

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО РЫБОЛОВСТВУ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

Кафедра химии

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Методические указания и контрольные задания по органической химии  
для студентов-заочников высших учебных заведений по специальности  
260501.65 "Технология продуктов общественного питания"  
направления 260500 "Технология продовольственных продуктов  
специального назначения и общественного питания"*

Мурманск  
2008

Составители: Н.В. Степанова, канд. технич. наук, доцент;  
И.Н. Коновалова, канд. технич. наук, профессор;  
В.Ю. Новиков

Методические указания рассмотрены и одобрены кафедрой 19 июня  
2007 г., протокол № 11

Рецензент – Г.И. Берестова, канд. технич. наук, доцент кафедры химии

*Оригинал-макет подготовлен в авторской редакции*

Электронная верстка Е.И. Бабушкиной

© Мурманский государственный  
технический университет, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ .....	4
ТРЕБОВАНИЯ К МИНИМУМУ СОДЕРЖАНИЯ И УРОВНЮ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ .....	5
ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН .....	8
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	9
СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ.....	10
СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 1 .....	10
СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 2.....	53
СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 3 .....	84
УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	107
ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ.....	108
ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 1 .....	110
ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 2 .....	119
ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 3 .....	127
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	133

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методические указания составлены в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования направления подготовки дипломированного специалиста по специальности 260501.65 "Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания" направления 260500 "Технология продуктов общественного питания", утвержденного приказом Министерства образования Российской Федерации от 23.03.2000 г., рег. № 183 тех/дс.

*Органическая химия* – наука, занимающаяся изучением органических веществ. Иначе ее можно определить как *химию соединений углерода*, поскольку в современной науке органическими соединениями называют соединения, основу молекул которых составляет углерод. Выделение органической химии в самостоятельную дисциплину обусловлено наличием специфических свойств, многообразием и большим числом соединений углерода, исключительным значением органических веществ в жизнедеятельности живых организмов и, наконец, широким использованием их в различных отраслях народного хозяйства, технике, промышленности, в том числе пищевой. Превращения органических соединений управляются общими законами химии, и также специфическими закономерностями, характерными только для органических реакций.

Прежде, чем приступить к изучению отдельных классов органических соединений, необходимо ознакомиться с основными положениями органической химии: теорией химического строения, природой связей в молекулах органических веществ, номенклатурой, изомерией органических соединений и т. д. Изучение курса органической химии рекомендуется вести в последовательности, принятой в настоящих методических указаниях. Ни в коем случае нельзя стремиться ускорить курс обучения, пропуская трудные или непонятные темы. Такой метод лишь затруднит понимание и усвоение материала, поскольку органическая химия отличается тем, что, не усвоив предыдущих разделов, невозможно полноценно изучить и усвоить последующую информацию.

Структура и содержание дисциплины "Органическая химия" построены таким образом, чтобы обучаемый, прошедший полный курс подготовки, в достаточной степени имел представления о новейших открытиях в области органической химии, перспективах их использования в пищевой промышленности и технологических расчетах.

Целью дисциплины "Органическая химия" является подготовка инженеров в соответствии с квалификационной характеристикой специалиста и типовым учебным планом специальности 260501.65 "Технология продуктов общественного питания". Задача дисциплины – дать следующие необходимые знания по основам органической химии, позволяющие успешно использовать их в пищевой промышленности и технологических расчетах:

- Классификация органических соединений, особенности строения основных классов органических соединений.
- Связь между строением и свойствами органических соединений; взаимное влияние атомов в молекулах, обуславливающее их химические свойства.
- Закономерности протекания химических реакций органических соединений, в т.ч. биоорганических, входящих в состав пищевых систем.
- Навыки проведения органического синтеза, выделения и идентификации органических соединений путем экспериментального определения физико-химических констант органических веществ;
- Навыки выделения органических соединений из биологических объектов;
- Навыки постановки эксперимента и обработки экспериментальных результатов, в том числе с использованием компьютерных технологий
- Навыки проведения физико-химического анализа органических соединений.

### **ТРЕБОВАНИЯ К МИНИМУМУ СОДЕРЖАНИЯ И УРОВНЮ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

Минимум содержания и уровень подготовки специалистов по дисциплине "Органическая химия" определяется требованиями государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования направления подготовки дипломированного специалиста 260500 "Технология продовольственных продуктов специального назначения и обществен-

ного питания" специальности 260501.65 "Технология продуктов общественного питания", утвержденного приказом Министерства образования Российской Федерации от 23.03.2000 г., рег. № 183 тех/дс.

Объем дисциплины "Органическая химия" в соответствии с государственным образовательным стандартом составляет 200 часов, в рамках которых изучаются: классификация, строение и номенклатура органических соединений; классификация органических реакций; механизмы, катализ органических реакций; свойства основных классов органических соединений: алканы, циклоалканы, алкены, алкины, алкадиены, ароматические соединения, галогенопроизводные углеводородов, спирты, фенолы, эфиры, тиоспирты, тиофенолы, тиоэфиры, нитросоединения, амины, альдегиды, кетоны, хиноны, карбоновые кислоты, гетероциклические соединения, элементоорганические соединения; элементы биоорганической химии: пептиды, белки, протеиногенные аминокислоты, углеводы, липиды; основные методы синтеза органических соединений.

В результате освоения программы дисциплины "Органическая химия" инженер по специальности "Технология продуктов общественного питания" должен:

***знать:***

- основы современной органической химии (физико-химические свойства и особенности строения основных классов органических соединений, электронные представления, механизмы реакций и др.),
- методы синтеза органических соединений и их выделения из природных объектов растительного и животного происхождения;

***иметь представление:***

- о строении и свойствах основных классов органических соединений и закономерностях их превращений;
- о закономерностях протекания химических реакций органических соединений, в т. ч. биоорганических, входящих в состав пищевых систем.

***иметь навыки:***

- основных методов синтеза, выделения, очистки и идентификации органических веществ, определения их физико-химических констант;
- проведения физико-химического анализа органического соединения;
- постановки эксперимента и обработки экспериментальных данных.

Изучение курса "Органическая химия" предусматривает самостоятельную работу студента с учебниками, учебными пособиями, лабораторными практикумами, методическими указаниями; самостоятельное выполнение контрольных работ; посещение обзорных и установочных лекций по основным вопросам курса.

Перед выполнением контрольных работ необходимо изучать материал в следующей последовательности:

1. ознакомиться с содержанием программы и методическими указаниями к изучаемой теме (разделу);
2. внимательно прочитать соответствующие главы (разделы, страницы) источников основной и дополнительной литературы;
3. составить краткий конспект с необходимыми формулами, уравнениями реакций, схемами, указав использованную при этом литературу (источник, глава, страница);
4. проверить степень усвоения материала, ответив на вопросы для самопроверки;
5. закрепить усвоенный материал, решив задания по соответствующей теме, приведенные в сборниках задач из списка рекомендуемой литературы ([10, 14]).

Для лучшей проработки учебного материала при изучении каждого конкретного класса органических соединений целесообразно придерживаться следующей последовательности: 1) определение изучаемого класса органических соединений, основы номенклатуры; классификация внутри данного класса органических соединений; 2) изомерия; 3) основные способы получения; 4) электронное строение функциональной группы; 5) физические 6) химические свойства; 7) значение и области применения важнейших представителей данного класса органических веществ.

В период лабораторно-экзаменационной сессии читаются обзорные лекции, проводятся лабораторные занятия. В ходе лабораторного практикума студенты приобретают навыки работы с химическими веществами, знакомятся с физико-химическими свойствами органических соединений, методами их синтеза и выделения из природных объектов. Результаты лабораторных работ (отчеты) оформляются в соответствии с требуемой формой и сдаются в конце соответствующего лабораторного занятия.

## ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

Таблица 1

№ п/п	Номер задания, раздела и темы программы	Количество часов	
		Аудиторные занятия во время сессии по учебному плану заочного обучения	
		Лекции	Лабораторные занятия
1	Введение		
2	Углеводороды: 2.1. Алканы 2.2. Алкены 2.3. Алкины 2.4. Алкадиены 2.5. Циклоалканы 2.6. Ароматические углеводороды (арены)		
3	Функциональные производные углеводородов: 3.1. Моно- и полигалогенпроизводные углеводородов		
	<b>Контрольная работа 1</b>		
	3.2. Оксисоединения 3.3. Серосодержащие аналоги оксисоединений и их производных 3.4. Оксосоединения 3.5. Карбоновые кислоты и их производные		
4	Элементорганические соединения		
5	Азотсодержащие органические соединения: 5.1. Нитросоединения 5.2. Амины 5.3. Диазо- и азосоединения		
6	Гетерофункциональные соединения 6.1. Оксикислоты. Оптическая изомерия и оптическая активность 6.2. Альдегидо- и кето-кислоты		
	<b>Контрольная работа 2</b>		
7	Гетероциклические соединения		
8	Природные биоорганические соединения: 8.1. Аминокислоты 8.2. Белки, пептиды 8.3. Липиды 8.4. Углеводы 8.5. Витамины		
	<b>Контрольная работа 3</b>		
	Итого:		
	Всего:		



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная литература*

1. Артеменко, А.И. Органическая химия : учебник для вузов / А.И. Артеменко. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2000. – 559 с. : ил.
2. Артеменко, А.И. Органическая химия : учеб. пособие для вузов / А.И. Артеменко. – М. : Высш. шк., 2003. – 605 с. : ил.
3. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М. : Высш. шк., 1999. – 768 с. : ил.
4. Берестова, Г.И. Практикум по органической химии : учеб. пособие / Г.И. Берестова, И.Н. Коновалова, К.В. Реут ; Мурман. гос. техн. ун-т. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2003. – 172 с. : ил.
5. Лабораторные работы по органической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1982. – 269 с. : ил.
6. Лабораторные работы по органическому синтезу : учеб. пособие для педагог. ин-тов / О.А. Птицина [и др.]. – М. : Просвещение, 1979. – 256 с.
7. Петров, А.А. Органическая химия : учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко ; под ред. М.Д. Стадничука. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Иван Федоров, 2002. – 624 с. : ил.
8. Петров, А.А. Органическая химия : учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко ; под ред. А.А. Петрова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1981. – 592 с. : ил.
9. Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений : учеб. пособие для вузов / под ред. О.Ф. Гинзбурга, А.А. Петрова. – М. : Высш. шк., 1989. – 318 с. : ил.
10. Сборник упражнений по органической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. В.И. Векслера, З.Я. Хавина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1979. – 216 с.
11. Шабаров, Ю.С. Органическая химия : учебник для вузов / Ю.С. Шабаров. – 3-е изд. – М. : Химия, 2000. – 848 с. : ил.

*Дополнительная литература*

12. Нечаев, А.П. Органическая химия : учебник для вузов / А.П. Нечаев, Т.В. Еременко. – М. : Высш. шк., 1986. – 463 с. : ил.

13. Пименов, Ю.Т. Органическая химия : учеб. пособие по спец. 271000 "Технология рыбы и рыбных продуктов". В 2 ч. Ч. 1 / Ю.Т. Пименов ; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань : АГТУ, 1997. – 174 с.

14. Пименов, Ю.Т. Органическая химия : учеб. пособие по спец. 271000 "Технология рыбы и рыбных продуктов". В 2 ч. Ч. 2 / Ю.Т. Пименов ; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань : АГТУ, 1997. – 236 с.

15. Писаренко, А.П. Курс органической химии : учебник для вузов / А.П. Писаренко, З.Я. Хавин. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1985. – 527 с.

## **СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 1**

#### **Раздел 1. Введение**

Теоретические представления в органической химии. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова. Классификация органических реакций. Механизмы, катализ органических реакций. Свойства основных классов органических соединений. Реакции замещения, присоединения, отщепления, молекулярные перегруппировки. Гетеролитические (ионные), гомолитические (радикальные) реакции. Классификация, строение и номенклатура органических соединений. Функциональные характеристические группы. Понятия об индуктивном и мезомерном эффектах. Основные методы очистки и синтеза органических соединений.

#### *Методические указания*

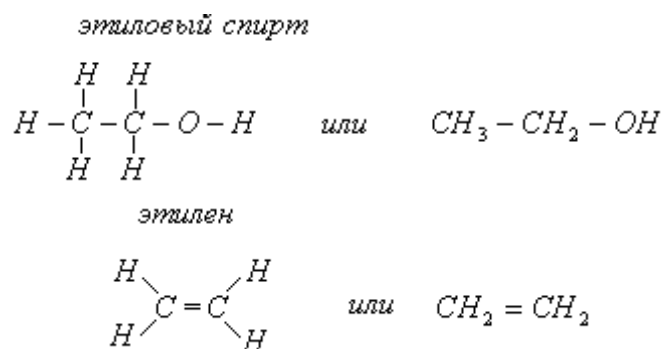
При изучении данной темы самое серьезное внимание следует уделить теории химического строения, являющуюся методологической основой органической химии. Основные положения этой теории были высказаны А.М. Бутлеровым в 1861 г. и кратко могут быть сформулированы следующим образом: свойства веществ определяются их химическим строением, т. е. порядком и характером связей между атомами в молекулах. Химиче-

ское строение изображается структурными формулами. При написании этих формул следует руководствоваться следующими правилами:

1. Химическая связь изображается одной чертой, соединяющей связанные атомы.

2. Количество связей у каждого атома соответствует валентности элемента.

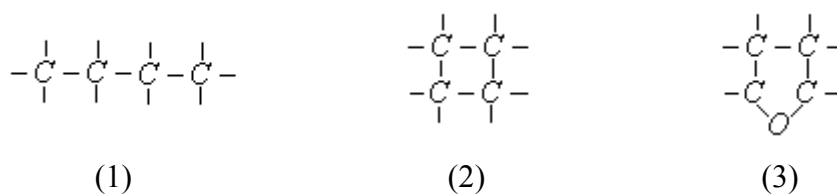
3. С целью упрощения формул изображение некоторых связей (чаще всего С-Н) опускается, например:



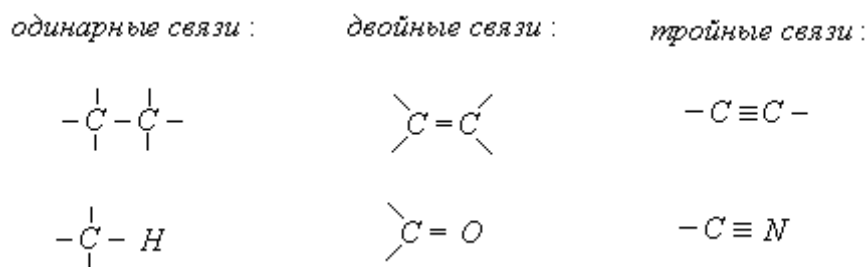
Возможность образования различных структур, соответствующих определенному молекулярному составу, обусловлена следующими свойствами атома углерода:

1. В органических соединениях атом углерода четырехвалентен.

