

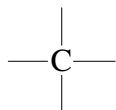
Пример решения задачи 1

I. Приведите формулу соединения *метилдиизопропилметан*. Назовите данное соединение по систематической номенклатуре. Сколько одновалентных (первичных, вторичных, третичных) радикалов можно построить для этого соединения?

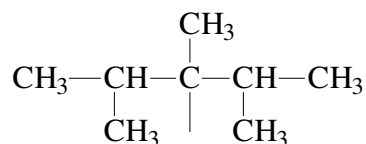
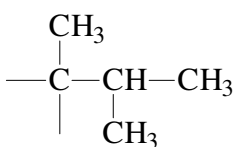
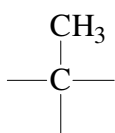
Решение

Метилдиизопропилметан – название дано по рациональной номенклатуре/

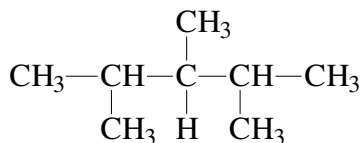
1. Строим основу соединения *метан*:



2. С основой связано три алкильных заместителя: *метил* и два *изопропила*. Присоединяем их к основе:



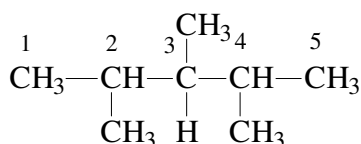
3. К свободной связи добавляем атом водорода:



4. Назовем полученное соединение по систематической номенклатуре:

а) выбираем наиболее длинную углеродную цепь, которая включает пять атомов углерода. Называем алкан, соответствующий главной цепи – *пентан*;

б) нумеруем углеродную цепь со стороны, где ближе разветвление:

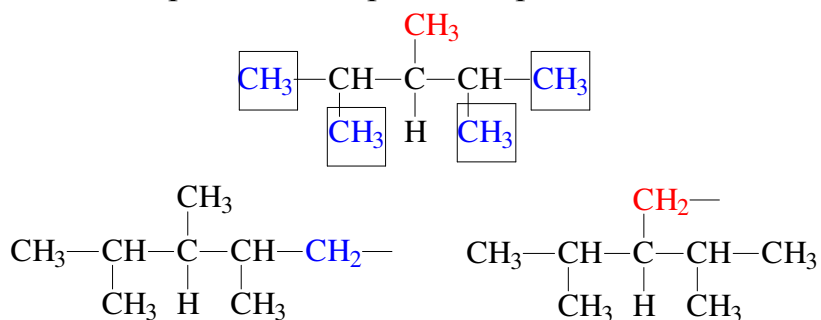


в) перечисляем алкильные заместители, связанные с главной цепью, с указанием номеров (локантов) атомов углерода, при которых они находятся. Одинаковые заместители называем с использованием умножающей приставки *три*-:

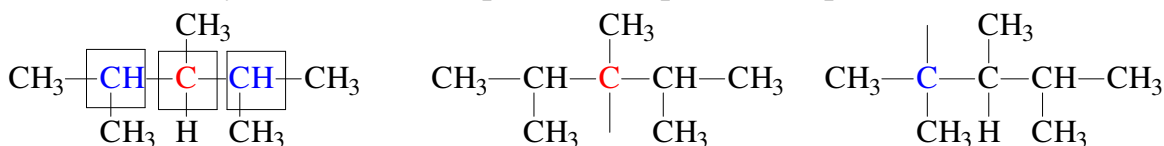
2,3,4-триметилпентан.

5. определяем, сколько углеводородных радикалов можно построить для данного соединения:

а) в данном соединении имеется пять первичных атомов углерода, четыре из которых эквивалентны – образуют один и тот же радикал (**один**), пятый первичный атом углерода не является эквивалентным остальным и образует второй радикал. Следовательно, для данной молекулы можно построить два первичных радикала:



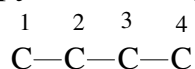
б) в молекуле имеется еще три третичных атома углерода, два из которых эквивалентны и образуют один третичный радикал; третий третичный углерод – второй третичный радикал. Следовательно, для данной молекулы можно построить два третичных радикала:



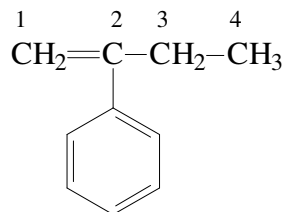
Вывод. Для метилдиизопропилметана можно построить четыре различных углеводородных радикала: два первичных и два третичных.

II. Приведите формулу соединения **2-фенилбут-1-ен**. Назовите его по рациональной номенклатуре. Для данного соединения приведите формулу структурного изомера, отличающегося положением кратной связи.

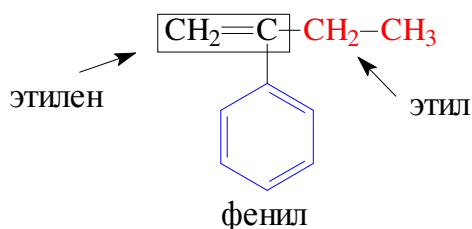
1. Строим углеродный скелет, который соответствует алкану главной цепи – *бутану*, и нумеруем атомы углерода:



2. При С–2 ставим заместитель *фенил*, а после С–1, так как соединение является алкеном, размещаем двойную связь. И добавляем атомы водорода:



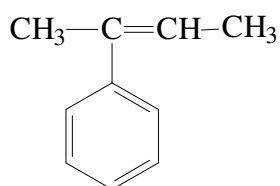
3. Называем соединение по рациональной номенклатуре: выделяем основу, характерную для алкенов, – *этилен*. Перечисляем окружающие основу углеводородные заместители в порядке возрастания их старшинства: *этил*, *фенил*. Так как эти заместители находятся при одном атоме углерода основы, то в название добавляем приставку *несим.* (несимметричный).



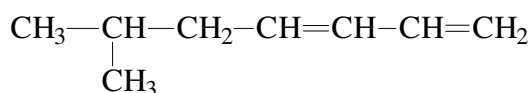
Соединение называется: ***несим.* этилфенилэтилен.**

4. Для данного соединения приводим формулу структурного изомера, отличающегося положением кратной связи.

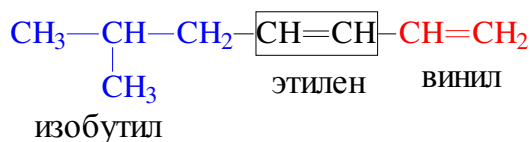
Двойную связь можно поставить при С–2 или при С–3. Например:



III. Назовите соединение по рациональной и систематической номенклатуре.



1. Данное вещество относится к классу алкадиенов. За основу выбирается *этилен*, связанный с большим числом заместителей.

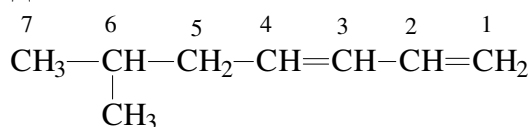


Называем окружающие основу заместители в порядке увеличения старшинства (см. табл. 2): *изобутил*, *винил*. Так как эти заместители находятся при разных атомах углерода основы, то в название добавляем приставку *сим.* (симметричный).

Соединение называется: ***сим. изобутилвинилэтилен***.

2. Называем полученное соединение по систематической номенклатуре:

а) выбираем наиболее длинную углеродную цепь, которая включает семь атомов углерода (**гептан**), и нумеруем ее со стороны, где ближе находится двойная связь:



б) указываем алкильный заместитель (метил), связанный с главной цепью, и номер атома углерода (С-6), при котором он находится.

в) называем углеродную цепь соответствующим алканом, заменяя суффикс *-ан* на *-диен*, с указанием номеров атомов углерода, при которых находятся двойные связи.

Название соединения: **6-метилгепта-1,3-диен**.

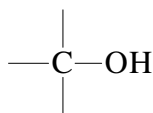
Пример решения задачи 2

I. Приведите формулу соединения *этилпропил-втор-бутилкарбинол*. Назовите его по систематической номенклатуре. Для данного соединения приведите формулу структурного изомера, отличающегося положением функциональной группы.

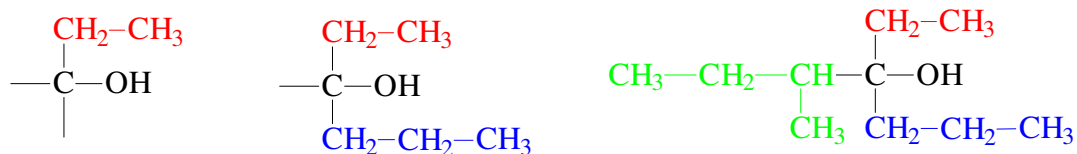
Решение

Этилпропил-втор-бутилкарбинол – название дано по рациональной номенклатуре.

1. Строим основу соединения *карбинол*:

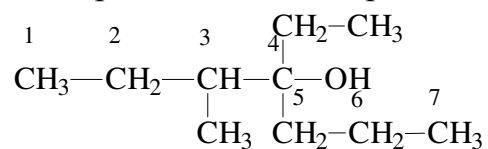


С основой связано три алкильных заместителя: *этил*, *пропил* и *втор-бутил*. Присоединяем их к основе:



2. Называем полученное соединение по систематической номенклатуре:

а) выбираем наиболее длинную углеродную цепь, которая включает семь атомов углерода (гептан). Положение гидроксильной группы одинаковое с обеих сторон углеродной цепи, поэтому нумерацию начинаем с той стороны, где ближе разветвление:

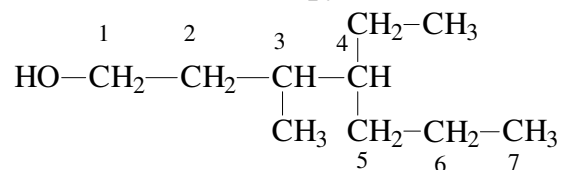


б) перечисляем алкильные заместители, связанные с главной цепью в алфавитном порядке с указанием номеров атомов углерода, при которых они находятся;

в) называем углеродную цепь соответствующим алканом, добавляя суффикс *-ол*, с указанием номера атома углерода, при котором находится гидроксильная группа.

Название соединения: **3-метил-4-этилгептан-4-ол**.

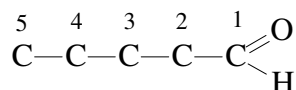
3. Для данного соединения приводим формулу структурного изомера, отличающегося положением функциональной группы:



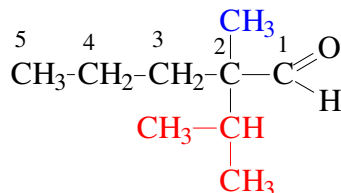
II. Приведите формулу соединения 2-изопропил-2-метилпентаналь. Назовите его по рациональной номенклатуре. Напишите для данного соединения формулу межклассового изомера.

1. Вещество относится к классу альдегидов:

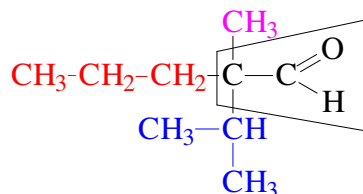
а) строим углеродный скелет, который соответствует алкану главной цепи – *пентану*. Концевой атом углерода изображаем в виде альдегидной группы. Нумеруем главную цепь, начиная с атома углерода карбонильной группы:



б) при С-2 ставим заместители *изопропил* и *метил*, добавляем атомы водорода:

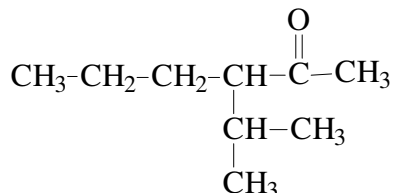


2. Называем соединение по рациональной номенклатуре: выделяем основу, характерную для альдегидов – *уксусный альдегид*. Перечисляем окружающие основу углеводородные заместители в порядке возрастания их старшинства: *метил*, *пропил*, *изопропил*.

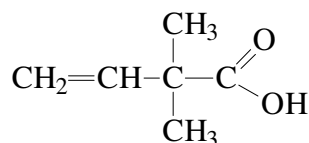


Соединение называется: **метилпропилизопропилуксусный альдегид**.

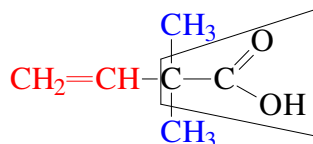
3. Приводим формулу межклассового изомера. Для альдегидов межклассовыми изомерами являются кетоны.



III. Назовите соединение по рациональной и систематической номенклатуре.



1. Данное вещество относится к классу ненасыщенных кислот. Выделяем основу, характерную для карбоновых кислот – *уксусная кислота*.

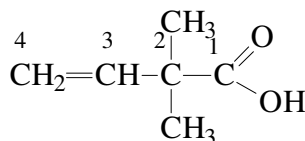


Называем окружающие основу заместители в порядке увеличения старшинства (см. табл. 2): *диметил, винил*.

Соединение называется: **диметилвинилуксусная кислота**.

2. Называем соединение по систематической номенклатуре:

а) выбираем главную цепь, которая включает карбоксильную группу и двойную связь. Нумеруем цепь с атома углерода карбоксильной группы:

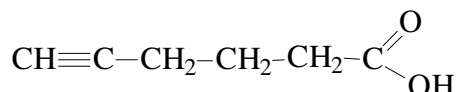


б) одинаковые алкильные заместители, связанные с главной цепью, перечисляем с учетом умножающей приставки *ди-*. Указываем номер атома углерода (С-2), при котором они находятся;

в) называем углеродную цепь соответствующим алкеном, добавляя суффикс *-овая кислота*. Положение двойной связи обозначаем цифрой. Название соединения: **2,2-диметилбут-3-еновая кислота**.

Пример решения задачи 3

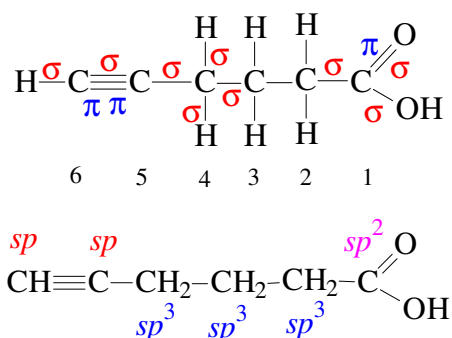
I. Определите тип гибридизации атомов углерода для соединения



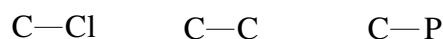
Гибризованными атомными орбиталями образуются σ -связи. Каждая одинарная связь атома углерода – это σ -связь. Каждая последующая кратная – π -связь. Поэтому тип гибридизации атомов углерода можно определить по количеству σ - и π -связей, которые этот атом образует с другими атомами: sp^3 – 4 σ -связи (гибридизуются одна s + три p -орбитали), sp^2 – 3 σ -связи (гибридизуются одна s + две p -орбитали) и 1 π -связь, sp – 2 σ -связи (гибридизуются одна s + одна p -орбиталь) и 2 π -связи.

Для каждого атома углерода определяем количество σ - и π -связей и, таким образом, тип гибридизации. Например, атом углерода карбоксильной группы образует 3 σ -связи (две с атомами кислорода и

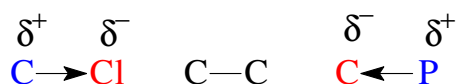
одну с атомом углерода) и 1 π -связь (кратная связь между углеродом и кислородом). Следовательно, тип гибридизации этого атома углерода sp^2 .



II. Учитывая электроотрицательность атомов, выберите наиболее полярную связь для приведенных химических связей. Обозначьте полярность символами (δ^+ и δ^-).



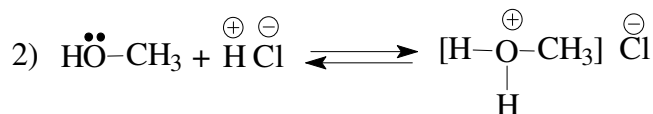
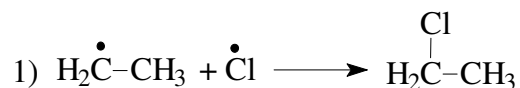
Полярность связи – смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому. В периодической системе Д. И. Менделеева электроотрицательность (ЭО) атомов увеличивается в периоде слева направо, а в группе уменьшается сверху вниз. Атом, к которому сместилась электронная плотность, приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а атом, от которого сместилась электронное облако, – δ^+ . Смещение электронной плотности показываем также изображением связи в виде стрелки, направленной в сторону более электроотрицательного атома:



Связь $\text{C}-\text{C}$ образуют однородные атомы, поэтому электронная плотность будет расположена симметрично. Наиболее полярной будет та связь, атомы которой обладают большей разницей в электроотрицательностях: $\text{C}-\text{Cl}$.

Пример решения задачи 4

Определите, какие способы обобществления электронной пары реализуются при образовании следующих соединений и какие типы связей при этом возникают.



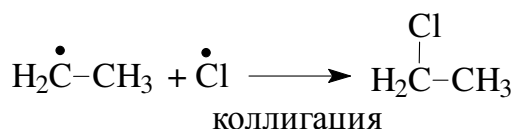
Существует два способа обобществления электронной пары при образовании ковалентной связи: *коллигация* и *координация*.

Коллигация (простая ковалентная связь) – каждый из атомов, участвующий в образовании связи, предоставляет по одному неспаренному электрону. При образовании такой ковалентной связи формальные заряды атомов остаются неизменными.

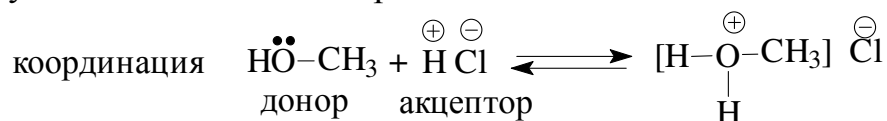
Если атомы, образующие простую ковалентную связь, одинаковы, то истинные заряды атомов в молекуле также одинаковы, поскольку атомы в равной степени владеют обобществленной электронной парой. Такая связь называется неполярной ковалентной. Если связь образуется между двумя атомами с различной электроотрицательностью, то она является ковалентной полярной.

Координация (донорно-акцепторная) – оба электрона новой связи предоставляет один из атомов – донор. Второй из атомов, участвующий в образовании связи, называется акцептором. В образовавшейся молекуле формальный заряд донора увеличивается на единицу, а формальный заряд акцептора уменьшается на единицу.

Решение



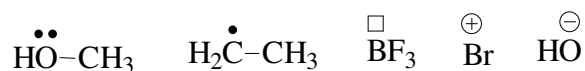
Образуется ковалентная полярная связь С–Cl



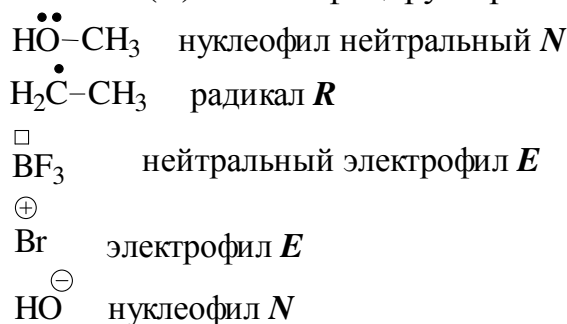
Образуется донорно-акцепторная ковалентная связь О–Н и ионная связь между анионом хлора и катионом метилоксония.

Пример решения задачи 5

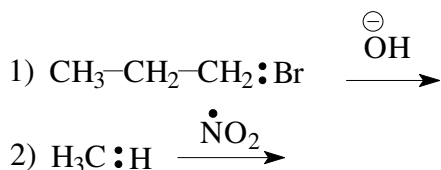
I. Классифицируйте приведенные реагенты (радикал, электрофил, нуклеофил).



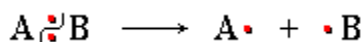
Приводим классификацию реагентов согласно их определению. Молекулы или частицы, обладающие избытком электронов (анионы и молекулы, содержащие атомы с невалентными электронами), называются *нуклеофилами* и обозначаются (*N*). Молекулы или частицы с недостатком электронов (катионы и молекулы, содержащие атомы с вакантными орбиталями), называются *электрофилами* и обозначаются (*E*). Частицы, которые имеют один неспаренный электрон, называются *радикалами* и обозначаются (*R*). Классифицируем реагенты в задаче:



II. Укажите тип разрыва для обозначенных парой электронов связей в приведенных соединениях. Напишите и назовите образующиеся частицы.



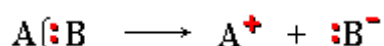
Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами, обратными механизмам ее образования. Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется гомолитическим (*гомолизом*), или радикальным:



В результате гомолитического разрыва образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются свободными радикалами.

Гомолитический разрыв в большей степени характерен для неполярных и слабополярных связей и происходит при воздействии радикальных реагентов.

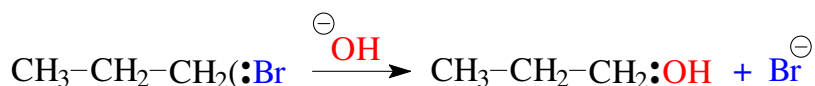
Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется гетеролитическим (*гетеролизом*), или ионным:



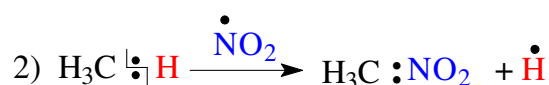
В результате образуются разноименно заряженные ионы – катион и анион. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют карбокатионом, а анион – карбанионом.

Гетеролитический разрыв в большей степени характерен для полярных связей и происходит при воздействии ионных реагентов (электрофилов и нуклеофилов).

В уравнении 1) связь C→Br полярная, электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому брома. Разрыв такой связи под воздействием ионного реагента OH[⊖] (N) будет гетеролитическим. В результате образуется новая частица Br[⊖] (N).

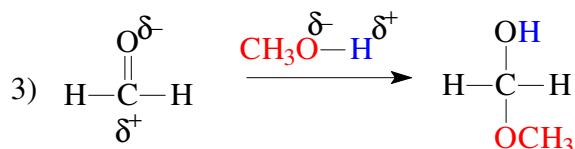
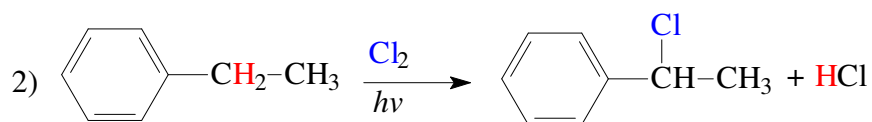
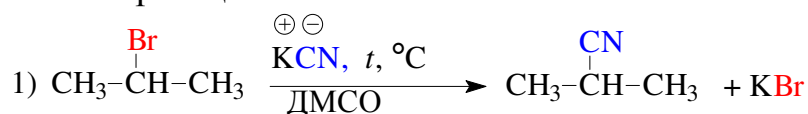


В уравнении 2) связь C–H малополярная, поэтому разрыв такой связи под воздействием радикального реагента •NO₂ (R) будет гомолитическим. В результате образуется новая частица •H (R).



Пример решения задачи 6

Определите, к какому типу относятся приведенные реакции (замещения, присоединения, элиминирования). Укажите субстрат, реагент, символ реакции.



В реакции 1) субстратом является 2-бромпропан (объект превращения, в котором реакционным центром, подвергающимся атаке, является атом углерода), а реагентом – ионное неорганическое вещество – KCN (атакующее вещество). В результате реакции происходит замещение брома в субстрате на нуклеофил CN⁻. Следовательно, протекает реакция нуклеофильного замещения: символ S_N.

В реакции 2) субстрат – этилбензол, реагент – молекулярный хлор. В результате реакции происходит замещение водорода в боковой цепи арена на хлор. Реакция протекает при облучении, которое вызывает гомолитический (радикальный) разрыв связей в субстрате и реагенте. Следовательно, представлена реакция радикального замещения: символ S_R.

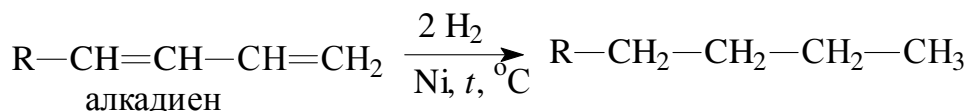
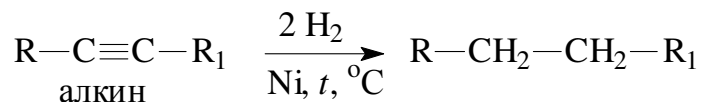
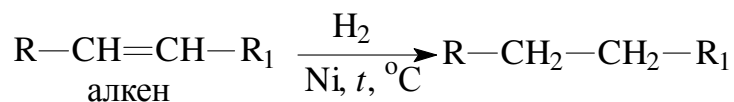
В реакции 3) происходит присоединение спирта к двойной связи альдегида. Поэтому субстрат – метаналь, реагент – метанол. Водород (протон H⁺) спирта присоединяется к атому кислорода, а анион CH₃O⁻ (нуклеофил) – к атому углерода карбонильной группы альдегида (реакционный центр). Так как к реакционному центру присоединяется нуклеофил, то символ реакции A_N – нуклеофильное присоединение.

Пример решения задачи 7

Напишите реакции получения триметилметана и 2,2,3,3-тетраметилбутана из соответствующего алкена, соли карбоновой кислоты и галогенопроизводного углеводорода.

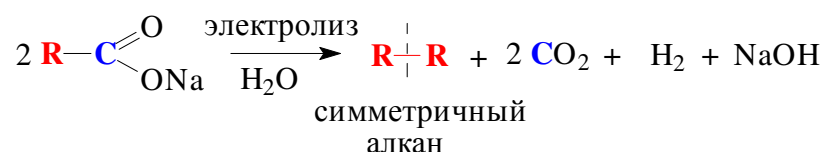
Способы получения алканов

1. Из непредельных алифатических углеводородов:

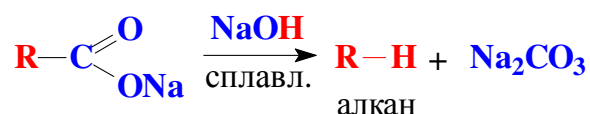


2. Из солей карбоновых кислот:

а) электролизом (синтез Кольбе) – для получения симметричных алканов:

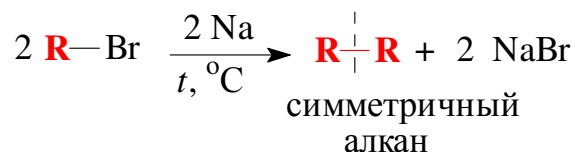


б) декарбоксилированием путем сплавления с твердой щелочью – универсальный способ получения алканов:

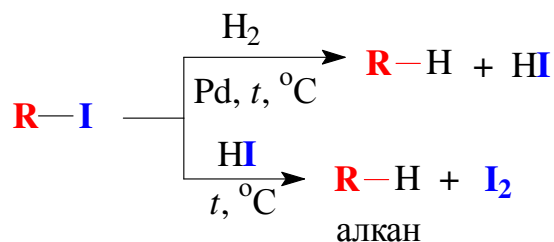


3. Из галогенопроизводных углеводородов:

а) взаимодействием галогеналканов с металлическим натрием (синтез Вюрца) – для получения симметричных алканов:



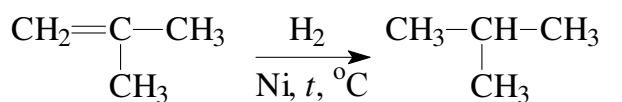
б) восстановление галогеналканов каталитическим гидрированием или иодоводородом (для иодалканов) – универсальный способ получения алканов



Решение

Триметилметан – несимметричный алкан, который можно получить:

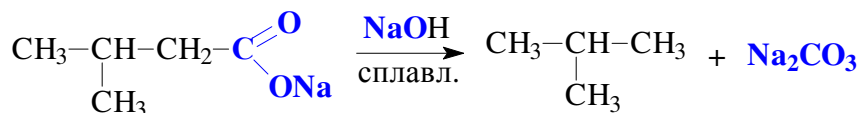
– из соответствующего алкена:



несим. диметилэтилен

триметилметан

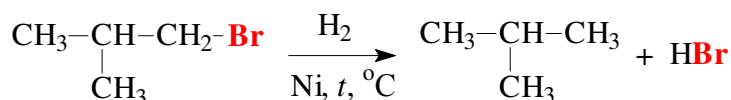
– сплавлением со щелочью соответствующей соли карбоновой кислоты:



натриевая соль

3-метилбутановой кислоты

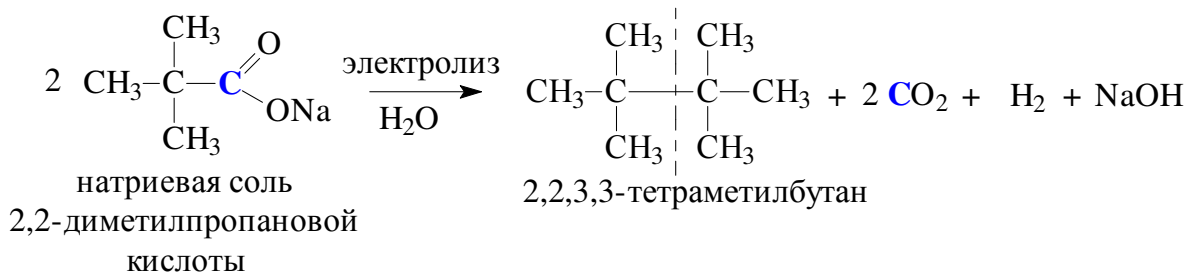
– восстановлением соответствующего галогеналкана:



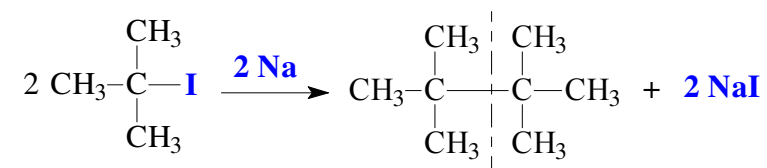
1-бром-2-метилпропан

2,2,3,3-Тетраметилбутан – алкан симметричного строения, который можно получить:

– электролизом соли соответствующей карбоновой кислоты:



– из соответствующего галогеналкана по реакции Вюрца:

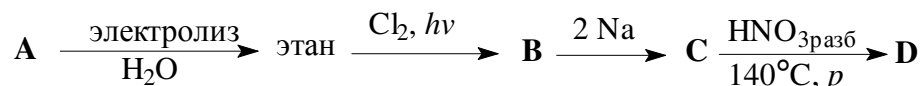


2-иод-2-метилпропан

Из непредельного углеводорода 2,2,3,3-тетраметилбутан получить невозможно, так как не существует алкенов, алкинов и диенов с соответствующим углеродным скелетом.

Пример решения задачи 8

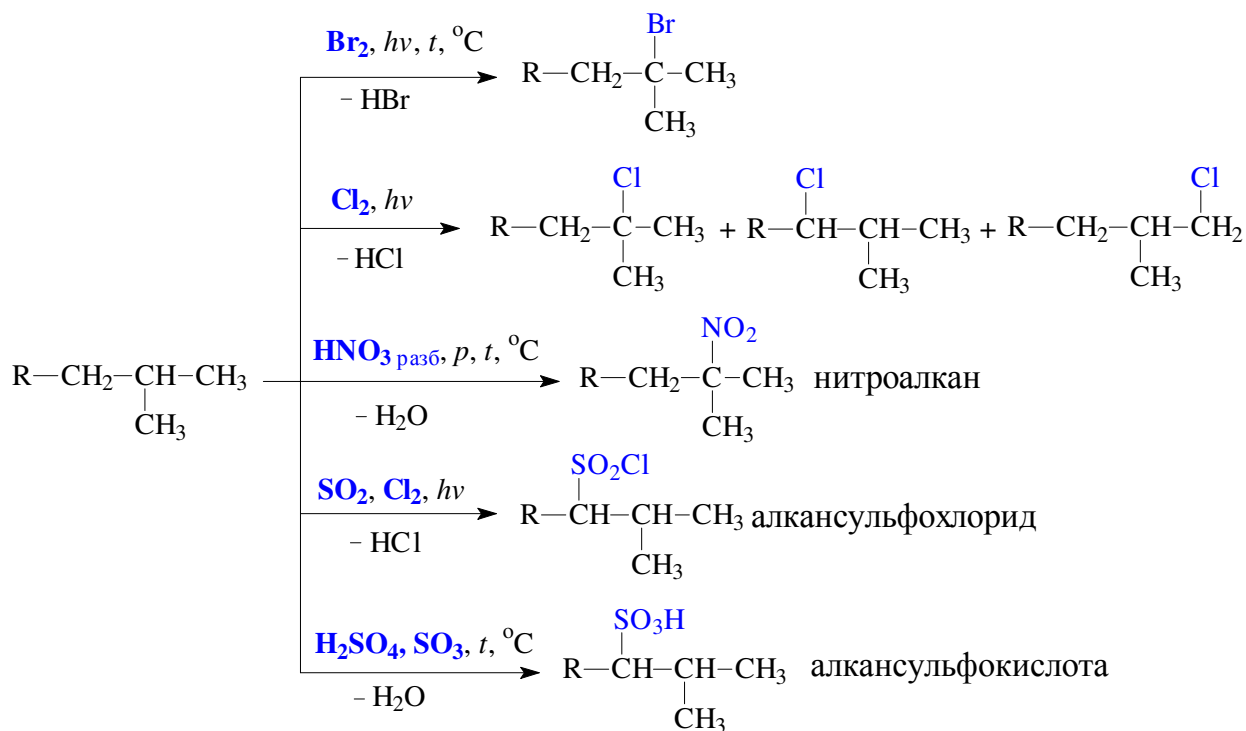
Выполните схему превращений, назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций.



Основные химические свойства алканов

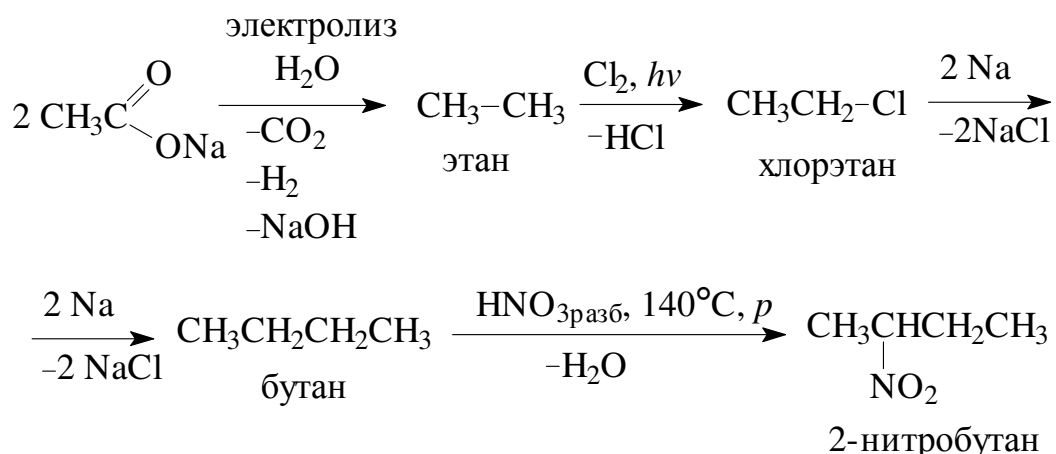
Атомы углерода в алканах образуют прочные С–С и С–Н ковалентные связи, все четыре валентных электрона углерода образуют гибридизованные орбитали, которые прочнее негибридизованных. Поэтому для алканов характерен гомолитический разрыв ковалентных С–Н или С–С связей. Реакции алканов требуют жестких условий: облучение, высокая температура.

Приводим химические реакции алканов, которые идут с разрывом связи С–Н и относятся к реакциям радикального замещения S_R . Реакции бромирования протекают с высокой селективностью (избирательностью) у третичного атома углерода, требуют нагревания. Хлорирование – процесс малоселективен – требует охлаждения. Образуется смесь изомерных продуктов хлорирования. Нитрование алканов по Коновалову идет главным образом у третичного атома углерода. Реакции сульфохлорирования и сульфирования легче протекают у вторичного атома углерода ввиду пространственных затруднений реагентов.



При выполнении задач, требующих заполнения схемы превращений, не следует отдельно выписывать каждую реакцию и дважды переписывать структурные формулы продуктов, образующихся на промежуточных стадиях схемы. Необходимо только вставить формулы соответствующих веществ вместо букв, указанных в задании, и назвать получаемые вещества.

Если в реакции возможно образование смеси изомеров, достаточно привести структурную формулу только одного из них. Другой изомер так же, как и выделяющиеся в результате реакций неорганические вещества, нужно подписать под стрелкой в схеме превращений со знаком «-». Ниже представлен пример выполнения данного задания:



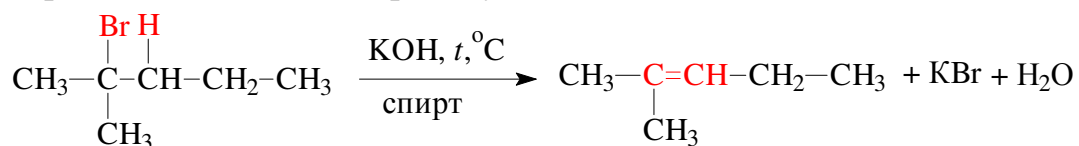
Пример решения задачи 9

Получите 2-метилпент-1-ен дегидрогалогенированием соответствующего галогенопроизводного углеводорода, дегидратацией соответствующего спирта и дегалогенированием соответствующего дигалогенопроизводного.

Способы получения алкенов

Правило Зайцева. Отщепление галогеноводорода или воды происходит от двух соседних атомов углерода, причем водород преимущественно отщепляется от соседнего атома углерода с меньшим числом атомов водорода (наименее гидрогенизированного).

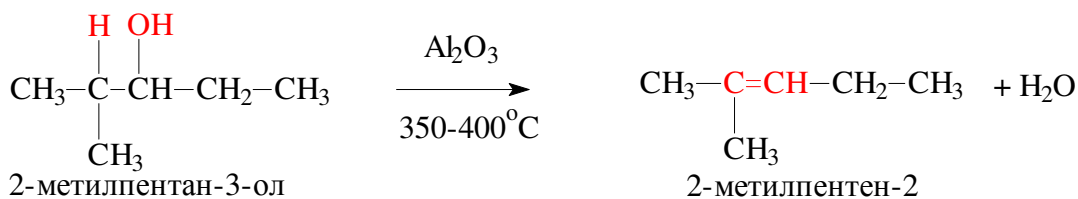
1. Дегидрогалогенирование галогенопроизводных алканов – водород отщепляется по правилу Зайцева:



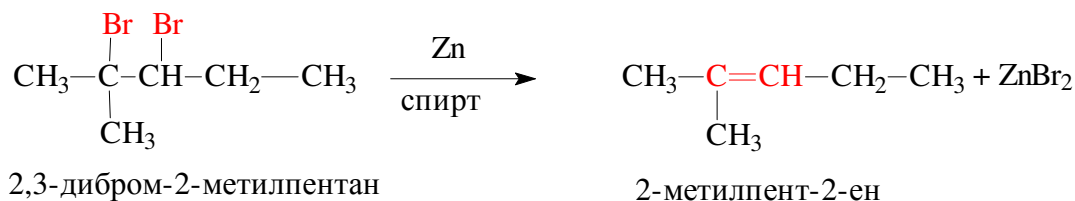
2-бром-2-метилпентан

2-метилпентен-2

2. Дегидратация спиртов – водород отщепляется по правилу Зайцева. Кроме оксида алюминия в качестве водоотнимающего средства могут использоваться серная или фосфорная кислоты при 150–200°C.



