиса.
 7. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алканов. Природные источники. Промышленные способы выделения и лабораторные способы получения.
 8. Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы (sp^3 -гибридизация). Вращательная (конформационная) изомерия. Представление об энергиях конформеров этана, пропана и бутана.
 9. Физические свойства алканов: агрегатное состояние, температуры кипения и плавления и др. Характер их изменения в гомологическом ряду.
 10. Химические свойства алканов.
 11. Основные пути использования алканов.
 12. Алкены: номенклатура, структурная и пространственная изомерия.
 13. Промышленные и лабораторные способы получения. Физические свойства алкенов и характер их изменения в гомологическом ряду.
 14. Электронное (sp^2 -гибридизация) и пространственное строение алкенов.
 15. Реакционная способность алкенов. Механизм присоединения электрофильных реагентов (галогенов, галогеноводородов, воды и др.) по связи $C=C$. Региоселективность реакций AdE : правило Марковникова.

16. Карбокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие Ade -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения.

17. Реакции окисления $\text{C}=\text{C}$ связи: эпоксидование (реакция Прилежаева), гидроксирование (реакция Вагнера). Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Оксосинтез.

18. Полимеризация алкенов и их производных, практическое значение.

19. Классификация, номенклатура и изомерия алкадиенов и их получение.

20. Перициклические реакции сопряженных диенов: электроциклические и реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера).

21. Кумулены: электронное и пространственное строение. Энантиомерия соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

22. Номенклатура и изомерия алкинов. Получение ацетилена и его гомологов.

23. Электронное строение (sp -гибридизация). Физические свойства алкинов.

24. Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова).

25. Нуклеофильное присоединение по тройной связи (реакции Фаворского и Реппе). Оксосинтез с использованием алкинов.

26. Кислотные свойства алкинов, использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе.

27. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены.

28. Алициклические углеводороды: классификация, номенклатура и структурная изомерия.

29. Получение алициклических углеводородов из ациклических предшественников и ароматических соединений. Перициклические реакции.

30. Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Конфигурационная изомерия производных циклопропана и циклогексана.

31. Устойчивость циклов на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Общие представления о средних циклах, макроциклах и полициклических системах (терпены и стероиды).

Вопросы к экзамену по учебной дисциплине «Органическая химия» для студентов 1 курса во II семестре для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия)

1. Бензол, его гомологи и производные: классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола.
2. Электронное строение бензольного кольца. Критерии ароматичности Хюккеля, гетероциклические и небензоидные ароматические системы.
3. Механизм реакций электрофильного замещения Se (сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование) в ароматических системах.
4. Активирующие и дезактивирующие заместители, *орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты, их влияние на скорость реакции и состав продуктов. Согласованная и несогласованная ориентация в замещенных бензолах. Формилирование, ацилирование и другие реакции аренов используемые в синтезе.
5. Алкилбензолы: способы получения и химические свойства.
6. Общие представления о полициклических ароматических соединениях.
7. Нафталин, электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина.
8. Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.
9. Галогензамещенные алканы: номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген.
10. Химические свойства галогеналканов.
11. Соединения с пониженной подвижностью атома галогена: винилхлорид и хлоропрен. Способы получения, химические свойства и применение.
12. Полигалогенпроизводные простейших углеводов. Способы получения.
13. Ароматические галогенпроизводные: способы получения и химические свойства.
14. Металлоорганические соединения: номенклатура, способы получения и химические свойства.
15. Одноатомные спирты: классификация, номенклатура, изомерия. Физические свойства и характер их изменения в гомологическом ряду.
16. Промышленные и лабораторные способы получения алифатических спиртов.
17. Химические свойства одноатомных спиртов.
18. Этиленгликоль, физические и химические свойства, получение и

применение.

19. Глицерин, методы синтеза и химические свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Некоторые особенности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными (окисление, образование циклических эфиров, способность к комплексообразованию). Сложные эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

20. Ненасыщенные и ароматические спирты. Аллиловый спирт. Методы синтеза, особенности химических свойств, связанные с аллильным положением гидроксильной группы.

21. Классификация, изомерия и номенклатура фенола. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы. Основные пути использования фенолов.

22. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро.