2. Атомы углерода могут соединяться в цепи (1) или циклы (карбоциклы, состоящие только из атомов углерода (2), либо гетероциклы (3), в состав которых помимо атомов углерода входят и атомы другой природы – гетероатомы:



3. Атомы углерода могут быть связаны между собой и с другими атомами простыми (одинарными) и кратными (двойными и тройными) связями:



Теория химического строения объяснила явление изомерии – существование веществ, имеющих одинаковый состав, но различные физические и химические свойства вследствие различного химического строения (порядка соединения атомов в молекуле). *Изомеры* – химические соединения, имеющие одинаковый атомный и изотопный состав, но отличающиеся друг от друга структурной формулой и свойствами. Примером межклассовой изомерии являются этанол  $C_2H_5OH$  и диметиловый эфир  $CH_3 - O - CH_3$ . Оба соединения отвечают одной суммарной формуле  $C_2H_6O$ , однако отличаются порядком соединения атомов в молекуле, обладают различными физическими и химическими свойствами. Так, этанол – жидкость, растворимая в воде, диметиловый эфир – газ, нерастворимый в воде. В этиловом спирте атом водорода, связанный с кислородом, способен замещаться на атом металла; диметиловый эфир  $CH_3 - O - CH_3$  этим свойством не обладает.

Зная структурную формулу соединения, легко описать и объяснить его свойства. И наоборот, зная молекулярную формулу и свойства вещества, можно установить его строение.

Дальнейшим этапом развития строения представлений о строении органических соединений явилась стереохимическая теория (Вант-Гофф, Ле-Бель, 1874). Согласно этой теории, валентные связи атома углерода в алифатических (насыщенных) соединениях направлены к вершинам тетраэдра. Стереохимические представления о пространственном строении молекул позволяет объяснить геометрическую (цис-транс) и оптическую изомерию органических соединений. Пространственные изомеры при одинаковом порядке связи атомов в молекуле отличаются их ориентацией в пространстве.

В основе современного представления и объяснения химических явлений, в особенности взаимного влияния атомов в молекуле лежит электронная (квантовая) теория. Квантовая теория дала возможность установить и взаимосвязь геометрического и электронного строения молекул. Необходимо твердо усвоить понятия о валентных состояниях атома углерода ( $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации) и соответствующих им типах связей углерода ( $\sigma$ -,  $\pi$ -связи; простая, двойная, тройная связи), а также геометрическом строении молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

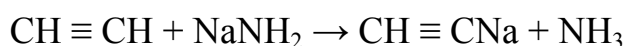
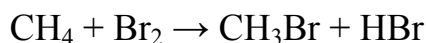
Современные представления о строении органических соединений дают возможность объяснить влияние строения веществ на их реакционную способность и механизмы химических реакций. Механизм реакции –

это детальное описание ее движущих сил всех последовательных стадий, включая промежуточные состояния. При различных химических превращениях ковалентная связь может распадаться и образовываться вновь двойным образом. В одном случае электронная пара, образующая связь между атомами распадается таким образом, что остается по одному электрону у каждого атома (гомолитический или радикальный разрыв):  $A : B \rightarrow A + B$ . При этом происходит образование двух электронейтральных частиц – свободных радикалов, обладающих большой реакционной способностью вследствие наличия неспаренного электрона. Реакциям, протекающим по этому механизму, способствует высокая температура, облучение, действие инициаторов. В другом случае электронная пара целиком переходит к одному из связанных ею атомов. При этом атом, к которому переходит электронная пара, превращается в отрицательно заряженную частицу – анион, а атом, отдавший эту электронную пару – в положительно заряженную частицу – катион (гетеролитический или ионный разрыв):  $A : B \rightarrow A^+ + B^-$ . Гетеролитическому разрыву связи способствует полярный характер связи, полярные растворители, ионные реагенты и ионные катализаторы. В свою очередь, реакции, протекающие по ионному механизму, подразделяются на электрофильные и нуклеофильные в зависимости от характера частицы, атакующей молекулу.

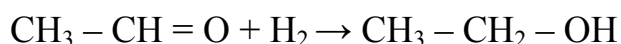
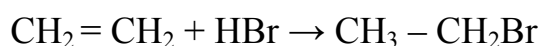
В основу классификации органических реакций положены изменения, происходящие с одним из реагирующих веществ (обязательно органическим), называемым субстратом. Взаимодействующее с ним вещество называется реагентом.

Если не происходит изменения углеродного скелета субстрата, то в зависимости от характера взаимодействия субстрата и реагента различают следующие типы реакций:

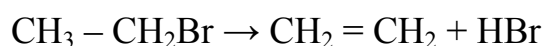
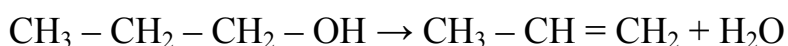
1. Реакции замещения, например:



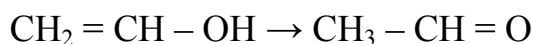
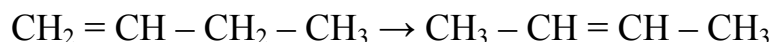
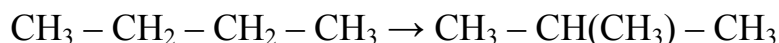
2. Реакции присоединения, например:



3. Реакции отщепления (элиминирования), например:

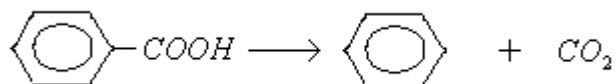
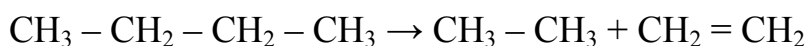


4. Реакции изомеризации, молекулярной перегруппировки, например:

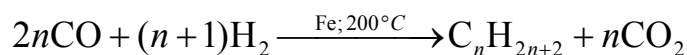


Важнейшими реакциями, протекающими с изменением углеродного скелета, являются:

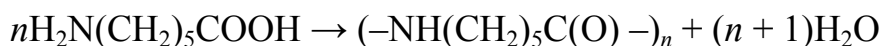
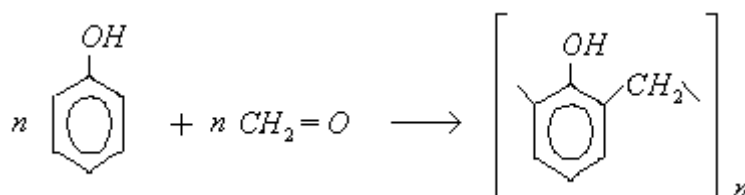
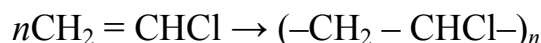
1. Реакции разложения, например:



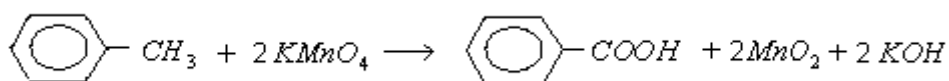
2. Реакции синтеза углеродной цепи (не являющиеся реакциями замещения и присоединения), например:



3. Реакции полимеризации и поликонденсации, например:



В особую группу выделяют окислительно-восстановительные реакции, например:

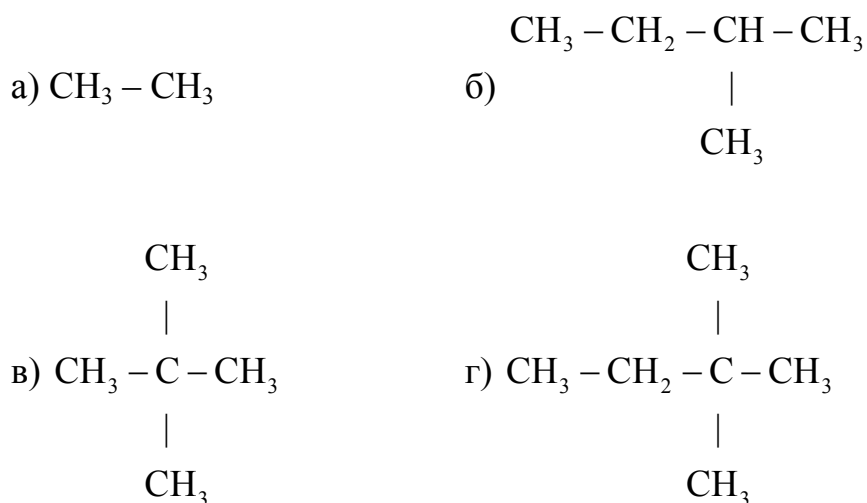


Прежде, чем приступить к изучению отдельных классов органических соединений, необходимо понять основные принципы составления названий соединений – их номенклатуры. На первых этапах развития органической химии названия соединений складывались исторически и были случайными. Список возникших таким образом названий называют *тривиальной номенклатурой*. Так, первые 4 члена гомологического ряда алканов получили тривиальные названия: метан  $\text{CH}_4$ , этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ , бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Однако из-за большого числа органических веществ такая номенклатура удобна только для базовых соединений, поэтому для каждого класса органических веществ была предложена *рациональная номенклатура (РН)*,

в соответствии с которой органические соединения рассматриваются как производные простейшего члена гомологического ряда данного класса органических соединений. При этом названия радикалов перечисляются перед основной названия в алфавитном порядке, либо в порядке усложнения. В случае присутствия двух или более одинаковых радикалов название этого радикала не дублируется, а используются греческие приставки: ди-, три-, тетра- и т. д.

Однако и эта номенклатура не удобна для сложных молекул. В связи с этим Международным союзом по общей и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC) была разработана более совершенная *систематическая (международная) номенклатура (МН)*. По этой номенклатуре за основу принимают название нормального (неразветвленного) углеводорода, соответствующего самой длинной неразветвленной цепи углеродных атомов, имеющейся в молекуле (в качестве примера в табл. 1 Приложения приведены систематические названия предельных углеводородов с неразветвленной цепью). Важно правильно определить направление нумерации углеродных атомов основной цепи. Для алканов правильной считается такое направление нумерации, при котором сумма порядковых номеров заместителей (локантов) будет минимальной. В случае ненасыщенных углеводородов основную цепь, включающую кратную связь, нумеруют таким образом, чтобы кратная связь получила меньшие локанты. В случае соединений, содержащих функциональные группы различной природы, углеродные атомы основной цепи нумеруются по порядку таким образом, чтобы старшая функциональная группа получила меньший локант. Перед основной названия указывают локант углеродного атома, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Если заместителей несколько, их перечисляют в алфавитном порядке, указывая цифрой положение каждого в основной цепи. При наличии одинаковых заместителей используются множительные приставки. Наличие старшей функциональной группы указывается соответствующим суффиксом после основы названия с указанием положения этой функциональной группы в основной цепи. Названия основных углеводородных радикалов, а также названия функциональных групп в порядке старшинства приведены в табл. 2 и табл. 3 Приложения.

**Пример 1.** Какие из приведенных ниже соединений являются гомологами, изомерами? Назовите приведенные соединения по международной (МН) и рациональной (РН) номенклатуре.



*Решение.* Поскольку для алканов характерна изомерия, связанная с различным строением углеродного скелета, то изомерами будут являться соединения, имеющие одинаковый количественный состав, но различный порядок соединения углеродных атомов в молекуле. Таким образом, изомерами являются соединения б) и в), отвечающие общей формуле  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

По определению гомологами являются соединения, суммарная формула которых отличается на постоянную структурную единицу метиленовую группу  $-\text{CH}_2-$ . Представленные соединения отвечают следующим суммарным формулам: а)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; б)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; в)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; г)  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Следовательно, ближайшими гомологами являются соединения: б) и г); в) и г).

В соответствии с правилами МН за главную принимается наиболее длинная неразветвленная цепь углеродных атомов. Основу названия составляет название алкана неразветвленного (нормального) строения с соответствующим количеством углеродных атомов. Перед основой названия перечисляются в алфавитном порядке заместители с соответствующими им номерами углеродных атомов основной цепи.

Так, для соединения а) углеродная цепь состоит из 2-х атомов, что соответствует *этану*.

Для соединения б) самая длинная углеродная цепь состоит из 4-х углеродных атомов, что соответствует *бутану*. Цепь нумеруется с того конца, к которому ближе разветвление. Таким образом, при втором углеродном



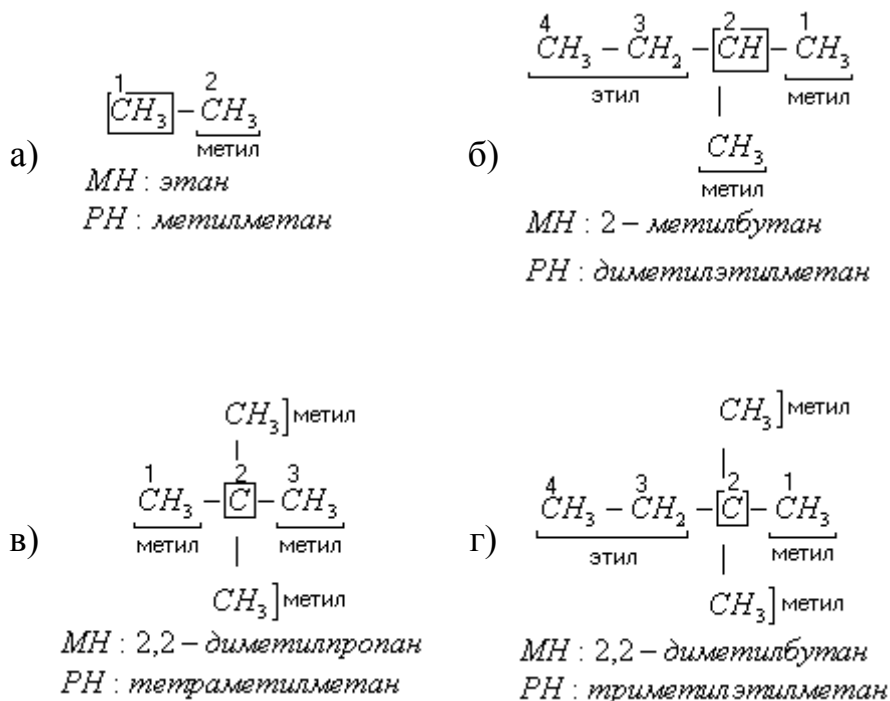
атоме основной цепи находится заместитель метил  $-\text{CH}_3$ . Название данного соединения *2-метилбутан*.