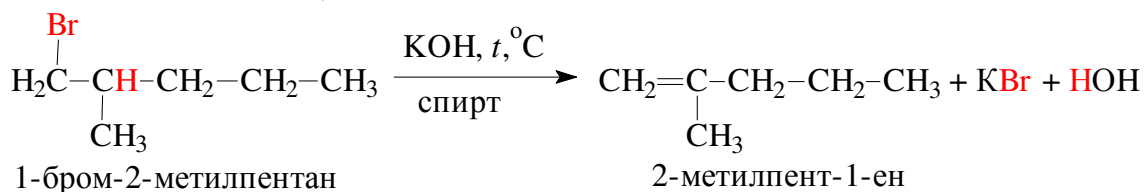
3. Дегалогенирование vicинальных дигалогеналканов:



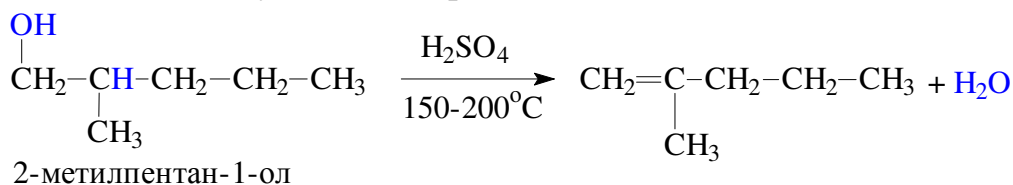
Решение

Приводим реакцию получения 2-метилпент-1-ена:

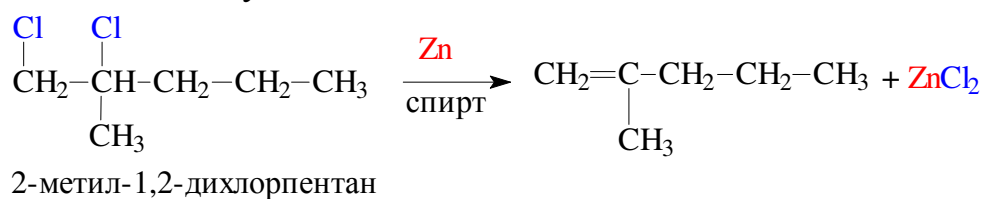
– из соответствующего галогеналкана:



– из соответствующего спирта:



– из соответствующего дигалогеналкана:



Пример решения задачи 10

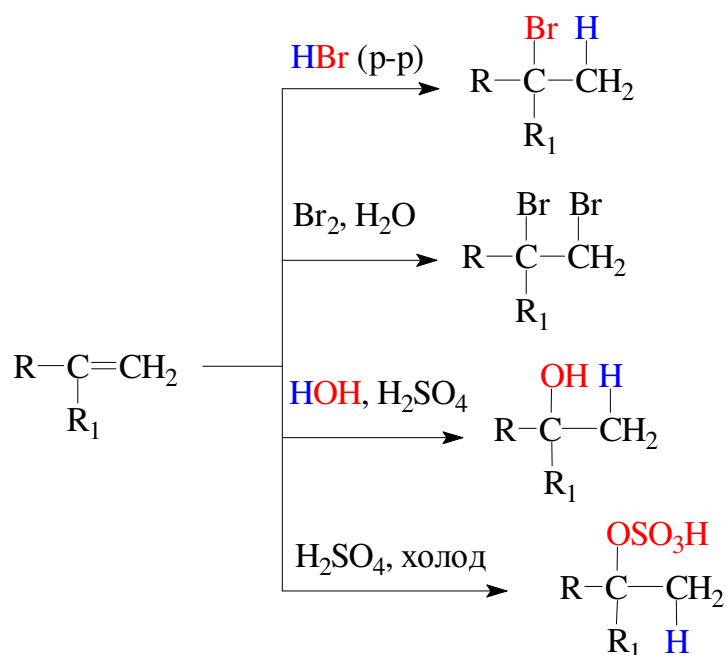
Выполните схему превращений, назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций.

Химические свойства алкенов

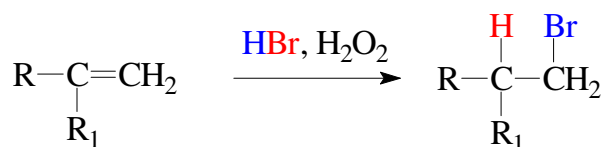
1. Реакции присоединения электрофилов A_E : $HHal$ (HBr , HCl , HI), Br_2 , Cl_2 , H_2O , H_2SO_4 .

Присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкенам идет по **правилу Марковникова**: водород несимметричных реагентов присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при кратной связи субстрата.

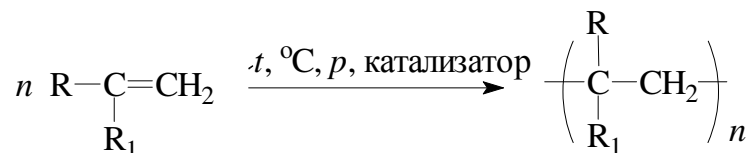
Реакция с бромной водой – Br_2 , H_2O – является **качественной** на открытие алифатической кратной связи. Наблюдается обесцвечивание желтой окраски брома.



2. Реакции присоединения галогеноводородов в присутствии пероксидов A_R – присоединение идет против правила Марковникова:

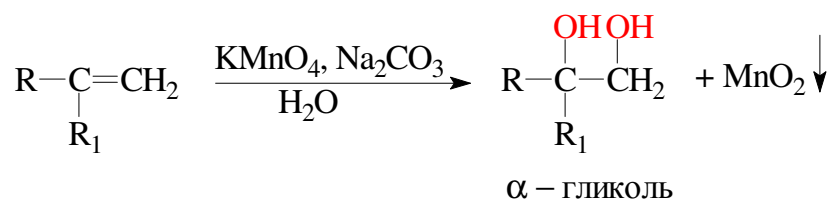


3. Реакции полимеризации алкенов:

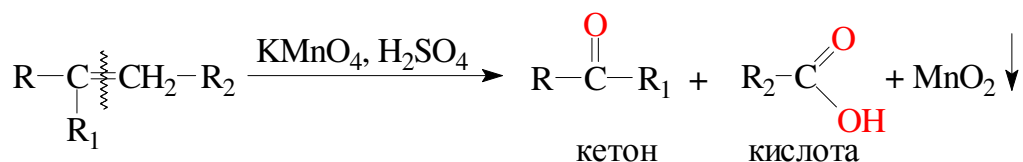


4. Реакции окисления алкенов:

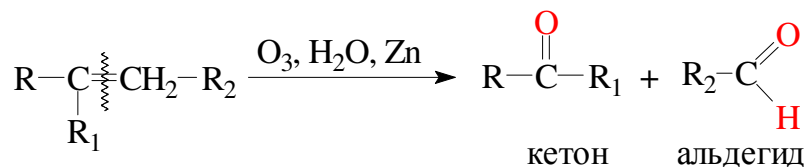
а) мягкое окисление реактивом Вагнера – образуются вицинальные двухатомные спирты – α-гликоли. Эта реакция является **качественной** на обнаружение алифатической кратной связи – наблюдается изменение окраски реактива и выпадает бурый осадок MnO₂:



б) жесткое окисление перманганатом или дихроматом калия в кислой среде – образуются карбоновые кислоты, если при углероде кратной связи нет углеводородного радикала, и кетоны, если есть заместитель:

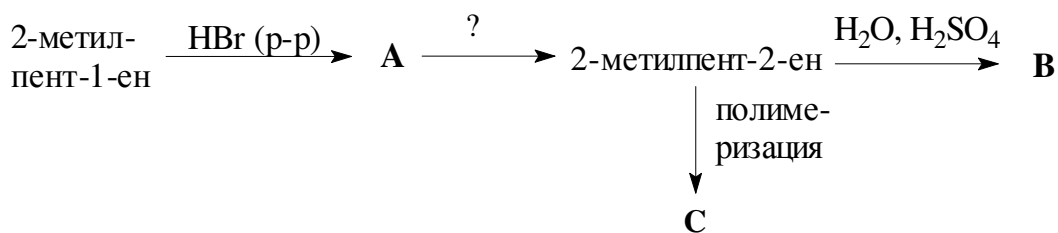


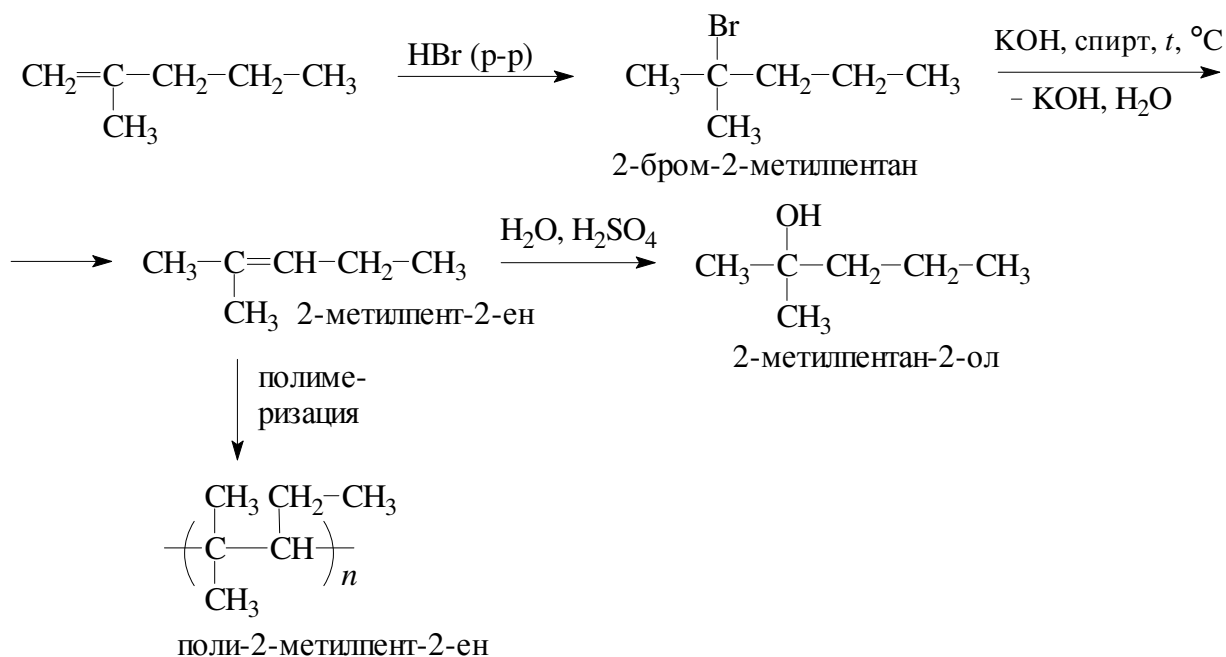
в) озонлиз – образуются альдегиды и кетоны:



Решение

Выполняем схему превращений:



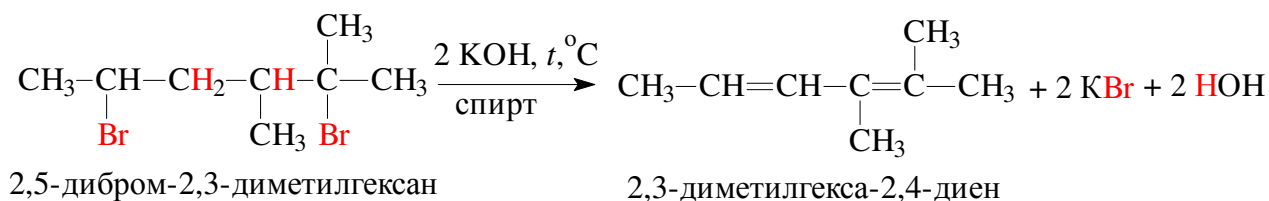


Пример решения задачи 11

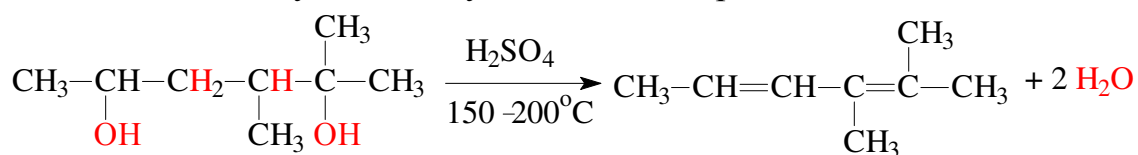
Получите 2,3-диметилгекса-2,4-диен дегидрогалогенированием соответствующего дигалогенопроизводного углеводорода и дегидратацией соответствующего двухатомного спирта (диола).

Реакции дегидрогалогенирования и дегидратации протекают в соответствии с правилом Зайцева. Так как требуется получить алкадиен, то для введения двух двойных связей в реакциях необходимо использовать дигалогеналкан и двухатомный спирт с тем же углеродным скелетом, что и 2,3-диметилгекса-2,4-диен. Галогены и гидроксильные группы следует расположить таким образом, чтобы при отщеплении галогеноводорода или воды реализовывалось правило Зайцева.

Получаем 2,3-диметилгекса-2,4-диен из соответствующего дигалогеналкана:



Из соответствующего двухатомного спирта (диола):



2,3-диметилгексан-2,5-диол

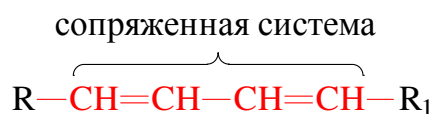
Пример решения задачи 12

Приведите для 2,3-диметилгекса-2,4-диена реакции с реагентами Б, В и Г. Назовите продукты реакций.

Б	В	Г
1,4-полимеризация	HBr (1,4-присоед.)	K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₂ SO ₄

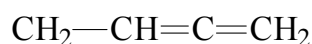
В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три типа алкадиенов:

– с сопряженными связями (двойные связи разделены одной одинарной связью):



– изолированными связями (двойные связи разделены двумя и более одинарными связями);

– кумулированными связями (двойные связи находятся при одном атоме углерода):

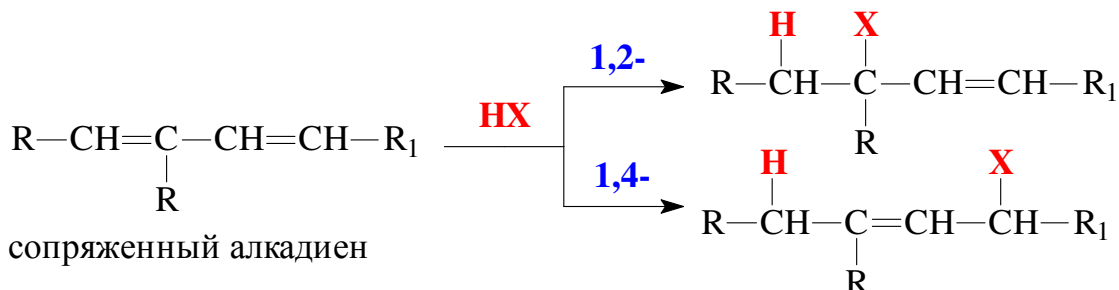


Химические свойства алкадиенов

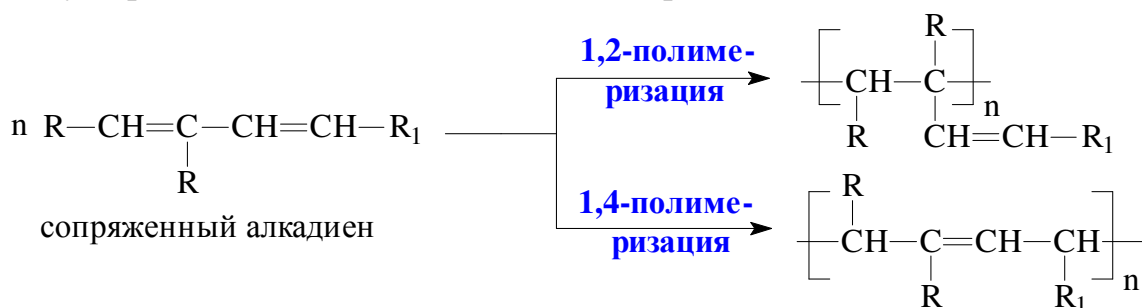
1. *Реакции присоединения* для алкадиенов с *сопряженными связями* могут протекать по двум направлениям: 1,2- и 1,4-присоединение.

1,2-Присоединение – это присоединение молекулы реагента по одной из двух двойных связей; 1,4 – это присоединение молекулы реагента по краям сопряженной системы с переносом двойной связи в ее центр. Причем присоединение несимметричных реагентов происходит в соответствии с [правилом Марковникова](#).

Реализация того или иного направления присоединения зависит от условий проведения реакции. При пониженных температурах в среде неполярных растворителей образуются преимущественно продукты 1,2-присоединения. При повышенных температурах в среде полярных растворителей – продукты 1,4-присоединения.

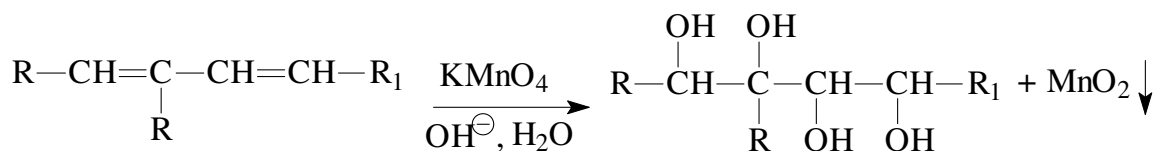


2. Реакции полимеризации сопряженных алкадиенов также могут протекать по схемам 1,2- или 1,4-присоединения:

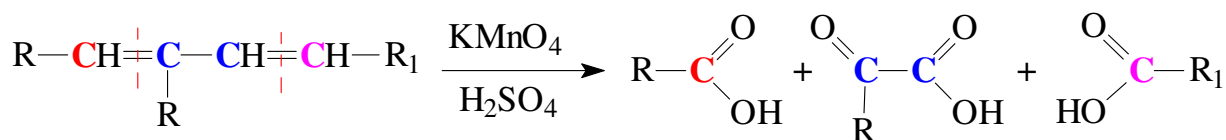


3. Реакции окисления алкадиенов

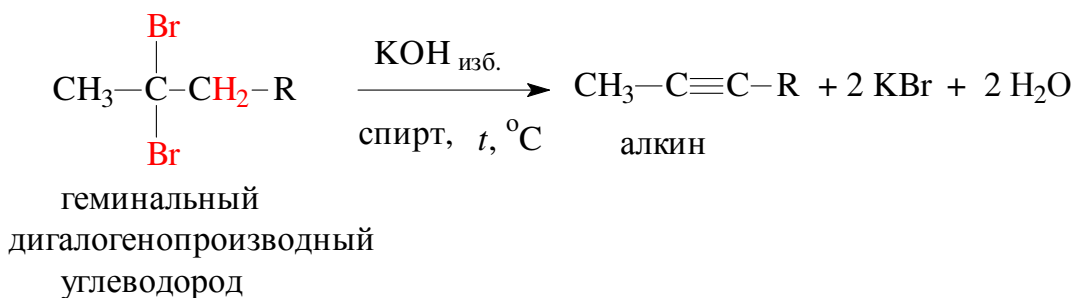
а) мягкое окисление реактивом Вагнера – образуются многоатомные спирты:



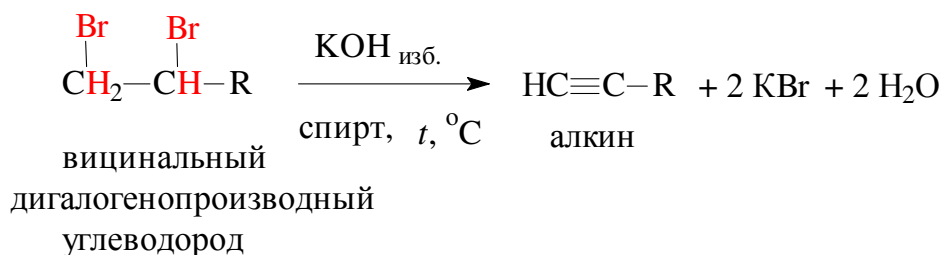
б) жесткое окисление перманганатом или дихроматом калия в кислой среде – образуются карбоновые кислоты и кетоны:



в) озонлиз – образуются альдегиды и кетоны:



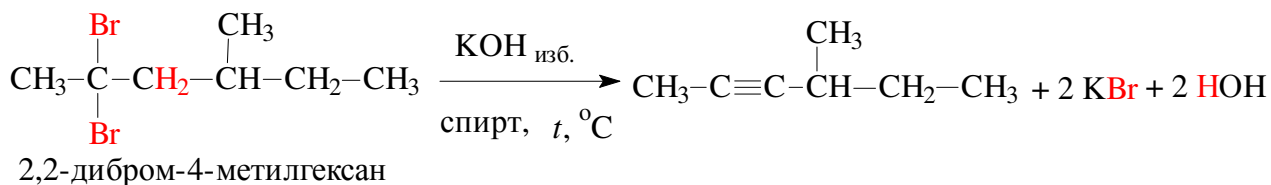
2. Дегидрогалогенирование *вицинальных дигалогенопроизводных алканов* – водород отщепляется по [правилу Зайцева](#):



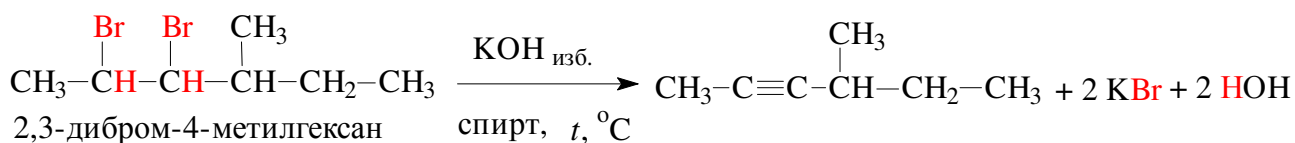
Решение

Получаем метил**втор**-бутилацетилен:

а) из соответствующего геминального дигалогеналкана:



б) из соответствующего вицинального дигалогеналкана:



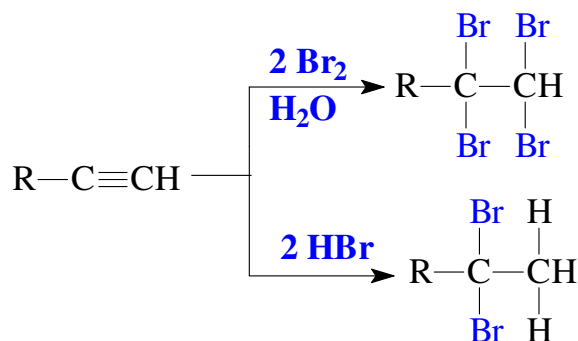
Пример решения задачи 14

Приведите для соединения метил**втор**-бутилацетилен реакции с реагентами: 1) H_2O , HgSO_4 , H_2SO_4 , 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , 3) HBr (2 моль). Назовите продукты реакций.

Химические свойства алкинов

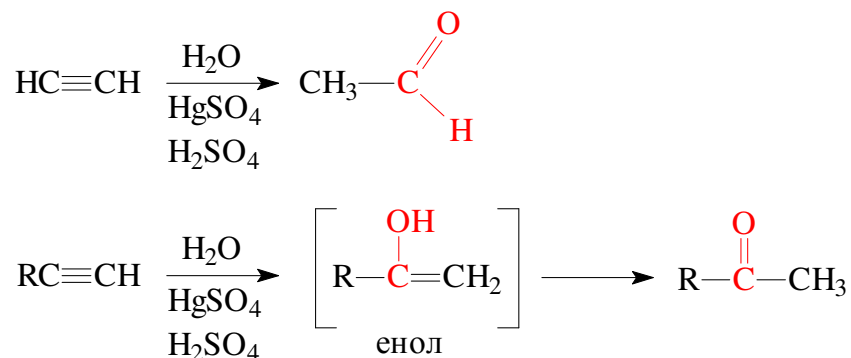
1. Реакции присоединения электрофилов (A_E) идут в соответствии с [правилом Марковникова](#), но медленнее, чем для алкенов, так как алкины труднее отдают свои π -электроны электрофилу ввиду того, что атомы углерода в sp -гибридизации сильнее удерживают электроны π -связи, чем в sp^2 -гибридизации. Это можно связать с большей электроотрицательностью атома С в sp -гибридизации, чем в sp^2 -гибридизации.

Присоединение галогенов и галогеноводородов:

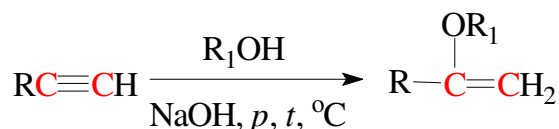


2. Реакции присоединения нуклеофилов A_N . В качестве нуклеофилов используются: вода, спирты, анионы карбоновых кислот, циановодород. Реакции присоединения нуклеофилов идут в соответствии с [правилом Марковникова](#), но труднее, чем реакции с электрофилами, и требуют применения катализаторов:

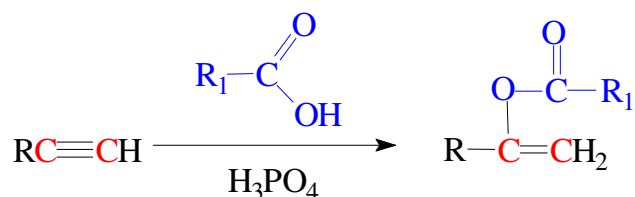
а) присоединение воды (реакция Кучерова) происходит в кислой среде в присутствии катализатора – солей двухвалентной ртути:



б) присоединение спиртов требует применения щелочного катализа:



в) присоединение карбоновых кислот требует применения кислотного катализа:

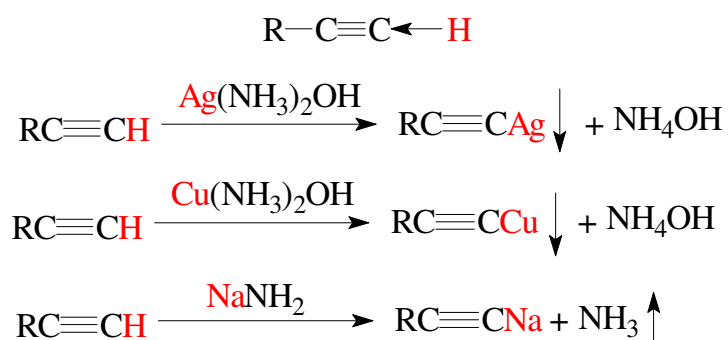


г) присоединение синильной кислоты (циановодорода) в присутствии катализатора медь(I)-цианида:



3. Реакции алкинов по концевой (терминальной) тройной связи (S_E).

Алкины с концевой тройной связью обладают С–Н кислотностью, т. е. легко отщепляют водород, замещая его на катион одновалентных металлов: Na^+ , Cu^+ , Ag^+ и др. Это **качественные** реакции на концевую тройную связь – наблюдается выпадение осадков ацетиленидов серебра (светло-желтый) или меди (красно-бурый). В случае взаимодействия с амидом натрия наблюдается выделение газообразного аммиака:

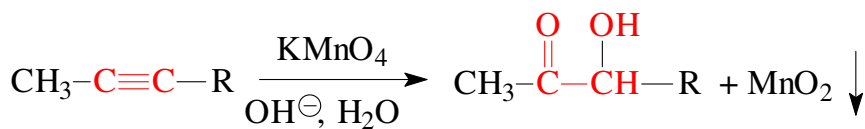


Ацетилениды металлов – сильные нуклеофильные реагенты. Их используют для введения тройной связи в молекулу галогеналкана, в результате углеродная цепь удлиняется:

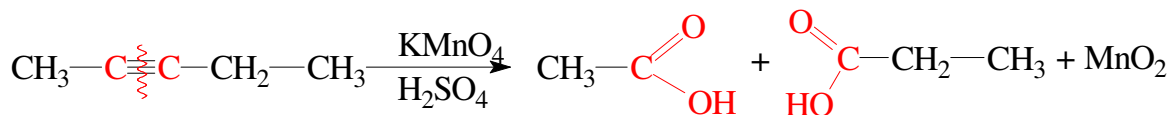


4. Реакции окисления алкинов:

а) мягкое окисление реактивом Вагнера:



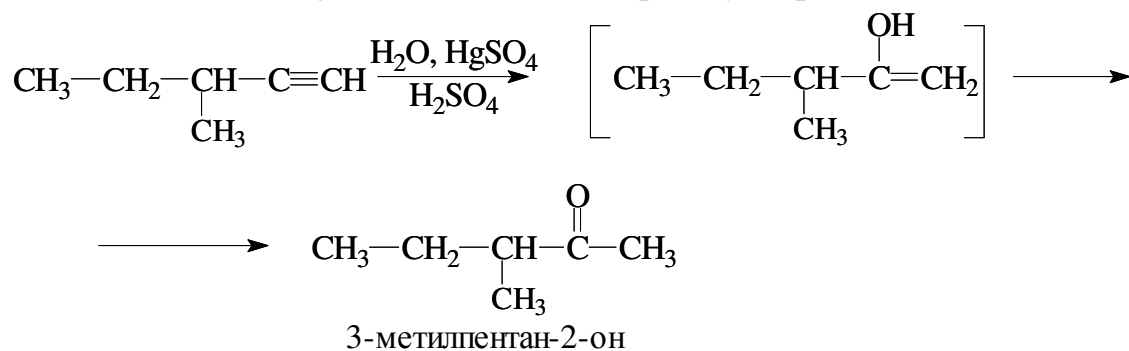
б) жесткое окисление:



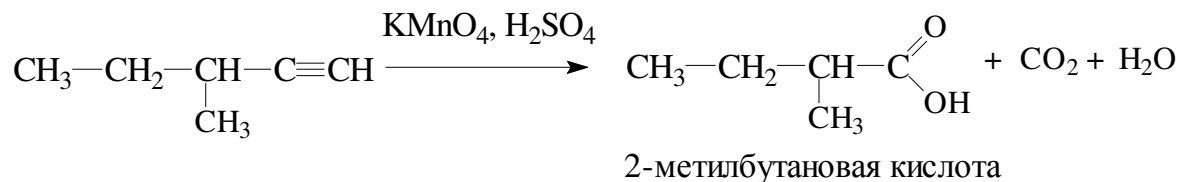
Решение

Приводим для соединения *втор*-бутилацетилен реакции с реагентами:

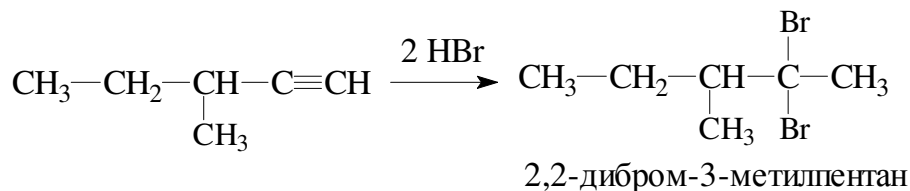
1. Реакция с H_2O , HgSO_4 , H_2SO_4 идет по [правилу Марковникова](#):



2. Реакция жесткого окисления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 :

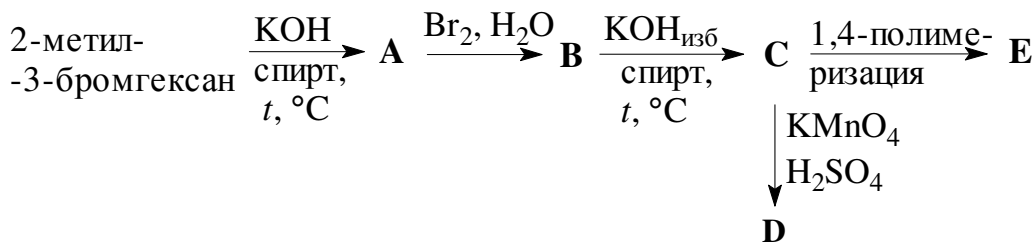


3. Реакция с HBr (2 моль) идет по [правилу Марковникова](#):



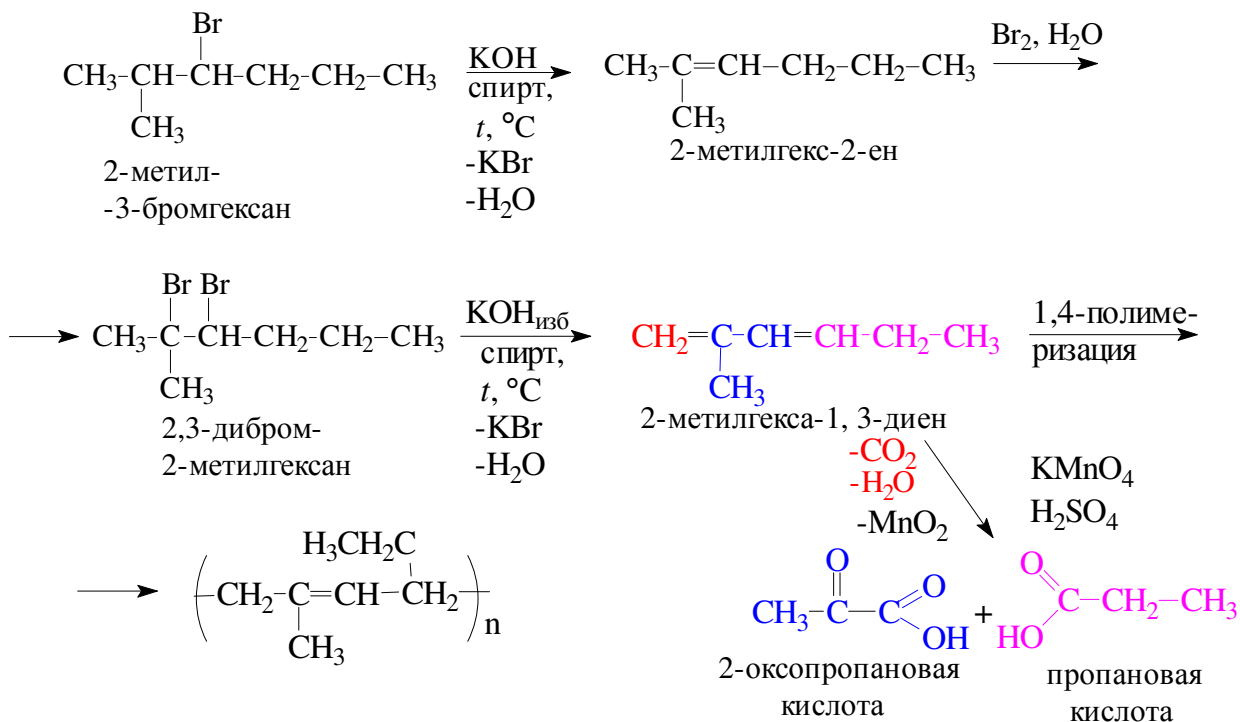
Пример решения задачи 15

Выполните схему превращений, назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций.



Для выполнения данной схемы необходимо знать основные способы получения и химические свойства непредельных соединений.

Выполнение схемы:

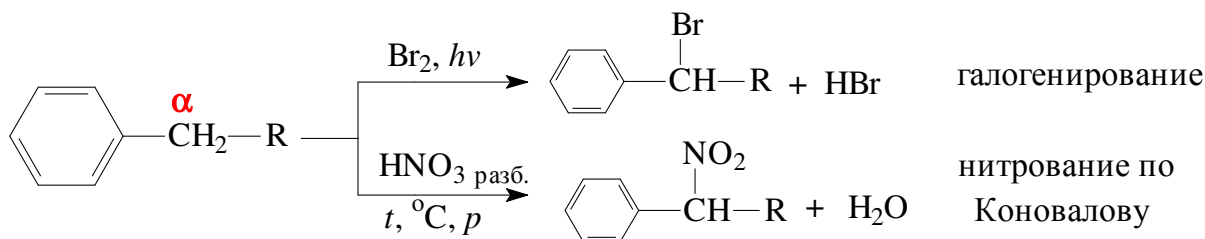


Пример решения задачи 17

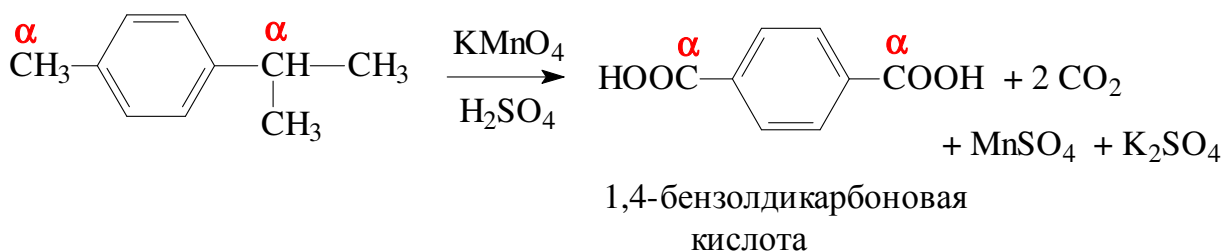
Химические свойства ароматических соединений

1. Реакции гомологов бензола по боковой алифатической цепи:

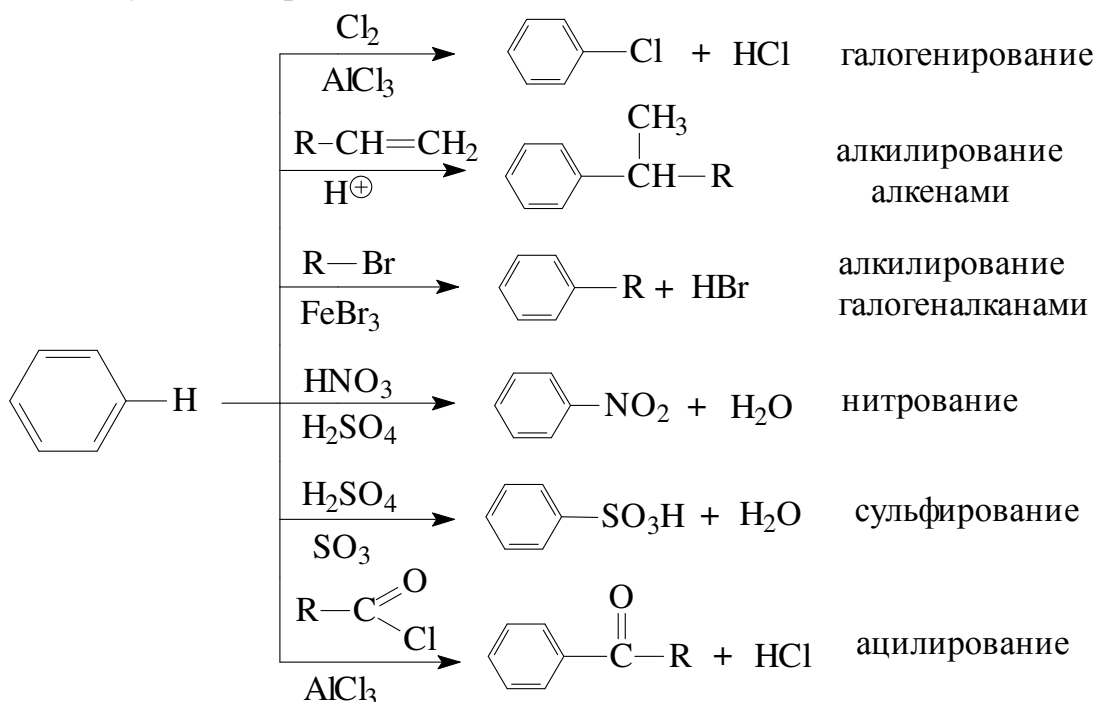
а) реакции замещения водорода в боковой цепи на радикал (S_R) – идут преимущественно в α-положении:



б) жесткое окисление боковой цепи – независимо от длины боковая цепь окисляется в карбоксильную группу, связанную с бензольным кольцом, т. е. окисление происходит по α C-атому:



2. Реакции замещения водорода в бензольном кольце на электрофил (S_E). У незамещенного бензола электрофильная атака направлена на любой из шести атомов углерода бензольного кольца, поскольку все они равноценны.