23. Химические свойства фенолов.

24. Простые эфиры: классификация, номенклатура, физические свойства.

25. Циклические простые эфиры (тетрагидрофуран и 1,4-диоксан). Понятие о краун-эфирах и их использовании.

26. Оксираны. Получение окислением олефинов (реакция Прилежаева) и циклизацией галогенгидринов. Реакции с раскрытием цикла при взаимодействии с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями.

27. Альдегиды и кетоны: классификация, номенклатура и изомерия.

28. Промышленные методы синтеза важнейших представителей альдегидов и кетонов. Общие способы образования карбонильной группы

29. Электронное строение карбонильной группы $C=O$: распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Физические свойства альдегидов и кетонов.

30. Химические свойства альдегидов и кетонов. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов.

31. Взаимодействие альдегидов и кетонов с O- и S-нуклеофилами.

32. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

33. Реакции альдегидов и кетонов с N-нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), с гидросиламином (оксимы), с гидразином (гидразоны, азины).

34. Взаимодействие карбонильных соединений с C-нуклеофилами: цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига) и фенолами.

35. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства

карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (реакция Кляйзена-Шмидта, реакция Манниха).

36. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов.

37. Электрофильное замещение в ароматических альдегидах и кетонах.

38. Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза α,β -непредельных карбонильных соединений. Электронное строение и его связь с реакционной способностью. Направление реакций по типу 1,2- и 1,4- присоединения, зависимость от различных факторов.

39. Хиноны. Получение окислением двухатомных фенолов, 1,2- и 1,4- бензохиноны. Химические свойства хинонов. Представление о природных соединениях ряда хинонов.

40. Насыщенные и ароматические одноосновные кислоты: номенклатура, изомерия. Природные источники карбоновых кислот.

41. Методы получения одноосновных карбоновых кислот. Физические свойства карбоновых кислот.

42. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот.

43. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магнийорганическими соединениями.

44. Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену-Бауману).

45. Ангидриды карбоновых кислот: получение. Ангидриды как ацилирующие агенты (реакция Перкина).

46. Сложные эфиры: получение и химические свойства. Представление об основных путях использования сложных эфиров.

47. Амиды: получение и основные пути превращения.

48. Нитрилы: синтез и химические свойства.

49. Дикарбоновые кислоты: общие методы синтеза, способы получения важнейших представителей.

50. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая кислота, получение, свойства, биологическая роль.

51. Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля).

52. Методы синтеза α,β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$.

53. Особенности присоединения воды, аммиака и аминов, галогеноводородов к двойной углерод-углеродной связи α,β -непредельных карбоновых кислот. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных.

54. Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеновом синтезе.

55. Производные угольной кислоты: фосген, мочевины, эфиры угольной и хлоругольной кислот, нитрил, цианаты, изоцианаты, карбаминовая кислота (уретаны), карбодиимиды.

**Вопросы к экзамену по учебной дисциплине «Органическая химия»
для студентов 2 курса в III семестре для специальности 6-05-0113-03
Природоведческое образование (Биология и химия)**

1. Нитросоединения: номенклатура и классификация. Способы получения нитросоединений.

2. Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. Таутомерия нитросоединений нитро- и аци-формы.

3. Восстановление алифатических и ароматических нитросоединений. Продукты неполного восстановления нитробензола: азоксибензол, азобензол, гидразобензол.

4. Свойства, связанные с СН-кислотностью нитроалканов, образование солей. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой и галогенами.

5. Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях.

6. Амины: классификация, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные амины. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения с участием галогеналканов и спиртов, восстановлении нитросоединений (работы Зинина), нитрилов и оксимов, восстановительном аминировании карбонильных соединений, превращениях амидов кислот.

7. Физические свойства аминов: их связь со способностью аминов к образованию водородных связей, характер изменения в гомологическом ряду.

8. Электронное строение аминогруппы аминов, пространственное строение аминов.

9. Химические свойства. Проявление кислых свойств в реакциях с сильными основаниями.

10. Нуклеофильные свойства алкил- и ариламинов: алкилирование, ацилирование, реакции с альдегидами и кетонами. Четвертичные аммониевые основания и соли. Разложение гидроксидов

тетраалкиламмония по Гофману.