Соединение в) содержит самую длинную углеродную цепь, состоящую из 3-х углеродных атомов, что соответствует пропану. Поскольку при втором углеродном атоме основной цепи находятся два одинаковых заместителя – метильные группы  $-\text{CH}_3$ , необходимо использовать множительную приставку *-ди*. Следовательно, название данного соединения по МН: *2,2-диметилпропан*.

Самая длинная углеродная цепь соединения г) состоит из 4-х углеродных атомов (бутан). При втором углеродном атоме две метильных группы. Название соединения по МН: *2,2-диметилбутан*.

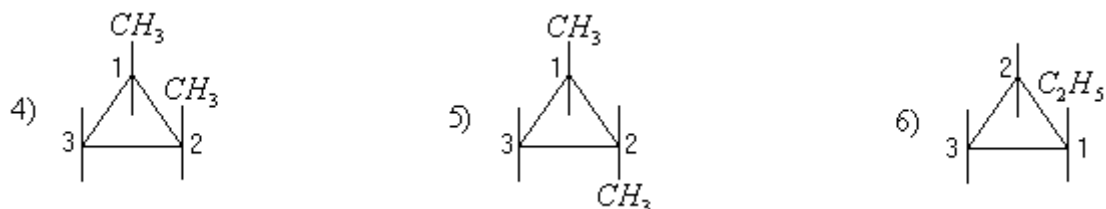
В соответствии с правилами РН алканы рассматриваются как продукт замещения на алкильные радикалы атомов водорода в молекуле метана. За основу принимается атом углерода с наибольшей степенью замещения. Заместители перечисляются в алфавитном порядке перед основой названия ("метан").

Таким образом, представленные соединения называются: а) *метилметан*, б) *диметилэтилметан*, в) *тетраметилметан*, г) *триметилэтилметан*.

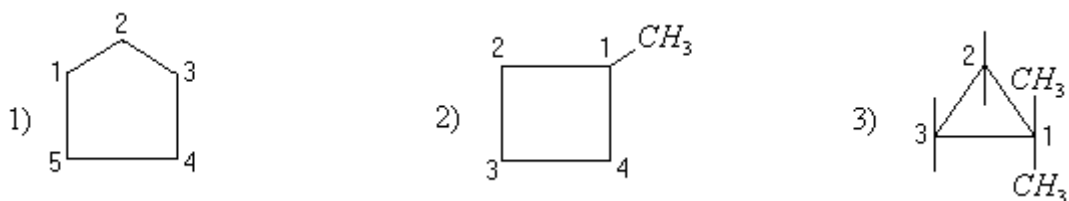


**Пример 2.** Приведите структурные формулы всех изомерных циклоалканов состава  $C_5H_{10}$ . Назовите эти соединения. Примером каких видов изомерии они являются?

*Решение.* Поскольку для циклоалканов характерны такие виды изомерии как структурная и *цис-транс*-изомерия, для соединения  $C_5H_{10}$  возможно существование следующих изомерных соединений:



Кольцо соединения 1) состоит из пяти углеродных атомов, следовательно, это соединение – *циклопентан*. Кольцо соединения 2) состоит из четырех углеродных атомов, что соответствует алкану бутану; углеродные атомы цикла нумеруются так, чтобы углеродный атом с заместителем получил меньший номер; таким образом, соединение 2) – *метилциклобутан*. Циклопентан и метилциклобутан изомерны по числу углеродных атомов цикла. Соединения 3)-6) содержат цикл, состоящий из трех углеродных атомов, т. е. являются циклопропанами. При этом они изомерны циклопентану и метилциклобутану по числу углеродных атомов в цикле. Соединение 3) – *1,1-диметилциклопропан* – изомерно соединению 4) и 5) расположению заместителей в кольце. Соединения 4) и 5) являются *цис-транс*-изомерами относительно друг друга (*цис-1,2-диметилциклопропан* и *транс-1,2-диметилциклопропан* соответственно), поскольку отличаются только ориентацией заместителей относительно плоскости цикла (если заместители находятся по одну сторону относительно плоскости цикла, соединение является *цис*-изомером, если заместители находятся по разные стороны относительно плоскости цикла, то соединение является *транс*-изомером). Соединение 6) является *этилциклопропаном* и изомерно соединениям 3), 4) и 5) по числу углеродных атомов в заместителях.



### *Вопросы для самопроверки*

1. Что является предметом изучения органической химии? Чем обусловлено выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину?

2. Перечислите основные сырьевые источники органических соединений?

3. Сформулируйте основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова. Охарактеризуйте ее значение для развития органической химии.

4. Дайте определение основным типам химической связи: ионной, ковалентной, полярной, неполярной,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, простой и кратной.

5. Какие виды гибридизации возможны для атома углерода? Охарактеризуйте в каждом случае форму и пространственную направленность атомных орбиталей.

6. Изобразите электронное строение невозбужденного атома углерода, возбужденного атома углерода в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации. Какие валентные углы характерны для атома углерода в этих гибридных состояниях?

7. Приведите примеры структурных и пространственных изомеров? Какие виды структурной и пространственной изомерии вы знаете?

8. Что положено в основу классификации органических соединений? По какому принципу определяется принадлежность органического соединения к определенному классу?

## **Раздел 2. Углеводороды**

**Алканы.** Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Алкильные радикалы. Получение алканов из нефти и природного газа. Синтетические способы получения: восстановлением галогенпроизводных углеводородов, гидролизом магнийгалогеналкилов, гидрированием непредельных углеводородов, из солей карбоновых кислот по реакции Кольбе, из галогенопроизводных по реакции Вюрца. Физические свойства алканов. Химические свойства: реакции с галогенами, азотной кислотой, сульфохлорирование и сульфоокисление, окисление и дегидрирование. Правило Зайцева. Отдельные представители.

### Методические указания

Алканы – предельные (насыщенные) углеводороды с открытой цепью, характеризующиеся общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Начиная от простейшего представителя алканов метана  $CH_4$  можно построить *гомологический ряд* – ряд соединений, соседние члены которого имеют однотипное строение и отличаются друг от друга на постоянную структурную единицу, называемую гомологической разностью (группа  $-CH_2-$ ). Этот принцип строения гомологического ряда характерен и для других классов органических соединений. Члены гомологического ряда имеют подобные химические и закономерно изменяющиеся по мере изменения количественного состава физические свойства.

Изомерия алканов обусловлена изомерией углеродной цепи (изомерией углеродного скелета), т. е. порядком взаимного расположения углеродных атомов в молекуле.

Атомы углерода в алканах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и связаны между собой только простыми  $\sigma$ -связями. Состояние  $sp^3$ -гибридизации реализуется в результате гибридизации (смешивания) одного s- и трех p-электронных орбиталей, при этом образуется 4 равноценных гибридных орбитали, располагающихся под углом  $109^\circ 28'$  друг к другу и образующих тетраэдрический узел химической связи. Высокая прочность ковалентных  $\sigma_{C-C}$ - и  $\sigma_{C-H}$ -связей, их невысокая полярность, а также полное валентное насыщение обеспечивает химическую инертность алканов к большинству реагентов, неспособность к реакциям присоединения. Для предельных углеводородов характерны реакции *замещения* и *расщепления* с участием  $\sigma_{C-H}$ - и  $\sigma_{C-C}$ -связей.

Неполярные  $\sigma$ -связи в алканах способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. В связи с этим реакции замещения с участием  $\sigma_{C-H}$ -связей для алканов идут по свободно-радикальному механизму  $S_R$  (от англ. substitution radicalic). Такие процессы требуют большой энергии активации: для их протекания требуется высокая температура, облучение. В результате таких реакций получают производные алканов, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Место вступления заместителя в молекулу алкана определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью

возникающего радикала. В связи с различиями в прочности связи С–Н первичного, вторичного и третичного атомов углерода наиболее стабильны радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода, менее стабильны радикалы со свободным электроном у вторичного атома углерода; радикалы со свободным электроном у первичного атома углерода являются наименее стабильными. Подобные закономерности объясняются способностью алкильных радикалов участвовать в делокализации неспаренного электрона на центральном атоме углерода за счет дополнительной поляризации связей С–Н, ближайших к указанному атому. Влияние такого типа, оказываемое за счет поляризации одинарных связей, называется индуктивным эффектом. Эффект, приводящий к увеличению электронной плотности на атоме углерода, называется положительным индуктивным эффектом (+I); эффект, приводящий к снижению электронной плотности на атоме углерода, называется отрицательным индуктивным эффектом (–I).

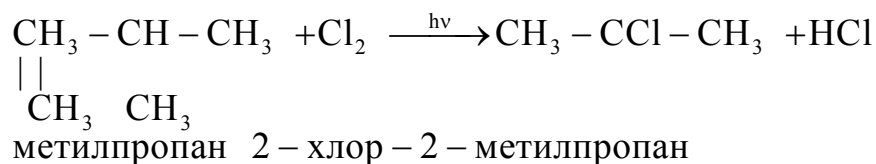
Таким образом, в алканах в результате реакций  $S_R$  легче всего образуются производные с замещенным атомом водорода при третичном атоме углерода, труднее – при вторичном атоме углерода; еще более затруднено замещение при первичном атоме углерода.

Примерами реакций замещения с участием  $\sigma_{C-H}$ -связей алканов, протекающих по механизму  $S_R$ , являются реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, сульфохлорирования и сульфоокисления.

**Пример 1.** Напишите реакцию хлорирования метилпропана при облучении, объясните ее механизм.

*Решение.* Реакция хлорирования метилпропана протекает под влиянием облучения как свободнорадикальное замещение атома водорода на атом хлора. Место вступления заместителя в молекулу алкана определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. В связи с различиями в прочности связи С–Н первичного, вторичного и третичного атомов углерода наиболее стабильны радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода, менее стабильны радикалы со свободным электроном у вторичного атома углерода; радикалы со свободным электроном у первичного атома углерода являются наименее стабильными. Следовательно, реакция хлорирования метилпропана

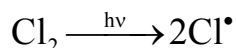
преимущественно протекает с замещением атома водорода при третичном углеродном атоме в соответствии со схемой:



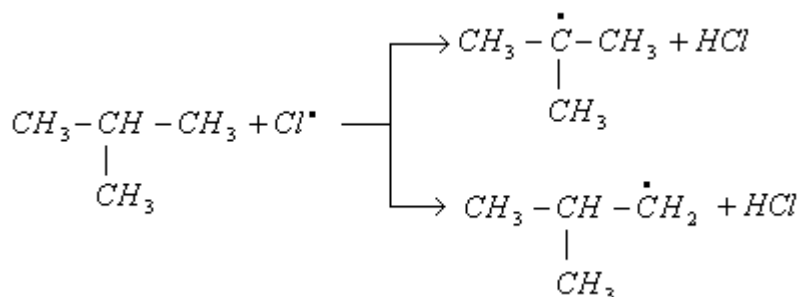
Реакция хлорирования метилпропана протекает по свободно-радикальному механизму  $S_R$ .

### *Механизм реакции*

I стадия: инициирование цепи. Хлорирование метилпропана начинается с гомолитического распада молекулы хлора под влиянием УФ излучения (фотохимическое хлорирование) или температуры (термическое хлорирование):

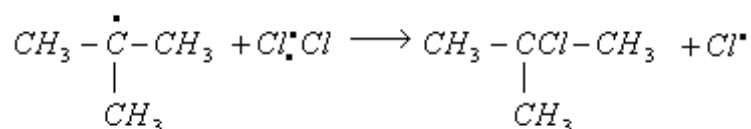


II стадия: рост цепи. Атом хлора атакует молекулу метилпропана с образованием свободных радикалов – частиц, несущих один неспаренный электрон. Для метилпропана возможно образование двух свободных радикалов в зависимости от места атаки радикала хлора:



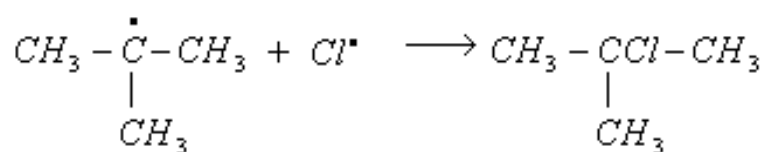
Радикал со свободным электроном при третичном атоме углерода является более устойчивым, образуется с большей скоростью. В результате в реакционной массе преобладают радикалы именно этого типа, т. е. их содержание намного превышает содержание радикалов со свободным электроном при первичном углеродном атоме.

При взаимодействии свободного радикала со второй молекулой хлора образуется хлорметилпропан и атом хлора – новая активная частица с неспаренным электроном:

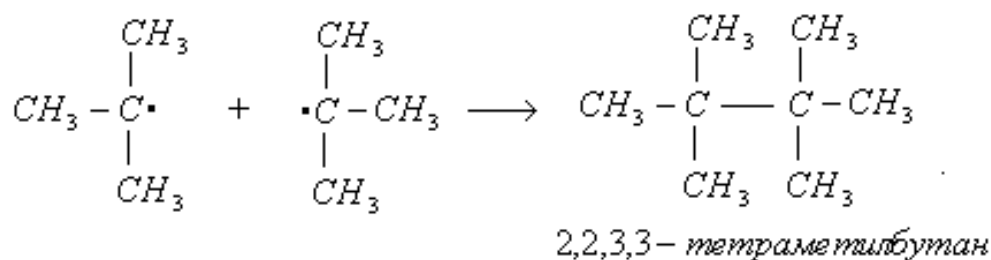


Активная частица хлора способна взаимодействовать со следующей молекулой алкана, образуя новый свободный алкильный радикал и т. д.

III стадия: обрыв цепи. Исчезновение свободных радикалов, ведущее к прекращению всей реакции хлорирования в целом, возможно вследствие взаимодействия и соединения радикалов между собой с образованием стабильных молекул.