У монозамещенного бензола эквивалентность всех атомов углерода нарушается. Равноценными по отношению к заместителю

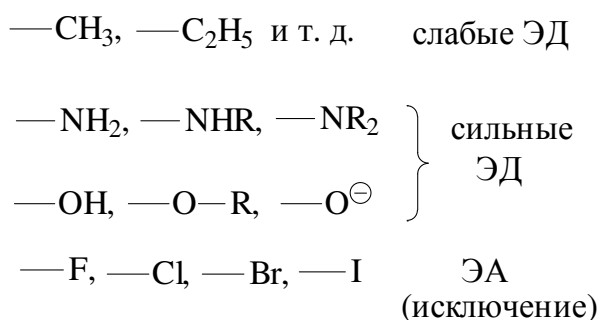
«X» остаются положения 2 и 6, которые принято называть *орто*- (сокращенно *о*-), а также положения 3 и 5 – *мета*- (сокращенно *м*-). Положение 4 называют *пара*- (сокращенно *п*-). Таким образом, возможны три изомерных дизамещенных бензола:



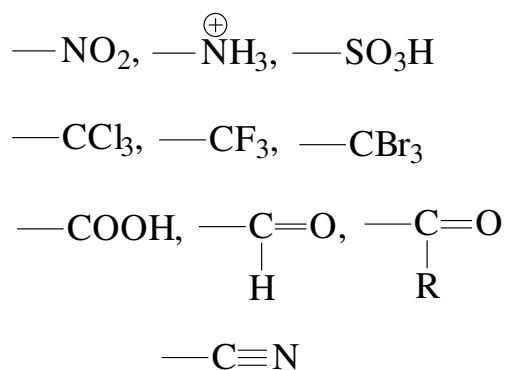
В зависимости от природы заместителя «X» скорость реакции S_E изменяется по сравнению с бензолом и электрофил атакует преимущественно определенные положения кольца.

Все заместители бензольного кольца делятся на два типа.

Заместители I рода – *орто*- и *пара*-ориентанты, т. е. в S_E -реакции образуются преимущественно два изомера, соответствующие *орто*- и *пара*-замещению. Это, как правило, электронодонорные (ЭД) заместители, увеличивающие скорость S_E -реакции по сравнению с незамещенным бензолом. Исключение составляют галогены, которые по совокупности электронных эффектов являются электроноакцепторами (ЭА) и снижают скорость S_E -реакции.

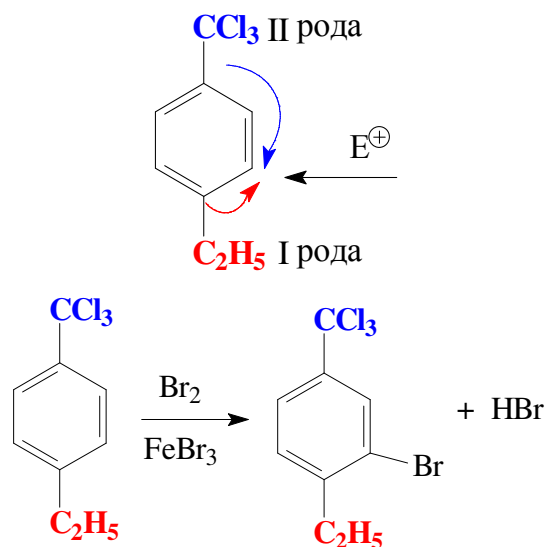


Заместители II рода – *мета*-ориентанты, т. е. в S_E -реакции образуется преимущественно один изомер, соответствующий *мета*-замещению. Это электроноакцепторные (ЭА) заместители, снижающие скорость S_E -реакции по сравнению с незамещенным бензолом.

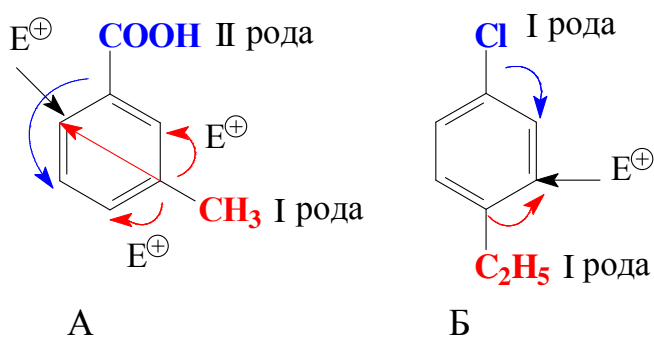


Ориентация у дизамещенного бензола. При наличии двух заместителей в бензольном кольце возможны их согласованная и несогласованная ориентации.

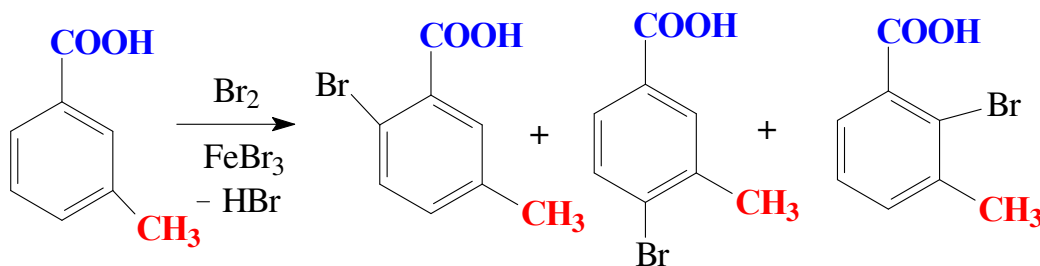
Согласованная ориентация заместителей – оба заместителя направляют вновь вступающую группу в одни и те же положения бензольного кольца:



Несогласованная ориентация заместителей – оба заместителя направляют вновь вступающую группу в разные положения бензольного кольца.



В этом случае руководствуются следующим принципом: место вступления электрофила определяет заместитель I рода (случай А) или заместитель, который является лучшим донором (случай Б).



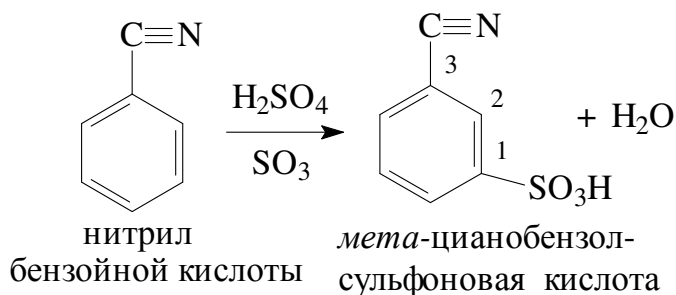
Решение

Приведите для соединения А реакцию с реагентом В, для соединения Б – с реагентом Г. Назовите образующиеся продукты реакций.

Вариант	А	Реагент В	Б	Реагент Г
Х	нитрил бензойной кислоты	H ₂ SO ₄ , SO ₃	метоксибензол	Cl ₂ , AlCl ₃

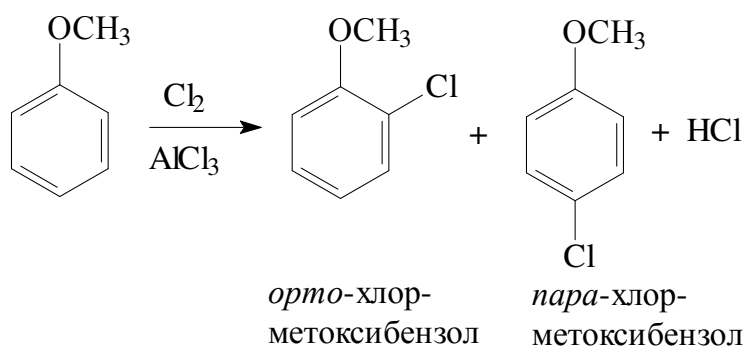
Приводим реакцию соединения А с реагентом В.

Нитрильная группа C≡N – это заместитель II рода, поэтому атакующая кольцо сульфо-группа вступит в *мета*-положение по отношению к нитрильной группе.



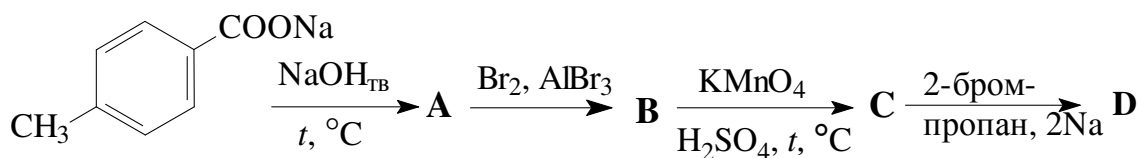
Приводим реакцию соединения Б с реагентом Г.

Метокси-группа OCH₃ – это заместитель I рода, поэтому атакующий бензольное кольцо хлор вступит в *орто*- и *пара*-положения по отношению к метокси-группе. Одновременно образуются два изомера.



Пример решения задачи 18

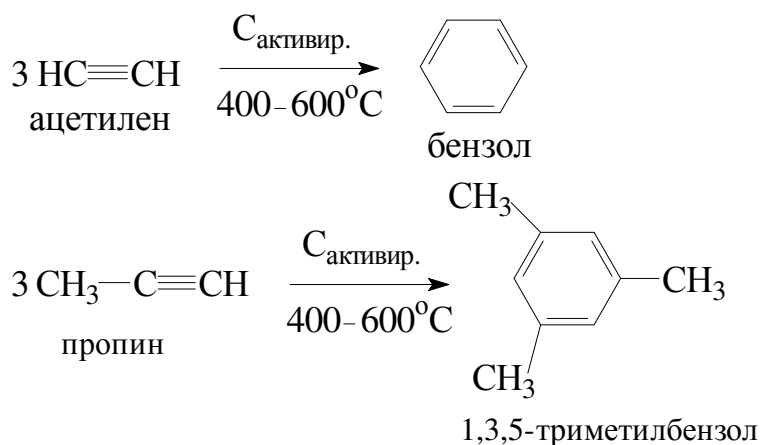
Выполните схему превращений, назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций:



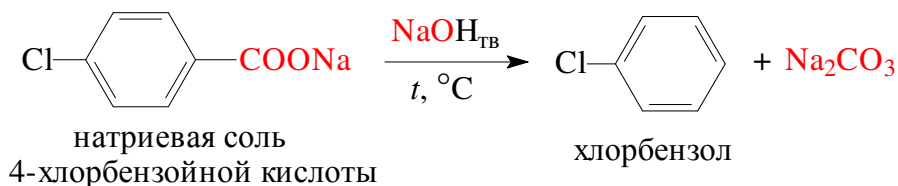
Для того чтобы решить схему превращений, необходимо знать не только химические свойства аренов, но и способы их получения.

Способы получения аренов

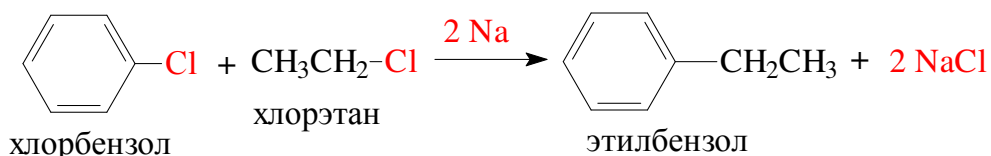
1. Циклотримеризация ацетилена и его гомологов:



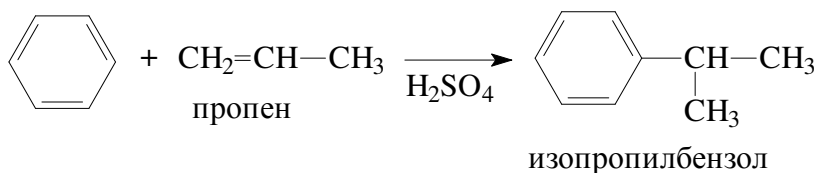
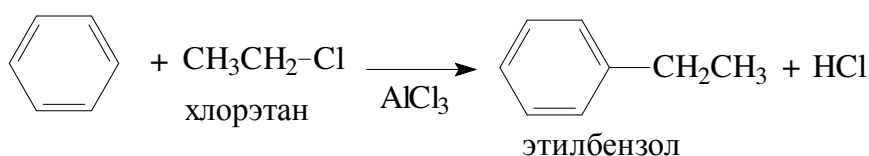
2. Сплавление солей ароматических кислот со щелочами:



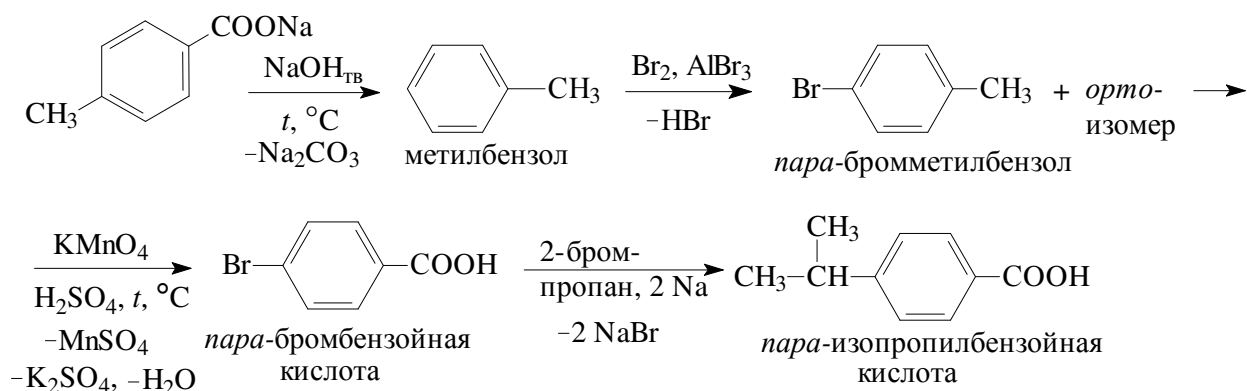
3. Реакция Вюрца–Фиттига – взаимодействие галогеналканов и арилгалогенидов с металлическим натрием



4. Алкилирование по Фриделю–Крафтсу – замещение водорода в бензольном кольце на алкильную группу. В качестве алкилирующих средств могут использоваться галогеналканы или алкены:

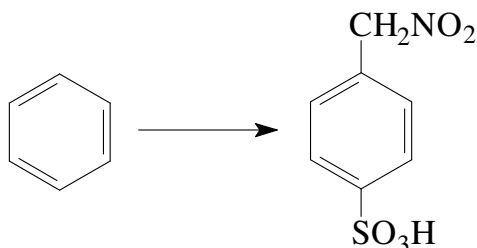


Решение

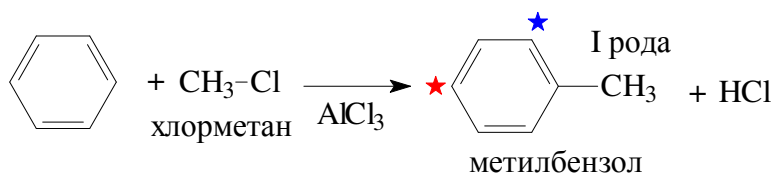


Пример решения задачи 19

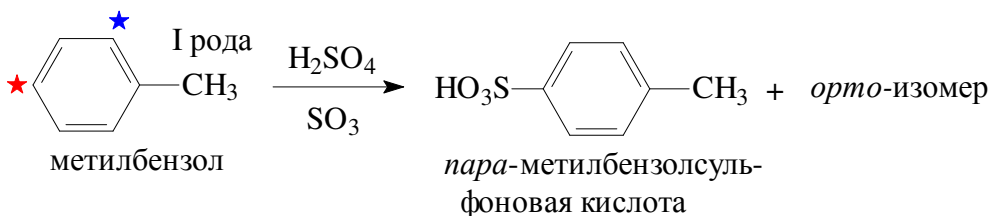
Предложите схему следующего превращения, используя при этом необходимые реагенты. Назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций:



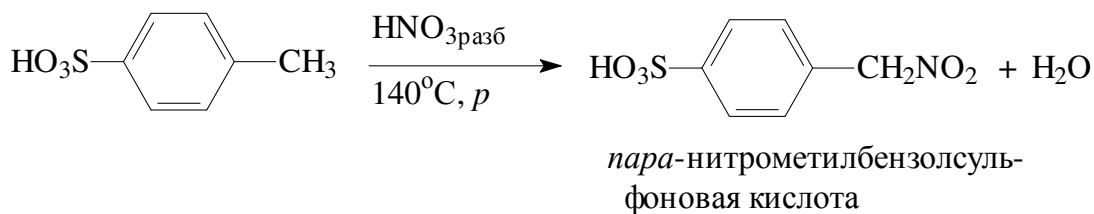
Проанализируем конечный продукт. В данном соединении присутствуют три группы: углеводородный радикал, нитро- и сульфогруппы. Следовательно, чтобы получить из бензола требуемое соединение, необходимо провести три реакции, последовательность которых зависит от ориентирующего влияния вводимых групп. Так как два заместителя в бензольном кольце находятся в *para*-положении относительно друг друга, то первым должен быть введен заместитель I рода (*орто-para*-ориентант) – углеводородный радикал CH_3 :



Далее необходимо вначале просульфировать метилбензол и только потом ввести нитрогруппу в боковую цепь. Если вначале пронитровать боковую цепь, то ориентирующее влияние группировки CH_2NO_2 , содержащей электроноакцепторную группу NO_2 , будет неоднозначным и при последующем сульфировании увеличится выход *meta*-изомера:



Нитрогруппу в боковую цепь вводим по реакции Коновалова:

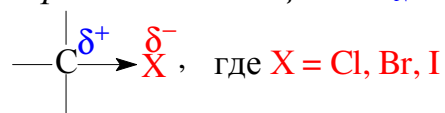


Пример решения задачи 20

Приведите для соединения *2-иод-2-фенилбутан* реакции с реагентами NaOH, H₂O, NH₃(изб), CH₃COO[⊖]Na[⊕]. Назовите образующиеся продукты реакций.

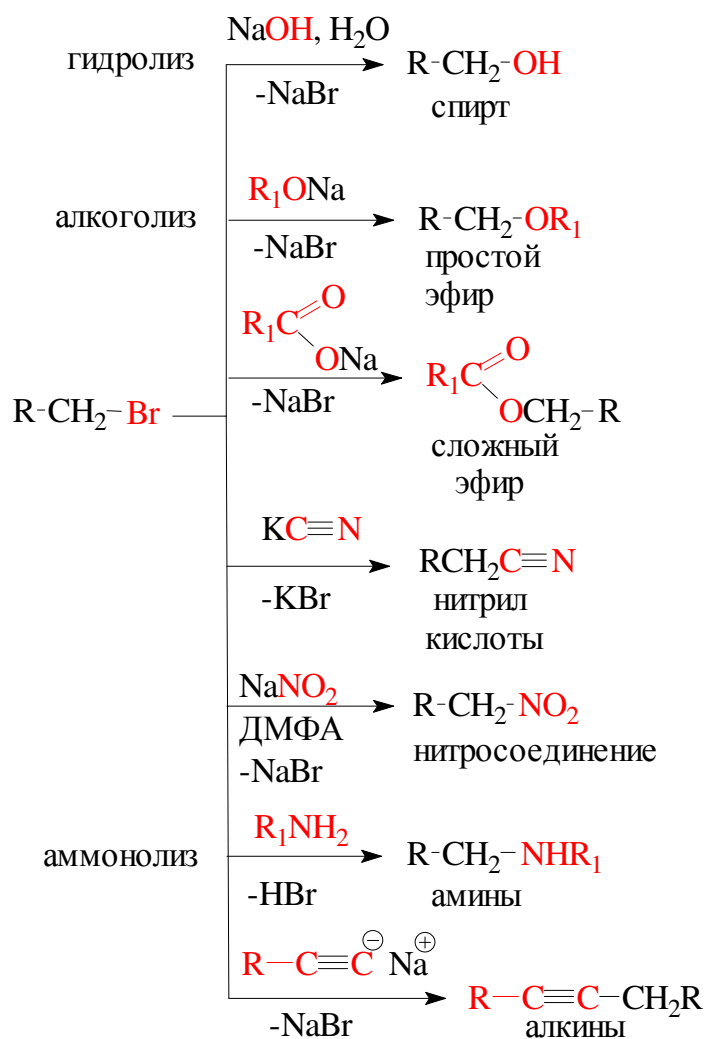
Химические свойства галогенопроизводных углеводородов

1. Реакции нуклеофильного замещения S_N

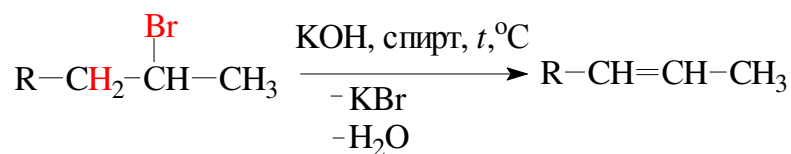


Атом галогена более электроотрицателен, чем углерод, поэтому связь углерод–галоген поляризована и электроны этой связи смещены к галогену. На углероде появляется недостаток электронов δ⁺, а на атоме галогена – избыток δ[−].

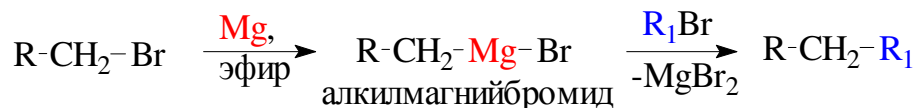
Такой атом углерода может атаковать только нуклеофильный реагент, который вытесняет атом галогена, замещая его. А реакции такого типа называются реакциями нуклеофильного замещения S_N. В качестве нуклеофильных реагентов используют NaOH; H₂O; ROH; R₂ONa (соль спирта); RCOONa (соль кислоты); K₂CN₂ (нитрилы); NaNO₂ (нитриты натрия или калия); RNH₂ (амины); RC≡C[⊖]Na[⊕] (ацетилениды металлов).



2. Реакции отщепления (элиминирования *E*) галогеноводородов идут параллельно с реакциями нуклеофильного замещения. В результате таких реакций образуются непредельные углеводороды преимущественно в соответствии с [правилом Зайцева](#).

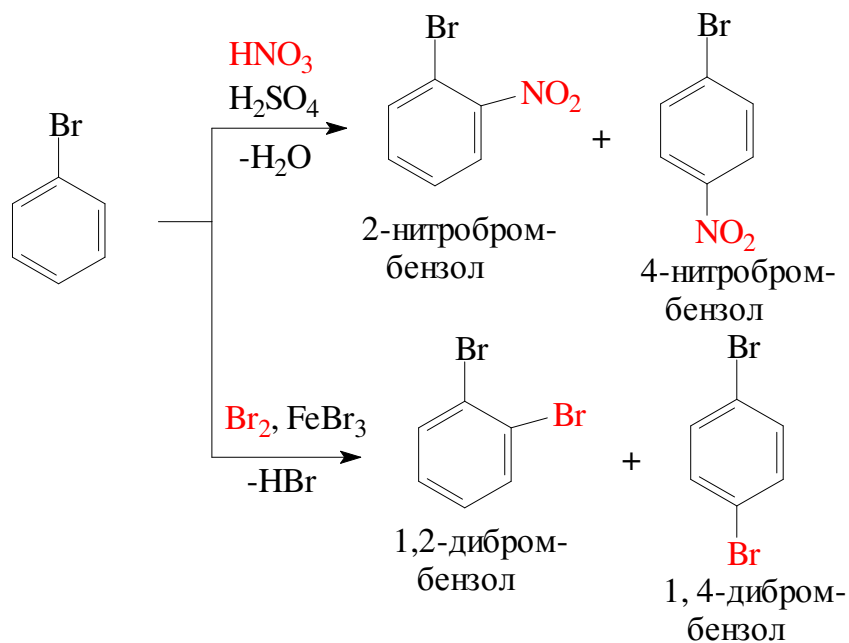


3. Реакции галогеноводородов с металлами идут с образованием металлоорганических соединений:



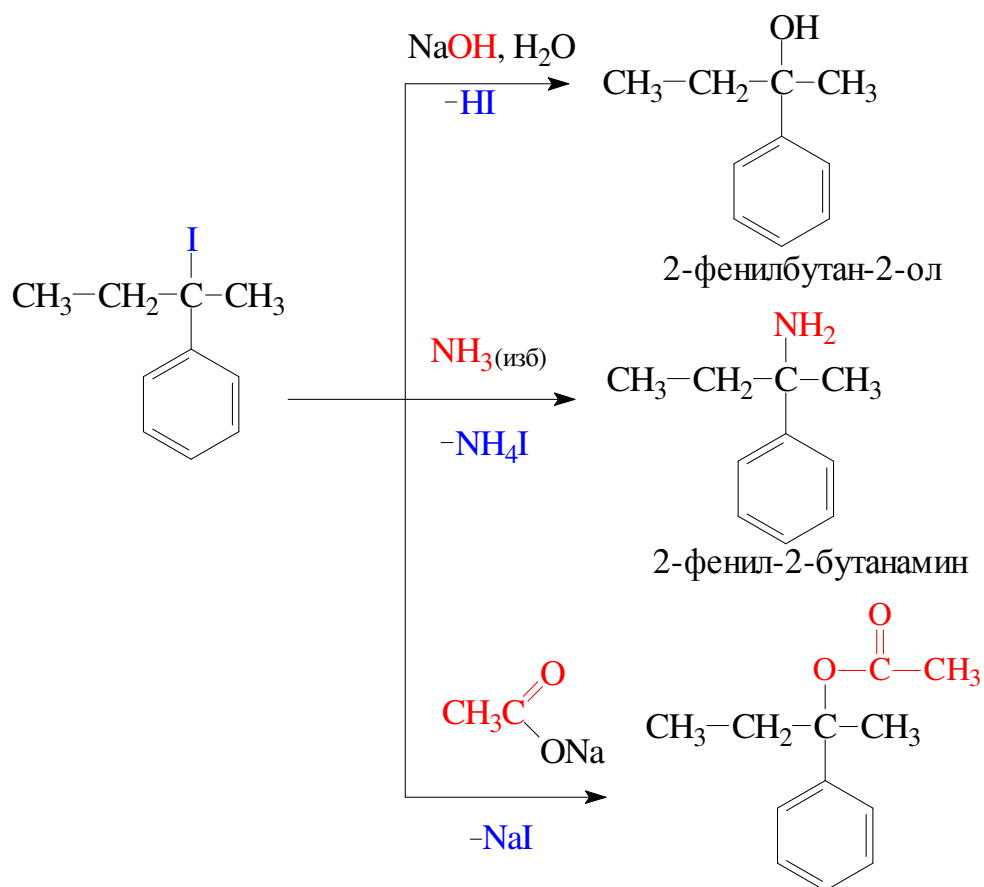
4. Реакции электрофильного замещения в арилгалогенидах *S_E*.

Галогены – ориентанты I-рода (*орто*- и *пара*-), поэтому замещение водорода в бензольном цикле на электрофил идет с образованием двух изомеров:



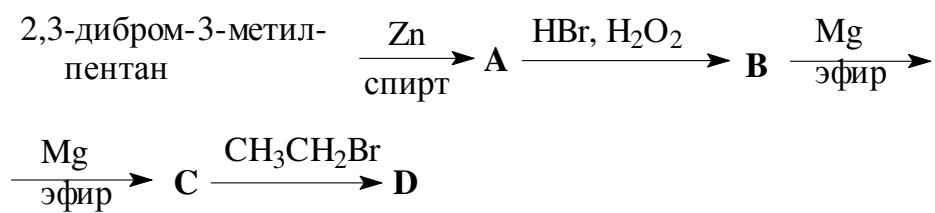
Решение

Приводим для соединения 2-иод-2-фенилбутан реакции с реагентами NaOH, H₂O; NH₃(изб); CH₃COO[⊖]Na[⊕]. Называем образующиеся продукты реакций:

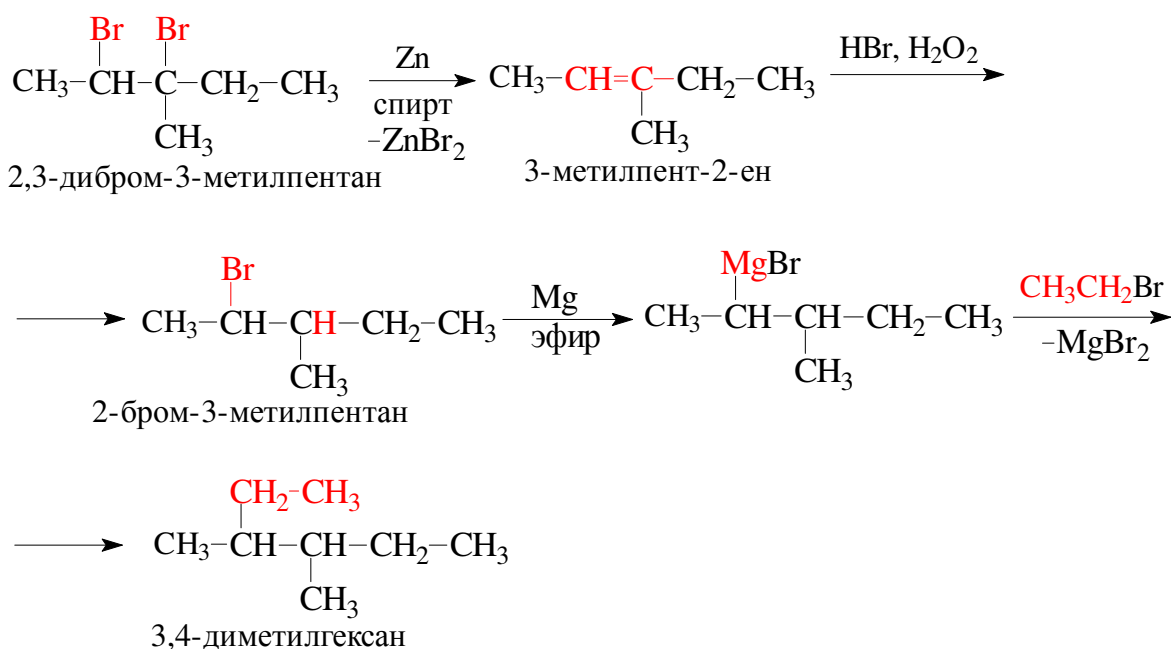


Пример решения задачи 21

Выполните схему превращений и назовите образующиеся на каждой стадии продукты реакций:



Выполнение схемы



Пример решения задачи 22

I. Дайте определение понятиям «кислотность» и «основность» органического соединения. Расположите предложенные вещества в порядке возрастания их кислотных свойств. Дайте необходимые пояснения.

Вариант	Вещества
X	пентан-2,3-диол; метанол; 2,4-дибромфенол; 2-метилфенол

II. Приведите уравнения реакций, которые иллюстрируют *кислотные свойства* данных веществ. Для наиболее сильного основания приведите уравнение реакции образования оксониевой соли с H_2SO_4 .

Кисотно-основные свойства спиртов и фенолов

Согласно протолитической теории Бренстеда–Лоури, кислотами являются вещества, способные отдавать протон (H^+), – доноры протона. Основания – это вещества, способные присоединять протон, – акцепторы протона. Кисотно-основное взаимодействие двух молекул заключается в переносе протона от кислоты к основанию с образованием сопряженного основания и сопряженной кислоты. Чем сильнее кислота или основание, тем слабее сопряженные им основание и кислота. И наоборот. В рамках теории Бренстеда–Лоури

любую кислотно-основную реакцию можно описать следующим уравнением:



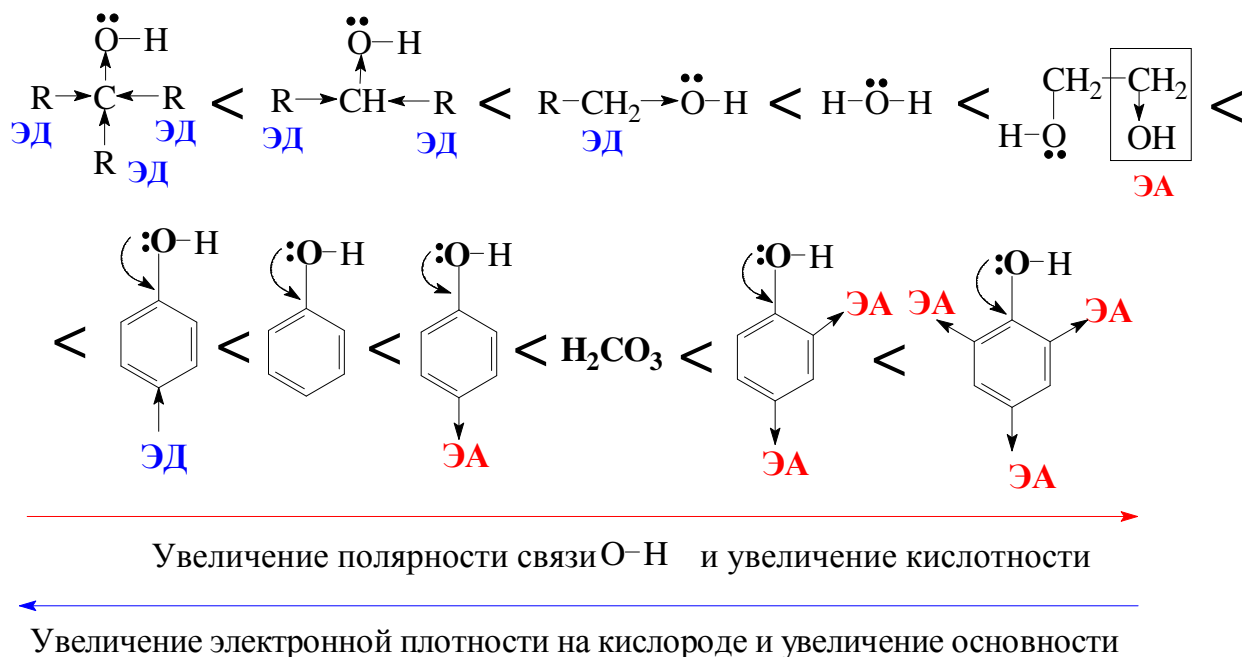
Гидроксилпроизводные углеводородов (спирты и фенолы) содержат группу ОН, которая может являться как донором, так и акцептором протона.

Кислотные свойства гидроксилпроизводного, т. е. легкость разрыва связи О–Н, будут определяться полярностью и энергией диссоциации этой связи. Чем выше полярность связи О–Н и чем ниже ее энергия диссоциации, тем легче идет разрыв связи, тем выше кислотность.

Электроноакцепторные заместители (ЭА), связанные с ОН-группой, повышают полярность связи О–Н, снижают энергию ее диссоциации и в целом повышают кислотность соединения. Электронодонорные заместители (ЭД), наоборот, снижают полярность, увеличивают энергию диссоциации связи О–Н и снижают кислотные свойства соединения.

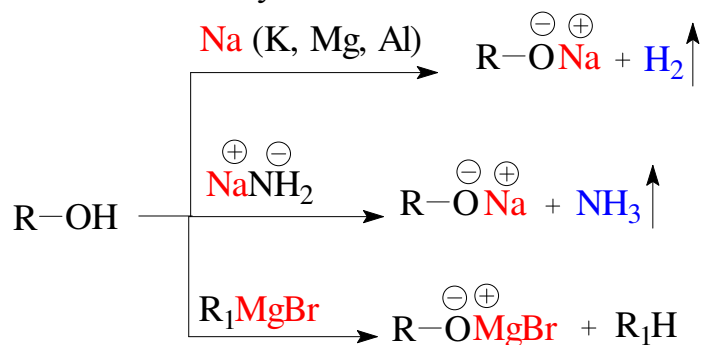
Основные свойства гидроксилсодержащих соединений обусловлены наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода. Чем выше электронная плотность на атоме кислорода, тем легче присоединяется протон, тем выше основность соединения. Поэтому электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность на О, повышают основные свойства соединения, а электроноакцепторные понижают.

Исходя из вышесказанного, представим ряд кислотно-основных свойств гидроксилпроизводных:



Реакции, иллюстрирующие кислотные свойства спиртов и фенолов

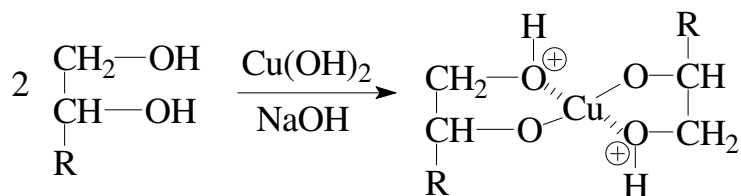
Спирты являются более слабыми кислотами, чем вода, и обнаружить их кислотность в водных растворах невозможно, pH водного раствора спиртов равно 7. Подтвердить кислотность спиртов можно только в реакциях с активными металлами или очень сильными основаниями в отсутствие воды:



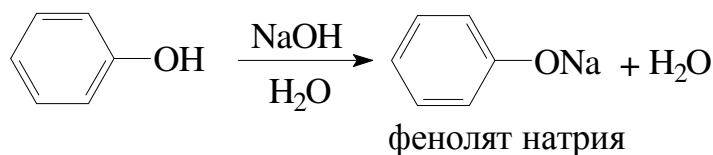
Реакции с активными металлами и их амидами являются **качественными** на OH-группу, так как сопровождаются бурным выделением газов.

У *многоатомных спиртов* кислотность по сравнению с одноатомными возрастает, особенно в случае вицинальных диолов и полиолов. В отличие от одноатомных спиртов, они могут проявлять

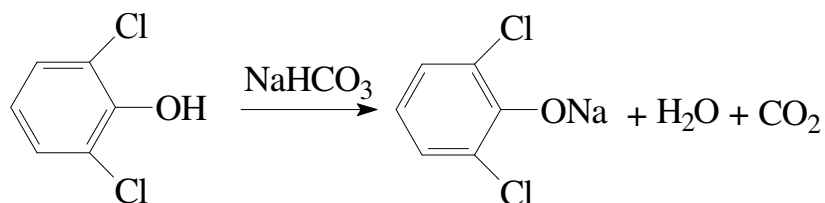
кислотные свойства не только в реакциях с активными металлами и сильными основаниями, но и в реакциях с гидроксидами тяжелых металлов. В частности, с медь(II)-гидроксидом в щелочной среде vicinalные многоатомные спирты образуют растворимую в воде комплексную соль, окрашенную в темно-синий цвет. Это **качественная** реакция на vicinalную диольную группу:



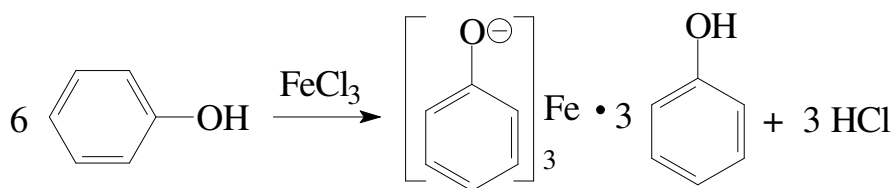
Фенолы. Благодаря наличию в молекулах фенолов +M-эффекта, электронная плотность на атоме кислорода понижается, полярность связи O—H увеличивается и снижается энергия ее диссоциации. Поэтому фенолы, в отличие от спиртов, являются достаточно сильными кислотами и способны образовывать соли даже с водными растворами щелочей:



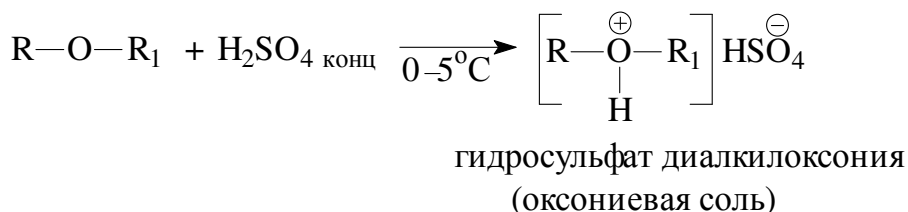
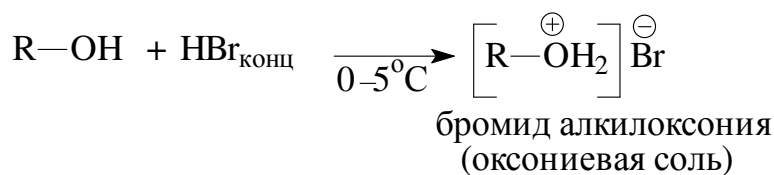
При наличии в бензольном кольце двух и более электроноакцепторных заместителей кислотность фенольного гидроксила увеличивается настолько, что становятся возможными реакции с солями угольной кислоты:



Кислотные свойства фенолов проявляются также в реакции с железом(III)-хлоридом. При взаимодействии с ионами Fe³⁺ образуется комплексная соль фенола, окрашенная в интенсивный фиолетовый цвет. Поэтому реакция фенолов с FeCl₃ является **качественной** и используется для обнаружения фенольного гидроксила.