11. Особенности свойств ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения. Ацилирование ароматических аминов как способ защиты аминогруппы. Сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты.

12. Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса), способы его осуществления, побочные реакции. Взаимопревращения различных форм diaзосоединений. Реакции солей diaзония, протекающие с выделением азота, их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (замещение аминогруппы на H, OH, F, Cl, Br, I, NO₂ и др.)

13. Арилирование ароматических соединений. Реакции diaзосоединений, протекающие без выделения азота

14. Азо- и diaзосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

15. Диазометан - diaзосоединение алифатического ряда, присоединение diaзометана по двойной связи с образованием циклопропанового цикла.

16. Классификация аминокислот и α-аминокислот (по природе радикала). Номенклатура. Природные α-аминокислоты, стереоизомерия и оптическая активность.

17. Получение аминокислот.

18. Кислотно-основные свойства α-аминокислот, зависимость форм существования от pH среды, изоэлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины.

19. Превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Дезаминирование при взаимодействии с азотистой кислотой. Представление о пептидном синтезе и полипептидах.

20. Биологическая роль γ-аминомасляной кислоты; p-аминобензойная кислота, использование в медицине.

21. Классификация углеводов. Моносахариды: номенклатура, важнейшие пентозы и гексозы. Стереоизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозные и фуранозные формы, α- и p-аномеры. Мутаротация. Эпимеризация.

22. Реакции, моносахаридов: окисление (в различных условиях) и восстановление, образование фенилгидразонов и озаонов, ацилирование, образование гликозидов, удлинение и укорачивание углеродной цепи (синтез Килиани-Фишера, деградация по Руффу).

23. Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Строение и химические свойства. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

24. Полисахариды. Классификация. Строение целлюлозы и крахмала. Сравнение химических свойств.

25. Классификация гетероциклических систем по различным признакам (размер цикла, характер гетероатома, число гетероатомов, наличие ароматичности).

26. Пятичленные гетероциклические соединения: пиррол, фуран, тиофен. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (метод Пааля-Кнорра), взаимопревращение циклов (реакция Юрьева). Реакции электрофильного замещения, их ориентация. Ацидофобность фурана и пиррола. Фурфурол. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

27. Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Регионаправленность реакций электрофильного замещения в индоле. Представление о природных соединениях индольного ряда. Индиго.

28. Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Синтез Ганча. Основность пиридинового цикла (образование солей). Проявление нуклеофильных свойств в реакциях с электрофилами по атому азота (алкилирование, ацилирование). Особенности реакций электрофильного замещения в ядре пиридина. Аминирование как реакция нуклеофильного замещения (реакция Чичибабина).

29. Хинолин и его простейшие производные. Основность и реакции электрофильного замещения в сравнении со свойствами пиридина. Изохинолин.

20. Пиран и его производные: соли пирилия, пироны. Производные бензопирана.

21. Гетероциклы с двумя гетероатомами: имидазол, оксазол и тиазол, как азоаналоги пиррола, фурана и тиофена. Имидазол: замещение по атому азота (алкилирование и ацилирование) и по атомам углерода (нитрование, сульфирование). Таутомерия. Пиразол.

22. Диазины: пиридазин, пиримидин, пиразин. Сравнение химических свойств пиримидина и пиридина. Пиримидиновые нуклеиновые основания.

23. Бициклические конденсированные системы: пурин и его производные, птеридин. Характеристика химических свойств пуриновых оснований аденина и гуанина. Биологическая роль гетероциклических соединений.

Компетентностно-ориентированные задания по учебной дисциплине «Органическая химия» для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия)

1. Научно-популярная информация-подсказка. При укусах муравьев возникает чувство боли - за счет действия муравьиной кислоты. Если место укуса смочить нашатырным спиртом, боль пропадает.

Задание. Установите формулу вещества, которое вызывает жжение, если массовые доли элементов в этом веществе составляют: 26,08%(C), 4,35%(H), 69,56%(O).