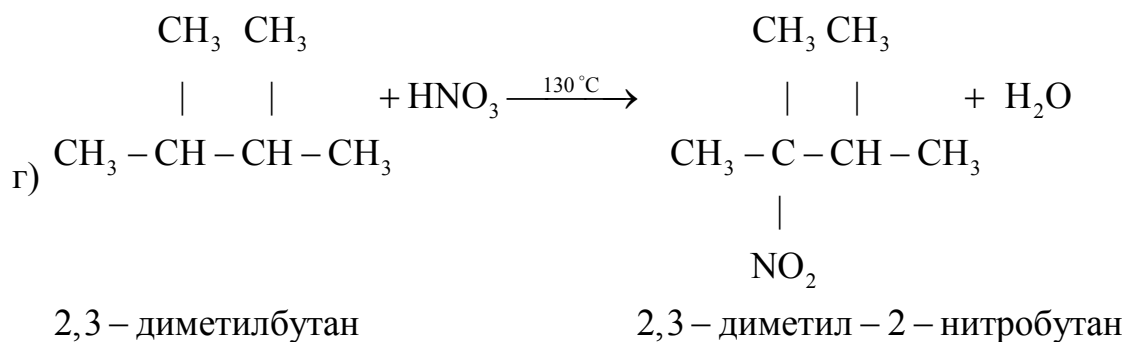
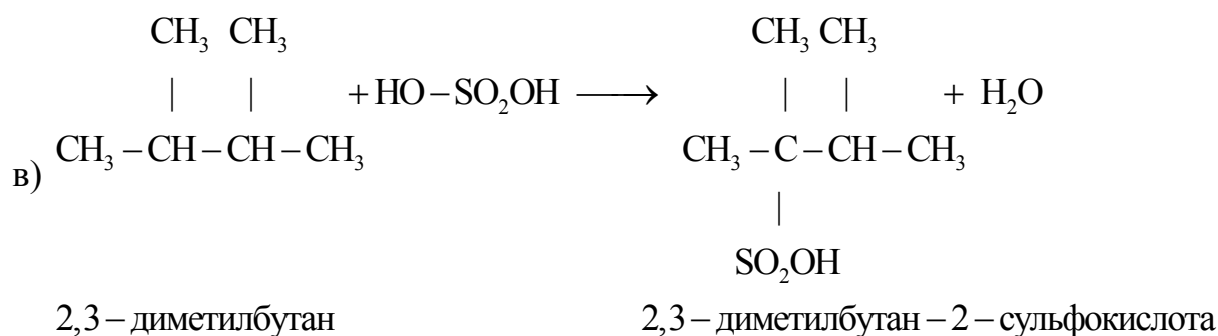
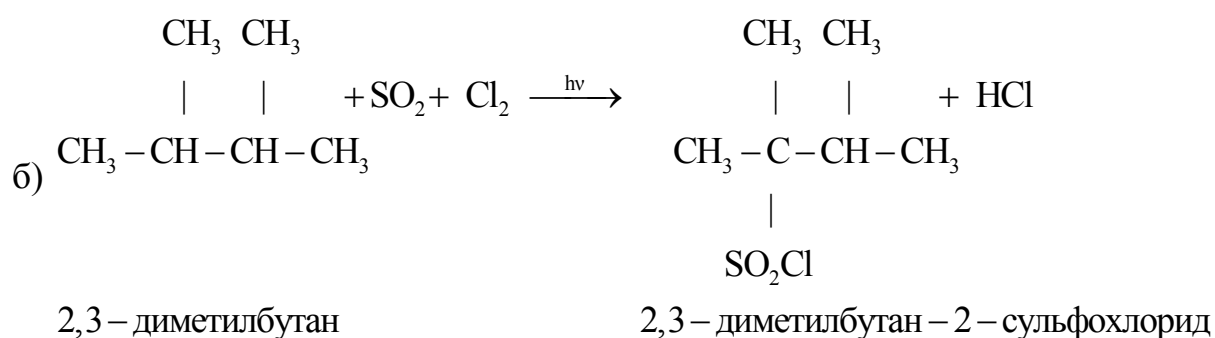
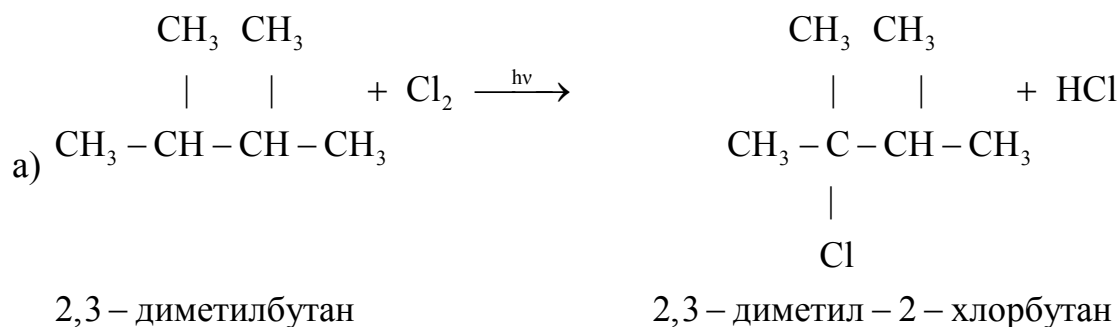
При взаимодействии двух алкильных свободных радикалов в качестве побочного продукта реакции хлорирования возможно образование алкана с удвоенным количеством углеродных атомов по сравнению с исходными веществами:



**Пример 2.** Какие соединения образуются при действии на 1 моль 2,3-диметилбутана 1 моль следующих соединений: а)  $\text{Cl}_2$  на свету; б)  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  на свету; в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) 10 % азотная кислота при температуре 130–140 °С и повышенном давлении (реакция М.И. Коновалова). Напишите схемы соответствующих реакций.

*Решение.* В связи с насыщенностью и малой полярностью связей для алканов характерны реакции замещения с участием  $\sigma_{\text{C-H}}$ -связей, протекающие по свободно-радикальному механизму  $S_R$ , т. е. неполярные  $\sigma$ -связи в алканах способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов (легче всего замещение идет при третичном атоме углерода). Поскольку исходные вещества вступают в реакцию замещения в эквимольном количестве (1 моль алкана : 1 моль реагента),

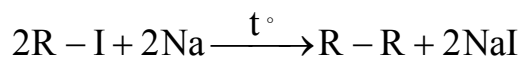
то продуктом реакции является монозамещенный алкан. Реакции протекают по схемам:



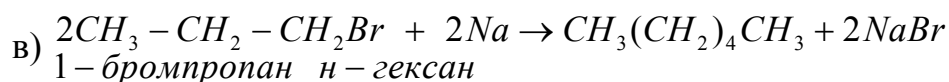
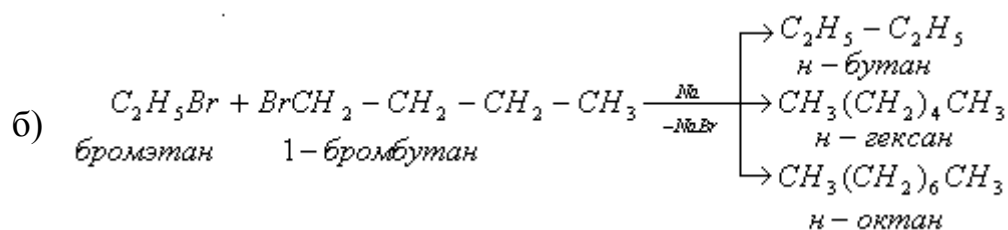
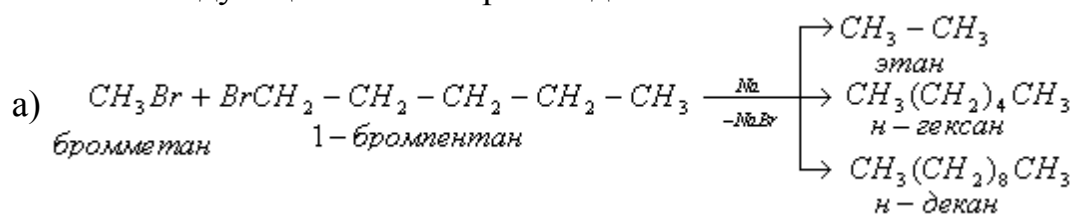


**Пример 3.** Из каких бромпроизводных алканов может быть получен н-гексан по реакции Вюрца? Напишите схемы соответствующих реакций. В каком случае выход н-гексана будет наибольшим?

*Решение.* Реакция Вюрца протекает при действии металлического натрия на галогенпроизводные алканов с образованием углеводородов с большим числом углеродных атомов по сравнению с исходными галогеналкилами:



Получение н-гексана по реакции Вюрца в соответствии со схемой возможно из следующих галогенпроизводных:



В случае использования в качестве исходных веществ смеси галогеналкилов (реакции а) и б)) в результате их взаимодействия образуется несколько углеводородов, что приводит к снижению выхода основного продукта реакции. Следовательно, максимальное количество н-гексана будет получено при использовании в качестве исходного вещества 1-бромпропана.

### Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте понятие гомологического ряда, гомологической разности. Какова общая формула гомологического ряда алканов? Напишите молекулярные формулы предельных углеводородов, содержащих 8, 12 и 20 атомов углерода.

2. Какова пространственная конфигурация углеродных цепей алканов?

3. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в этане? К каким типам связи (ионная и ковалентная,  $\sigma$ - или  $\pi$ -, полярная или неполярная) относятся связи между атомами С-С и С-Н в молекуле пропана?

4. Какой особенностью электронного строения простых С–С связей алканов обусловлена возможность вращения частей молекулы вокруг этой связи? Является ли это вращение вполне свободным?

5. Приведите примеры реакций замещения, отщепления и разложения для пропана.

6. Один из галогенов практически инертен по отношению к метану, в то время как другой реагирует с ним бурно до полного замещения. О каких галогенах идет речь? Приведите схемы соответствующих реакций, опишите механизм.

7. Поясните, как изменяется индукционный эффект в ряду радикалов: н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил? Объясните.

8. Почему в реакциях свободнорадикального замещения легче всего замещается водород у третичного атома углерода?

9. Приведите состав нефти и способы ее переработки. Поясните отличие процессов перегонки и крекинга углеводородов.

**Алкены.** Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Промышленные способы получения: дегидрирование и крекинг алканов. Получение из галогенопроизводных, спиртов, частичным гидрированием алкинов. Физические свойства. Химические свойства: каталитическое гидрирование, реакции электрофильного присоединения и их механизм (присоединение галогенов, галогеноводородов, серной кислоты, гидратация). Объяснение правила Марковникова с точки зрения современных электронных представлений. Окисление, озонирование, полимеризация. Отдельные представители: этилен, полиэтилен, пропилен, бутилен.

#### *Методические указания*

Алкены (олефины) – непредельные (ненасыщенные, этиленовые) углеводороды с открытой цепью, характеризующиеся наличием в молекуле углеродных атомов, образующих двойную связь с соседним атомом углерода. Алкены образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , первым членом которого является этилен  $CH_2 = CH_2$ .

Изомерия алкенов обусловлена изомерией углеродного скелета (порядком взаимного расположения углеродных атомов), а также положением двойной связи. Кроме того, в ряду алкенов имеет место пространственная (геометрическая) изомерия, так называемая *цис-транс*-изомерия. *Цис*-изомеры содержат определенные атомы или группы атомов при атомах углерода с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи,

*транс*-изомеры – по разные стороны. Существование *цис-транс*-изомерии в ряду алкенов обусловлено наличием двойной связи: энергетический барьер вращения вокруг двойной углерод-углеродной связи составляет 263 кДж/моль по сравнению 10–12 кДж/моль, составляющими энергетический барьер вращения вокруг одинарной  $\sigma$ -связи.

Атомы углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, которое реализуется в результате гибридизации одного  $s$ - и двух  $p$ -электронных орбиталей. При этом образуется 3 гибридных равноценных орбитали, располагающихся в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу и образующих  $\sigma$ -связи с соседними атомами. Оставшаяся негибридной  $p$ -орбиталь располагается перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета; при перекрывании двух таких негибридных  $p$ -орбиталей соседних атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуется  $\pi$ -связь. Таким образом, двойная связь не является суммой двух равноценных  $\sigma$ -связей, а представляет собой сочетание двух типов связей, различных по прочности.  $\pi$ -связь обладает меньшей прочностью по сравнению с  $\sigma$ -связью (разница в прочности составляет приблизительно 257,1 кДж/моль). Снижению прочности  $\pi$ -связи способствует тот факт, что электроны  $\pi$ -связи находятся вне оси между соответствующими атомами углерода и благодаря этому являются более доступными для электрофильных реагентов. Высокой реакционной способности  $\pi$ -связи также способствует повышенная электронная плотность в данной области. При разрыве  $\pi$ -связи в молекуле алкена атомы углерода переходят в состояние  $sp^3$ -гибридизации и остаются связанными между собой одинарной  $\sigma$ -связью, участвуя в характерных для непредельных углеводородов реакциях *присоединения* по месту разрыва  $\pi$ -связи. В связи с высокой электронной плотностью в области двойной связи, эта связь в реакциях присоединения обычно выступает в качестве донора электронов. Поэтому для алкенов характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного присоединения  $A_E$  (от англ. addition electrofilic).

В случае несимметричных алкенов в отсутствии перекисей присоединение осуществляется в соответствии с *правилом В.В. Марковникова*: водород направляется преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи. Такое направление течения реакций  $A_E$  определяется относительной стабильностью образующихся катионов, а также в результате делокализации положительного заряда, в которой участвуют соседние атомы.

Примерами реакций присоединения, протекающих по механизму  $A_E$ , являются следующие реакции: галогенирование, гидрирование, гидрогалогенирование, гипогалогенирование, гидратация, гидроформилирование (оксосинтез), алкилирование, полимеризация, окисление алкенов.

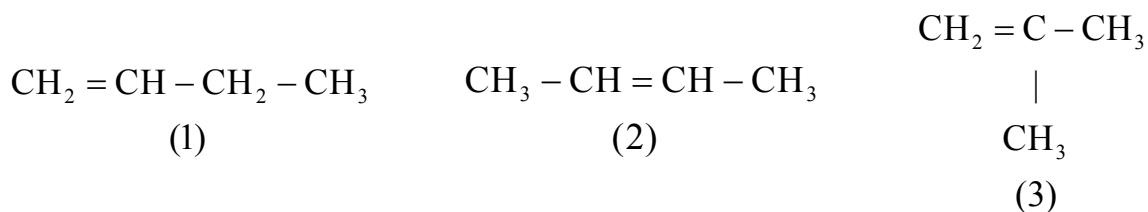
Обратите внимание на реакции качественного определения двойных связей, а также на реакции окисления и озонлиза, применяющихся для установления положения двойных связей в молекуле алкена. Большой интерес представляют также реакции полимеризации алкенов, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, находящихся широкое применение в различных отраслях промышленности (полиэтилен, полипропилен).