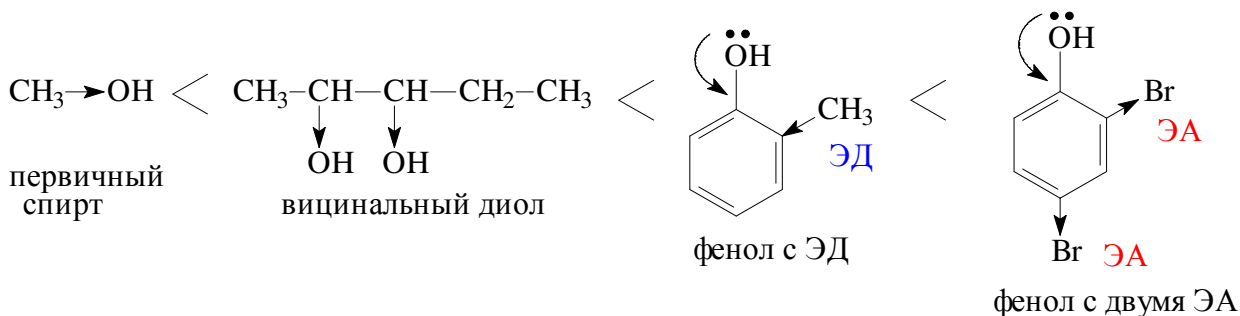


Основность – это способность присоединять протон или кислоты Льюиса. В ряду гидроксилпроизводных наиболее выраженными основными свойствами обладают третичные спирты. Однако вследствие высокой электроотрицательности атома кислорода и, соответственно, низкой поляризуемости его электронов спирты могут реагировать при охлаждении только с сильными минеральными кислотами с образованием оксониевых солей. Основными свойствами обладают и диалкиловые эфиры, которые тоже образуют оксониевые соли с концентрированными кислотами. Растворение в холодных концентрированных кислотах с образованием однофазной системы (оксониевых солей) является **качественной** реакцией на спирты и диалкиловые эфиры. У фенолов вследствие сопряжения неподеленной электронной пары кислорода с бензольным кольцом (+M-эффект) основные свойства выражены очень слабо. Поэтому фенолы оксониевых солей не образуют и не присоединяют кислоты Льюиса.

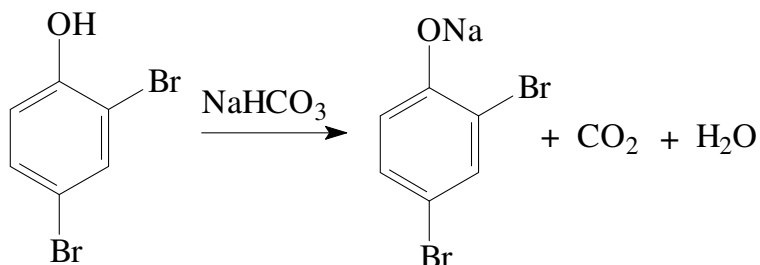
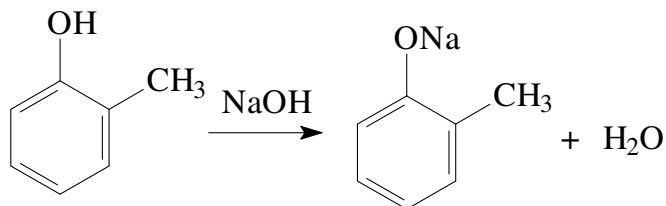
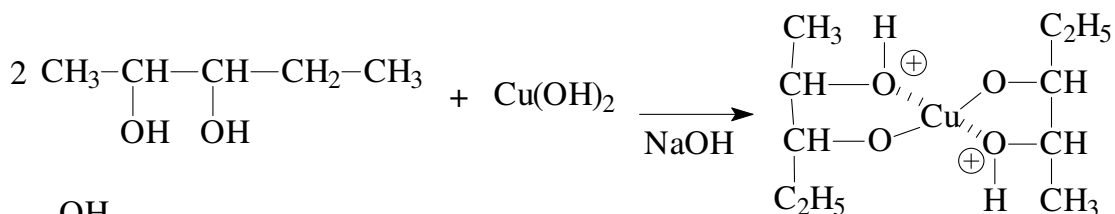


Решение

1. Располагаем пентан-2,3-диол; метанол; 2,4-дибромфенол; 2-метилфенол в порядке возрастания их кислотных свойств.

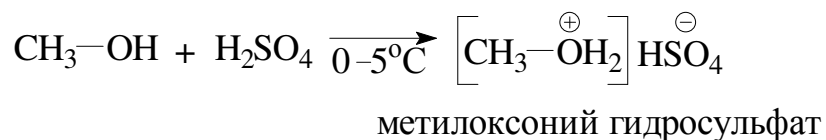


2. Приводим уравнения реакций, которые иллюстрируют *кислотные свойства* данных веществ:



Для наиболее сильного основания приводим уравнение реакции образования оксониевой соли с H_2SO_4 .

Самым сильным основанием в этом ряду будет самая слабая кислота – метанол.



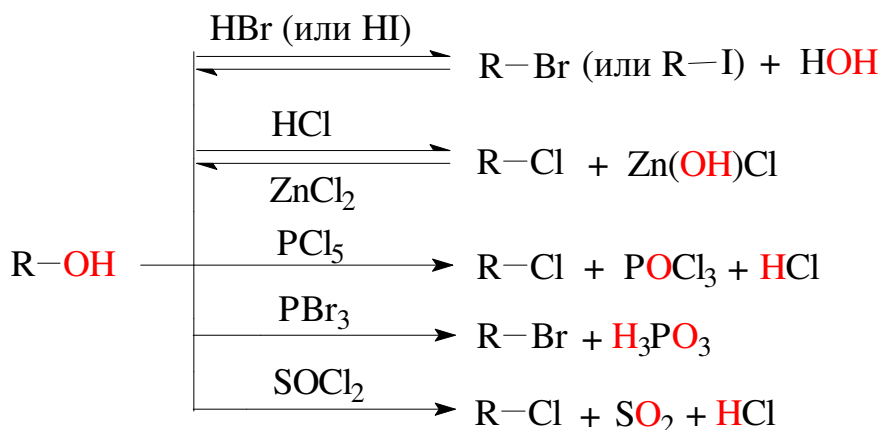
Пример решения задачи 23

Для решения данного задания необходимо изучить основные химические свойства спиртов, фенолов и простых эфиров.

Основные химические свойства спиртов, фенолов и простых эфиров

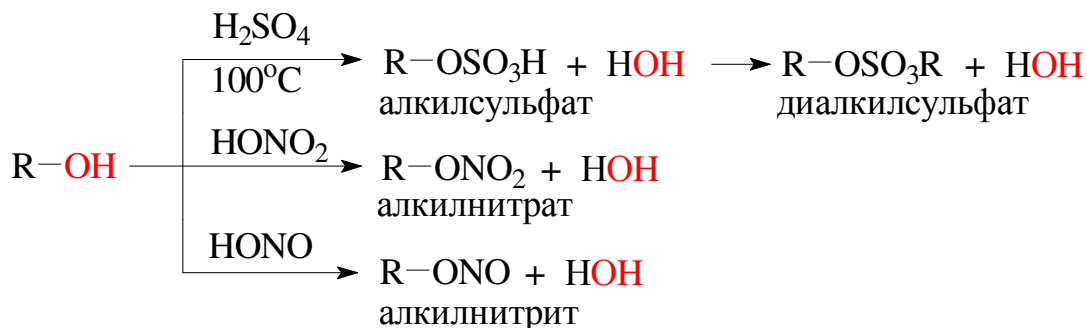
1. Реакции замещения:

а) *реакции замещения ОН-группы спиртов на галоген.* Гидроксильную группу в спиртах можно заместить на галоген действием концентрированных бром- или иодоводородных кислот, реагента Лукаса ($\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$), галогенидов фосфора и тионилхлорида:



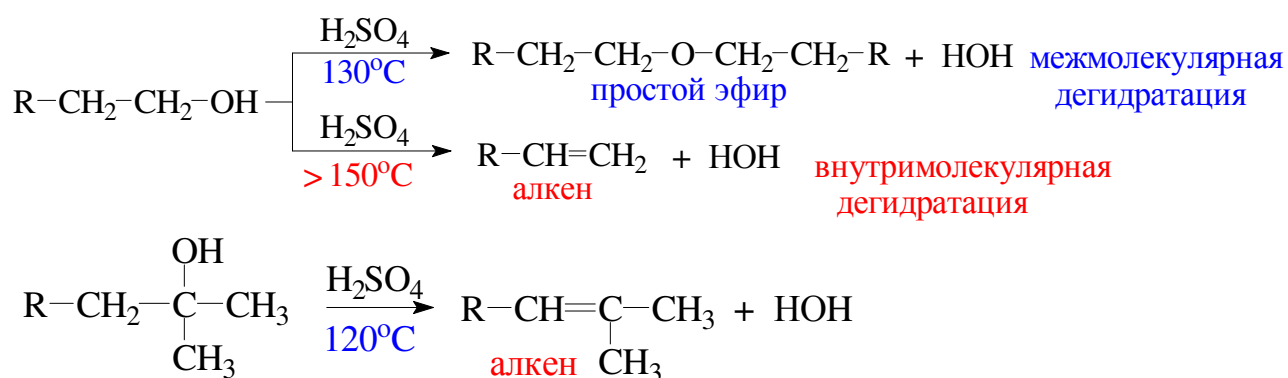
Фенолы (за исключением нитрофенолов) не вступают в реакции замещения ОН-группы.

б) *реакции с неорганическими кислородсодержащими кислотами* являются общим способом получения сложных эфиров неорганических кислот. Многоосновные кислоты дают как кислые, так и средние эфиры:



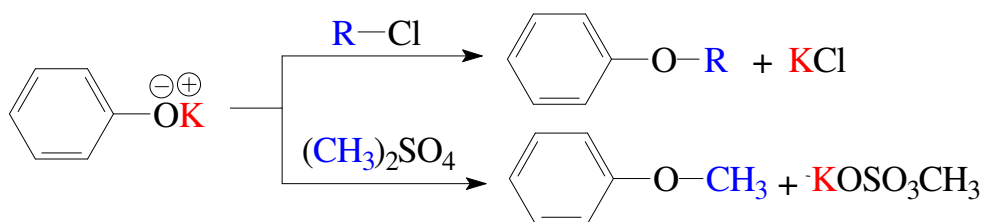
Фенолы, в отличие от спиртов, не образуют сложные эфиры минеральных кислот. В этих условиях в фенолах протекают реакции замещения Н-атома в бензольном кольце (см. ниже реакции подпункта «е»)

в) *реакции дегидратации спиртов* протекают под действием сильных минеральных кислот (H_2SO_4 ; H_3PO_4) или Al_2O_3 при нагревании. В зависимости от температуры и строения спирта возможны два направления реакции: **межмолекулярная дегидратация** (с образованием **простого эфира**) и **внутримолекулярная дегидратация** (с образованием **алкена**). Чем выше температура реакции, тем больше вклад реакции элиминирования (отщепления). Третичные спирты отщепляют воду с образованием алкенов в присутствии менее концентрированных кислот при более низких температурах. Такие спирты практически не образуют простые эфиры.



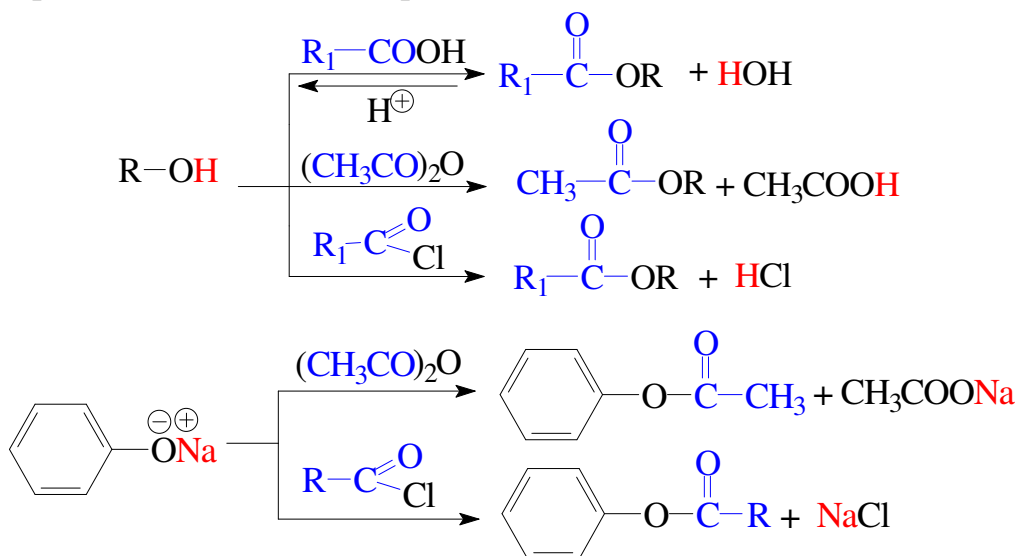
Фенолы, в отличие от спиртов, не вступают в реакции дегидратации.

г) *реакции О-алкилирования* – замещение подвижного Н-атома или металла на алкильный (или арильный) заместитель. Спирты и фенолы алкилируются в виде солей активных металлов (алкоголятов и фенолятов) с образованием простых эфиров – реакция Вильямсона.

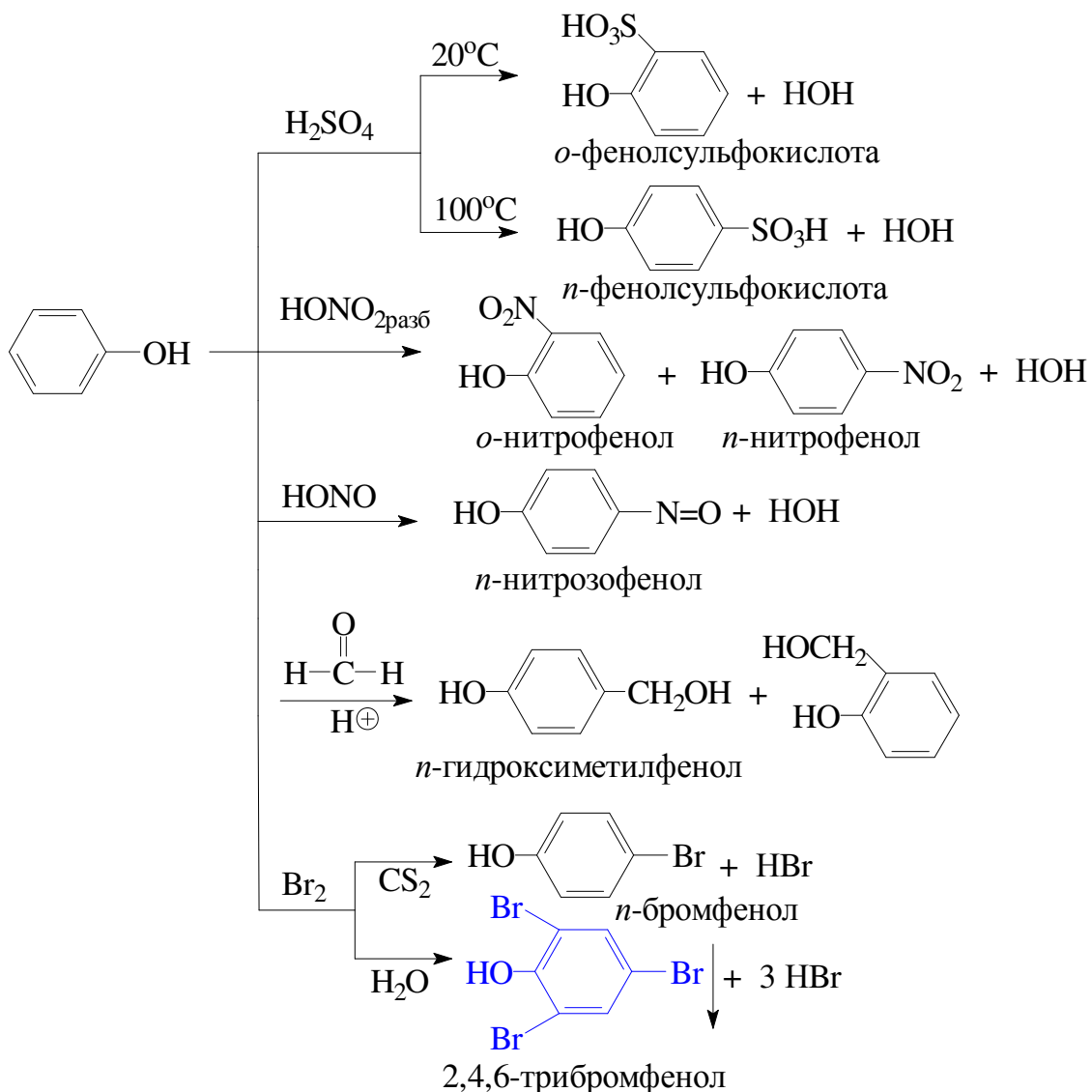


метилфениловый эфир
(метоксибензол, анизол)

д) *реакции O-ацилирования* – замещение подвижного H-атома или металла на ацильный заместитель. В качестве ацилирующих средств используются карбоновые кислоты, их ангидриды и галогенангидриды. В результате реакций ацилирования образуются сложные эфиры. Спирты ацилируются всеми перечисленными ацилирующими средствами. Фенолы ацилируются только в виде фенолятов и только сильными ацилирующими средствами: ангидридами и галогенангидридами кислот.

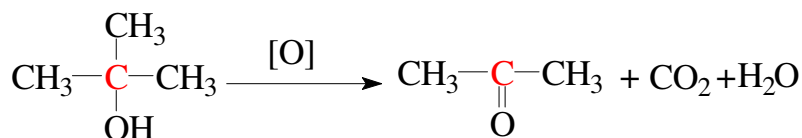
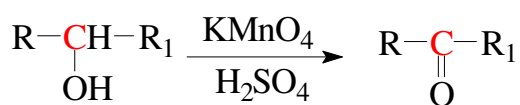
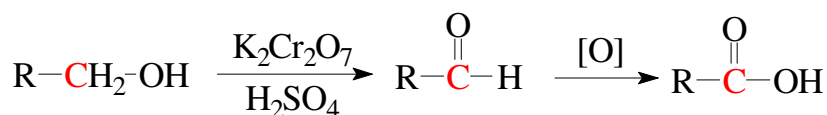


е) *реакции фенолов по бензольному кольцу* протекают легко, чаще всего не требуют катализаторов. Реакция фенола с бромной водой является **качественной** – происходит обесцвечивание бромной воды и выпадает светлый осадок 2,4,6-трибромфенола.

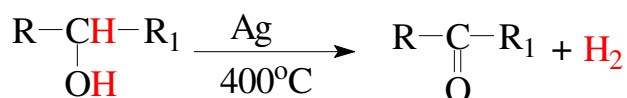
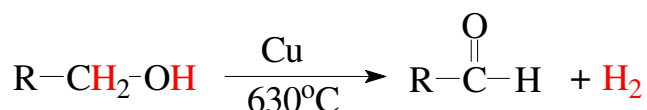


2. Реакции окисления:

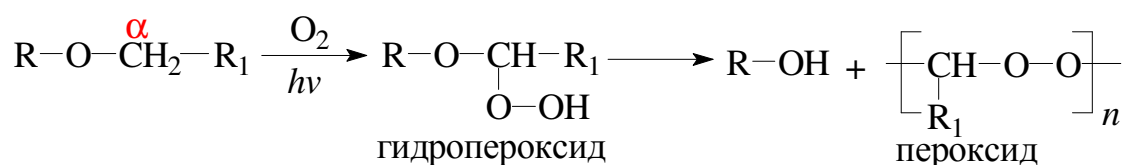
а) жесткое окисление спиртов приводит к образованию альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Первичные спирты окисляются в соответствующие альдегиды, а затем в кислоты. Вторичные спирты при окислении образуют кетоны. Третичные спирты довольно устойчивы к действию окислителей, однако в кислотных растворах окислителей может происходить разрыв С–С связей возле гидроксильной группы с образованием смеси кислот и кетонов с меньшим числом С-атомов.



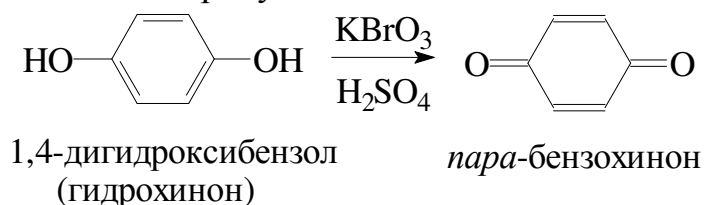
Под действием высоких температур в присутствии катализаторов – тонкодисперсной меди, серебра или оксида цинка – спирты дегидрируются до соответствующих альдегидов (первичные спирты) или кетонов (вторичные спирты).



б) окисление простых алифатических эфиров происходит на свету под действием кислорода воздуха. Окислению подвергается α -углеродный атом, образуются взрывоопасные неустойчивые гидропероксиды и пероксиды.

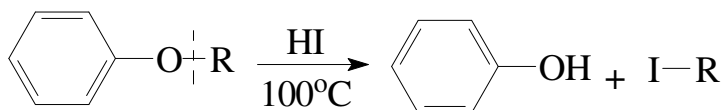
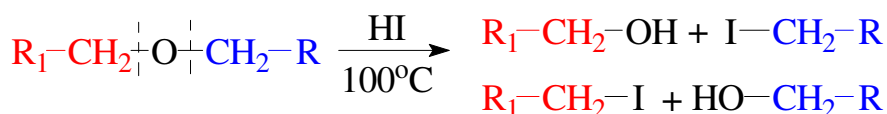
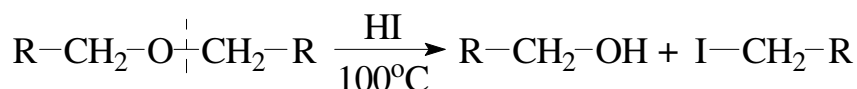


в) окисление фенолов жесткими окислителями сопровождается разрушением бензольного кольца с образованием трудноразделимой смеси индивидуальных соединений. При окислении броматами можно получить определенные продукты:

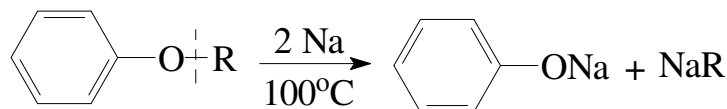
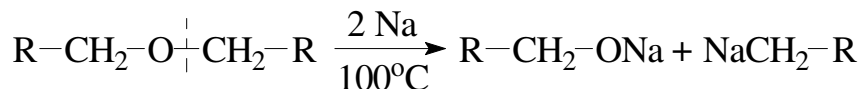


3. Реакции расщепления простой эфирной связи:

а) *расщепление простых эфиров концентрированной иодоводородной кислотой* происходит при нагревании и приводит к образованию спирта и иодалкана. Если эфир несимметричный, то могут образовываться два различных спирта и два иодалкана. При расщеплении алкилариловых эфиров всегда образуется фенол и иодалкан:



б) *расщепление простой эфирной связи металлическим натрием* или литием происходит при нагревании с образованием алкоголятов или фенолятов и металлоорганических соединений.



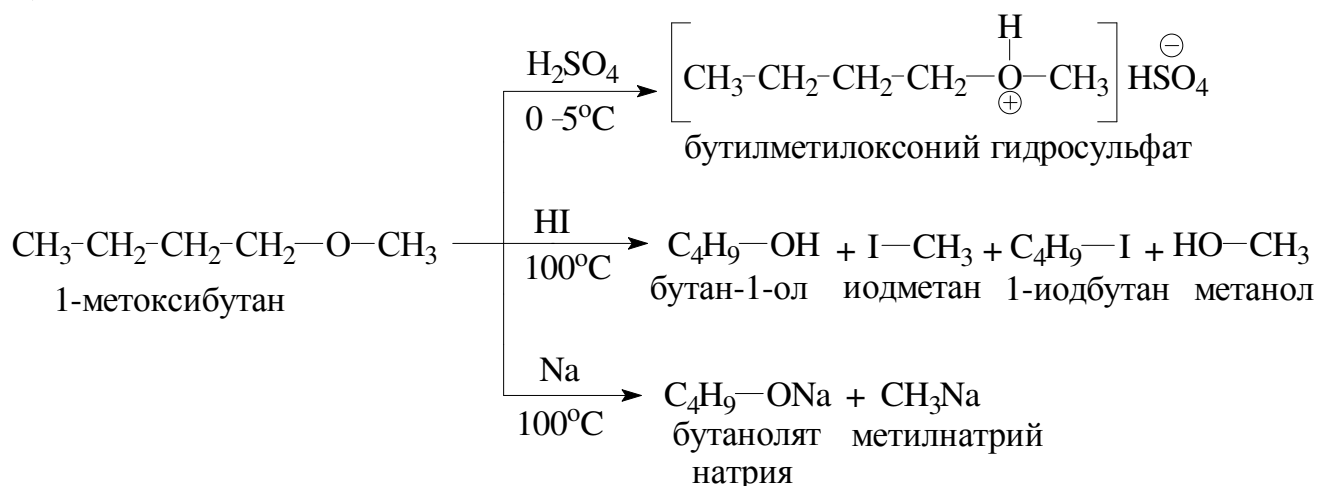
Решение

Напишите уравнения реакций субстратов А, Б и В с соответствующими реагентами, указанными в табл. 35. Назовите по возможности конечные продукты реакций.

Х	А) метилвинилкарбинол; Б) 2,6-динитрофенол; В) 1-метоксибутан	А) PCl_5 ; KMnO_4 , H_2SO_4 ; полимеризация; Б) NaHCO_3 ; FeCl_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, NaOH ; В) H_2SO_4 , 0°C ; HI , 100°C ; Na , 100°C
---	--	---

А)

В)



Пример решения задачи 24

Для решения данного задания необходимо изучить основные [химические свойства спиртов, фенолов и простых эфиров](#) и способы их получения.

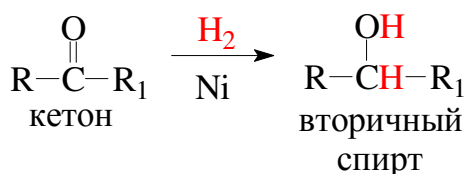
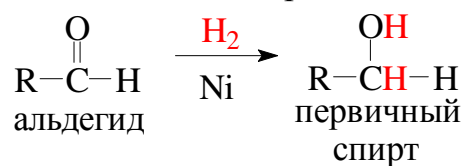
Способы получения спиртов

1. [Присоединение воды к алкенам](#) и алкадиенам происходит по [правилу Марковникова](#).

2. [Гидролиз галогенопроизводных углеводов](#).

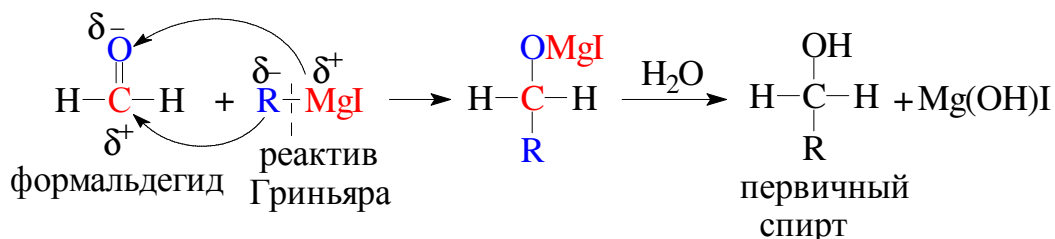
3. [Мягкое окисление алкенов и алкадиенов реактивом Вагнера](#) приводит к образованию вицинальных многоатомных спиртов.

4. [Восстановление альдегидов и кетонов](#) позволяет получать первичные и вторичные спирты. Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных.

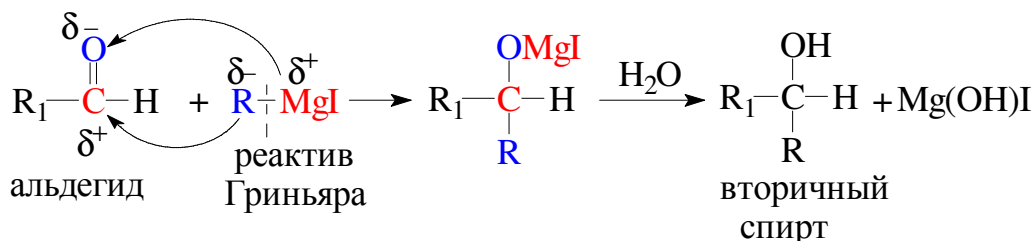


5. [Синтез спиртов по Гриньяру](#) – взаимодействие альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями (реактивами Гриньяра):

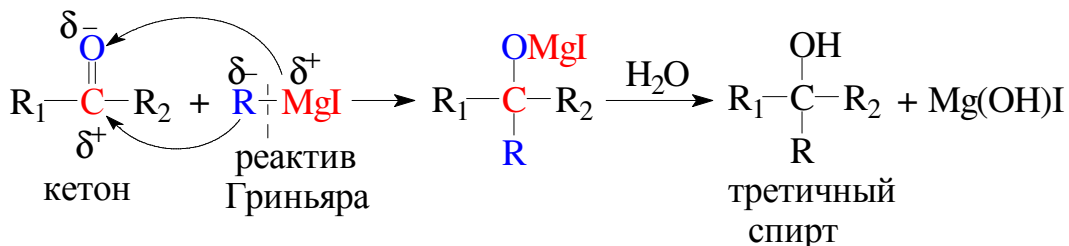
а) при взаимодействии формальдегида с реактивами Гриньяра всегда образуются первичные спирты:



б) при взаимодействии других альдегидов с реактивами Гриньяра всегда образуются вторичные спирты:

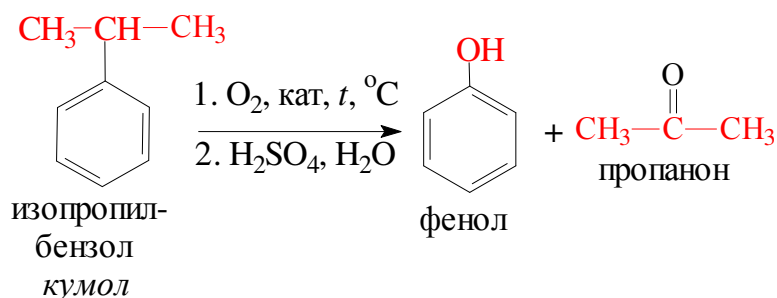


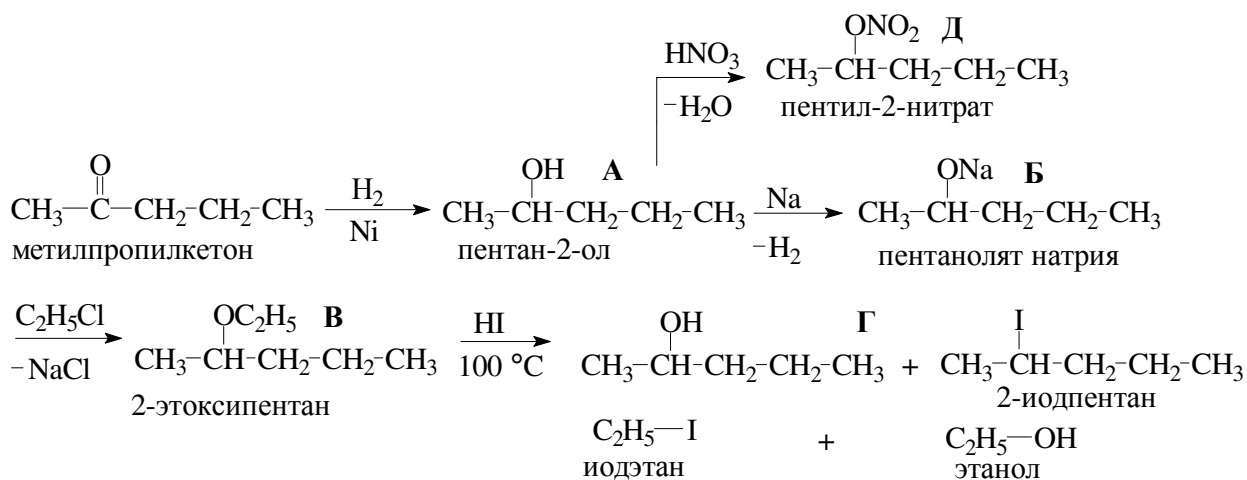
в) при взаимодействии кетонов с реактивами Гриньяра всегда образуются третичные спирты:



Способы получения фенолов

1. *Кумольный метод* основан на окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха в присутствии катализаторов с образованием двух ценнейших продуктов органического синтеза – фенола и пропанона (ацетона):



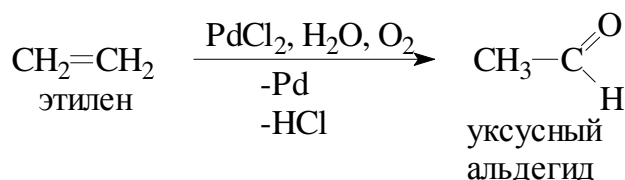


Пример решения задачи 25

Путем последовательных превращений синтезируйте из соединения «метилацетилен» соединение «пентан-2-он». Напишите уравнения реакций пентан-2-она с соответствующими реагентами: CH_3MgI , затем H_2O ; I_2 , NaOH ; NaOH , H_2O . Назовите, по возможности, конечные продукты реакций.

Способы получения карбонильных соединений

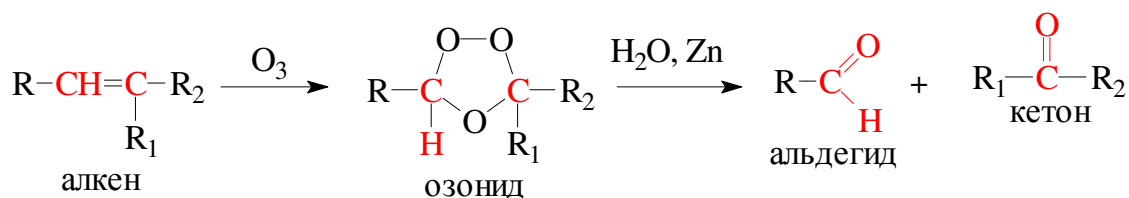
1) *Окисление этилена кислородом воздуха* в присутствии катализатора PdCl_2 (реакция Вакера) является важным методом получения уксусного альдегида:



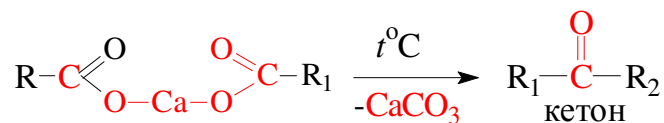
2) Окисление изопропилбензола (кумола) с получением ацетона и фенола

3) Окисление спиртов: из первичных – получают альдегиды, из вторичных – кетоны.

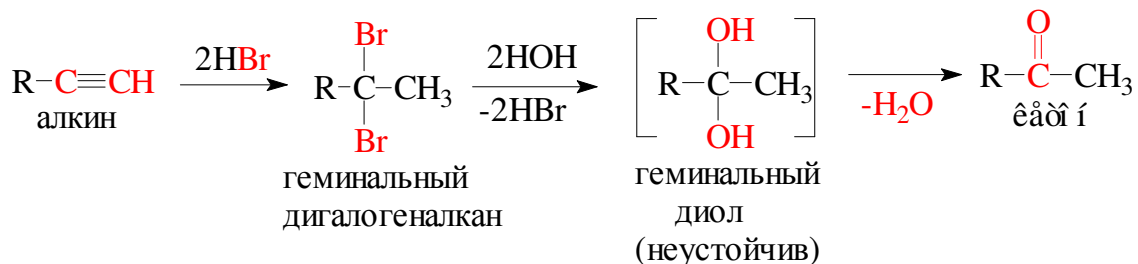
4) Озонолиз алкенов:



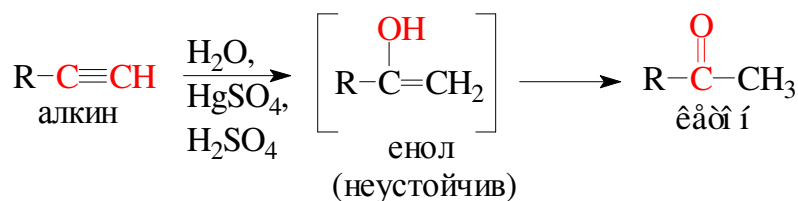
5) *Декарбоксилирование* кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот при нагревании (пиролиз):



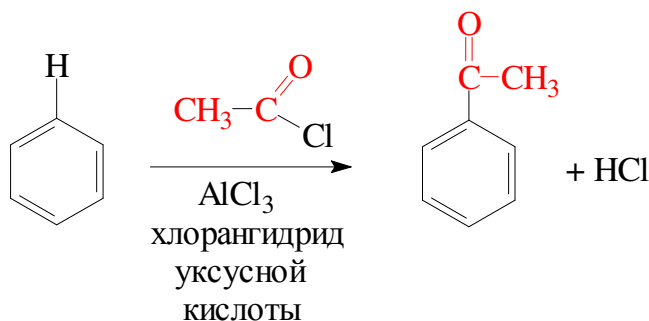
6) *Гидролиз геминальных дигалогенозамещенных углеводородов:*



7) *Гидратация алкинов по Кучерову:*

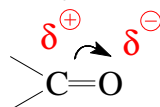


8) *Ацилирование по Фриделю-Крафтсу* – взаимодействие аренов с хлорангидридами и ангидридами кислот:



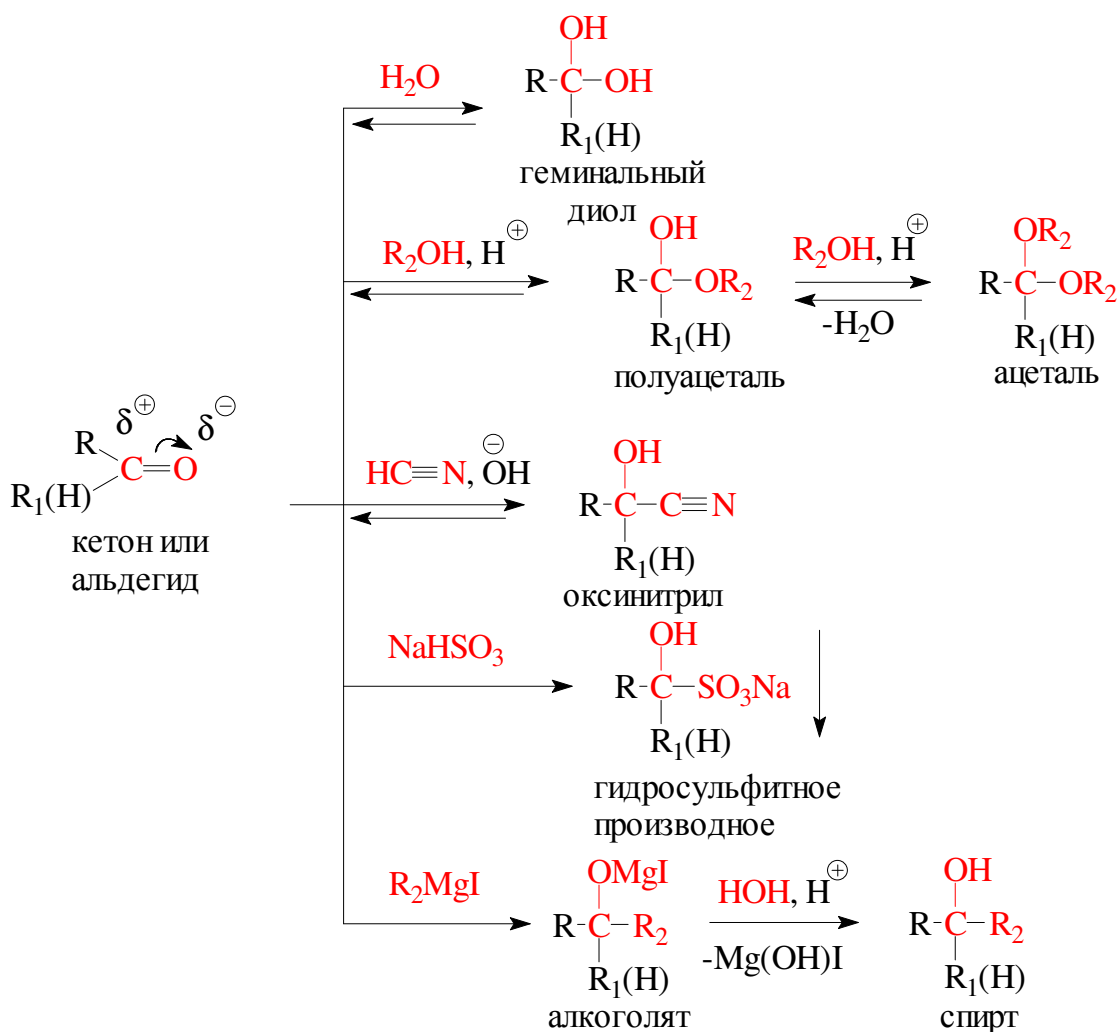
Химические свойства карбонильных соединений

Карбонильная группа содержит полярную углерод-кислородную двойную связь, π -электроны которой смещены от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода:

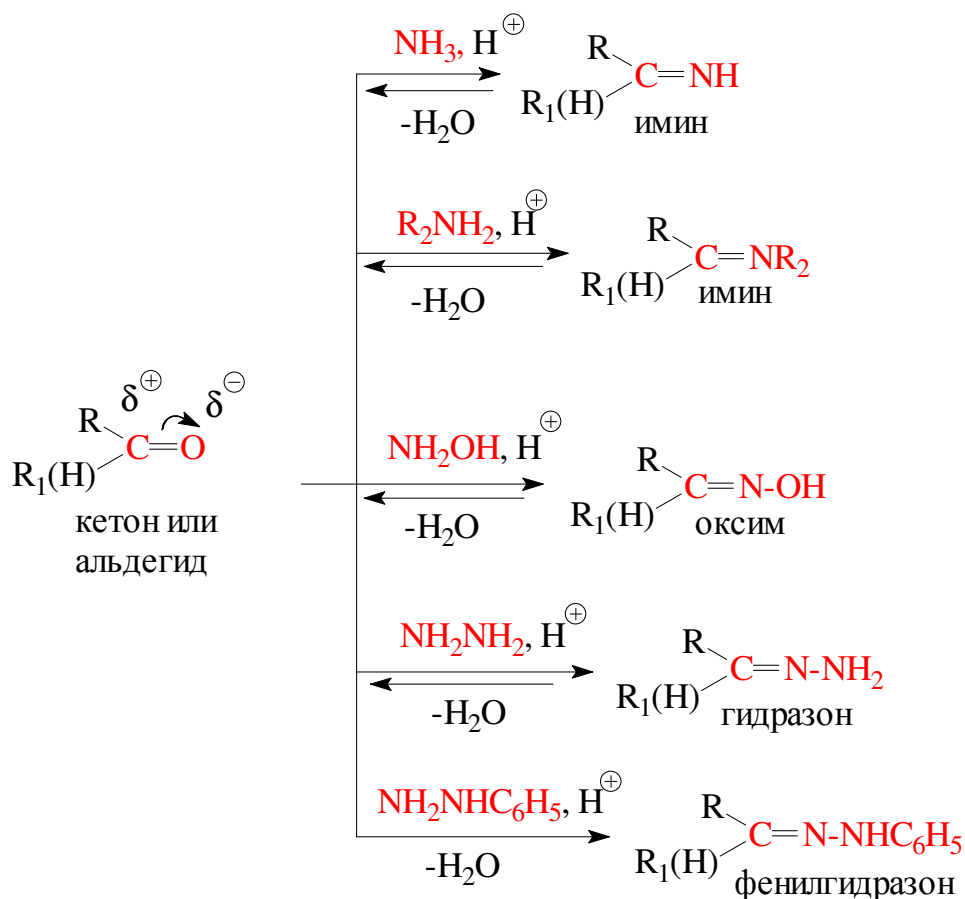


Следовательно, атом кислорода является электроноизбыточным центром, а атом углерода – электронодефицитным. Поэтому, для карбонильных соединений характерны реакции присоединения различных группировок по месту разрыва двойной связи.