2. Научно-популярная информация-подсказка. В северных широтах местные жители применяют лишайники (паргелия, кладония альпийская) для очищения кишечника. В них содержится мощный антибиотик - усниновая кислота. Механизм действия лишайника в человеческом организме таков: лишайники содержат много слизиобразующих веществ, которые отлично абсорбируют токсины и выводят их из организма человека. Обволакивая слизистую, они создают защитный слой, а значит, создают условия для быстрого заживления язвенных и эрозийных дефектов (например, при дизентерии).

Задание. Установите молекулярную формулу усниновой кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: C - 62,79 %; H - 4,65 %; O - 32,56 %; $M_r = 344$.

3. Научно-популярная информация-подсказка. Клюква и брусника могут длительное время храниться в свежем виде без сахара. Этому способствует наличие в них великолепного антимикробного средства, прекрасного консерванта - бензойной кислоты.

Задание. Установите молекулярную формулу бензойной кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: углерода - 68,85%, водорода - 4,92%, кислорода - 26,23%. Относительная молекулярная масса бензойной кислоты равна 122.

4. Научно-популярная информация-подсказка. Почему на Руси в квашеную капусту добавляли клюкву? В “болотном винограде” - клюкве - много бензойной кислоты - великолепного антимикробного средства. Поэтому клюква почти не поддается гниению. В народе это давно заметили и добавляют клюкву в квашеную капусту.

Задание. Установите молекулярную формулу бензойной кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: C - 68,85 %; H - 4,92 %; O - 26,23 %; $M_r = 122$.

5. Научно-популярная информация-подсказка. Почему на кактусовых плантациях мексиканцы разводят насекомых? В результате высушивания и растирания умерщвленных самок насекомых вида *Coccus casti* получают кошениль (кармин) - один из красивейших и наиболее прочных, но и самых дорогих красителей для шелка и шерсти. В настоящее время краситель используется в косметике и для подкраски

пищевых продуктов и напитков (“Кока-кола”). Красящим началом кошенили является карминовая кислота.

Задание. Установите молекулярную формулу карминовой кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: С - 53,66 %; Н - 4,06 %; О - 42,28 %; $M_r = 492$.

6. Научно-популярная информация-подсказка. Почему стрелы жителей южноафриканских джунглей ядовиты? Из выделений кожных желез ядовитых жаб южноафриканцы приготавливают яды для стрел. В состав ядов для стрел входит бифоталин - исключительно токсичное органическое соединение.

Задание. Установите молекулярную формулу бифоталина, если массовые доли элементов в его молекуле составляют: С - 69,23 %, Н - 7,69 %, О - 23,08 %; $M_r = 416$.

7. Научно-популярная информация-подсказка. Почему у французов, традиционно потребляющих жирную пищу, богатую холестерином, значительно реже, чем у других европейцев, наблюдаются сердечно-сосудистые заболевания? От атеросклероза - основного виновника сердечнососудистых заболеваний - французов защищает красное вино. Предполагается, что содержащиеся в нем полифенолы значительно снижают вероятность образования холестериновых атеросклеротических бляшек.

Задание. Вычислите массовую долю углерода в холестерине $C_{27}H_{45}OH$.

8. Научно-популярная информация-подсказка. Почему на Руси в деревнях раньше свежее мясо хранили в молочной сыворотке? Кислая сыворотка за счет ферментов, повышающих кислотность желудочного сока, и молочнокислых бактерий обладает дезинфицирующими свойствами. Именно поэтому раньше на Руси в деревнях свежее мясо клали прямо в сыворотку - так удавалось довольно долго сохранять его, не прибегая к какой-либо специальной обработке.

Задание. Установите молекулярную формулу бензойной кислоты, обладающей дезинфицирующими свойствами, если массовые доли элементов в ней составляют: С - 68,85 %, Н - 4,92 %, О - 26,23 %.

9. Научно-популярная информация-подсказка. При гниении растительных остатков на дне болот под влиянием микроорганизмов образуется болотный газ - метан, который способен самовозгораться на воздухе.

Задание.

- Запишите молекулярную, структурную и электронную формулы метана.
- Составьте уравнение химической реакции самовоспламенения метана на воздухе.
- Почему образуются «блуждающие огоньки» на болоте.

10. Научно-популярная информация-подсказка. В питьевой воде были обнаружены следы вещества, обладающего общетоксическим и

наркотическим действием. На основе анализа этого вещества было установлено, что это производное фенола и массовые доли элементов в нем составляют: 55% С, 4,2% Н, 14,8% О, 27% С1.