**Пример 1.** Приведите формулы ближайших гомологов соединения  $C_3H_6$ . Если возможно, напишите структурные формулы изомерных алкенов, отвечающих этим формулам. Примерами каких видов изомерии они являются? Назовите соединения по МН и РН номенклатуре.

*Решение.* Гомологами называются соединения, строение которых отличается на одну и ту же структурную единицу – метиленовую группу  $-CH_2-$ . Таким образом, по определению для соединения  $C_3H_6$  ближайшими гомологами будут являться соединения с количеством атомов углерода ( $3 - 1 = 2$ ) и ( $3 + 1 = 4$ ) и атомов водорода ( $6 - 2 = 4$ ) и ( $6 + 2 = 8$ ) соответственно, т. е. это соединения, отвечающие суммарным формулам  $C_2H_4$  и  $C_4H_8$ .

Соединению  $C_2H_4$  отвечает единственно возможная структурная формула:  $CH_2 = CH_2$ . Основная цепь данного соединения состоит из двух углеродных атомов и соответствует алкану этану; в соответствии с правилами МН наличие двойной связи отмечается путем замены суффикса *-ан* на *-ен*. Таким образом название соединения по МН – *этен*. Соединение  $CH_2 = CH_2$  является первым членом гомологического ряда и в соответствии с РН называется *этилен*.

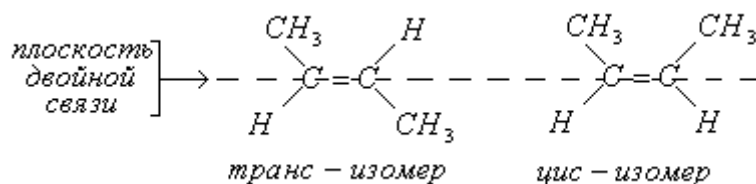
Соединению  $C_4H_8$  отвечают следующие структурные формулы изомерных алкенов:



Изомерные соединения (1) и (2) обладают одинаковой структурой углеродной цепи, но отличаются положением двойной связи; следовательно, являются примером изомерии положения двойной связи. Изомер (3) отличается от (1) и (2) последовательностью соединения углеродных атомов, т. е. является структурным изомером по отношению к (1) и (2).

Явление *цис-транс*-изомерии (пространственной, геометрической изомерии) реализуется в том случае, когда при каждом из углеродных атомов этиленовой группировки присутствуют отличные друг от друга заместители, перемещение которых (вращение вокруг  $\sigma$ -связи этиленовой группировки) невозможно без разрыва двойной связи. *Цис*-изомеры содержат определенные атомы или группы атомов при атомах углерода с двойной связью по одну сторону от плоскости этой связи, *транс*-изомеры – по разные стороны.

В соединении (2) при каждом из углеродных атомов этиленовой группировки присутствуют отличные друг от друга заместители – атом водорода и радикал метил  $-\text{CH}_3$ . Таким образом, соединение (2) образует *цис-транс*-изомеры:



В соответствии с правилами МН главная цепь соединения (1) состоит из четырех углеродных атомов, что соответствует бутану. Путем замены суффикса *-ан* на *-ен* получаем основу названия – *бутен*. Нумерация углеродных атомов главной цепи осуществляется с того конца, к которому ближе двойная связь. Двойная связь находится в положении 1–2 (между 1 и 2 углеродными атомами главной цепи). Таким образом, в соответствии с правилами МН название соединения (1) – *бутен-1*.

Соединение (2) обладает углеродной цепью, идентичной соединению (1), но отличается положением двойной связи, которая в данном случае находится в положении 2–3. Таким образом, по МН соединение (2) – *бутен-2*. *Цис*- и *транс*-изомеры соответственно называются *цис-бутен-2* и *транс-бутен-2*.

Главная цепь соединения (3) состоит из трех углеродных атомов, что соответствует алкану пропану. Поскольку в данном случае двойная связь может находиться только в положении 1–2, а радикал метил – только





**Алкины.** Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Промышленные методы получения. Синтез из галогенпроизводных, алкилированием ацетилена. Физические свойства. Химические свойства: присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов, воды, спиртов, карбоновых кислот, синильной кислоты. Механизм реакций электрофильного и нуклеофильного присоединения. Реакция полимеризации, конденсации с альдегидами и кетонами. Образование ацетиленидов. Отдельные представители: ацетилен, винилацетилен.

#### *Методические указания*

Алкины – непредельные (ненасыщенные, ацетиленовые) углеводороды с открытой цепью, характеризующиеся наличием в молекуле углеродных атомов, образующих тройную связь с соседним атомом углерода. Алкины образуют гомологический ряд общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ , первым членом которого является этин (ацетилен)  $C\equiv C$ .

Для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции, протекающие по механизму  $A_E$  – гидрогалогенирование, галогенирование и др. В отличие от алкенов, алкины способны к присоединению двух молекул реагента за счет разрыва двух  $\pi$ -связей. Реакции присоединения осуществляются в 2 стадии: сначала присоединяется одна молекула реагента с образованием замещенного алкена, затем – вторая молекула реагента с образованием замещенного алкана. В полярных растворителях (например, из водных растворов) присоединение полярных молекул осуществляется по правилу В.В. Марковникова, а в слабополярных (например, ледяная уксусная кислота) может нарушаться. Присоединение может протекать как по электрофильному (бромирование, гидробромирование), так и по нуклеофильному (присоединение спиртов в щелочной среде) механизму.

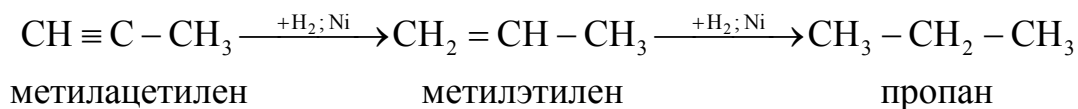
Атомы водорода, связанные с ацетиленовой группировкой обладают протонной подвижностью (кислотные свойства), что объясняется значительной поляризацией связи  $C-H$  ацетиленовой группировки, а также относительной стабильностью образующегося при депротонизации карбаниона:  $R-C\equiv C-H \rightarrow R-C\equiv C^- + H^+$ . Протонная подвижность атомов водорода тройной связи, находящейся на конце молекулы  $R-C\equiv C-H$  (терминальной тройной связи) проявляется в реакциях их замещения на атомы металла. При этом получают металлорганические производные алкинов – ацетилениды.



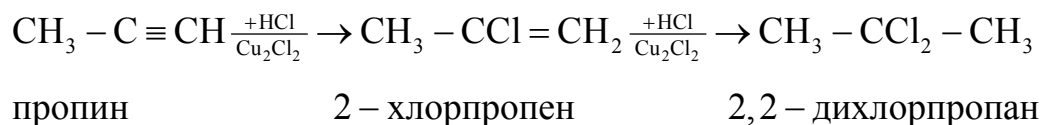
**Пример 1.** Напишите схемы реакций метилацетилен со следующими реагентами, назовите промежуточные и конечные продукты, укажите условия протекания реакций: а) 2 моль  $H_2(Ni)$ ; б) 2 моль  $HCl(H_2O)$ ; в) 1 моль  $HBr(ROOR)$ . По какому механизму протекают данные реакции?

*Решение.* В случае полярных растворителей (например, водных растворов) представленные реакции (гидрирования, гидрогалогенирования) протекают в соответствии с механизмом  $A_E$  с разрывом обеих  $\pi$ -связей путем последовательного присоединения двух молекул реагента. При этом присоединение полярных молекул осуществляется в соответствии с правилом В.В. Марковникова. В слабополярных растворителях (например, ледяная уксусная кислота или перекиси) реализуется механизм радикального присоединения  $A_R$ , а присоединение полярных молекул может осуществляться против правила Марковникова.

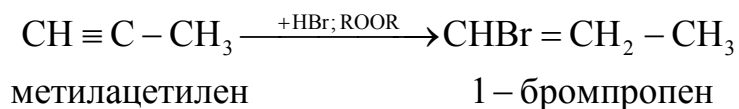
а) реакция каталитического гидрирования алкинов в присутствии никеля осуществляется при повышенной температуре и давлении в соответствии со схемой:



б) при гидрогалогенировании алкинов из водных растворов присоединение обеих молекул галогеноводорода протекает последовательно в соответствии с правилом Марковникова; реакция требует нагревания или присутствия катализаторов ( $Cu_2Cl_2$ ,  $HgCl_2$ ):



в) гидрогалогенирование алкинов в присутствии перекисей  $ROOR$  осуществляется против правила Марковникова по  $A_R$  механизму (присоединяется только бромоводород, хлороводород в данных условиях в реакцию не вступает:



### *Вопросы для самопроверки*

1. Какова природа тройной связи с точки зрения современных представлений?
2. Охарактеризуйте sp-гибридное состояние атома углерода. Изобразите электронное строение молекулы метилацетилена. Объясните строение и расположение атомных орбиталей.
3. Сравните длину углерод-углеродной связи в этилене и ацетилене, объясните имеющиеся различия. Как это сказывается на химических свойствах ацетилена?
4. Выведите структурные формулы всех изомерных ацетиленовых углеводородов с молекулярной формулой  $C_5H_8$ . Назовите их по рациональной и международной номенклатуре.
5. Напишите уравнение реакции Кучерова для ацетилена, для метилацетилена.
6. Опишите важнейшие промышленные методы получения ацетилена.
7. Рассмотрите различные типы олигомеризации ацетилена. Каковы условия для их проведения?
8. Приведите примеры промышленных синтезов на основе ацетилена: синтез бензола, винилацетилена, винилацетата, акрилонитрила.
9. Чем объясняется кислотный характер атомов водорода в концевых (терминальных) тройных связях? Приведите примеры реакций, характеризующих кислотные свойства терминальных алкинов.

**Алкадиены.** Классификация, номенклатура. Углеводороды с сопряженными двойными связями: дивинил, изопрен. Промышленные способы их получения: из нефтяных газов, по методу С.В. Лебедева. Физические свойства сопряженных диенов. Механизм реакций присоединения, полимеризации. Основные понятия химии ВМС: полимер, олигомер, элементарное звено, степень полимеризации. Методы синтеза полимеров.

### *Методические указания*

Алкадиены – непредельные (ненасыщенные) углеводороды с открытой цепью, молекулы которых содержат в углеродном скелете две двойные связи и отвечают общей формуле  $C_nH_{2n-2}$ . Простейшим алкадином (первым членом гомологического ряда) является пропADIEN (аллен)  $CH_2 = C = CH_2$ .

Для алкадиенов, как и алкенов, характерны следующие виды изомерии: структурная изомерия (изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратных связей), а также *цис-транс*-изомерия (пространственная изомерия).

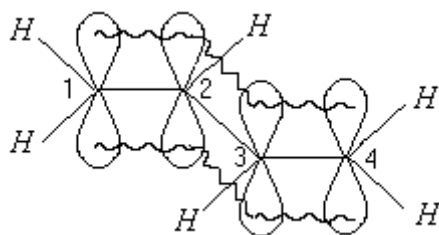
В зависимости от взаимного расположения двойных связей, алкадиены делятся на три основных типа:

а) с изолированными двойными связями (этиленовые группировки разделены одной или более метиленовыми или замещенными метиленовыми группами);

б) с сопряженными двойными связями (этиленовые группировки непосредственно связаны между собой простой одинарной  $\sigma_{C-C}$ -связью);

в) с кумулированными двойными связями (двойные связи примыкают к одному атому углерода).

Особое внимание при изучении данной темы следует обратить на особенности электронного и пространственного строения, химических свойств алкадиенов с сопряженными двойными связями. Сопряженные диеновые углеводороды – соединения с чередующимся расположением двойных и одинарных связей – по своим химическим свойствам с одной стороны напоминают алкены, вступая в реакции присоединения, окисления, озонирования, замещения по аналогичной схеме (каждая из двойных связей вступает в реакцию как индивидуальная). Однако при этом сопряженные диеновые углеводороды обладают и специфическими свойствами, отличающими их как от алкенов, так и от диеновых углеводородов других типов. Особенности химических свойств сопряженных диеновых углеводородов объясняются наличием *эффекта сопряжения* – делокализации  $\pi$ -электронной плотности, распределение ее по всей сопряженной системе и образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных  $p$ -орбиталей четырех углеродных атомов, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В качестве примера на рисунке представлена схема электронного строения сопряженной системы бутадиена – 1,3:

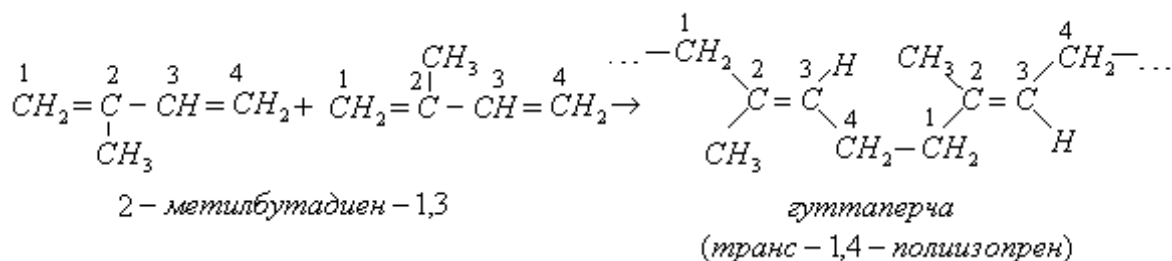


Делокализация  $\pi$ -электронов сопряженной системы сопровождается выделением энергии, которая называется *энергией резонанса* (энергия резонанса бутадиена-1,3 составляет 14,6 кДж/моль). Таким образом, сопряженные системы обладают большей устойчивостью по сравнению с изолированными алкадиенами. В результате образования сопряженной системы происходит частичное выравнивание длин связей: одинарная  $\sigma$ -связь становится короче, а двойная – длиннее.