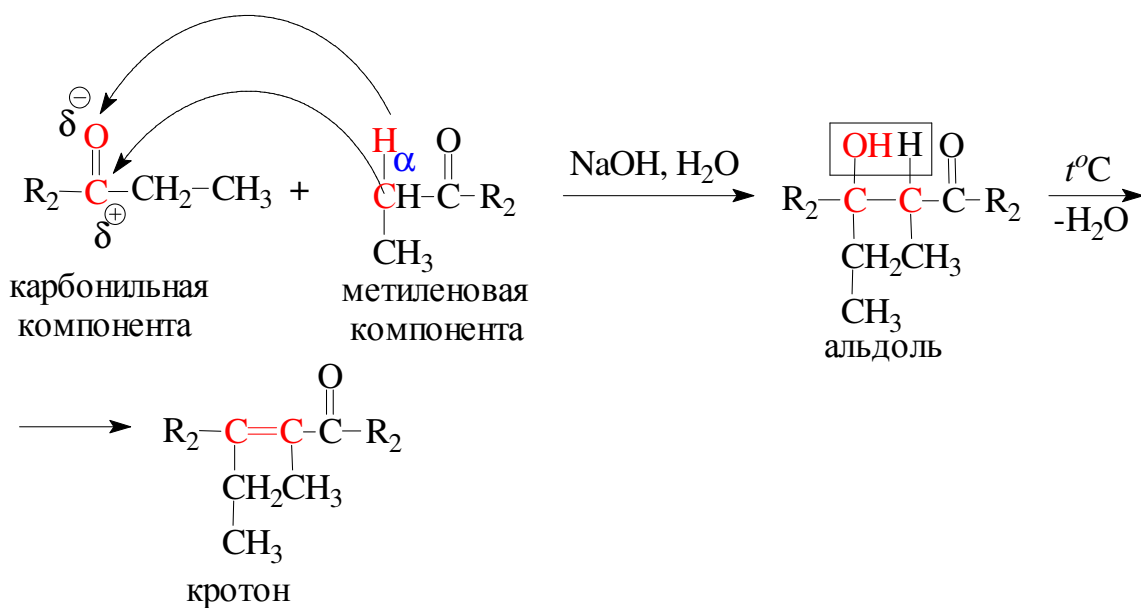
1) *Реакции нуклеофильного присоединения A_N* . В качестве нуклеофилов могут выступать: H_2O , ROH , HCN , $NaHSO_3$, $RMgI$. Реакция с натрий-гидросульфитом является **качественной** на альдегиды и метилкетоны – выпадает прозрачный кристаллический осадок.



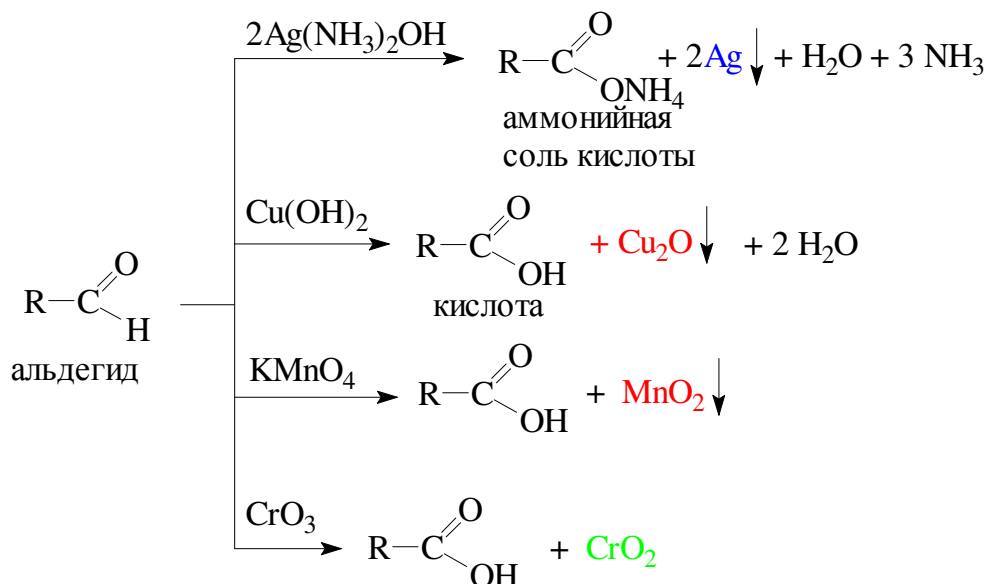
2) *Реакции нуклеофильного замещения кислорода карбонильной группы на азот S_N -нуклеофилами S_N* . В качестве S_N -нуклеофилов могут выступать: NH_3 (аммиак), RNH_2 (амины), NH_2OH (гидроксиламин), NH_2NH_2 (гидразин), $NH_2-NH-C_6H_5$ (фенилгидразин).



3) *Реакции конденсации* – реакции присоединения или замещения атома кислорода карбонильной группы, приводящие к образованию новой углерод-углеродной связи. В реакции участвуют *карбонильная компонента* – субстрат, в роли которой может быть альдегид или кетон и *метиленовая компонента* – реагент, в роли которой может быть С-Н кислота: альдегиды, кетоны, сложные эфиры, ангидриды кислот и нитросоединения. Если в реакции конденсации участвуют альдегиды или кетоны, то называют такую реакцию альдольно-кетоновой конденсацией.



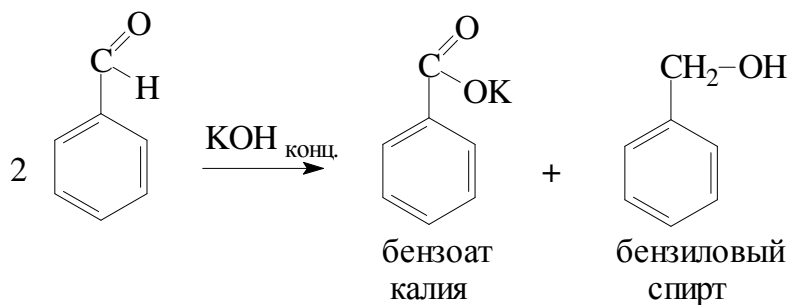
4) *Реакции окисления* альдегидов протекают в мягких условиях с образованием карбоновых кислот. Реакции «серебряного зеркала» и окисление медь-гидроксидом являются **качественными** на альдегидную группу. Исключение составляют ароматические альдегиды, которые не окисляются $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Кетоны окисляются в более жестких условиях, реакции идут с разрывом углерод-углеродной связи.



5) Реакции восстановления альдегидов приводят к образованию первичных спиртов, кетонов – вторичных спиртов. В

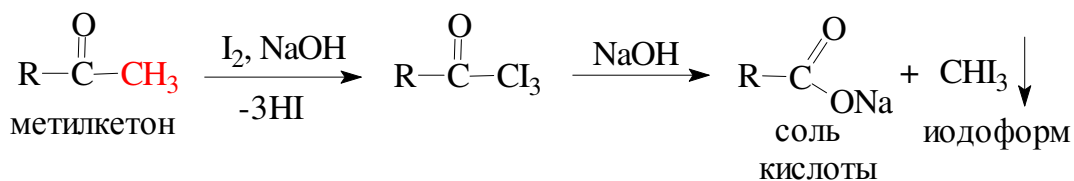
качестве восстановителей могут использоваться: H_2 / Ni ; $NaBH_4$, $LiAlH_4$.

6) *Реакции окисления-восстановления (диспропорционирования) – реакция Канниццаро*, характерна для альдегидов не содержащих при α -атоме углерода водородных атомов. Одна молекула альдегида восстанавливается в спирт за счет окисления второй молекулы в кислоту.

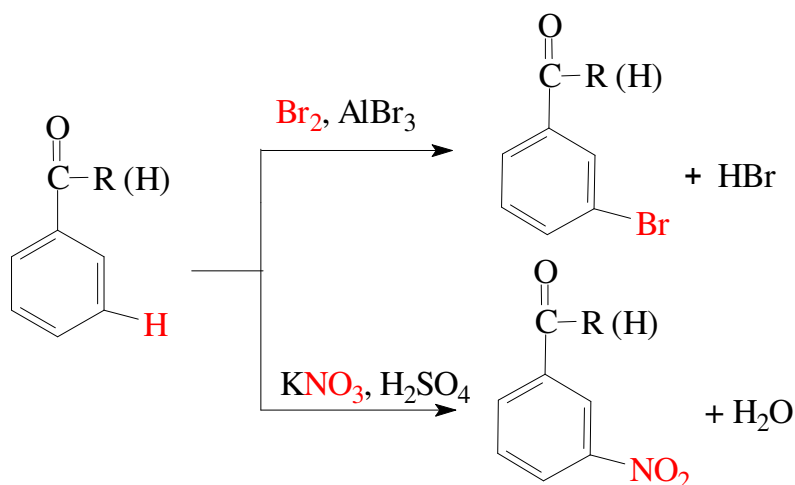


7) *Реакции по углеводородному заместителю*

а) *Галоформная реакция – качественная* реакция для метилкетонов и уксусного альдегида – выпадает желтый осадок иодоформа.



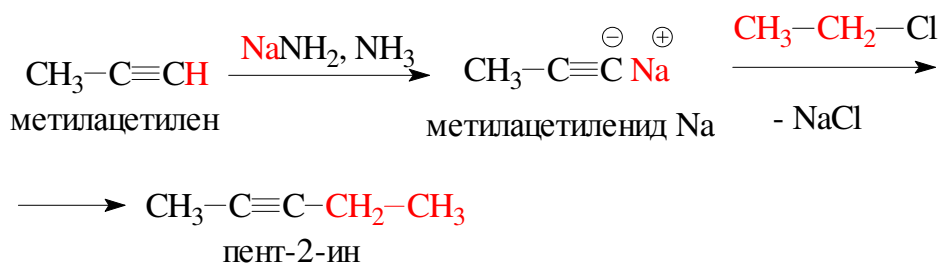
б) *Реакции по ароматическому циклу*. Карбонильная группа относится к заместителям II рода (мета-ориентантам), т.е. замещение водорода на электрофил происходит в *мета*-положении.



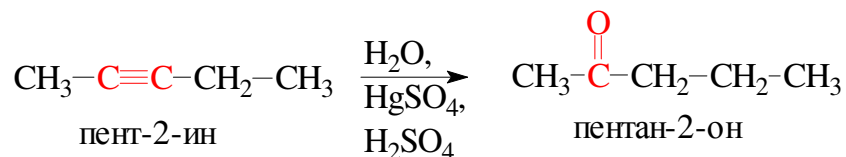
Решение

Путем последовательных превращений синтезируем из метилацетилена пентан-2-он.

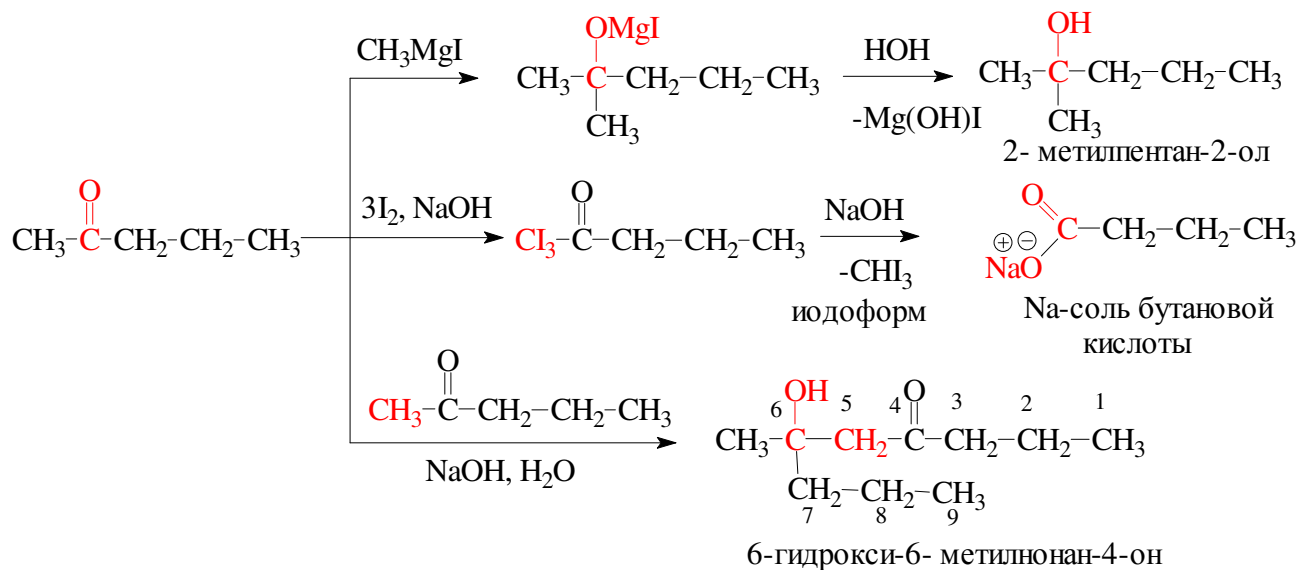
Проанализируем конечный продукт. В данном соединении углеродный скелет содержит пять атомов углерода, в исходном – три. Следовательно, необходимо удлинить углеродный скелет исходной молекулы на два атома углерода. Для этого проведем замещение атома водорода при углероде концевой тройной связи на металл, получим соль ацетиленида. Далее увеличим количество углеродов путем взаимодействия ацетиленида натрия с галогенопроизводным углеводородом, содержащим два атома углерода, например, этилхлоридом.



Для получения из пент-1-ина пентан-2-она, выполним реакцию присоединения воды к алкинам по Кучерову:

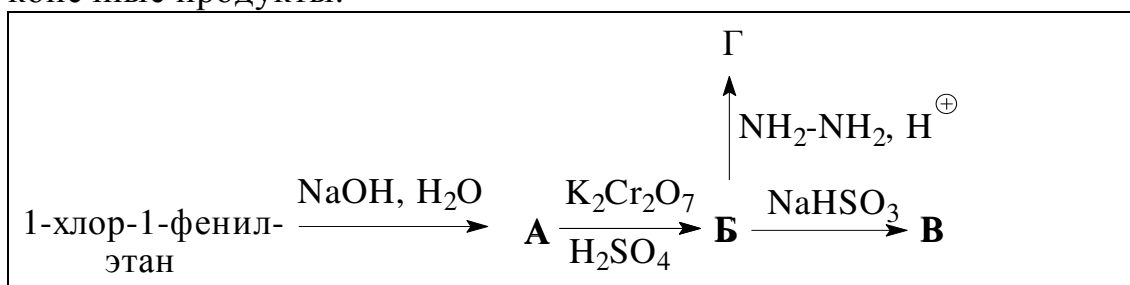


Приведем уравнения реакций пентан-2-она с соответствующими реагентами: CH_3MgI , затем H_2O ; I_2 , NaOH ; NaOH , H_2O . Назовем конечные продукты реакций.



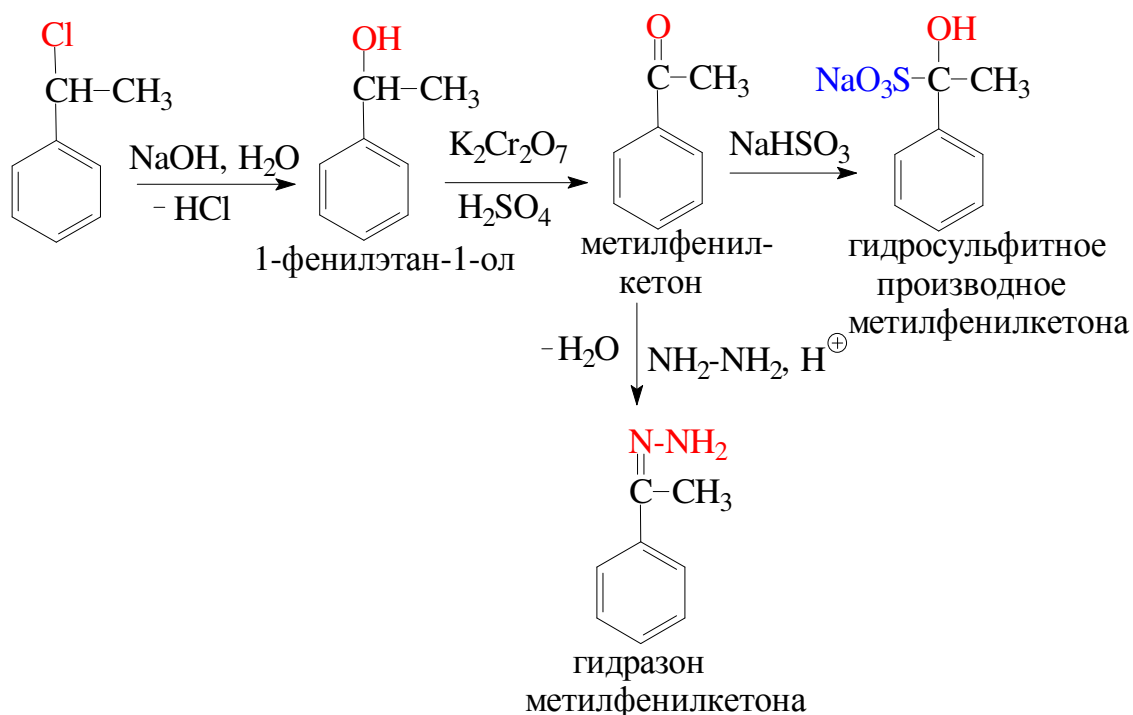
Пример решения задачи 26

Заполните схему превращений, назовите промежуточные и конечные продукты.



Выполнение данной схемы превращений требует знаний способов получения и химические свойства карбонильных соединений.

Приведем решение данной схемы и назовем образующиеся на каждой стадии продукты:

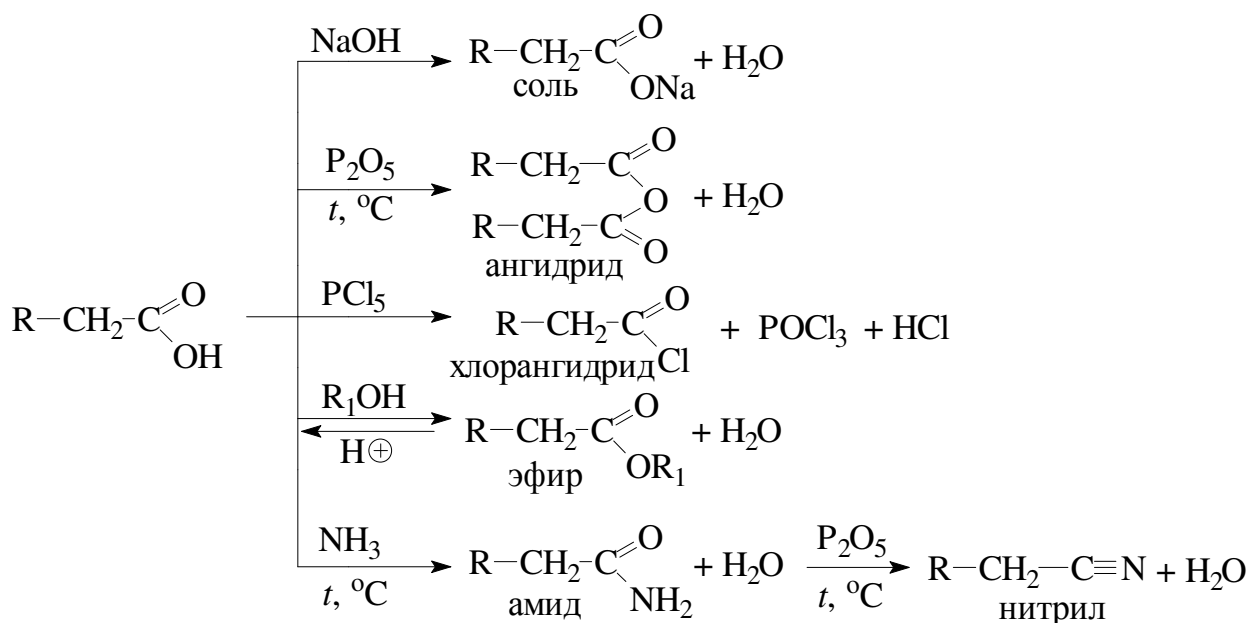


Пример решения задачи 27

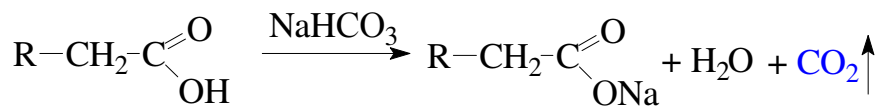
Функциональные производные карбоновых кислот – это все соединения, которые образуются в результате химических превращений в карбоксильной группе.

Если химическая реакция протекает по углеводородному радикалу карбоновой кислоты и не затрагивает карбоксильную группу, то в результате получают *замещенные карбоновые кислоты*.

К основным функциональным производным карбоновых кислот относятся: соли, галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды и нитрилы. Приведем реакции их получения из соответствующей кислоты.

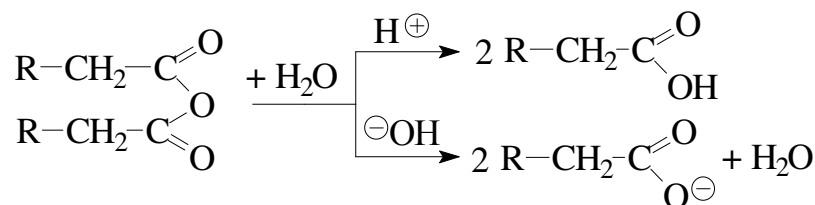


По кислотным свойствам карбоновые кислоты превосходят спирты, фенолы и угольную кислоту. Поэтому в реакциях с карбонатами карбоновые кислоты вытесняют угольную кислоту, которая разлагается с образованием углекислого газа и воды. Реакция с карбонатами является **качественной** на открытие карбоксильной группы.

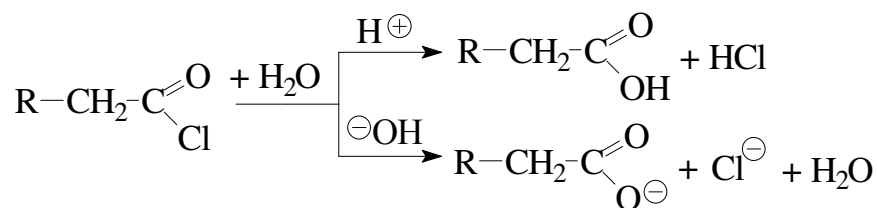


Гидролиз всех функциональных производных в зависимости от *pH* среды в конечном результате приводит к образованию родоначальной карбоновой кислоты (в кислой среде) или ее соли (в щелочной среде).

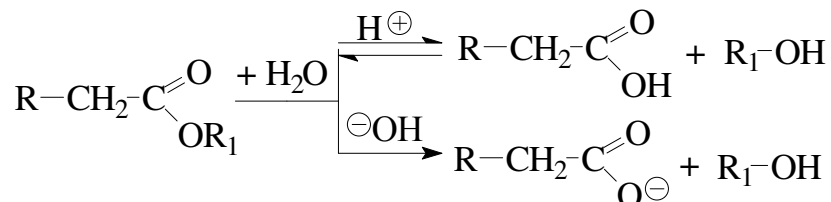
Ангидриды:



Галогенангидриды:

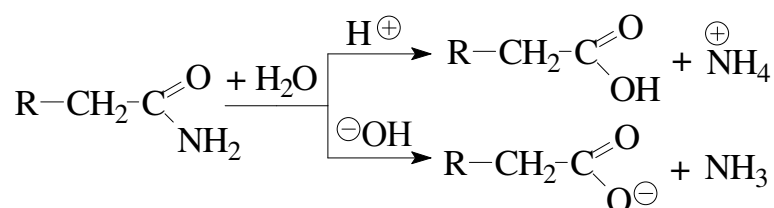


Сложные эфиры:

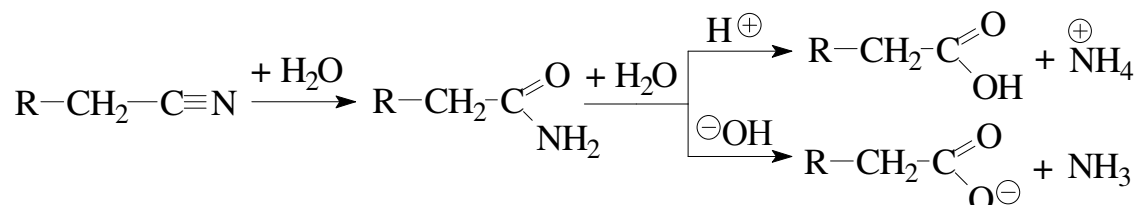


Реакция щелочного гидролиза в присутствии индикатора фенолфталеина используется для обнаружения сложных эфиров и может рассматриваться как **качественная**. При гидролизе происходит нейтрализация щелочи образующейся кислотой и малиновая окраска фенолфталеина исчезает.

Амиды



Нитрилы:



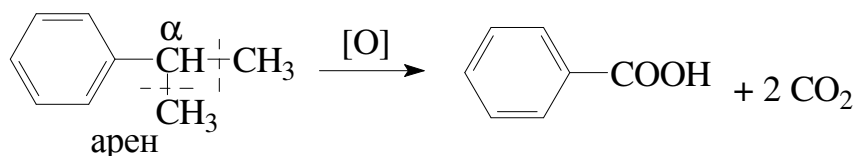
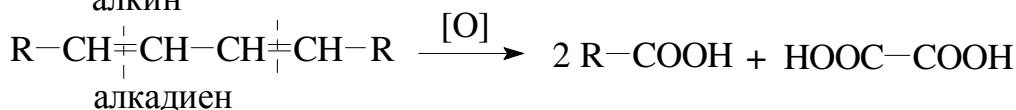
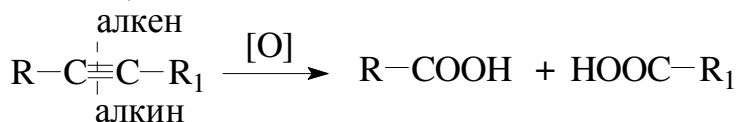
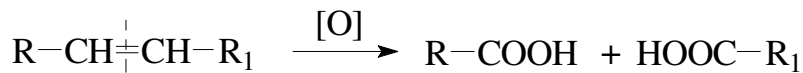
Реакция ацилирования – замещение подвижного водорода или металла в реагенте на ацильную группу субстрата.

Ацилирующими средствами (поставщиками ацильной группы) являются галогенангидриды, ангидриды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и амиды. Сила ацилирующего средства зависит от величины δ^+ заряда на атоме углерода карбонильной группы. Чем выше δ^+ заряд, тем легче идет атака нуклеофилом, тем выше скорость реакции ацилирования. В галогенангидридах благодаря преобладающему отрицательному индуктивному эффекту ($-I$) δ^+

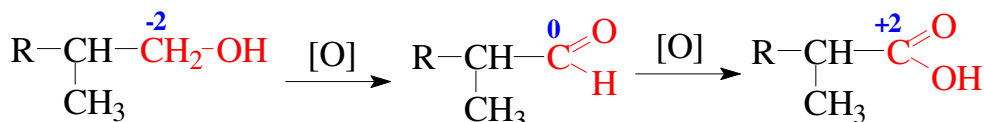
Для решения схемы превращений необходимо знать не только химические свойства, но и способы получения карбоновых кислот.

Способы получения карбоновых кислот

1) *Жесткое окисление углеводородов* проводится следующими окислителями: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ и в общем случае может обозначаться символом $[\text{O}]$.

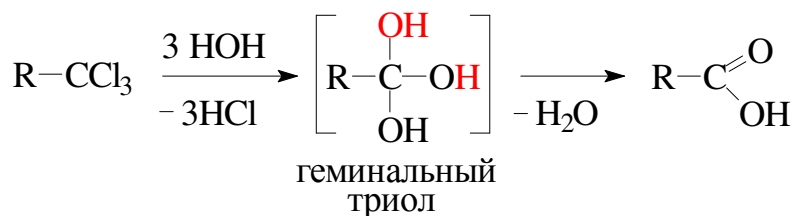


2) *Окисление первичных спиртов и альдегидов* приводит к образованию карбоновых кислот с тем же углеродным скелетом. При действии на первичные спирты 1 моль окислителя образуется альдегид, а затем при действии второго моля окислителя – кислота:



3) *Гидролиз функциональных производных* карбоновых кислот

4) *Гидролиз тригалогенозамещенных углеводородов* приводит к образованию неустойчивых геминальных триолов, которые самопроизвольно отщепляют молекулу воды, превращаясь в карбоновые кислоты:



5) *Метод Гриньяра* – взаимодействие магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра) с углекислым газом. При присоединении реактивов Гриньяра к карбонильной группе

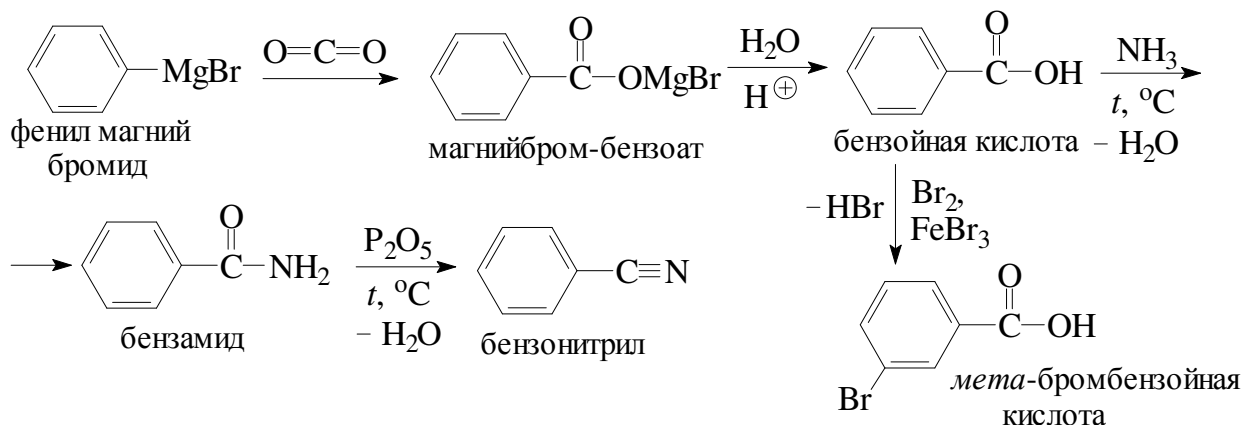
углерод(II)-оксида образуются соли карбоновых кислот, из которых путем подкисления получают сами кислоты:



Решение

Заполним схему превращений, назовем промежуточные и конечные продукты.

Вариант	Схема превращений
х	$ \begin{array}{c} \text{фенил магний} \\ \text{бромид} \xrightarrow{\text{O}=\text{C}=\text{O}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5, t, ^\circ\text{C}} \text{Г} \\ \text{Б} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Д} \end{array} $



Пример решения задачи 29

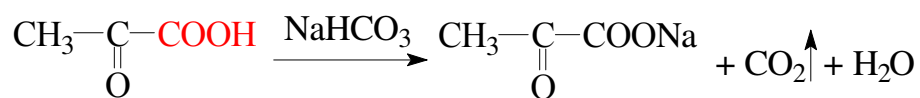
С помощью [качественных реакций](#) различим между собой бутан-2,3-диол, метилизобутилкетон, 2-оксопропановую кислоту. Составим план эксперимента в виде приведенной ниже таблицы. Запишем уравнения использованных реакций, опишем наблюдаемый результат.

Опыт	Реагент	Наблюдаемый результат и вывод		
		вещество А	вещество Б	вещество В
1	NaHCO ₃	Без видимых изменений	Без видимых изменений	Выделение пузырьков газа –

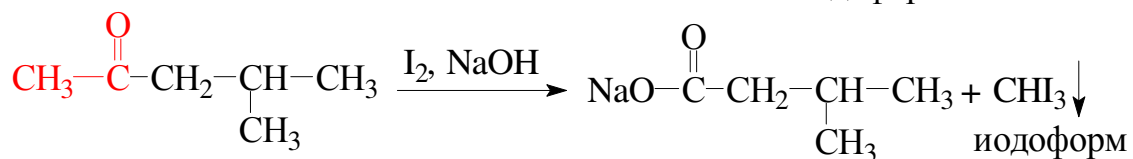
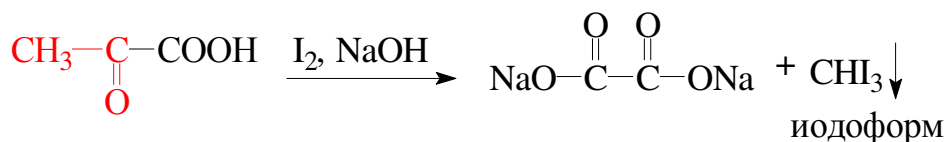
2	I ₂ , NaOH	Без видимых изменений	Выделение желтого осадка с характерным запахом – метилкетон	карбоксильная группа Выделение желтого осадка с характерным запахом – метилкетон
3	Cu(OH) ₂	Растворение осадка с образованием темно-синего раствора – вицинальный спирт	Без видимых изменений	Растворение осадка с образованием голубого раствора – карбоновая кислота
Общий вывод		бутан-2,3-диол $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	метилизобутил-кетон $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-оксипропановая кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Запишем уравнения соответствующих реакций.

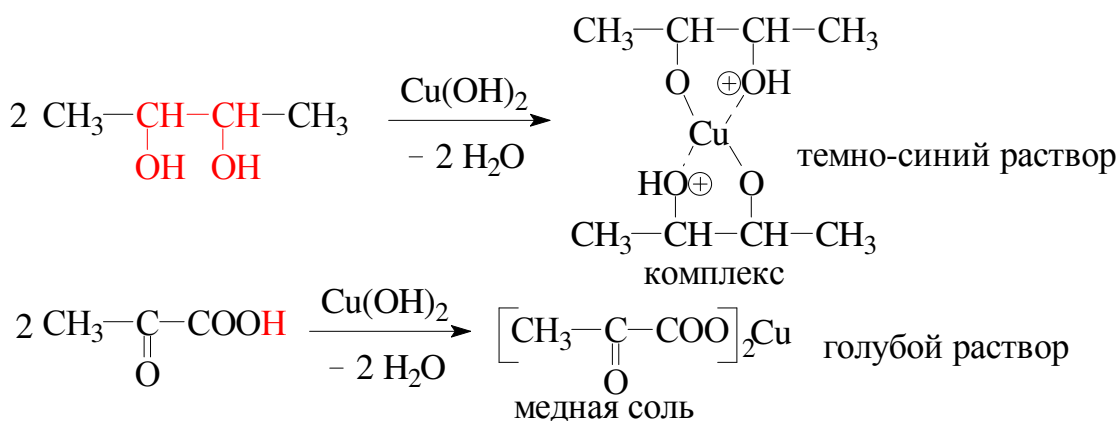
Опыт 1.



Опыт 2.



Опыт 3.



Пример решения задачи 30

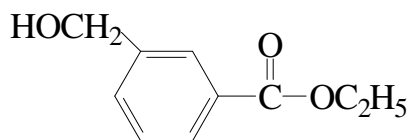
Установите строение соединения с молекулярной формулой **A**, которое соответствует приведенному в таблице описанию. Обоснуйте выбор структурной формулы, сделав вывод по каждому из пунктов описания свойств. Назовите установленное вещество, напишите все упомянутые в условии уравнения реакций.