Задание. Установите молекулярную формулу вещества. Составьте уравнение реакции его получения, укажите возможные причины попадания этого вещества в природную среду.

11. Научно-популярная информация-подсказка. Известно, что объемная доля углекислого газа в атмосферном воздухе составляет 0,03%, а если его содержание достигает 0,1%, то развиваются первые признаки «отравления» (ухудшение самочувствия в виде головной боли, проблемы с концентрацией внимания). Критические величины - более 3000ppm (0,3%). В этом случае быстро развиваются признаки кислородного голодания, тошнит, учащается пульс. 1,5% - смертельная концентрация CO₂.

Задание. Вычислите объем углекислого газа, который накопился в кабинете химии вместимостью 288 м³, если на каждом из 18 столов в спиртовках сгорает 4,6 г спирта. Рассчитайте объемную долю выделившегося углекислого газа и поясните, окажет ли он влияние на самочувствие учащихся, работающих в кабинете?

12. Научно-популярная информация-подсказка. Клюква и брусника могут длительное время храниться в свежем виде без сахара. Этому способствует наличие в них великолепного антимикробного средства, прекрасного консерванта - бензойной кислоты.

Задание. Установите молекулярную формулу бензойной кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: углерода - 68,85%, водорода - 4,92%, кислорода - 26,23%. Относительная молекулярная масса бензойной кислоты равна 122.

13. Научно-популярная информация-подсказка. При укусах муравьев возникает чувство боли - за счет действия муравьиной кислоты. Если место укуса смочить нашатырным спиртом, боль пропадает.

Задание. Установите формулу вещества, которое вызывает жжение, если массовые доли элементов в этом веществе составляют: 26,08%(С), 4,35%(Н), 69,56%(О).

14. Научно-популярная информация-подсказка. Почему нанайцы редко болеют дисбактериозом? В северных широтах местные жители применяют лишайники (паргелия, кладония альпийская) для очищения кишечника. В них содержится мощный антибиотик - усниновая кислота. Механизм действия лишайника в человеческом организме таков: лишайники содержат много слизиобразующих веществ, которые отлично абсорбируют токсины и выводят их из организма человека. Обволакивая слизистую, они создают защитный слой, а значит, создают условия для быстрого заживления язвенных и эрозийных дефектов (например, при дизентерии).

Задание. Установите молекулярную формулу усниновой кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: С - 62,79 %; Н - 4,65 %; О - 32,56 %; $M_r = 344$.

15. Научно-популярная информация-подсказка. Почему на Руси в квашеную капусту добавляли клюкву? В “болотном винограде” - клюкве - много бензойной кислоты - великолепного антимикробного средства. Поэтому клюква почти не поддается гниению. В народе это давно заметили и добавляют клюкву в квашеную капусту.

Задание. Установите молекулярную формулу бензойной кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: С - 68,85 %; Н - 4,92 %; О - 26,23 %; $M_r = 122$.

16. Научно-популярная информация-подсказка. Почему на кактусовых плантациях мексиканцы разводят насекомых? В результате высушивания и растирания умерщвленных самок насекомых вида *Coccus cacti* получают кошениль (кармин) - один из красивейших и наиболее прочных, но и самых дорогих красителей для шелка и шерсти. В настоящее время краситель используется в косметике и для подкраски пищевых продуктов и напитков (“Кока-кола”). Красящим началом кошенили является карминовая кислота.

Задание. Установите молекулярную формулу карминовой кислоты, если массовые доли элементов в ней составляют: С - 53,66 %; Н - 4,06 %; О - 42,28 %; $M_r = 492$.

**Протокол согласования
учебной программы «Органическая химия»**

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по учебной дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указанием даты и номера протокола)
Общая и неорганическая химия	Химии	Согласовано на стадии подготовки учебной программы (знакомство со строением атома). Замечаний нет	Протокол №__ от _____.
Биологическая химия	Химии	Согласовано на стадии подготовки учебной программы (рассмотрены особенности строения и биологическая активность белков, жиров и углеводов). Замечаний нет	Протокол №__ от _____.

3.2 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;

- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.