Для сопряженных диеновых углеводородов, как для алкенов и изолированных алкадиенов, характерны реакции, протекающие по механизму  $A_E$ . Однако, наличие в молекуле сопряженной системы делает их способными присоединять различные реагенты не только по одной из двойных связей (в положении 1–2), но и к крайним атомам сопряженной системы (в положении 1–4) с перемещением двойной связи в положение 2–3. Преимущественное образование продуктов 1,2- или 1,4-присоединения зависит от условий протекания реакции, а также от природы присоединяющегося реагента.

**Пример 1.** Приведите схему реакции полимеризации изопрена с образованием гуттаперчи, если известно, что она является транс-1,4-полиизопреном.

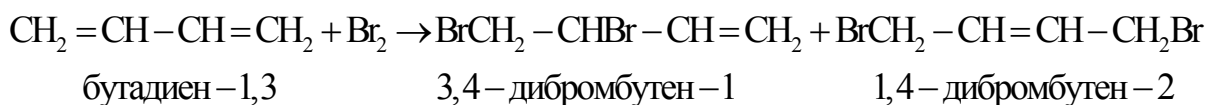
*Решение.* Гуттаперча – каучукообразный термопластичный полимерный материал, мономером которого является изопрен – 2-метилбутадиен-1,3. Гуттаперча является транс-1,4-полиизопреном, т. е. метильные радикалы молекул изопрена располагаются по разные стороны от плоскости двойных связей. При этом сохраняется регулярность строения макромолекулы, т. е. строгая очередность повторения мономерных звеньев:



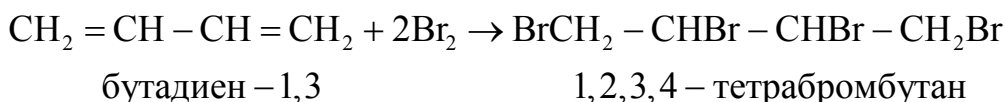
**Пример 2.** Напишите схемы реакций присоединения  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$  к бутадиену-1,3.

*Решение.* При присоединении к молекуле бутадиена – 1,3 одной молекулы брома образуются непредельные дибромиды – продукты присоеди-

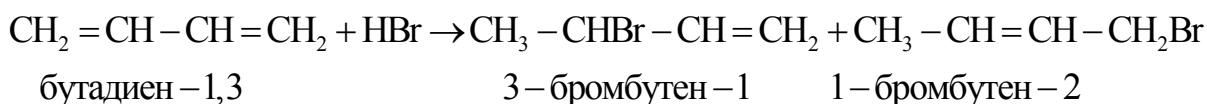
нения молекулы брома к диеновой системе. При низкой температуре ( $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) образуется преимущественно 1,2-дибромид (80 %), а при повышенной ( $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – 1,4-дибромид (более 50 %):



Проведение реакции в избытке брома приводит к образованию тетрабромидов:



При присоединении бромоводорода наблюдается та же закономерность, что и в случае бромирования: при низкой температуре преобладает продукт 1,2-присоединения, а при повышенной температуре – продукт 1,4-присоединения:



При этом следует отметить, что присоединение осуществляется в соответствии с правилом В.В. Марковникова.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их по систематической номенклатуре. К какому типу диеновых углеводородов относится каждый из них?

2. Изобразите атомноорбитальную модель молекулы бутадиена – 1,3. Как отражаются особенности строения сопряженных диеновых углеводородов на длине простой и двойной углерод-углеродной связи, на химических свойствах?

3. Назовите диеновые углеводороды, применяемые для получения синтетических каучуков. Укажите способы их промышленного получения.

4. Напишите уравнения реакций присоединения брома к дивинилу в 1,2- и 1,4-положении. Укажите условия протекания этих реакций.

5. Что такое диеновый синтез (синтез Дильса-Альдера)? Приведите примеры реакций.

6. Укажите, какие из приведенных соединений не способны вступать в реакцию полимеризации: а)  $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ; б) 2-метилбутадиен-1,3; в) пентадиен-1,4. Приведите структуру стереорегулярного полимера, который может быть получен из мономера а).

**Циклоалканы.** Классификация, номенклатура, изомерия. Основные способы получения: из дигалогенопроизводных, гидрированием ароматических соединений, циклизацией карбонильных соединений. Физические свойства. Химические свойства: реакции замещения, окисления, присоединения, дегидрирования. Теория устойчивости циклов. Циклогексан: конформационные превращения, получение, химические свойства.

#### *Методические указания*

Циклоалканы – насыщенные карбоциклические углеводороды, образуют гомологический ряд общей формулой  $C_nH_{2n}$ .

Для циклоалканов характерны следующие виды изомерии:

- Структурная изомерия (по числу углеродных атомов в кольце, по числу углеродных атомов в заместителях, по расположению заместителей в кольце).

- Геометрическая *цис-транс*-изомерия наблюдается при наличии более двух заместителей (за исключением геминального положения заместителей, т. е. в том случае, когда заместители располагаются при одном углеродном атоме). Существование геометрических изомеров обусловлено тем, что переход *цис*-изомера в *транс*-изомер и наоборот невозможен без разрыва  $\sigma$ -связей кольца или  $\sigma$ -связи между кольцом и заместителем.

- Поворотная изомерия. Существуют четыре наиболее важные причины, определяющие изменение пространственного строения и свойств цикла в зависимости от его размера:

1. Угловое напряжение, вызванное искажением валентных углов по сравнению с валентным углом  $109^{\circ}28'$ , характерным для атома углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

2. Торсионное напряжение, вызванное отклонением от наиболее выгодной "заторможенной" конформации. В плоских циклах заместители вынуждены находиться в менее выгодной "заслоненной" конформации. С увеличением размеров цикла возрастает его гибкость, а следовательно увеличивается возможность заместителей занимать стабильные положения.

3. Напряжение, связанное с отталкиванием сближенных атомов.

4. Напряжение, обусловленное изменением межатомных расстояний.

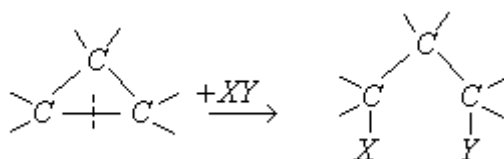
Эти напряжения перестают проявляться у соединений с числом углеродных атомов в цикле более 14.

Циклопропан существует только в одной плоской конформации (три точки всегда располагаются в одной плоскости). Это наиболее напряженная циклическая система, обладающая максимальным искажением ва-

лентного угла и наибольшим торсионным напряжением. В циклобутане искажение валентных углов при плоской конформации молекулы меньше. Однако, четырехчленное кольцо не является плоской структурой: один из атомов цикла постоянно выходит из плоскости, кольцо находится в колебательном движении. В результате уменьшается степень "заслоненности" заместителей и снижается напряжение. В плоском кольце циклопентана практически нет углового напряжения, однако торсионное напряжение является значительным. Уменьшение энергии реальной молекулы достигается путем вывода одной или двух метиленовых групп из плоскости, в которой находятся остальные (соответственно, Е-конформация от англ. envelope-конверт и Т-конформация от англ. twisted-скрученный). В молекуле циклогексана могут быть сохранены обычные валентные углы при условии существования кольца в неплоских конформациях "кресла" и "ванны".

Направление химических превращений в значительной степени зависит от величины и устойчивости цикла. Наибольшей напряженностью молекулы и, как следствие, наименьшей устойчивостью обладают трехчленные циклы. С увеличением размера цикла напряжение закономерно снижается, а устойчивость циклов возрастает.

Трехчленные циклы обладают большим угловым и торсионным напряжением. Как следствие, свойства циклопропанов, сходны со свойствами ненасыщенных углеводородов и характеризуются в основном реакциями присоединения. Но при этом, в отличие от алкенов, связь между атомами углерода разрывается полностью с образованием линейной молекулы:

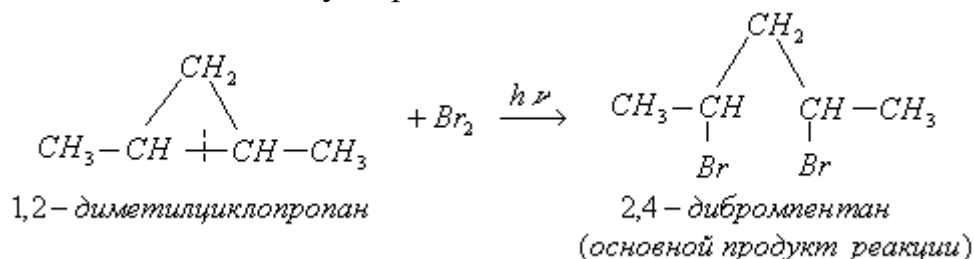


Молекула циклобутана обладает меньшим угловым напряжением, хотя торсионное напряжение, вызванное "заслоненным" положением как минимум при трех углеродных атомах цикла, остается значительным. В результате, циклобутан не проявляет свойств непредельного соединения (за исключением реакций гидрирования), по своей реакционной способности сходен с насыщенными углеводородами: не присоединяет галогены, устойчив к действию галогеноводородов.

В молекуле циклопентана и циклогексана практически отсутствует угловое напряжение, а торсионное напряжение может быть значительно снижено в результате конформационных изменений цикла. Как следствие пяти- и шестичленные циклоалканы обладают кольцом, устойчивым к действию химических реагентов: гидрируются при высоких температурах, вступают в реакции замещения водорода по механизму  $S_R$  (сульфохлорирования, галогенирования, нитрования) в тех же условиях, что и алканы, с сохранением кольца.

**Пример 1.** Какие вещества образуются при бромировании 1,2-диметилциклопропана и метилциклогексана. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Объясните различия с точки зрения теории напряжения циклов.

*Решение.* 1,2-диметилциклопропан подвергается бромированию в присутствии бромной воды при облучении с разрывом цикла и присоединением атомов брома по месту разрыва (образование 1,3-дибромидов). При этом преимущественно разрываются связи между наиболее и наименее замещенными атомами углерода:

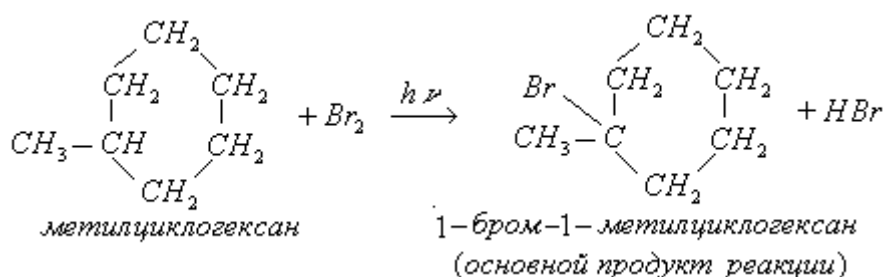


Неустойчивость молекулы 1,2-диметилциклопропана и склонность к реакциям присоединения с разрывом цикла обусловлена значительным угловым напряжением вследствие искажения валентного угла, а также торсионным напряжением, вызванным реализацией "заслоненной" конформации заместителей в плоском трехчленном цикле. Некоторое снижение напряжения системы достигается в результате того, что электронная плотность  $\sigma$ -связей цикла располагается не строго между углеродными атомами, а несколько в стороне от кольца, однако, при этом электронная плотность  $\sigma$ -связей становится более доступной для атаки электрофильных реагентов.

В молекуле циклогексана практически отсутствует угловое напряжение, а торсионное напряжение может быть значительно снижено в результате конформационных изменений цикла. Как следствие шестичленные циклоалканы обладают кольцом, устойчивым к действию химических реа-



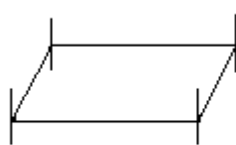
гентов, не участвуют в реакциях присоединения с разрывом цикла, склонны к реакциям замещения водорода по механизму  $S_R$  в тех же условиях, что и алканы (с сохранением кольца). Галогенирование протекает на свету; при этом, как и в алканах, в первую очередь замещению подвергаются атомы водорода при наиболее замещенных атомах углерода:



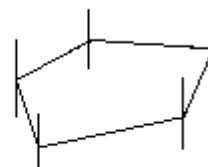
**Пример 2.** Изобразите плоские и изогнутые конформации циклобутана и циклопентана. Объясните, почему переход в изогнутую форму делает молекулу более термодинамически устойчивой.

*Решение*

Плоские конформации:

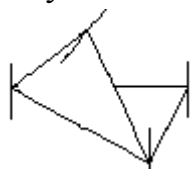


циклобутан



циклопентан

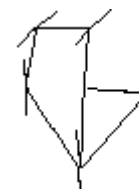
Изогнутые конформации:



циклобутан  
конформация "конверт"



циклопентан  
E-конформация  
("конверт")



циклопентан  
T-конформация  
("полукресло")

При плоской конформации циклобутана и циклопентана искажение валентных углов их молекул составляет соответственно  $(109^\circ 28' - 90^\circ) : 2 = 9^\circ 44'$  и  $(109^\circ 28' - 108^\circ) : 2 = 0^\circ 44'$ , что обуславливает появление углового напряжения (хотя, как видно из представленных данных, искажение валентных углов, а следовательно и угловое напряжение, в циклопентане очень мало). Дополнительное напряжение плоских циклов обусловлено тем, что все заместители находятся в состоянии "заслоненной" конформации, т. е. располагаются друг напротив друга. В результате реализации изогнутых кон-

формаций: один (или два в случае циклопентана) из атомов цикла постоянно выходит из плоскости, а кольцо находится в колебательном движении. Как следствие появляется возможность изменения искаженного валентного угла и приближения его величины к нормальному, а также уменьшается степень "заслоненности" заместителей. Снятие углового и торсионного напряжений приводит к большей термодинамической устойчивости изогнутых циклов по сравнению с плоскими.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите структурные формулы всех изомерных циклоалканов состава  $C_5H_{10}$  с учетом геометрических изомеров. Назовите их.

2. Напишите уравнения реакций получения алициклических соединений с пятичленным карбоциклом из насыщенных углеводородов.

3. Объясните особенности химических свойств трехчленных циклов. На примере циклопропана поясните, что такое угловое и торсионное напряжение?

4. Сравните химические свойства пропилена и циклопропана. Объясните их сходство и различия.

5. В каких условиях и каким образом реагирует циклопропан и циклопентан с бромом? Напишите схемы реакций, объясните различия.

6. Какие конформационные формы может принимать молекула метилциклогексана? Приведите их строение. Какова зависимость количества возможных конформаций от размера цикла?

7. Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений: а) пропан и циклопропан; б) циклопропан и пропилен; в) 1,2-диметилциклопропан и циклопентан; г) циклобутан и бутен-1; д) циклопентан и пентен-1.

### **Ароматические углеводороды (арены)**

*Ароматические углеводороды ряда бензола.* Природные источники ароматических углеводородов. Современные представления о строении бензола. Гомологический ряд бензола, изомерия, номенклатура. Получение гомологов бензола реакцией алкилирования. Физические свойства бензола и его гомологов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения (алкилирования, ацилирования, галогенирования, нитрования, сульфирования) и их механизм. Правила замещения в бензольном ядре. Согласованная и несогласованная ориентация заместителей. Реакции присоединения

водорода, галогенов, озона. Окисление бензола и его гомологов. Отдельные представители: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол, стирол.

*Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами.* Нафталин, его строение, химические свойства, правила ориентации для реакций электрофильного замещения. Антрацен, фенантрен, антрахинон: получение, строение, свойства, применение.

*Многоядерные ароматические углеводороды с неконденсированными ядрами:* дифенил, дифенилметан, трифенилметан. Получение, свойства, применение.

#### *Методические указания*

Строение ароматических углеводородов характеризуется наличием особой структуры – шестичленного карбоцикла, называемого *бензольное кольцо* или *ядро*. Среди ароматических углеводородов различают: а) ароматические углеводороды ряда бензола, содержащие только одно бензольное ядро (однойдерные арены); б) многоядерные ароматические углеводороды, содержащие два или более бензольных ядер. Многоядерные арены в свою очередь разделяют на арены с конденсированными ядрами (в том случае, когда бензольные ядра имеют общие углеродные атомы) и арены с неконденсированными ядрами (в том случае, когда бензольные ядра изолированы друг от друга и не имеют общих углеродных атомов).

К классу *однойдерных аренов* относятся карбоциклические соединения, состав молекулы которых отвечает общей формуле  $C_nH_{2n-6}$  (при  $n \geq 6$ ). Структурным родоначальником и первым членом гомологического ряда однойдерных аренов является бензол, состав которого отвечает формуле  $C_6H_6$ . Химические свойства аренов ряда бензола обусловлены электронным строением ароматического ядра. Шесть углеродных атомов ядра находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и располагаются в одной плоскости вместе с шестью водородными атомами, т. е.  $\sigma$ -скелет ядра является плоской структурой. Каждый углеродный атом имеет одну негибридную  $p$ -орбиталь, располагающуюся перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета и, следовательно, параллельную другим негибридным  $p$ -орбиталям. Взаимодействие негибридных  $p$ -орбиталей приводит к их перекрыванию, образованию  $\pi$ -электронной плотности и к возникновению круговой делокализации электронов: равномерному распределению  $\pi$ -электронной плотности между

атомами углерода и образованию единого кольцеобразного  $\pi$ -электронного облака, охватывающего все  $\sigma_{C-C}$ -связи карбоцикла. Круговое сопряжение приводит к выравниванию  $\sigma_{C-C}$ -связей (отсутствию одинарных и двойных связей), длина которых в бензольном ядре составляет 0,139 нм. Энергия резонанса (делокализации) молекулы бензола составляет около 150 кДж/моль. Таким образом, молекула бензола может быть представлена в виде плоского равностороннего шестиугольника ( $\sigma$ -скелет), лежащего между двумя торами ( $\pi$ -электронные облака):



Результатом сопряжения является значительная химическая инертность бензольного ядра: бензол в жестких условиях вступает в реакции присоединения, в отсутствие катализаторов устойчив к действию электрофильных реагентов, водорода в момент выделения и окислителей. Электронная плотность  $\pi$ -сопряженной системы бензольного ядра представляет собой область отрицательного заряда и легко подвергается атаке электрофильных частиц, чему способствует также и пространственное расположение  $\pi$ -электронного облака. Таким образом, для аренов характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения  $S_E$ : реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования, ацилирования и др.

Все атомы углерода в бензольном кольце незамещенного одноядерного арена равноценны. Однако, когда кольцо содержит заместители, встает вопрос о преимущественном направлении реакций электрофильного замещения, зависящем от природы связанного с бензольным ядром заместителя. Классификация заместителей основывается на их влиянии на электронную плотность  $\sigma$ -связей (индуктивный или I-эффект) и электронную плотность  $p$ - и  $\pi$ -электронов (мезомерный или M-эффект). При этом индуктивный и мезомерный эффекты одного и того же заместителя могут не совпадать по знаку.

Электронодонорные заместители (ориентанты первого рода). По силе влияния на связанное с ними бензольное ядро подобные заместители могут быть расположены в следующий ряд:

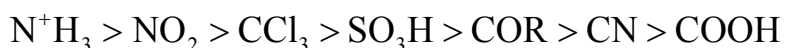


*Алкильные радикалы.* Проявляя положительный индуктивный эффект (мезомерный эффект равен нулю), они облегчают образование  $\sigma$ -комплексов и ориентируют вступающий заместитель в орто- и пара-положения. Объемные алкильные радикалы препятствуют орто-замещению, в результате чего повышается выход пара-изомера

*Атомы или группы атомов, в которых атом с неподеленной (или неподеленными) электронной парой непосредственно связан с ароматическим ядром.* Обычно подобные заместители обладают положительным мезомерным (+M) и отрицательным индуктивным (-I) эффектами. Для алкоксильной, гидроксильной и аминных групп положительный мезомерный эффект существенно превосходит отрицательный индуктивный (как азот, так и кислород обладают большей электроотрицательностью, чем углерод, чем объясняется и отрицательный индуктивный эффект). В связи с этим указанные группы проявляют сильные электронодонорные свойства и являются эффективными орто- и пара-ориентантами. Отрицательно заряженный атом кислорода в фенолятах (+M и +I-эффекты) является особенно сильным орто-пара-ориентантом.

*Атомы галогенов.* Обладают +M- и -I-эффектами. Однако в отличие от кислород- и азотсодержащих функциональных групп, для галогенов характерно преобладание индуктивного эффекта над мезомерным. В результате в качестве заместителей атомы галогенов затрудняют вступление электрофильной частицы в связанное с ним ароматическое ядро, поскольку в целом обедняют ядро электронами. В тоже время они являются орто-пара-ориентантами, поскольку способны за счет +M-эффекта участвовать в делокализации положительного заряда в  $\sigma$ -комплексе, образующемся при орто- и пара-атаке, и тем самым снижают энергию его образования.

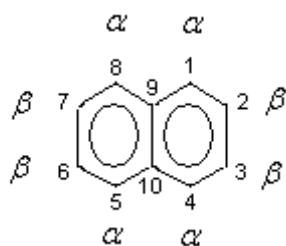
Электроноакцепторные заместители (ориентанты второго рода). По силе воздействия на связанное с ними ароматическое ядро располагаются в ряд:



Как правило, обладают -M и -I-эффектами или только -I-эффектом. Они обедняют электронами связанное с ними бензольное ядро и делают его более устойчивым к реакциям электрофильного замещения. -I-эффект объясняется тем, что с ароматическим ядром оказывается связан атом, не-

сущий частичный или полный положительный заряд. В том случае, когда этот атом связан с другими атомами заместителя кратной связью, проявляется также и –M-эффект. Отрицательный индуктивный эффект более всего проявляется в орто-положениях и менее всего в удаленных пара-положениях. В тоже время –M-эффект проявляется практически в одинаковой степени как в орто-, так и в пара-положениях.

Характеристика наиболее распространенных заместителей представлена в табл. 4 Приложения.



Простейшим ароматическим соединением с конденсированными ядрами является нафталин – углеводород, состав которого выражается формулой  $C_{10}H_8$ . Молекула нафталина представляет собой два конденсированных (т. е. имеющих общую  $\sigma$ -связь) бензольных ядра. В нафталине не все атомы углерода равноценны по их положению в молекуле. Атомы 9 и 10 (узловые атомы) являются общими для обоих ядер и не связаны с атомами водорода; остальные атомы углерода, как и в молекуле бензола, образуют связь с одним атомом водорода. Углеродные атомы 1, 4, 5 и 8 непосредственно связаны с атомами 9 и 10 и называются  $\alpha$ -атомами (или  $\alpha$ -положение в молекуле нафталина). Углеродные атомы 2, 3, 6 и 7 удалены от атомов 9 и 10 и называются  $\beta$ -атомами (или  $\beta$ -положение).

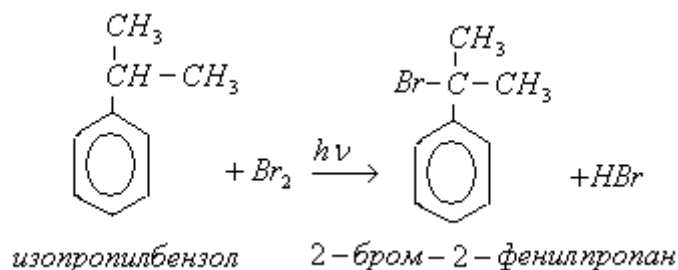
Химические свойства нафталина обусловлены электронным строением нафталиновой группировки. Оба кольца, входящие в состав нафталиновой группировки, являются бензольными: все 10 атомов углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и располагаются в одной плоскости вместе с водородными атомами, т. е.  $\sigma$ -скелет нафталиновой группировки является плоской структурой. Таким образом, подобно бензолу, нафталин и его производные проявляют ароматический характер: как и бензол, нафталин с трудом вступает в реакции присоединения; для него более характерны реакции замещения. Следует отметить, что ароматический характер нафталина несколько нарушен вследствие неравноценности углеродных

атомов: молекула нафталина менее устойчива, чем молекула бензола, поэтому в химические превращения нафталин вступает легче, чем бензол. При этом реакционная способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов различна: наиболее легко в реакции замещения вступают атомы водорода в  $\alpha$ -положении, поскольку в этом случае в соответствии с механизмом реакции возникает энергетически устойчивый  $\sigma$ -комплекс (выигрыш энергии по сравнению с замещением в  $\beta$ -положение составляет примерно 41,8 кДж/моль).

*Ароматические соединения с неконденсированными ядрами* могут быть рассмотрены как арилзамещенные углеводороды и представляют собой два или более бензольных ядер, не имеющих общих  $\sigma$ -связей. Простейшим представителем таких арен является бифенил:  $C_6H_5 - C_6H_5$ . Неконденсированные бензольные ядра сохраняют относительную автономию. При этом в результате электронодонорного взаимного влияния бензольных колец реакции электрофильного замещения в неконденсированных ядрах идут с большей скоростью, чем у незамещенного бензола. Замещение протекает преимущественно в 4 и 4' (пара-) – положения неконденсированных ядер.

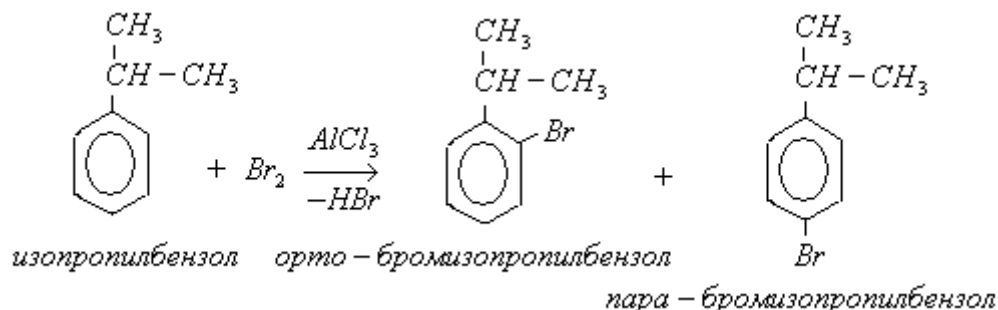
**Пример 1.** Напишите схемы реакций бромирования изопропилбензола а) без катализатора на свету; б) в присутствии катализатора ( $FeCl_3$ )

*Решение.* а) В отсутствие катализатора на свету (или при нагревании) протекает реакция свободнорадикального замещения атома водорода углеводородного радикала на атом галогена. Электроноакцепторное влияние бензольного ядра приводит к смещению электронной плотности в сторону бензольного ядра и ослаблению связи C–H в  $\alpha$ -положении к ядру, и замещение протекает практически только в  $\alpha$ -положении в соответствии со схемой:



б) Бромирование гомологов бензола в присутствии катализаторов (кислот Льюиса) осуществляется как электрофильное замещение атома водо-

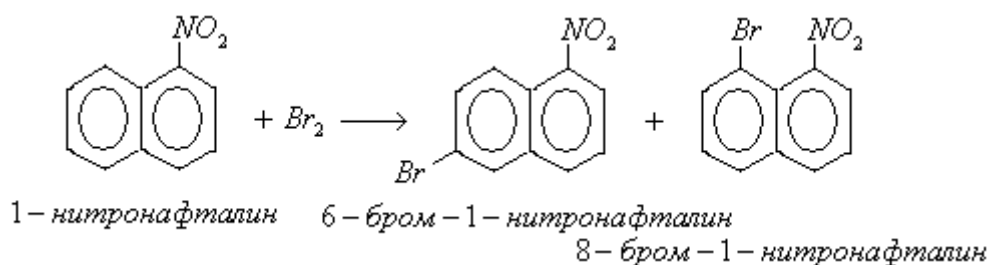
рода бензольного ядра на атом галогена. Поскольку алкильные радикалы обладают +I-эффектом и являются орто-пара-ориентантами, замещение преимущественно протекает в орто- и пара-положение с образованием смеси орто-и пара-изомеров:



При этом выход орто-изомера может оказаться несколько меньше выхода пара-изомера в связи с пространственными затруднениями при замещении в орто-положение относительно уже существующего заместителя.

**Пример 2.** Укажите основные продукты в следующих реакциях: а) монобromирования 1-нитронафталина; б) моносulьфирования β-нафтиламина; в) динитрования 1-бромнафталина. Укажите условия проведения этих реакций.