Вариант	Молекулярная формула соединения A	Описание свойств соединения A
х	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$	а) сгорает с большим выделением копоти; б) не растворяется в щелочи при комнатной температуре, но при нагревании гидролизуеться с образованием соли карбоновой кислоты и этанола; в) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; г) при жестком окислении образует вещество состава $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях

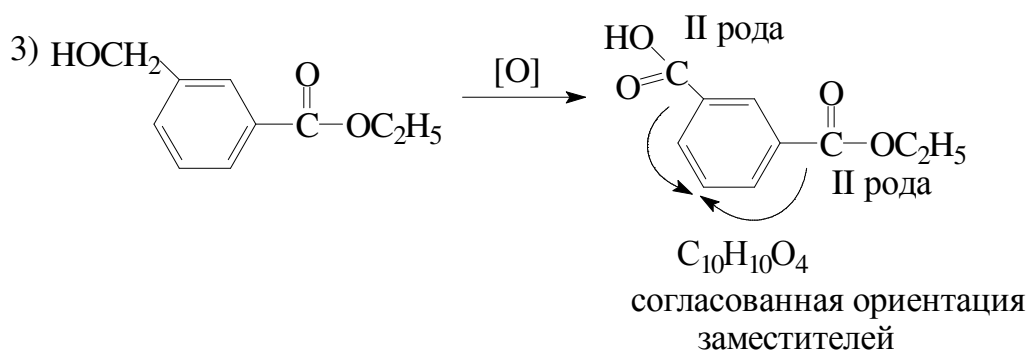
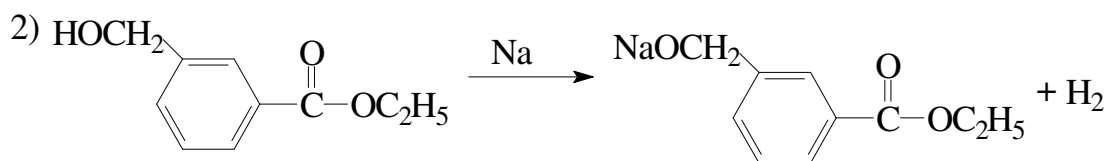
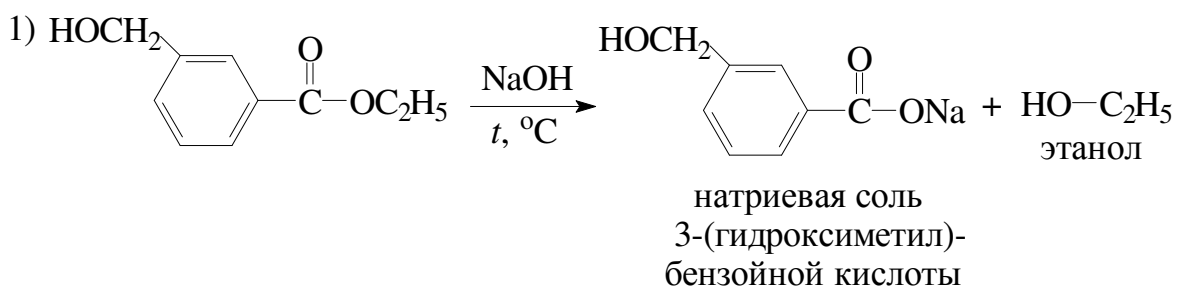
Решение

Экспериментальный факт	Выводы о строении
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$	содержит две или три кислород-содержащие функциональные группы
а) сгорает с большим выделением копоти;	а) присутствует бензольное кольцо;
б) не растворяется в щелочи при комнатной температуре, но при нагревании гидролизуеться с образованием соли карбоновой	б) не кислота и не фенол, так как не растворяется в щелочи; является сложным эфиром ароматической карбоновой кислоты и этанола;

кислоты и этанола; в) реагирует с металлическим натрием с выделением газа; г) при жестком окислении образует вещество состава $C_{10}H_{10}O_4$ с согласованной ориентацией заместителей в S_E -реакциях	в) содержит спиртовую группу OH ; г) сложноэфирная и спиртовая группа находятся в <i>мета</i> -положении относительно друг друга
--	---



этиловый эфир
3-(гидроксиметил)бензойной кислоты



Пример решения задачи 31

1. Приведите формулу соединения D-пикола, назовите его в соответствии с классификацией углеводов (например, кетотетроза). Запишите его аномерные формы в виде формул Хеуорса, укажите в

них гликозидные гидроксилы. Сколько стереоизомеров можно построить для оксо- и циклической форм?

2. Приведите для соединения D-психоза формулы энантиомера, диастереомера и эпимера. Дайте определение этим понятиям.

3. Для соединения D-психоза напишите уравнения реакций с реагентами NH_2NH_2 , H^\oplus ; NaOH , H_2O ; ангидрид уксусной кислоты.

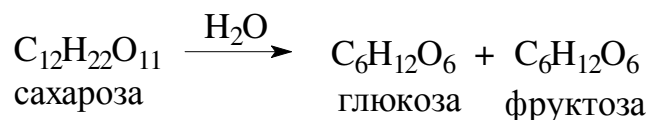
Для выполнения задачи рассмотрим классификацию, номенклатуру и химические свойства моносахаридов.

Углеводы – природные вещества, которые в соответствии с химической классификацией являются полиоксиальдегидами или полиоксикетонами, либо продуктами их конденсации.

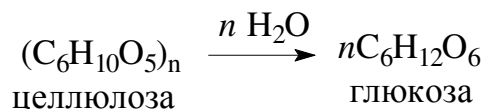
Углеводы делят на 3 группы:

1) **Моносахариды** или монозы – не подвергаются гидролизу и не распадаются на более простые сахара. Примеры: глюкоза, фруктоза, ксилоза.

2) **Олигосахариды** – при гидролизе распадаются на несколько моносахаридов:



3) **Полисахариды** – высокомолекулярные вещества, распадающиеся при гидролизе на n молекул моносахаридов:

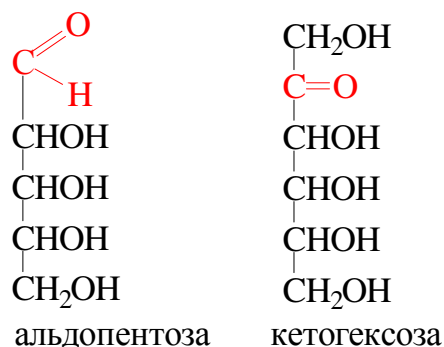


Моносахариды (монозы)

Классификация

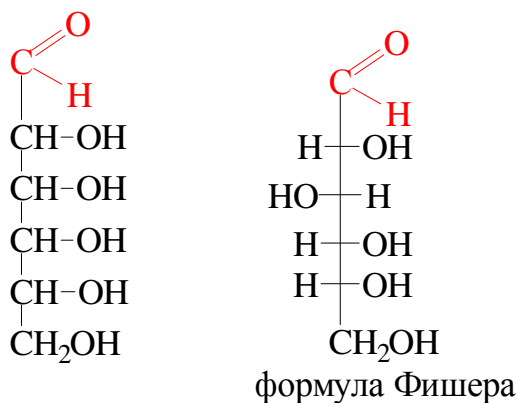
1) В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахарида различают триозы (три атома углерода), тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы и т.д.

2) В зависимости от характера карбонильной группы (альдегидная или кетонная), моносахариды могут быть альдегидо- или кетонспиртами. Моносахариды, содержащие альдегидную группу называются **альдозами**, кетонную группу – **кетозами**.



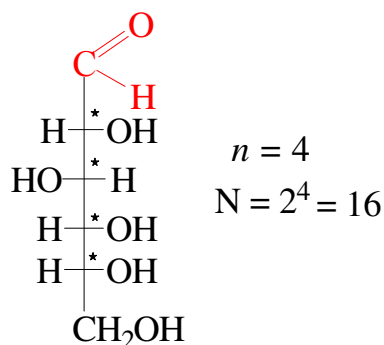
Большинство моносахаридов имеют тривиальные названия: ксилоза, рибоза, глюкоза, фруктоза и т.д. (см. [табл. 49](#)). Эти названия имеют суффикс «оза». Тривиальные названия применяют для названий по систематической номенклатуре производных этих углеводов. Например, рибоза: рибуроновая кислота, рибаровая кислота, рибит.

Немецкий химик Э.Фишер для изображения моносахаридов предложил проекционные формулы, которые отражают их пространственное строение. Атомы углерода, связанные с гидроксильными группами в формуле Фишера (кроме первичного – CH_2OH) не изображаются. Нумерация главной цепи начинается от атома углерода альдегидной группы либо с той стороны, где ближе находится кето-группа. Так как данные монозы содержат карбонильную группу, то называют такую форму изображения **оксоформой**.



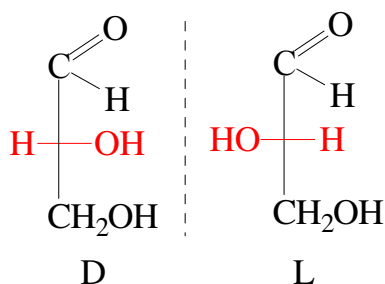
Все монозы содержат асимметрические атомы углерода (при атоме углерода есть четыре разных заместителя) и существуют в виде нескольких оптических (пространственных) изомеров. Количество пространственных изомеров можно определить по формуле Фишера: $N=2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Например, в приведенной ниже монозе, асимметрические атомы углерода обозначены звездочками. Количество таких атомов – 4.

Следовательно, подставив в формулу Фишера данное число, получим количество пространственных изомеров – 16.



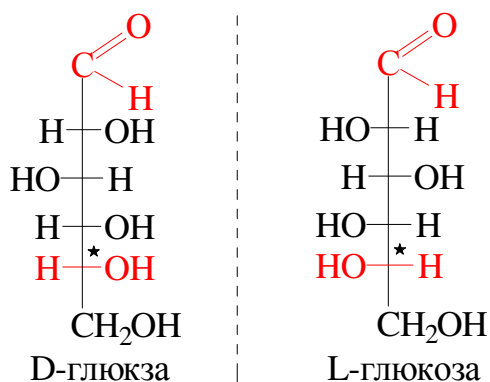
Для всех моноз установлены относительные конфигурации, т.е. пространственное расположение гидроксильных групп у асимметрических атомов углерода относительно конфигурации D-глицеринового альдегида.

Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяется по конфигурации его последнего, считая от альдегидной группы, асимметрического атома углерода. Если она соответствует конфигурации D-глицеринового альдегида (группа –OH стоит справа от вертикальной линии), то моноза относится к D-ряду. Если группа –OH стоит слева, то соответствует конфигурации L-глицеринового альдегида, и моноза относится к L-ряду.

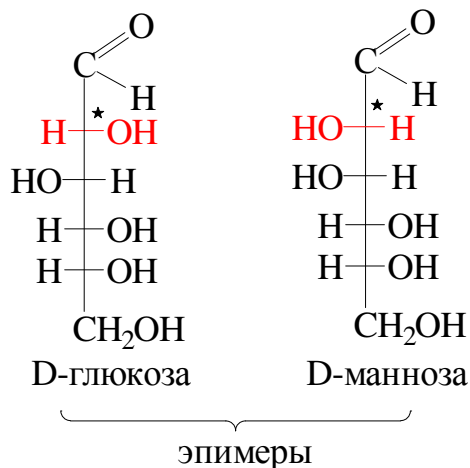


глицериновый альдегид

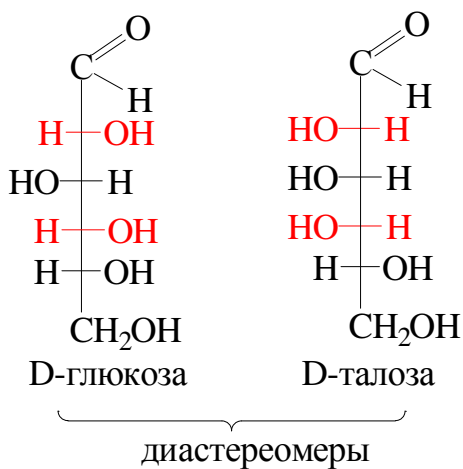
Пример:



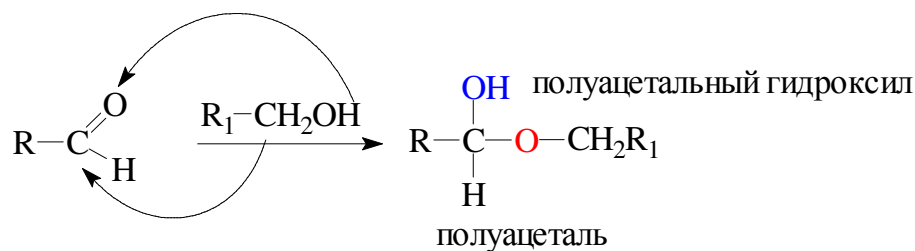
Монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь одного асимметрического атома углерода, называются **эпимерами**.
 Например: D-глюкоза и D-манноза.



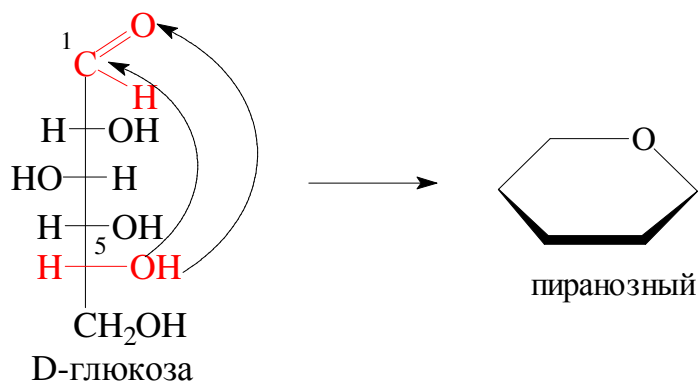
Монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией нескольких асимметрических атомов углерода, называются **диастереомерами**.
 Например: D-глюкоза и D-талоза.



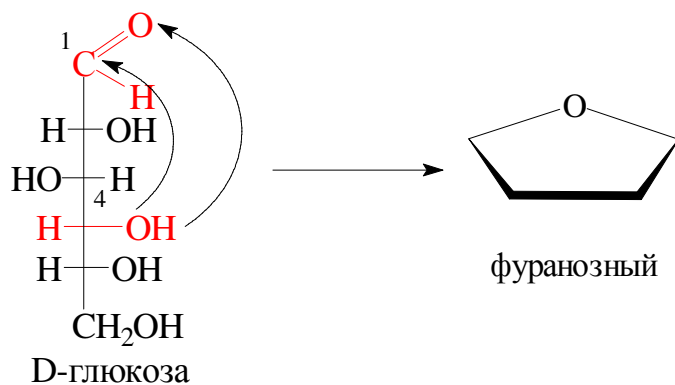
Монозы, которые имеют противоположную конфигурацию всех асимметрических атомов углерода и относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называются **энантиомерами**.
 Например: D-глюкоза и L-глюкоза.



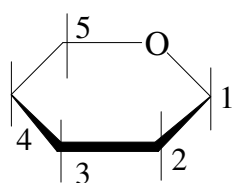
Взаимодействие карбонильной группы с гидроксильной при С-5 приводит к образованию шестичленного цикла: 5 атомов углерода и один атом кислорода. Следовательно, цикл образуется пиранозный.



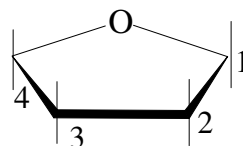
Взаимодействие карбонильной группы с гидроксильной при С-4 приводит к образованию пятичленного цикла: 4 атома углерода и один атом кислорода. Следовательно, цикл образуется фуранозный.



Пиранозный и фуранозный циклы изображаются в горизонтальной плоскости. Связи, расположенные ближе к наблюдателю изображают жирной линией. Атом кислорода в пиранозном цикле располагают в правом верхнем углу, а фуранозного – за плоскостью цикла в верхнем углу. Атомы углерода, которые находятся в цикле, не пишут. Нумерацию атомов углерода начинают от кислорода по часовой стрелке.



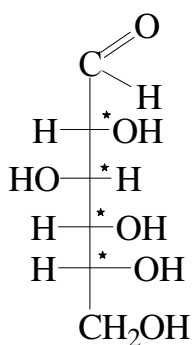
пиранозный



фуранозный

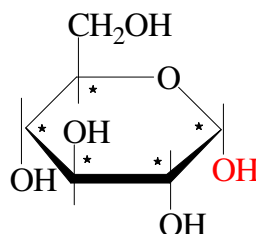
Гидроксильные группы располагают в цикле по определенному правилу: если гидроксильная группа при соответствующем углероде в оксо-форме (в проекции Фишера) находится слева от вертикальной линии, то в циклической форме ее изображают над плоскостью цикла при данном атоме углерода (вверх), и наоборот, справа – под плоскостью (вниз).

Положение полуацетального гидроксила в циклической форме определяет принадлежность монозы к одной из **аномерных** форм – α или β . **Аномеры** – диастереомеры, которые отличаются конфигурацией полуацетального гидроксила при атомах углерода С-1 (для альдоз) или С-2 (для кетоз). Для моноз D-ряда у α -аномера гидроксильная группа находится под плоскостью цикла, у β -аномера – над плоскостью. Для моноз L-ряда наоборот. Добавление еще одного дополнительного асимметрического атома углерода для циклических форм моноз приводит к увеличению количества стереоизомеров в два раза. Например, для глюкозы в оксоформе количество стереоизомеров 16, в циклической – 32.



$$n = 4$$

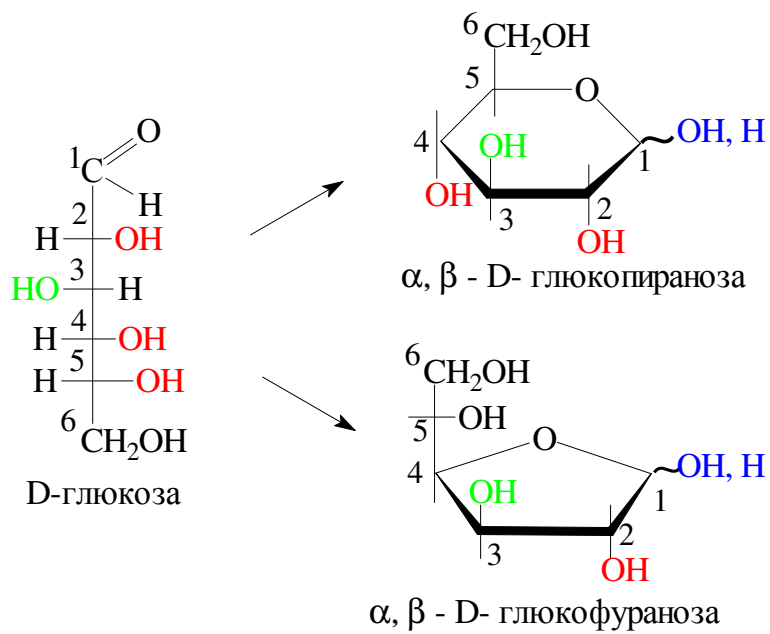
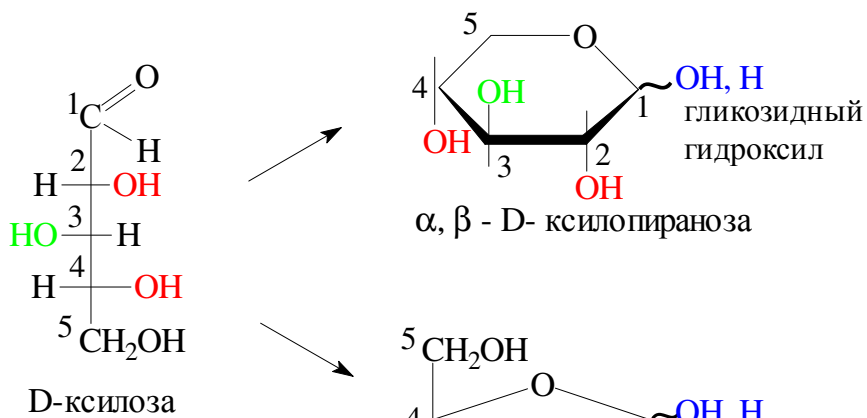
$$N = 2^4 = 16$$

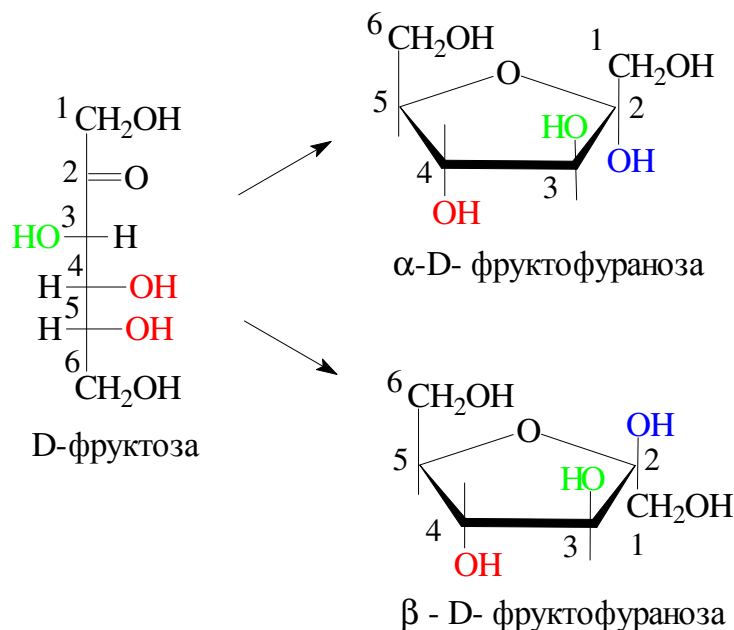


$$n = 5$$

$$N = 2^5 = 32$$

Приведем примеры образования циклических пиранозных и фуранозных формул Хеуорса для некоторых альдоз и кетоз.





Названия циклических формул моносахаридов состоит из:

префикс аномерной формы α или β	префикс конфигурационной формы D, L	тривиальное название монозы	название цикла фуран, пиран	суффикс -оза
---	--	------------------------------------	------------------------------------	---------------------

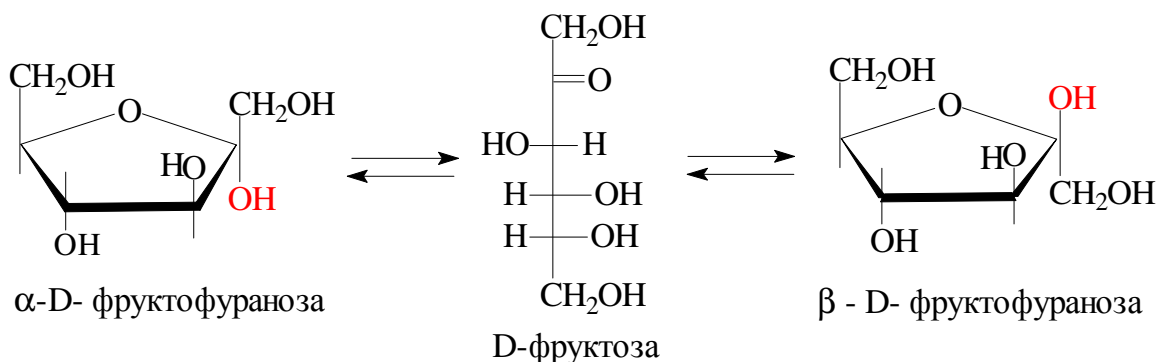
например **β-D-фруктофураноза**

Химические свойства моносахаридов

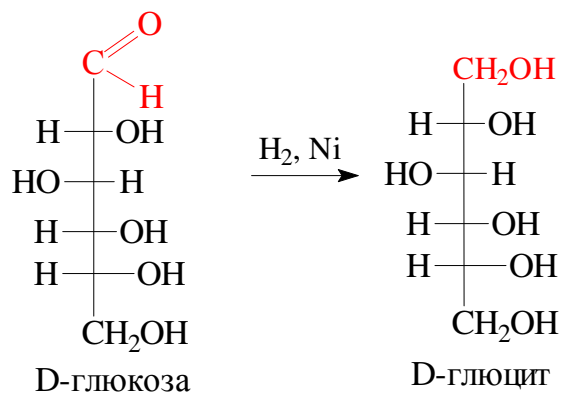
1) Реакции моносахаридов по карбонильной группе

а) *Явление мутаротации* – самопроизвольное изменение угла вращения плоскости поляризации света при стоянии свежеприготовленного раствора углевода (*физический смысл* этого значения). Например, величина удельного вращения для α-D-глюкозы $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$. При стоянии раствора эта величина снижается до $+52,5^\circ$. Для β-глюкозы угол вращения повышается с $+18,7^\circ$ до $+52,5^\circ$. Таким образом достигается равновесная концентрация аномерных α- и β-форм в растворе.

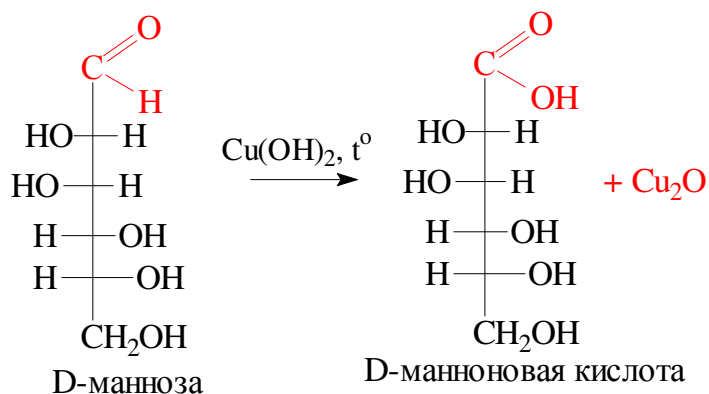
Химический смысл явления мутаротации – взаимное превращение α- и β-форм моноз через промежуточное образование оксо-формы.



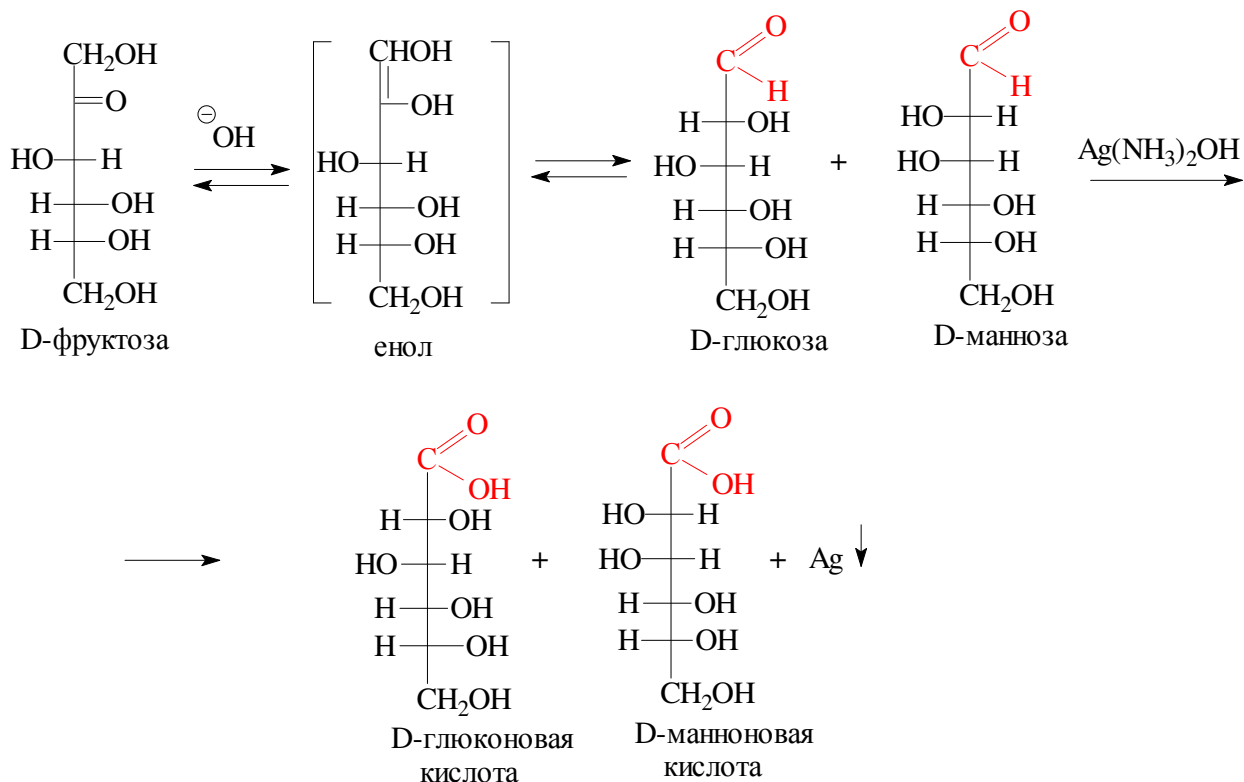
б) *Реакции восстановления* моносахаридов приводят к образованию многоатомных спиртов – альдитов (альдитолов). В качестве восстановителей применяют: H_2, Ni ; H_2, Pd ; $NaBH_4$; Na , спирт и т.д.



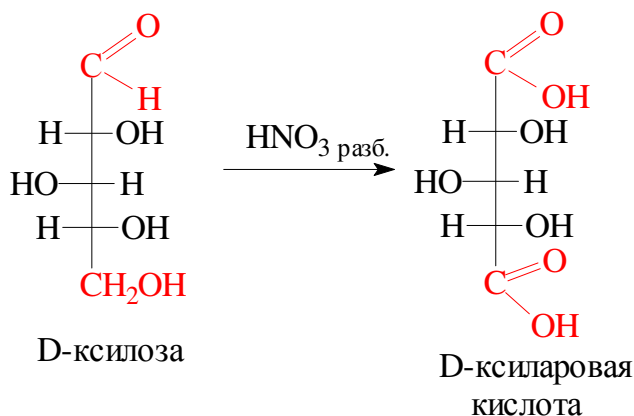
в) *Реакции окисления* моносахаридов действие мягких окислителей аммиачный раствор оксида серебра $Ag(NH_3)_2OH$; щелочной раствор гидроксида меди $Cu(OH)_2$; бромная вода Br_2, H_2O ; приводят к образованию альдоновых кислот.



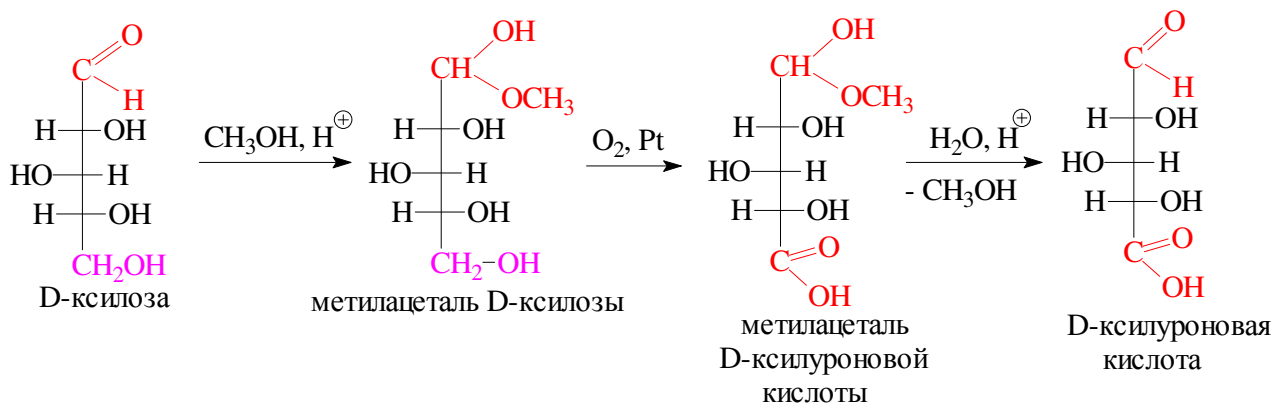
Кетозы в щелочной среде изомеризуются с образованием альдоз (эпимеризация), которые дальше окисляются с образованием альдоновых кислот.



При действии на альдозы более сильного окислителя, например разбавленной HNO_3 , окислению подвергается не только альдегидная группа моноз, но и первичная спиртовая группа. При жестком окислении образуются **альдаровые** кислоты.

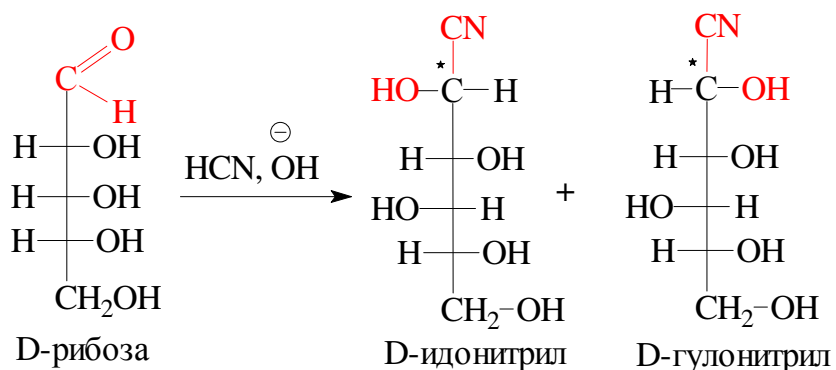


Если предварительно защитить альдегидную группу в монозе, превратив ее в ацеталь и избирательно окислить первичную спиртовую, то образуются **уроновые** кислоты.

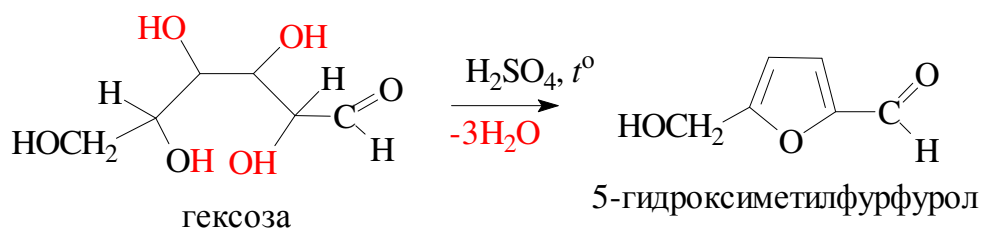


г) Реакции моносахаридов с нуклеофилами:

– реакция с циановодородом HCN приводит к увеличению углеродного скелета моносахарида на один асимметрический атом углерода. В результате образуется смесь диастереомерных нитрилов.

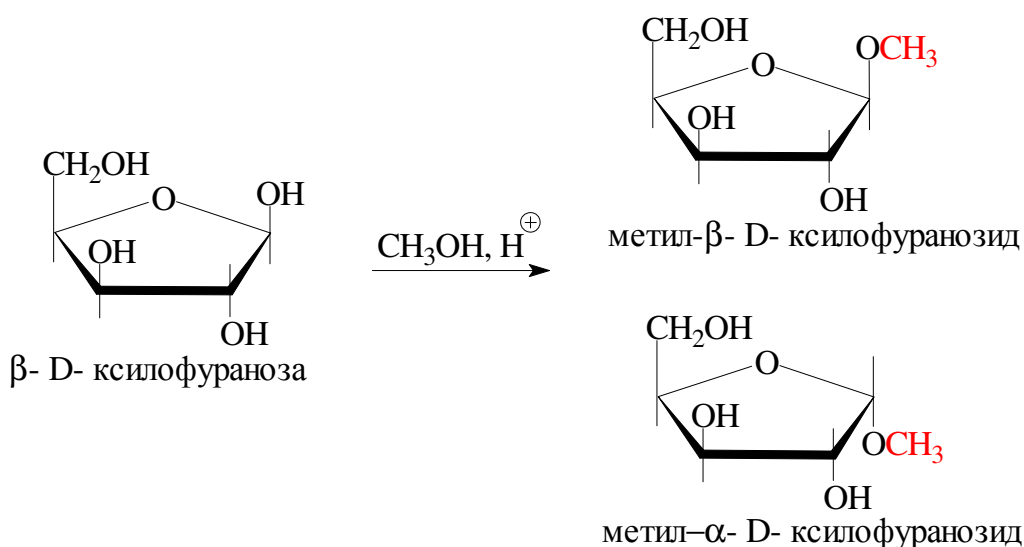


– реакции замещения кислорода карбонильной группы моносахаридов на азот с N-нуклефилами: NH_2OH , NH_2NH_2 , $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$.

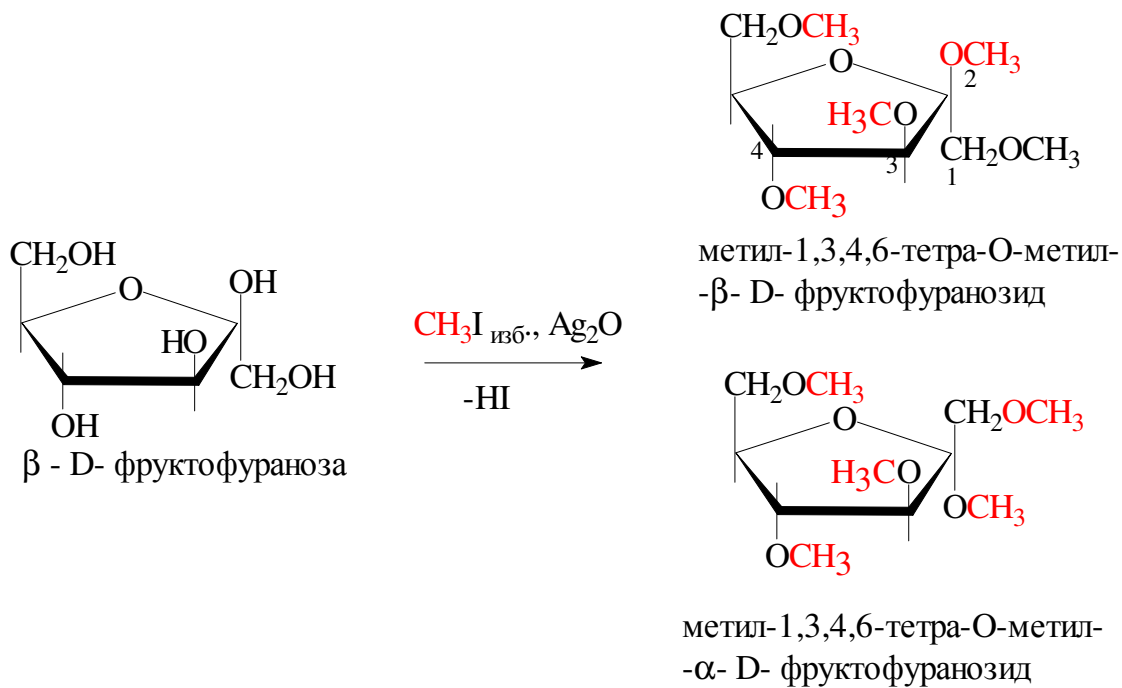


2) Реакции моносахаридов по гидроксильным группам. Все эти реакции записываются для циклической формы моноз.

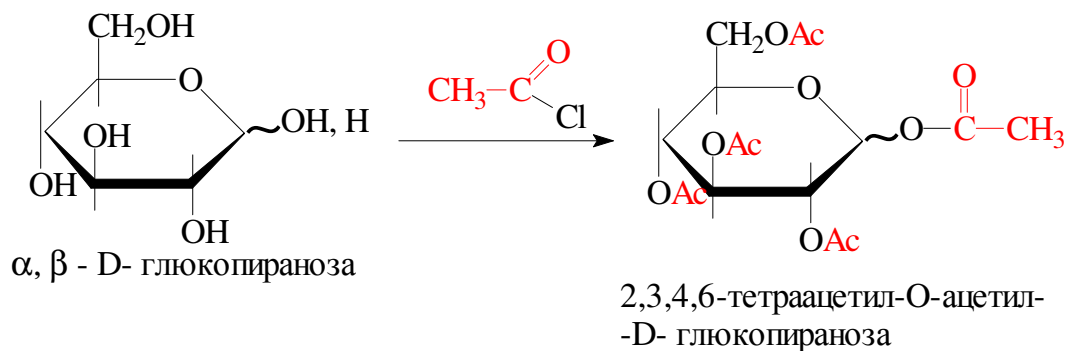
а) Реакции алкилирования моносахаридов приводят к образованию простых эфиров. Наиболее активен в этих реакциях полуацетальный гидроксил, который в отличие от остальных гидроксильных групп может алкилироваться слабым алкилирующим средством – спиртом.



В реакции алкилирования моносахаридов сильными алкилирующими средствами (галогеналканами, диалкилсульфатами) участвуют все гидроксильные группы монозы.

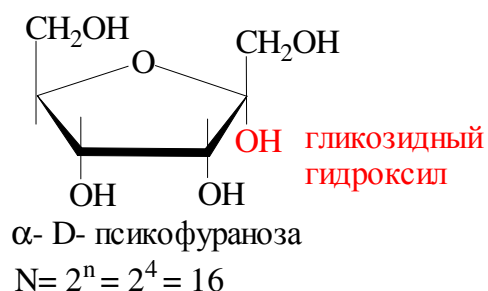
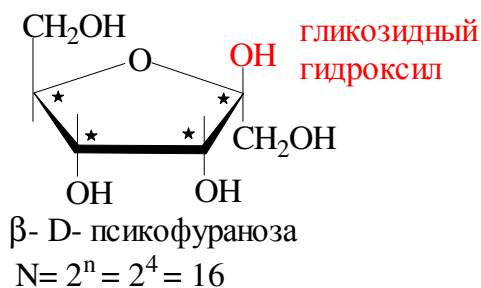
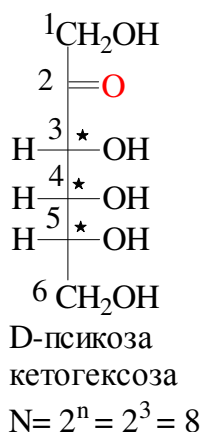


б) Реакции ацилирования моносахаридов галогенангидридами и ангидридами кислот приводят к образованию сложных эфиров. В реакции участвуют все гидроксильные группы.



Решение

1. Приведем формулу соединения D-психоза, назовем его в соответствии с классификацией углеводов. Запишем его аномерные формы в виде формул Хеурса, укажем в них гликозидные гидроксилы. Определим, сколько стереоизомеров можно построить для оксо- и циклической форм данного моносахарида.

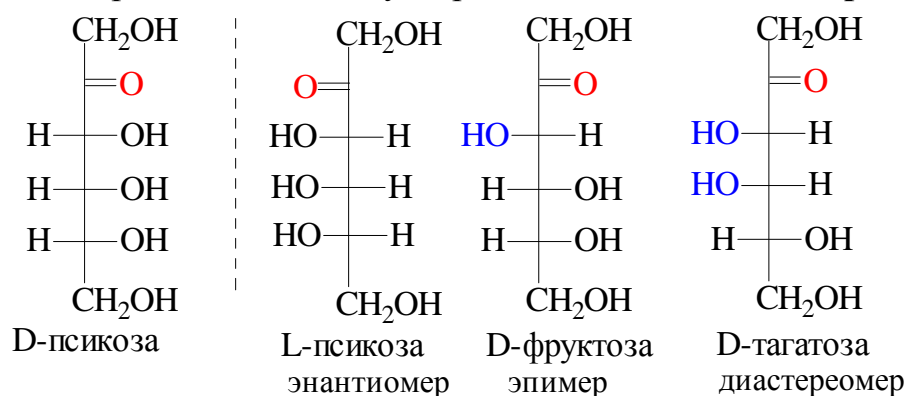


2. Приведем для соединения D-психоза формулы энантиомера, диастереомера и эпимера. Дадим определение этим понятиям.

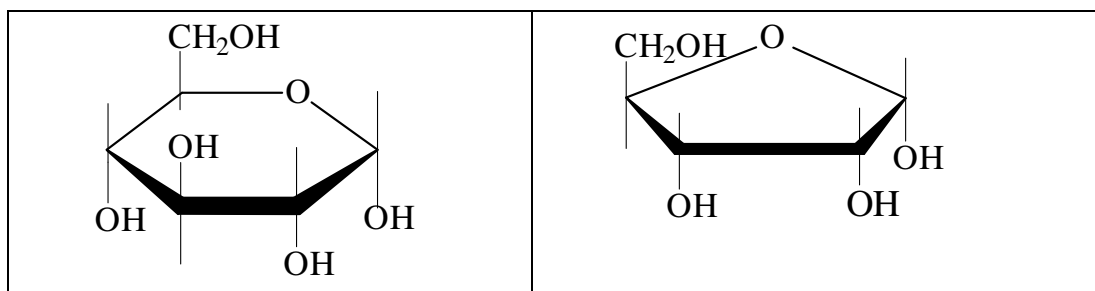
Монозы, которые имеют противоположную конфигурацию всех асимметрических атомов углерода и относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называют **энантиомерами**.

Монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией нескольких асимметрических атомов углерода, называются **диастереомерами**.

Монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией лишь одного асимметрического атома углерода, называются **эпимерами**.

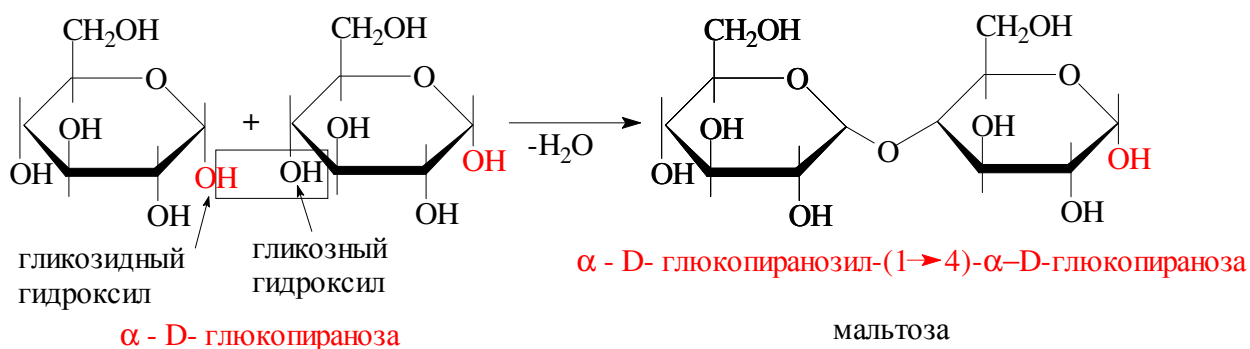


3. Для соединения D-психоза напомним уравнения реакций с реагентами NH_2NH_2 , H^\oplus ; NaOH , H_2O ; ангидрид уксусной кислоты. Реакции с гидразином и разбавленным раствором щелочи идут по карбонильной группе. Поэтому кетозу записываем в уравнении в оксо-форме.

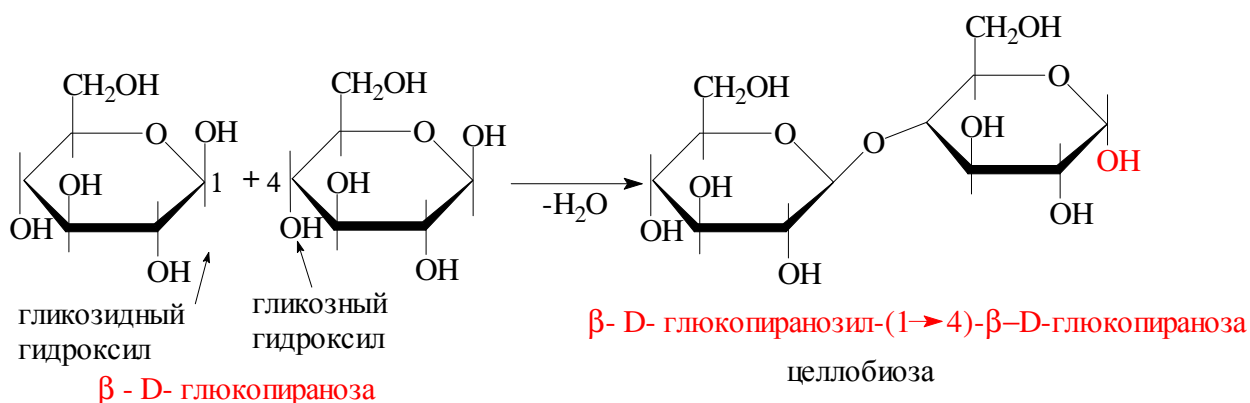


Классификация, строение и номенклатура дисахаридов.
 Дисахариды – природные вещества, которые при гидролизе распадаются на два моносахарида. Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов за счет отщепления молекулы H_2O . В образовании связи между моносахаридами принимают участие **гликозидный** гидроксил от одной молекулы, а от второй – **гликозидный** или **спиртовый** (гликозный) гидроксилы.

Если в образовании дисахариды принимает участие гликозидный гидроксил одной монозы и спиртовый (гликозный) гидроксил второй, т.е. остатки моноз соединяются **гликозил-гликозой** (моноголикозидной) связью, образуется **восстанавливающий** дисахарид. К таким дисахаридам относятся: мальтоза, целлобиоза, лактоза. Например, мальтоза образуется из двух молекул α -D-глюкозы:

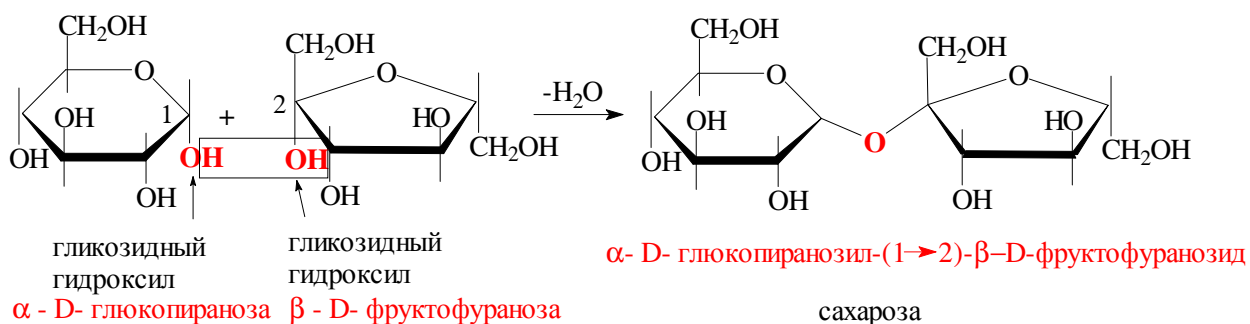


Целлобиоза – из двух молекул β -D-глюкозы:



Лактоза образуется из β -галактозы и α -глюкозы.

Если в образовании дисахарида принимает участие гликозидный гидроксил одной монозы и гликозидный гидроксил второй, т.е. остатки моноз соединяются **гликозил-гликозидной** (дигликозидной) связью, образуется **невосстанавливающий** дисахарид. К таким дисахаридам относятся: сахароза, трегалоза. Дисахарид сахароза образуется из α -глюкозы и β -фруктозы:



Дисахариды, как и моносахариды называют в основном по тривиальной номенклатуре. Систематические названия дисахаридов образуют из названий моносахаридов: гликозил-гликозами (восстанавливающие) и гликозил-гликозидами (невосстанавливающие).

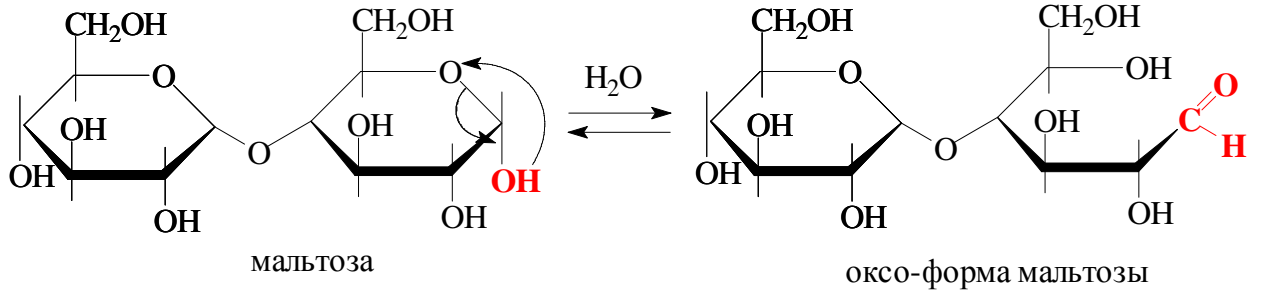
Химические свойства дисахаридов

Для дисахаридов характерны реакции с участием:

- карбонильной группы;
- спиртовых гидроксидов;
- только полуацетального (гликозидного) гидроксидила.

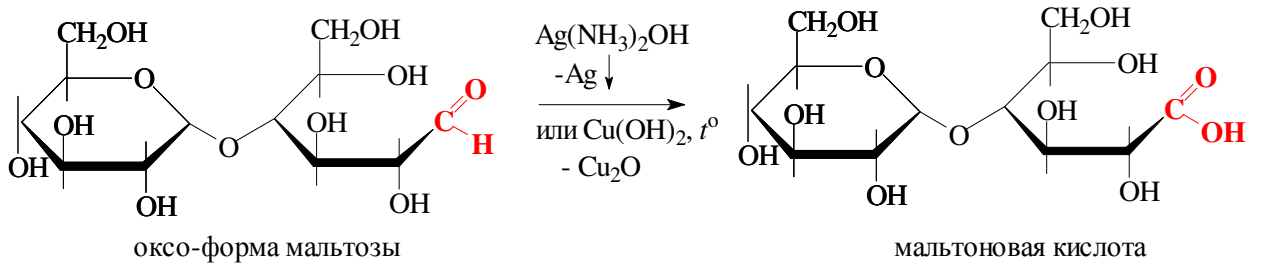
1) Реакции восстанавливающих дисахаридов

Восстанавливающие дисахариды содержат в молекуле **полуацетальный** (гликозидный) гидроксил OH, который позволяет циклической молекуле раскрываться с образованием альдегидной группы:

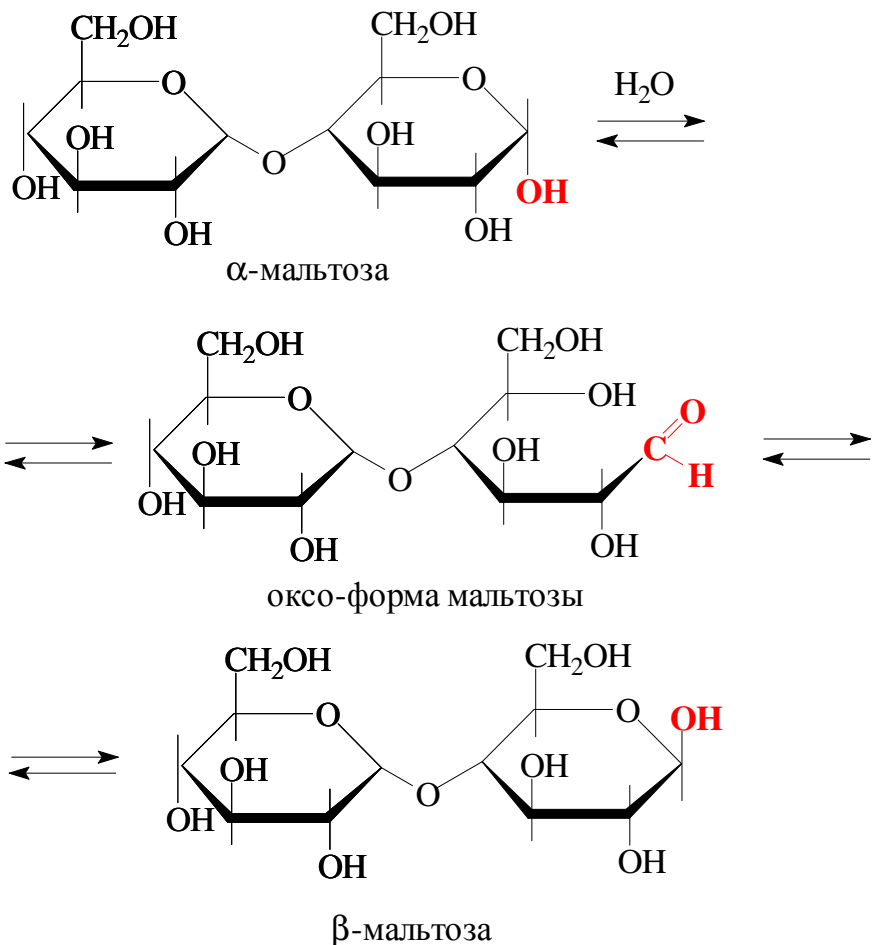


По альдегидной группе дисахаридов, как и для моносахаридов характерны следующие реакции:

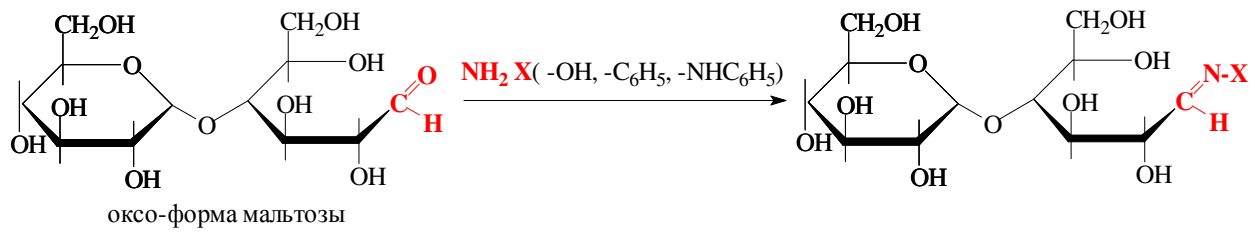
а) *восстановление меди и серебра из их оксидов:*



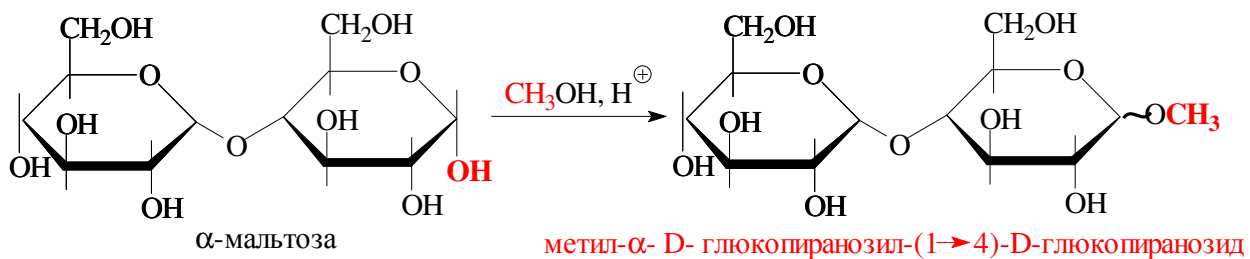
б) *явление мутаротации:*



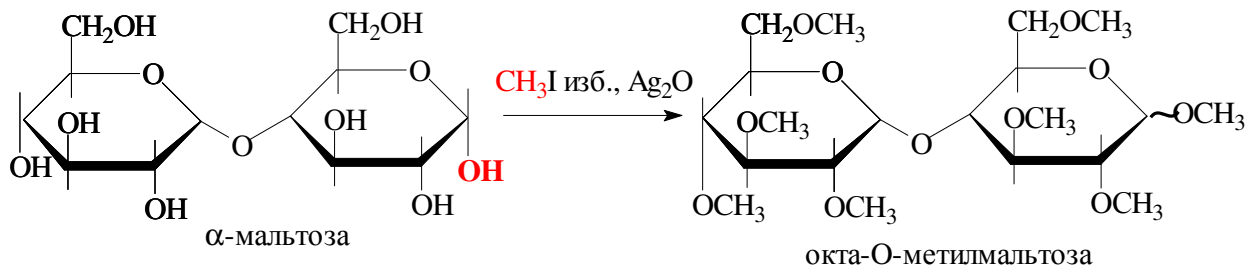
в) с азотсодержащими нуклеофилами:



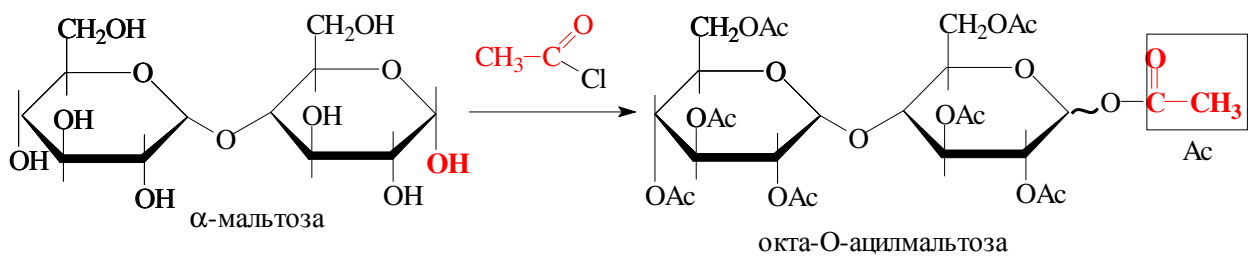
г) в реакциях алкилирования под действием спиртов (слабое алкилирующее средство) участвует только гликозидный гидроксил:



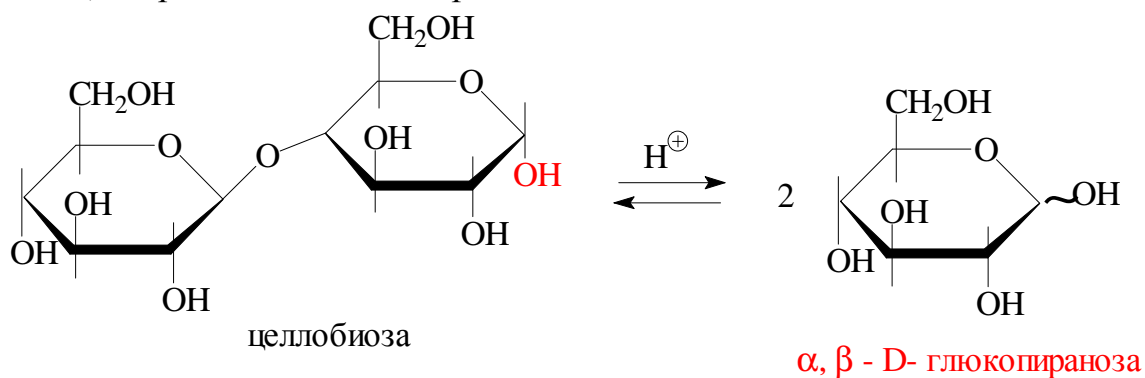
В реакциях алкилирования под действием галогеналканов (сильное алкилирующее средство) участвуют все гидроксилы:



д) реакции ацилирования:



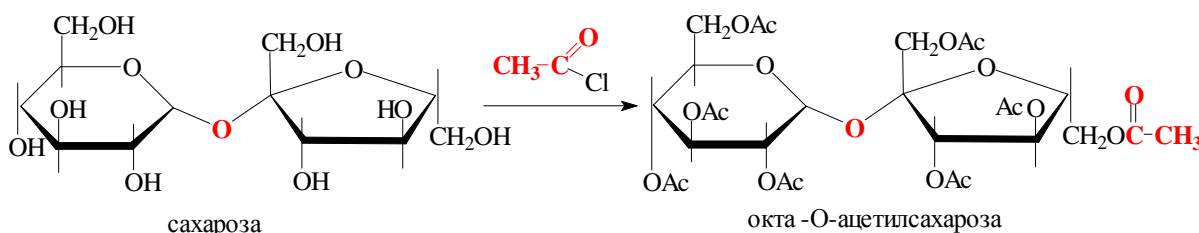
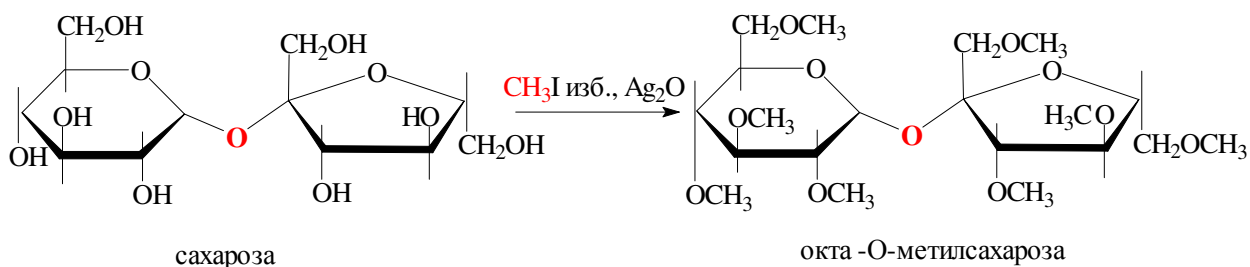
е) гидролиз до моносахаридов:



2) Реакции невосстанавливающих дисахаридов

Невосстанавливающие дисахариды не содержат в молекуле **полуацетальный** (гликозидный) гидроксил OH, поэтому не способны превращаться в оксо-форму с образованием альдегидной группы. Следовательно, для таких дисахаридов не характерны реакции по карбонильной группе: восстановление меди и серебра из их оксидов; явление мутаротации; реакции с азотсодержащими нуклеофилами.

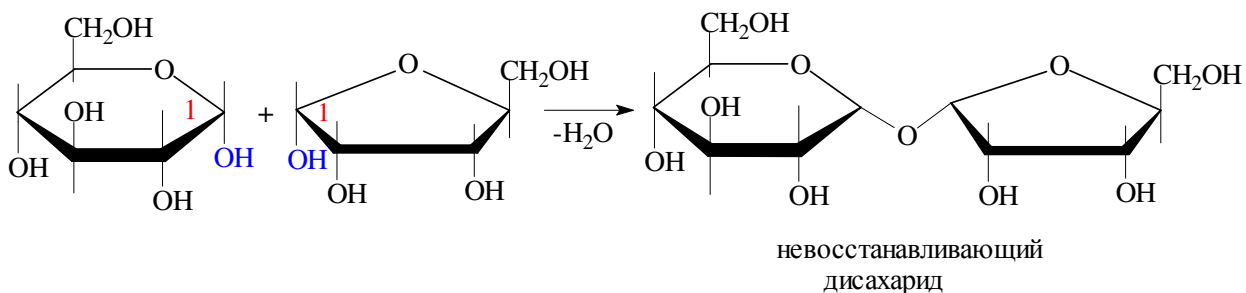
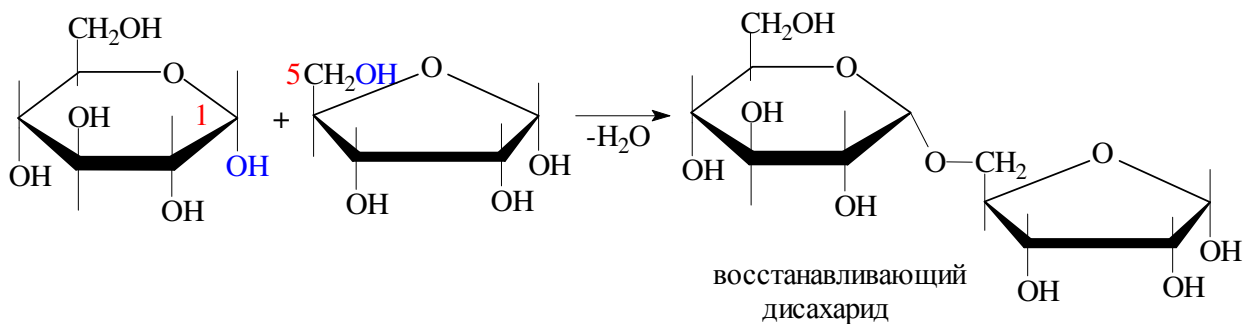
Такие углеводы реагируют по спиртовым группам OH с образованием простых и сложных эфиров:



Решение

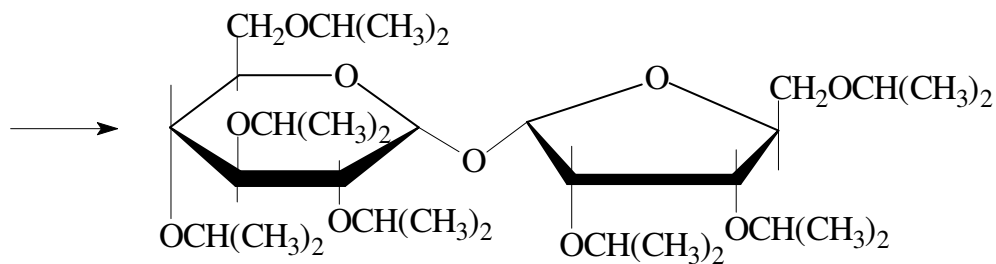
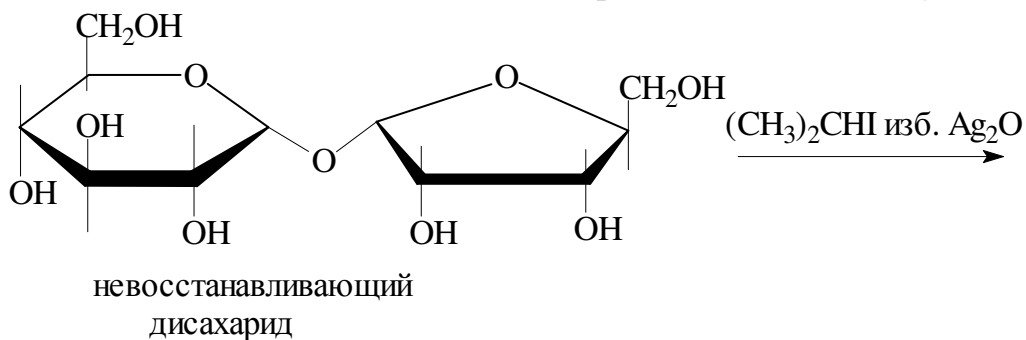
1. Из двух моносахаридов, указанных в колонках А и Б (табл.), построим восстанавливающий и невосстанавливающий дисахариды.

А	Б

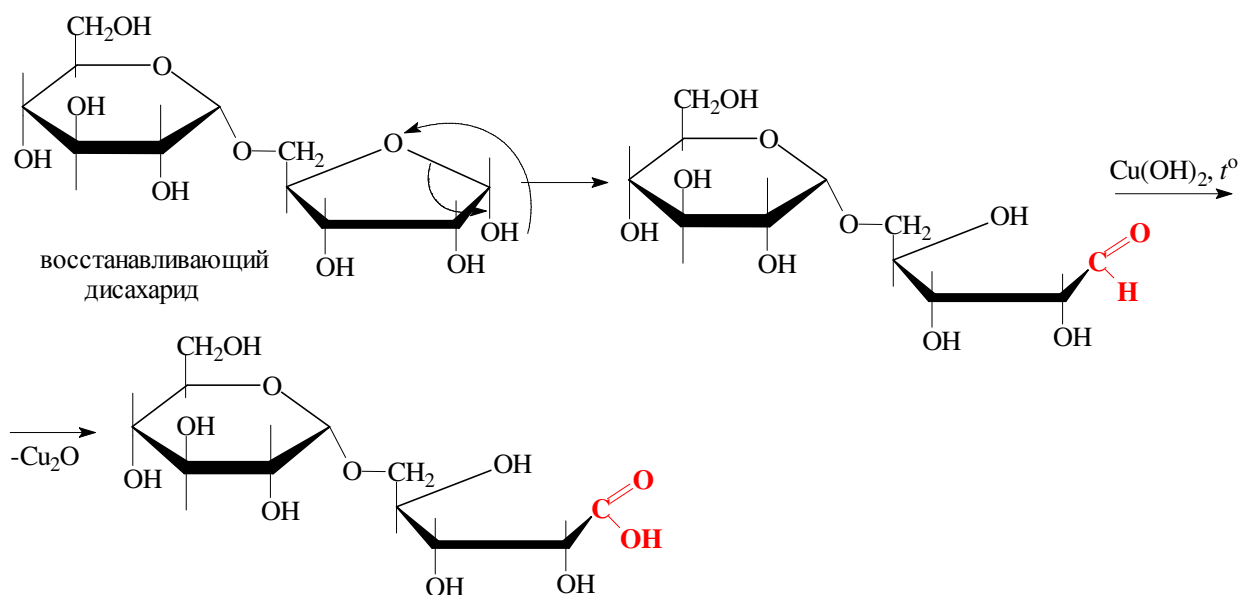


2. Приведем уравнения реакций:

– для невосстанавливающего дисахарид с $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$, Ag_2O ;



– для восстанавливающего дисахарид с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, t , $^\circ\text{C}$.



Пример решения задачи 33

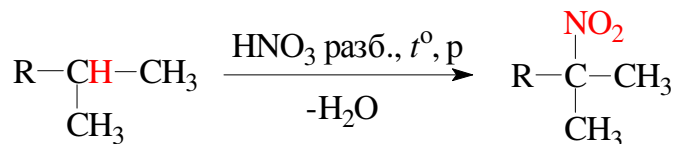
Приведите уравнение реакции получения бензилнитрометана из соответствующего углеводорода или галогенопроизводного углеводорода, укажите условия ее протекания. Напишите уравнения реакций данного соединения с реагентами: NaOH, H₂O; HNO₂, назовите полученные продукты.

Нитросоединения

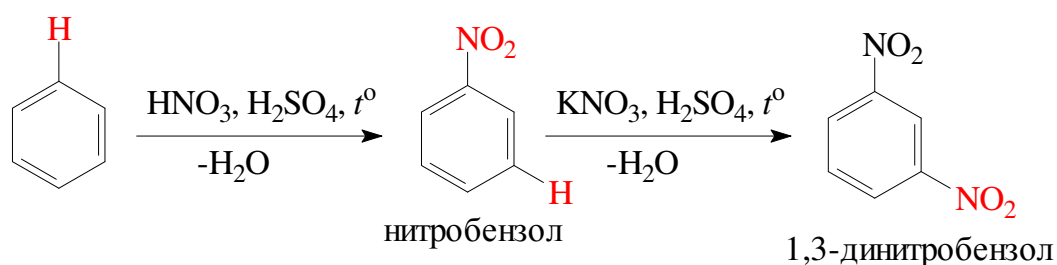
Нитросоединения – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу.

Способы получения нитросоединений

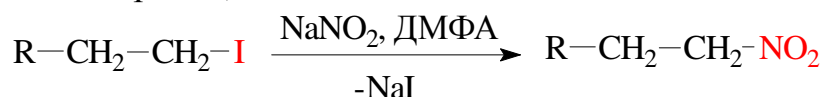
1) *Нитрование алканов* в условиях реакции Коновалова преимущественно идет по третичному или вторичному атому углерода с образованием продуктов мононитрования:



2) *Нитрование аренов* требует кислотного катализа:



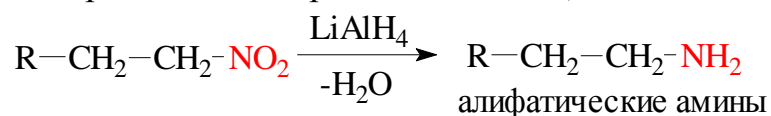
3) *Нуклеофильное замещение галогена* в галогенопроизводных углеводородов на нитрогруппу действием нитритов натрия или калия (алкилирование нитритов):



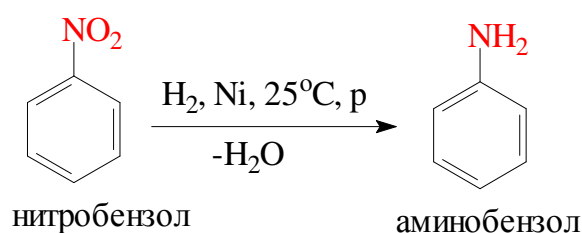
Химические свойства

1) Восстановление нитрогруппы

Восстановление нитрогруппы в алифатических нитросоединениях приводит к образованию соответствующих аминов. В качестве восстановителей применяют гидриды металлов (LiAlH_4 , NaBH_4).



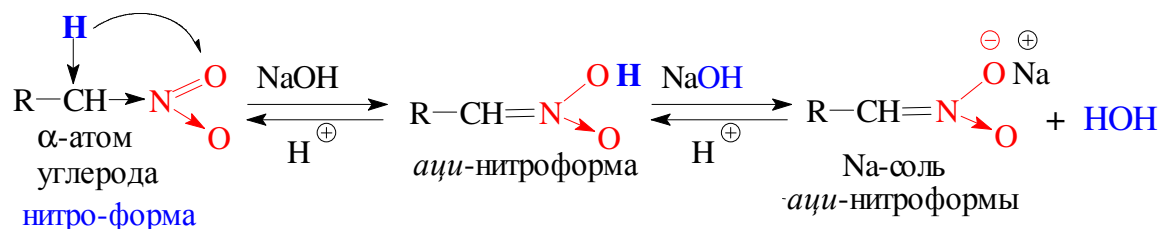
Восстановление нитрогруппы в ароматических нитросоединениях приводит к образованию ароматических аминов. В качестве восстановителей применяют каталитическое гидрирование водородом над катализаторами: H_2 , $\text{Ni}(\text{Pd}, \text{Pt})$; сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.



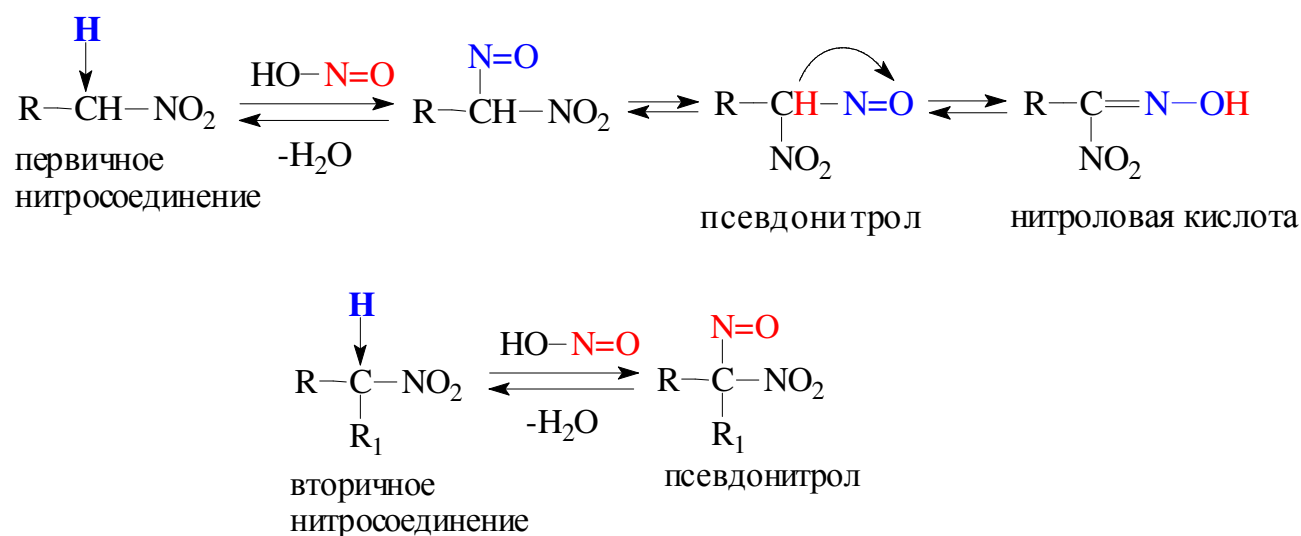
2) Реакции по α -углеродному атому

а) *Реакции с основаниями.* Первичные и вторичные алифатические нитросоединения характеризуются подвижностью водорода при α -углеродном атоме, связанном с нитро-группой. Такая $\text{C}-\text{H}$ кислотность обусловлена высокой электроотрицательностью атома азота нитрогруппы. Под действием оснований происходит отщепление водорода и образование *аци*-нитроформы. Нитро- и *аци*-

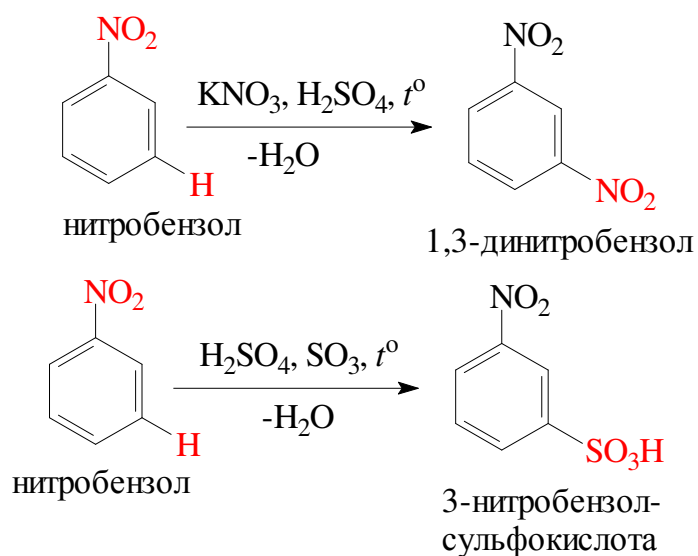
нитроформа являются изомерами – таутомерами, находящимися в состоянии динамического равновесия. Таким образом, первичные и вторичные нитросоединения медленно растворяются в щелочах с образованием солей *аци*-нитроформы.



б) *Реакции с азотистой кислотой* – реакции нитрозирования. Первичные и вторичные алифатические нитросоединения реагируют с азотистой кислотой с образованием нитроловых кислот и псевдонитролов, соответственно. В реакциях нитрозирования водород при α -углеродном атоме замещается на нитрозо-группу. Третичные нитросоединения в таких реакциях не участвуют, так как не содержат H-атом у α -углеродного атома.

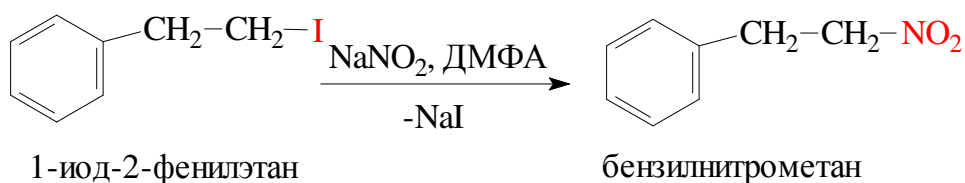


3) *Реакции нитросоединений по ароматическому кольцу* (реакции электрофильного замещения). Нитроарены в реакциях электрофильного замещения взаимодействуют только с сильными электрофильными реагентами и при повышенных температурах. Нитро-группа в аренах является заместителем II-рода, обладает электроноакцепторными свойствами и направляет замещение водорода на электрофил в *мета*-положение. Приведем реакции нитрования и сульфирования нитробензола.

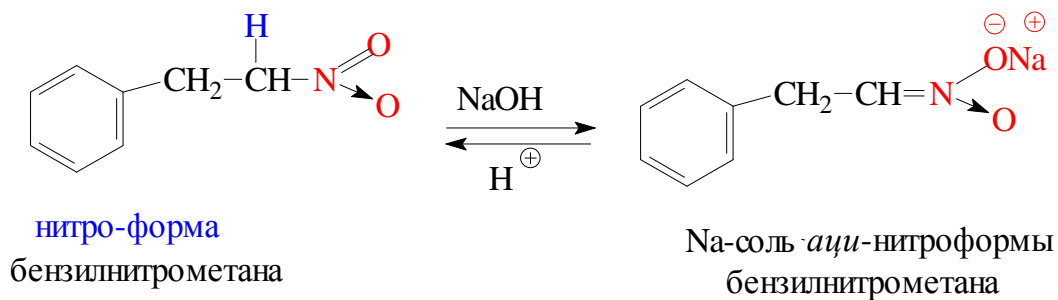


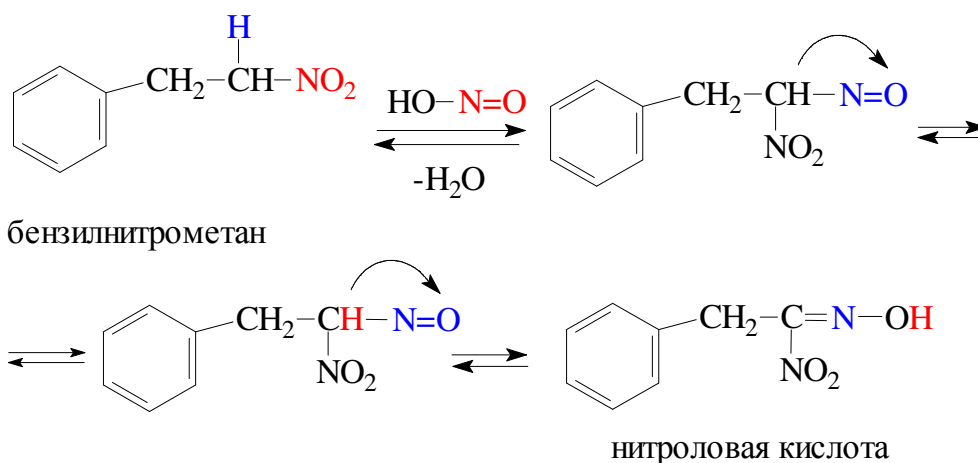
Решение

Приведем уравнение реакции получения бензилнитрометана из соответствующего галогенопроизводного углеводорода, укажем условия ее протекания и назовем исходное соединение.



Напишем уравнения реакций данного соединения с реагентами: NaOH, H₂O; HNO₂, назовем полученные продукты.





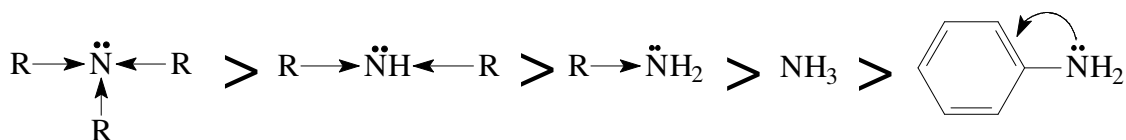
Пример решения задачи 34

Дайте определение понятию «основность» органического соединения. Расположите вещества *N,N*-диметиланилин, пропан-2-амин и 2-хлоранилин в порядке возрастания их основных свойств. Дайте необходимые пояснения. Приведите формулы и классификацию представленных в задании аминов (например, *вторичный алифатическо-ароматический амин*). Для наиболее слабого основания напишите уравнение солеобразования с H_2SO_4 .

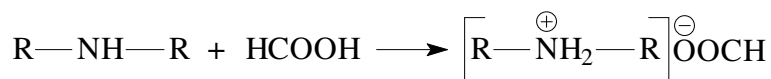
Основания с точки зрения протолитической теории Бренстеда-Лоури – это соединения способные присоединять протон (H^+), то есть акцепторы протона. Основность аминов обусловлена наличием у атома азота неподеленной электронной пары. Чем выше электронная плотность на N-атоме, тем легче идет присоединение протона, тем выше основность.

Электронодонорные (ЭД) группы, связанные с N-атомом, повышают на нем электронную плотность и тем самым повышают основность амина. Электроноакцепторные (ЭА) группы – наоборот понижают основность амина. Из этого следует, что алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, так как содержат электронодонорные алкильные группы. Чем больше алкильных групп связано с N-атомом, тем выше основаниями, чем аммиак. Это связано с тем, что в следствие +M эффекта неподеленная электронная пара N-атома втянута в бензольное кольцо.

Ряд основности аминов:

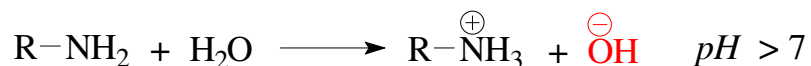


Благодаря основным свойствам амины образуют соли с кислотами. Чем ниже основность амина, тем с более сильной кислотой он способен образовать соль. Амины с высокой основностью образуют соли даже с низшими монокарбоновыми кислотами.

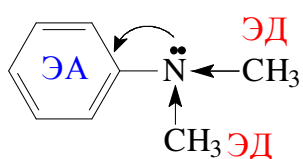


формиат диалкиламмония

Алифатические амины в силу высокой основности способны присоединять протон молекулы воды. Поэтому водные растворы таких аминов имеют $pH > 7$. Это **качественная** проба на алифатические амины.



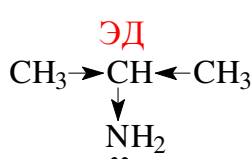
N,N-диметиламин



третичный диалкиларамин

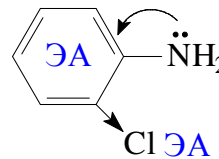
Решение

пропан-2-амин



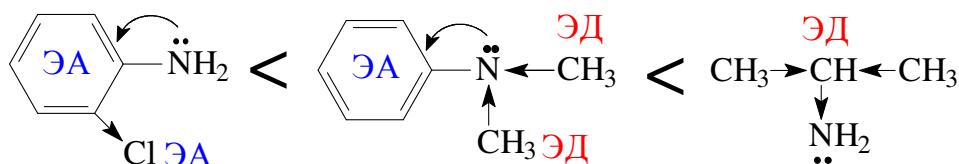
первичный алифатический амин

2-хлоранилин

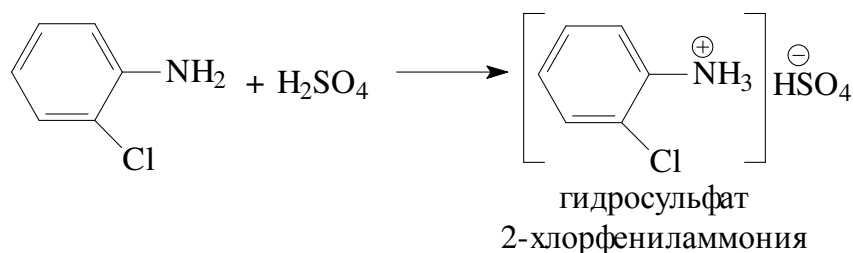


первичный ароматический амин

Расположим предложенные амины в порядке возрастания их основности:



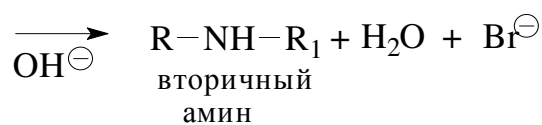
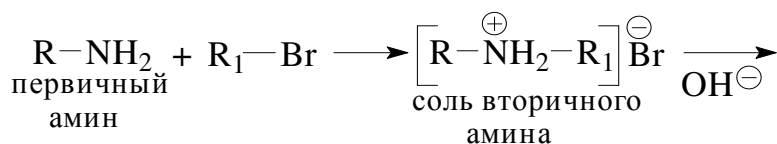
Для наиболее слабого основания приведем реакцию солеобразования с серной кислотой:



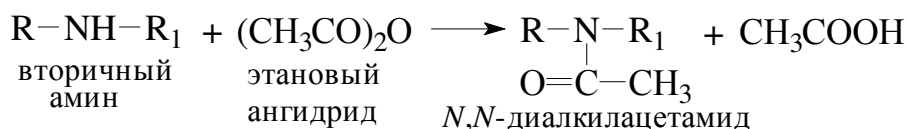
Пример решения задачи 35

Основные химические свойства аминов

1) *Алкилирование* *аминогруппы* можно проводить галогеналканами (реакция Гофмана) или спиртами (в промышленности). Алкилироваться могут *первичные*, *вторичные* и *третичные* амины.

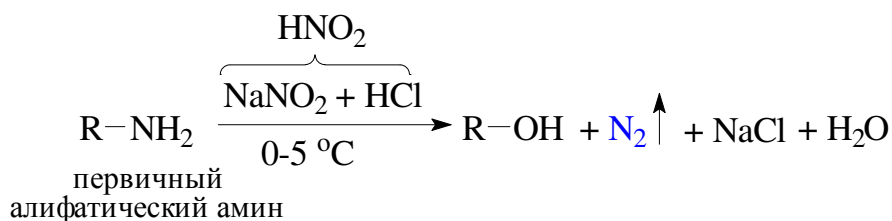


2) *Ацилирование* *аминогруппы* проводится ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот. Ацилируются только *первичные* и *вторичные* амины.

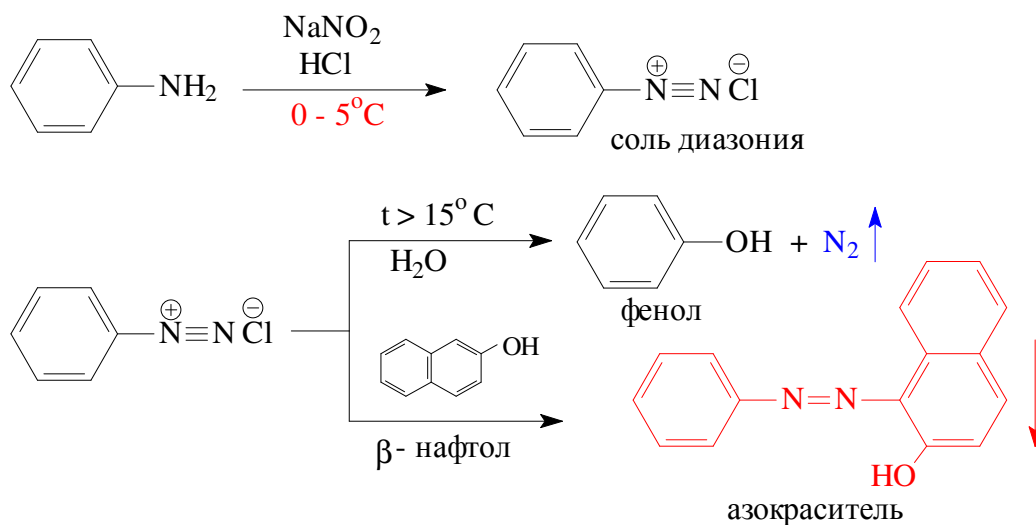


3) *Реакции аминов с азотистой кислотой* позволяют различить между собой первичный, вторичные и третичные амины, так как образуются различные продукты реакций. Эти реакции являются **качественными** на различные по замещенности аминогруппы.

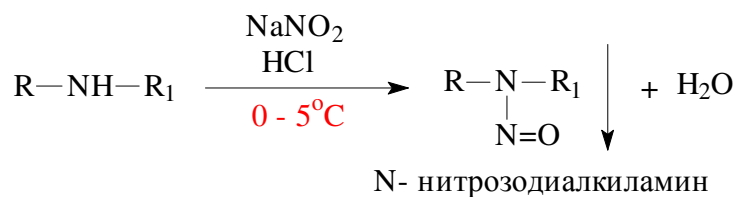
а) *Первичные алифатические амины* при взаимодействии с HNO_2 образуют спирты и молекулярный азот. Реакция сопровождается «моментальным закипанием» реакционной смеси.



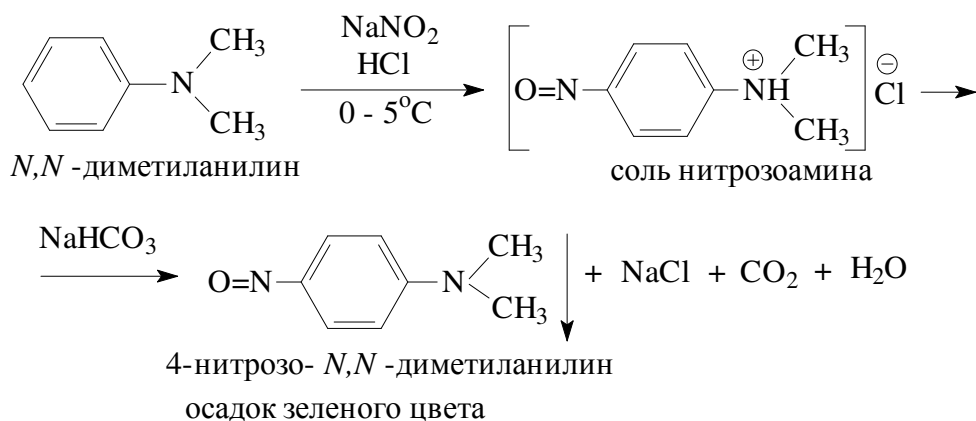
б) *Первичные ароматические амины* при взаимодействии с HNO_2 при $0-5^\circ\text{C}$ образуют соли диазония, которые при добавлении β -нафтола образуют красно-оранжевый азокраситель. При нагревании соль диазония разлагается с выделением азота и образованием фенола.



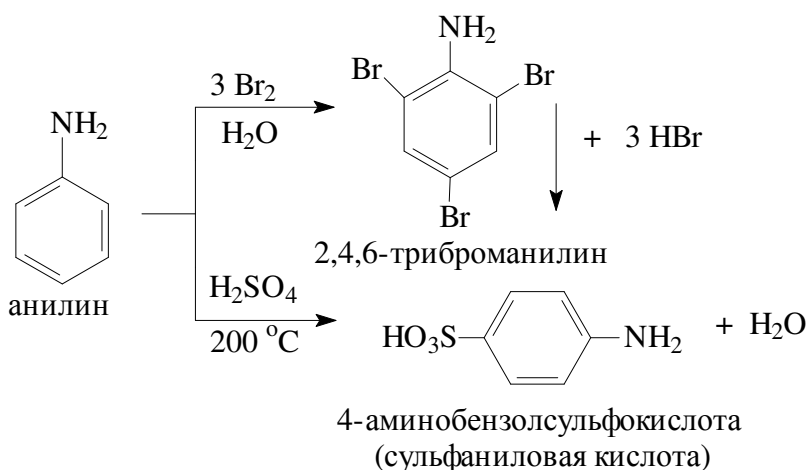
в) *Вторичные амины* при взаимодействии с HNO_2 образуют N-нитрозосоединения, которые выпадают в виде желтых осадков или тяжелых маслянистых жидкостей



г) *Третичные амины* в HNO_2 только растворяются с образованием солей. Исключение составляют третичные диалкилариламины со свободным *para*-положением. Такие амины нитрозируются по бензольному кольцу с образованием *para*-нитрозопроизводных, которые выделяются в виде зеленого осадка.

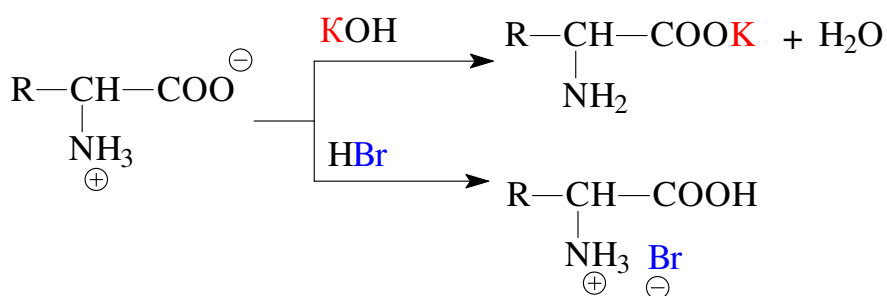


4) Реакции ароматических аминов по бензольному кольцу протекают легко в мягких условиях и часто без использования катализаторов. Аминогруппа является заместителем I рода, сильным электронодонорным заместителем, активирует бензольное кольцо в S_E -реакциях и является соответственно *орто*- и *пара*-ориентантом. Реакция с бромной водой, как и для фенолов, является **качественной** для ароматических аминов – происходит обесцвечивание бромной воды и выпадает творожистый осадок полибромпроизводного.

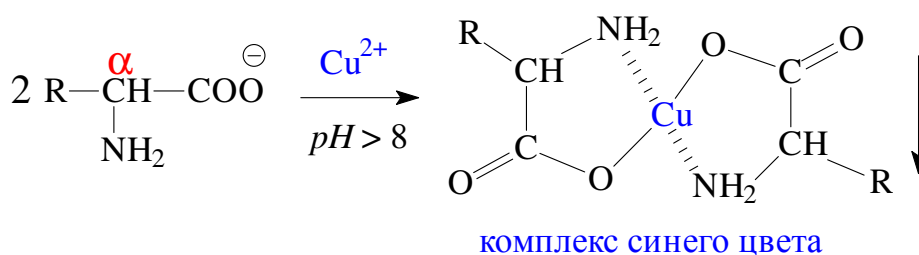


Химические свойства аминокислот

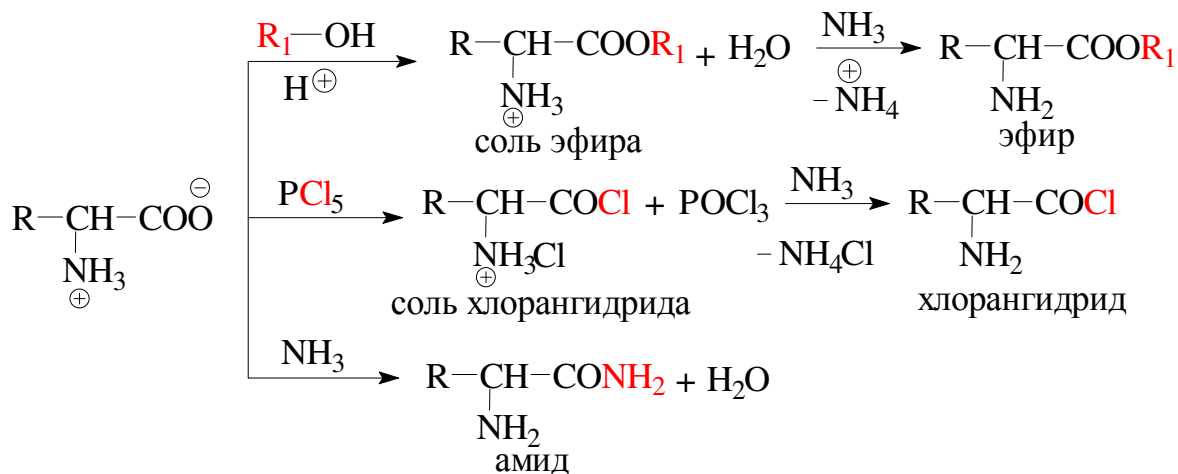
1) *Образование солей*. Аминокислоты – это амфотерные соединения, поэтому они способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями.



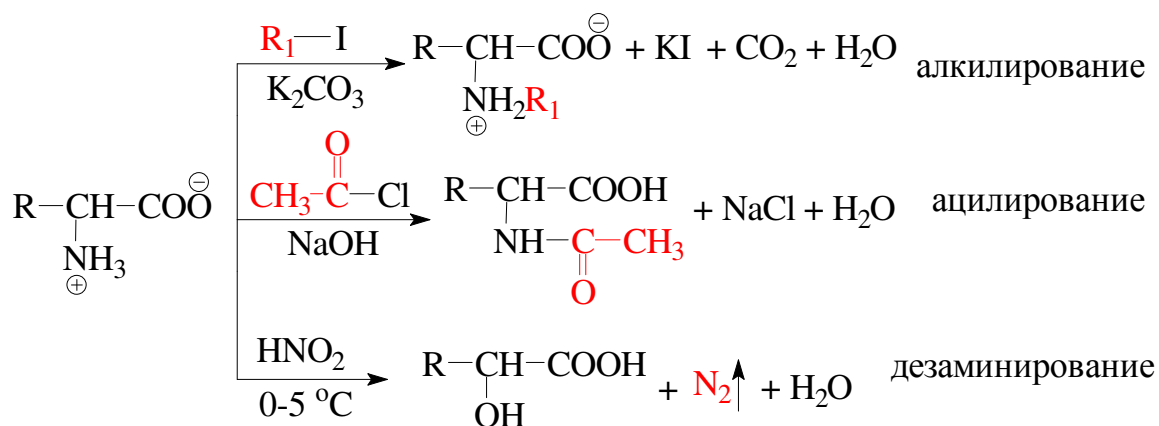
α -Аминокислоты способны также образовывать устойчивые комплексные соли с ионами некоторых двухвалентных металлов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . С ионами Cu^{2+} получают кристаллические хелатные соли синего цвета, которые используются для выявления, выделения и очистки аминокислот (**качественная реакция**).



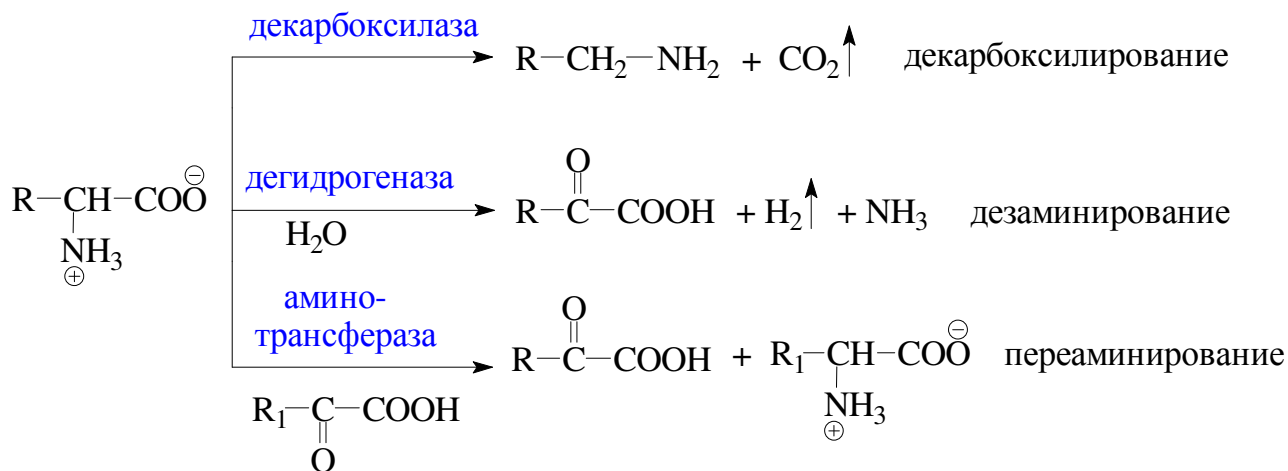
2) Реакции по карбоксильной группе



3) Реакции по аминогруппе

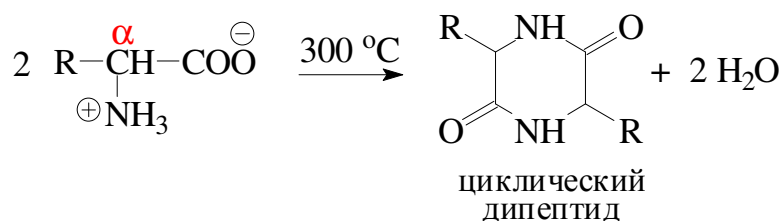


3) Реакции аминокислот под действием ферментов

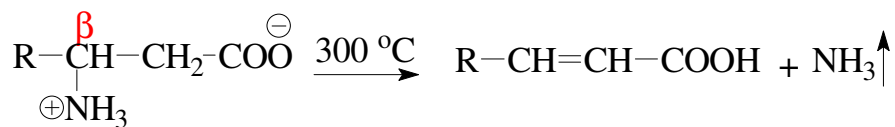


4) Превращения аминокислот под действием температуры $T > T_{пл}$.

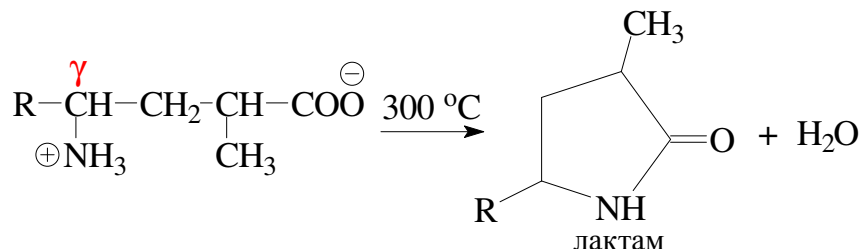
а) **α -аминокислоты** при нагревании до температуры выше температуры их плавления отщепляют две молекулы воды с образованием циклического дипептида – дикетопиперазина



б) **β -аминокислоты** при нагревании дезаминируются с выделением аммиака и образованием непредельной кислоты

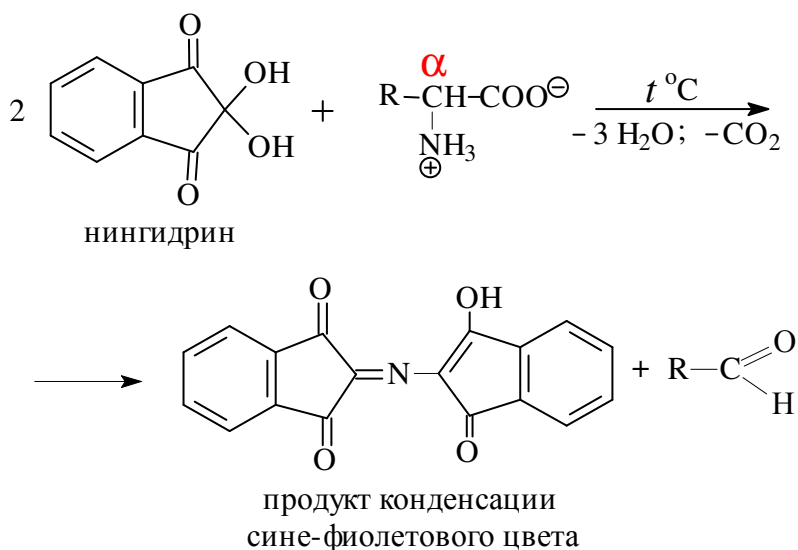


б) γ - и δ -аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную дегидратацию с образованием циклического внутреннего амида – лактама.

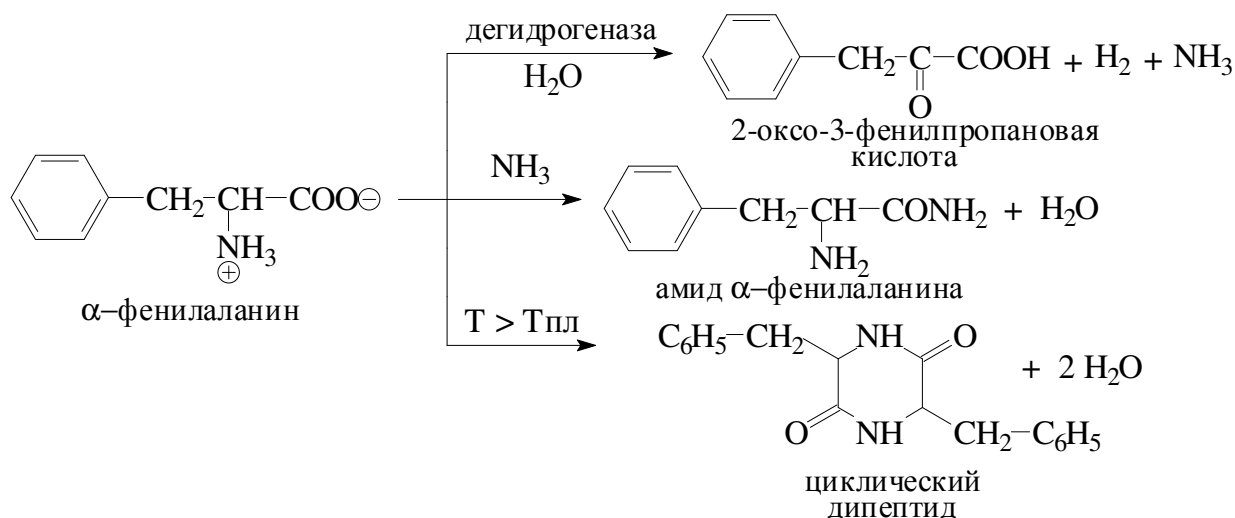


Качественные реакции на аминокислоты

1) *Нингидриновая реакция* – качественная реакция на α -аминокислоты – при взаимодействии с нингидрином происходит окислительное дезаминирование α -аминокислот с образованием продукта конденсации сине-фиолетового цвета.



2) *Ксантопротеиновая реакция* – качественная реакция на ароматические и гетероциклические аминокислоты – появление желто-оранжевой окраски после добавления аммиака к продукту нитрования ароматического кольца

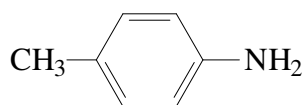


Пример решения задачи 36

Решение

С помощью качественных проб и реакций отличите между собой три вещества *para*-толуидин (А), дипропиламин (Б) и валин (В).

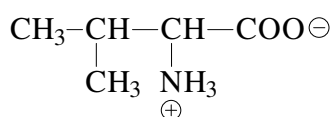
А – *para*-толуидин – первичный ароматический амин



Б – пропандиамин – первичный алифатический амин

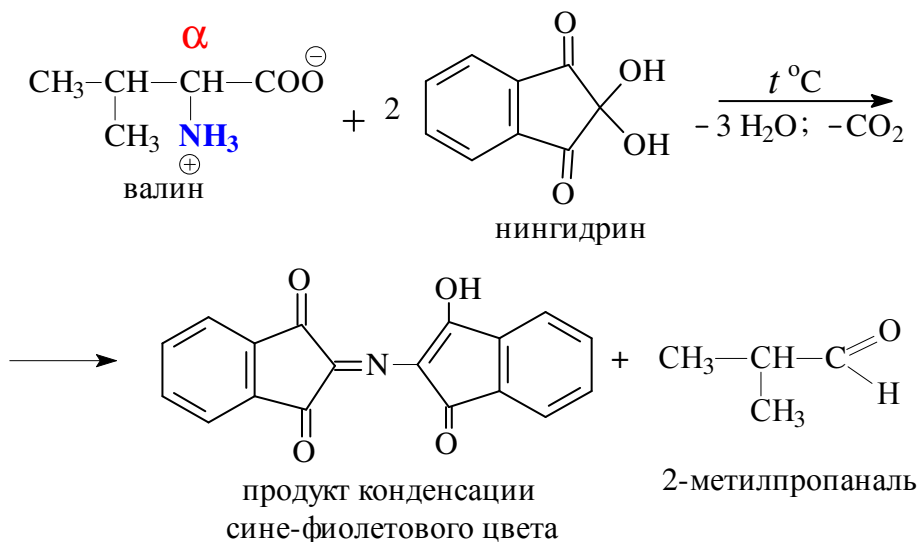


В – валин – алифатическая α -аминокислота



Составим план эксперимента в виде таблицы:

Опыт	Реагент	Наблюдаемый результат и вывод		
		Пробирка 1	Пробирка 2	Пробирка 3
1	H ₂ O	Не растворяется	Растворяется pH > 8 – сильное основание	Растворяется pH = 5
2	NaNO ₂ +HCl,	Гомогенный	Выделение газа –	Выделение газа –



Пример решения задачи 37

Установите строение соединения с молекулярной формулой А, которое соответствует приведенному описанию

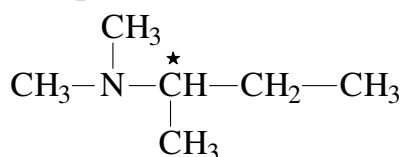
Вариант	Молекулярная формула соединения А	Описание свойств соединения А
Х	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	а) в водном растворе имеет $\text{pH} > 8$; б) с H_2SO_4 образует соль; в) алкилируется, но не ацилируется; г) с азотистой кислотой при $0-5^\circ\text{C}$ заметно не реагирует; д) может существовать в виде энантиомеров

Сделаем выводы о строении соединения из условия задачи

Экспериментальный факт	Выводы о строении
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	насыщенное алифатическое азотсодержащее соединение
а) в водном растворе имеет $\text{pH} > 8$;	а) сильные основные свойства – алифатический амин;

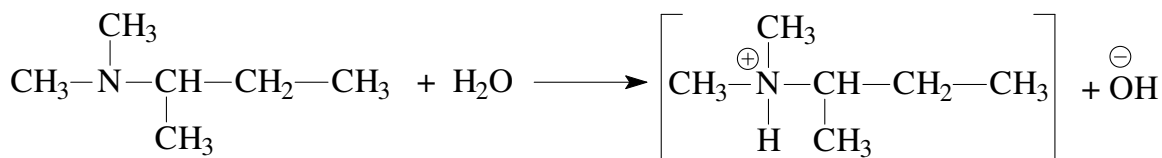
б) с H_2SO_4 образует соль; в) алкилируется, но не ацилируется; г) с азотистой кислотой при $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ заметно не реагирует; д) может существовать в виде энантимеров	б) амин; в) алкилируются все амины, но если не ацилируется, значит третичный амин; г) третичный алифатический амин; д) содержит асимметрический С-атом (хиральный центр)
---	---

Искомое вещество является третичным алифатическим амином, содержащим хиральный центр (*):

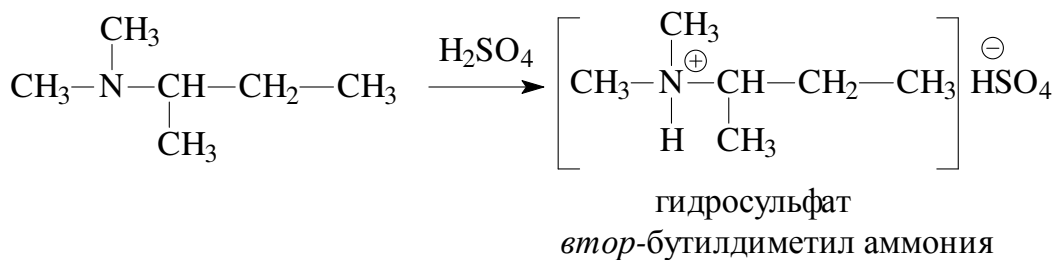


втор-бутилдиметиламин
N,N-диметилбутан-2-амин

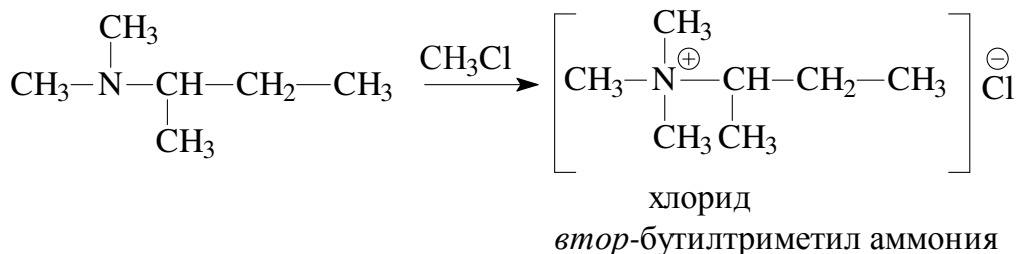
а) в водном растворе имеет $pH > 8$:



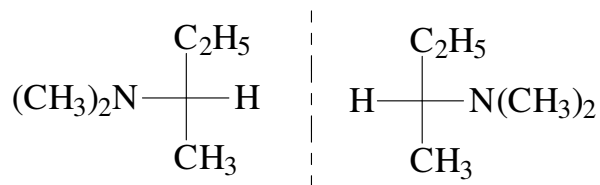
б) с H_2SO_4 образует соль:



в) алкилируется:



д) может существовать в виде энантимеров:

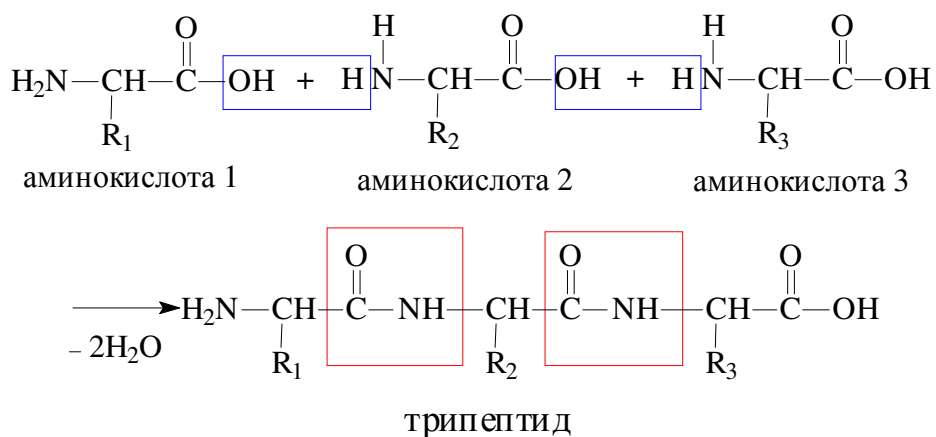


Пример решения задачи 38

Пептиды – это природные или синтетические соединения, молекулы которых построены чаще всего из остатков α -аминокислот, соединённых в цепь пептидными (амидными) связями $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$.

Полипептиды состоят из сотен аминокислот, олигопептиды – из небольшого числа аминокислот (от 10 до 50), и простые пептиды до 10.

Образование трипептида



Решение

Из соответствующих аминокислот ([табл. 53](#)) постройте формулу трипептида Gly-Val-Pro. Обозначьте пептидные связи, назовите образованный трипептид.