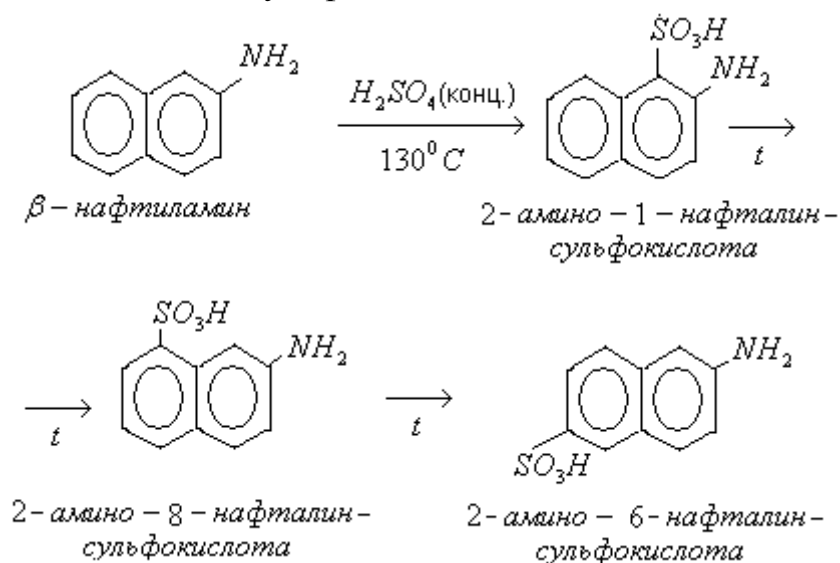
*Решение.* а) Монобromирование 1-нитронафталина осуществляется в присутствии катализаторов – кислот Льюиса. Поскольку существующий заместитель – нитрогруппа – является ориентантом 2-го рода (обладает –I и –M), в его присутствии дезактивируется кольцо, содержащее заместитель, а новый заместитель направляется в соседнее кольцо в положения 6 или 8:



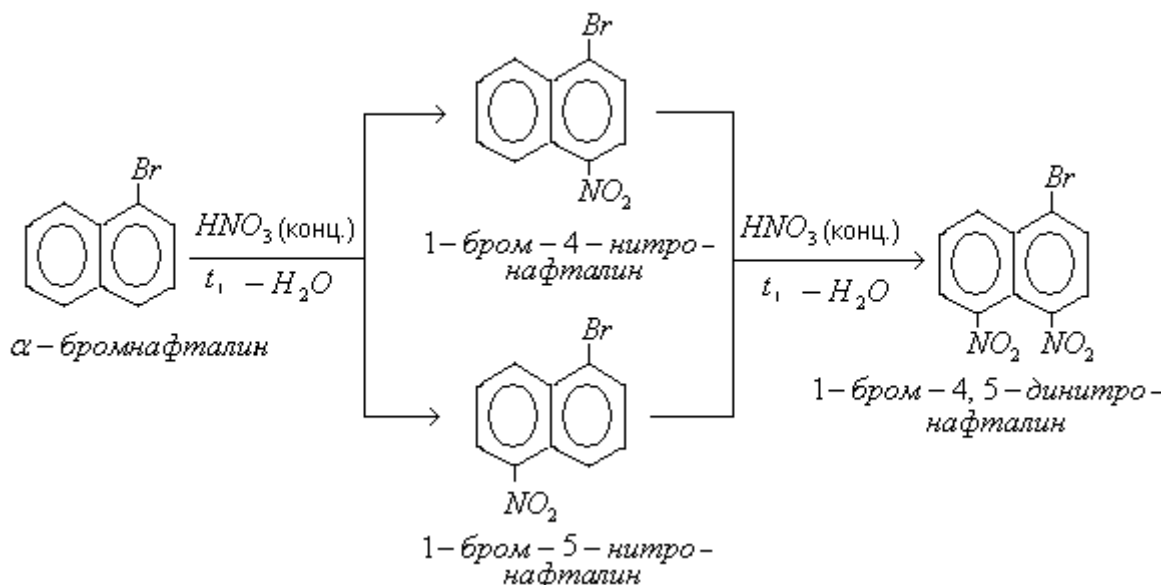
б) Моносulьфирование β-нафтиламина осуществляется концентрированной серной кислотой. В присутствии аминогруппы – заместителя 1-го рода и орто-пара ориентанта, при температуре 130 °С сульфирование осуществляется в положение 1, которое является и орто-положением относительно аминогруппы и к тому же α-положением активированного бензольного кольца. Поскольку сульфирование – обратимая реакция, дальнейшее



нагревание приводит к десульфированию менее неустойчивой 1-сульфо кислоты и образованию более устойчивых изомеров – 8-сульфо кислоты и затем 6-сульфо кислоты:



в) Нитрование 1-бромнафталина раствором азотной кислоты осуществляется следующим образом. Галогены обладают  $-I$  и  $+M$ -эффектами, причем  $-I > +M$ , являются орто-пара-ориентантами, затрудняют реакции последующего электрофильного замещения и дезактивируют бензольное кольцо нафталина, в котором находятся. Таким образом, замещение в галогензамещенном нафталине возможно либо в положение 4, которое является  $\alpha$ -положением замещенного кольца, либо в положение 5, являющееся  $\alpha$ -положением незамещенного кольца. Следовательно, при образовании динитропроизводного 1-бромнафталина реакция протекает в соответствии со следующей схемой:



### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие свойства бензола и его производных обозначаются термином "ароматичность"?
2. Поясните, чем обусловлена равноценность всех шести углерод-углеродных связей бензольного кольца, а также всех шести атомов водорода молекулы бензола.
3. Напишите структурные формулы ароматических углеводородов состава  $C_8H_{10}$ , назовите их.
4. Какие продукты преимущественно образуются при мононитровании следующих веществ: толуола, этилбензола, бензойной кислоты? Какие из перечисленных соединений будут легче вступать в реакцию нитрования?
5. Объясните причины орто- и пара-ориентации при электрофильном замещении в молекуле стирола, в молекуле хлорбензола.
6. В каких из приведенных ниже соединений наблюдается согласованная ориентация заместителей: мета-динитробензол, мета-метилбензальдегид, 1,3,5-триметилбензол, орто-нитрофенол.
7. Исходя из нафталина, используя ряд последовательных реакций, получите следующие соединения: а) 4-бром-1-нитронафталин; б) 5-бром-1-нитронафталин.

## **Раздел 3. Функциональные производные углеводородов**

### **Моно- и полигалогенопроизводные углеводородов**

Классификация. Способы получения из алканов, циклоалканов, алкенов, алкинов, спиртов, ароматических углеводородов. Особенности получения фторо- и иодопроизводных. Физические свойства. Химические свойства. Механизм реакций нуклеофильного замещения галогена на гидроксильную, нитро-, amino-, цианогруппы. Реакции дегалогенирования, дегидрогалогенирования; реакции Вюрца и Вюрца-Фиттига. Зависимость реакционной способности галогена от природы углеводородного радикала. Особенности химических свойств галогенопроизводных непредельных и ароматических углеводородов. Важнейшие представители: четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, винилхлорид, аллилхлорид, хлоропрен, тетрафторэтилен.

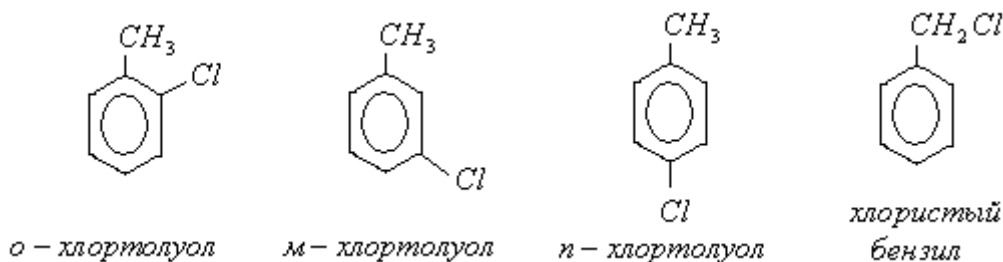
### *Методические указания*

Классификация галогенпроизводных зависит от количества и природы атомов галогена, а также от природы углеводородного радикала. Наиболее важным свойством галогеналкилов является подвижность атомов галогена.

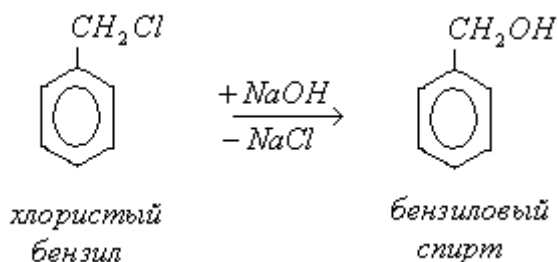
Вследствие поляризации связи углерод-галоген атом галогена способен замещаться на другие атомы или группы атомов в соответствии с механизмом нуклеофильного замещения. В случае галогенпроизводных ненасыщенных и ароматических углеводородов подвижность галогена зависит от его положения по отношению к двойной связи или ароматическому ядру. Атом галогена, стоящий непосредственно у атома углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, (например, в молекуле хлорвинила), является малореакционноспособным: с трудом вступает в реакции замещения галогена. С другой стороны, присутствие галогена повышает реакционную способность двойной связи, что проявляется в склонности к реакциям полимеризации. Галоген, находящийся при соседнем с двойной связью атоме углерода ("аллильный" галоген), напротив, характеризуется высокой реакционной способностью.

**Пример 1.** Какие из ароматических галогенпроизводных состава  $C_7H_7Cl$  не гидролизуются при кипячении с водным раствором щелочи?

*Решение.* Суммарной формуле  $C_7H_7Cl$  соответствуют следующие ароматические изомерные соединения:



Атом галогена, непосредственно связанный с бензольным ядром, мало подвижен и не замещается в приведенных условиях. Следовательно, *о*-, *м*-, *п*-хлортолуолы не гидролизуются в данных условиях. Хлористый бензил, содержащий галоген в боковой цепи (в углеводородном радикале), по своим свойствам подобен галогенпроизводным предельных углеводородов и легко гидролизуется:

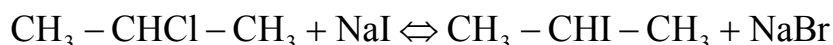


**Пример 2.** Напишите схемы реакций получения а) иодистого изопропила, б) фтористого этила.

*Решение.* Иод- и фтор-производные алканов не могут быть получены прямым галогенированием. Реакция иодирования алканов эндотермична и обратима (молекулярный иод не взаимодействует с алканами). Непосредственное взаимодействие алканов со фтором дает углерод и HF: свободный фтор взаимодействует с алканами со взрывом и вызывает крекинг углеводородной цепи, так как реакция сильно экзотермична ( $\Delta H = 435,4$  кДж/моль).

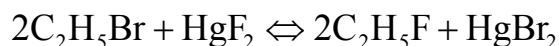
В связи с этим для получения иод- и фтор-производные алканов используют реакции обмена одних галогенов на другие.

а) Иодпроизводные алканов получают из хлор- или бромалкилгалогенидов:



Процесс является обратимым. Для увеличения выхода продукта реакции, его удаляют из реакционной смеси по мере образования. Если реакцию вести в ацетоне, то приведенное выше равновесие будет сдвинуто вправо, поскольку образующийся галогенид натрия нерастворим в ацетоне и выпадает в осадок.

б) Фторгалогенпроизводные алканов получают обменной реакцией из хлор-, бром- или иодалкилов действием фторидов ртути, серебра, кобальта, сурьмы и др. при нагревании (140–190 °C):



Для увеличения выхода продукта образующиеся алкилфториды отгоняют из реакционной смеси по мере их образования.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  и назовите их.

2. Напишите схемы получения хлороформа а) из ацетона, б) из этилового спирта.

3. Какое из галогенпроизводных легче вступает в реакцию гидролиза: хлористый пропилен или 2-хлорпропен?

4. Приведите примеры фторированных соединений, применяемых в качестве: а) мономеров в реакциях полимеризации, б) хладагентов.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 2

### Оксисоединения

*Алифатические спирты.* Одноатомные спирты. Классификация, изомерия, номенклатура; понятие о первичных, вторичных, третичных спиртах. Способы получения: гидролизом галогеналканов, действием металлоорганических соединений на альдегиды и кетоны; гидратацией непредельных соединений, восстановлением карбонильных соединений. Физические свойства. Водородная связь, ее влияние на температуру кипения и растворимость спиртов. Химические свойства. Реакции с разрывом связи С–ОН и О–Н, механизмы важнейших превращений. Реакции со щелочными металлами, галогеноводородами, галогенидами фосфора, тионилхлоридом, образование простых и сложных эфиров. Реакции дегидратации, окисления и дегидрирования спиртов. Важнейшие представители: метиловый, этиловый, пропиловые и бутиловые спирты, их получение, применение. Понятие о непредельных и ароматических спиртах.

Двухатомные спирты (гликоли). Методы получения, физические свойства. Особенности химических свойств: окисление, внутри- и межмолекулярная дегидратация, образование комплексных солей с гидроксидами металлов. Этиленгликоль: получение и применение.

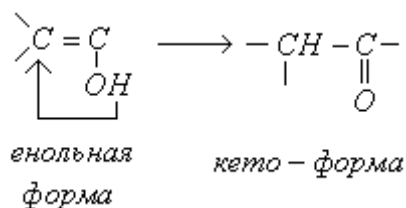
Трехатомные спирты. Глицерин как представитель трехатомных спиртов: получение из жиров, из пропилена, из пропаргилового спирта. Физические свойства. Химические свойства: образование глицератов, галогенгидринов, сложных эфиров, дегидратация, окисление. Применение глицерина в промышленности.

### *Методические указания*

Спирты рассматривают как производные алифатических углеводов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксогруппы. Спирты классифицируются по количеству ОН-групп, а также по характеру углеводородного радикала. Необходимо усвоить международную и рациональную номенклатуру спиртов, отличия в строении и свойствах первичных, вторичных и третичных спиртов. Наличие и положение гидроксогруппы в молекуле определяет особенности свойств спиртов.

Так, растворимость спиртов в воде и их повышенные температуры кипения по сравнению, например, с галогенпроизводными определяются полярностью связей С–О и О–Н и возможностью образования межмолекулярных водородных связей. Химические реакции спиртов могут осуществляться с разрывом связей С–О или О–Н. Особую группу составляют реакции окисления, в которых реакционная способность и продукты реакции различны у первичных, вторичных и третичных спиртов. Обратите внимание на реакции образования простых и сложных эфиров, играющих важную роль в построении веществ, входящих в состав живых организмов: углеводов, липидов и др.

Многоатомные спирты (в частности гликоли и глицерины) по свойствам подобны одноатомным спиртам, однако способны образовывать несколько различных производных в зависимости от количества и положения гидроксогрупп, вступивших в реакцию. Их характерной особенностью является также усиление кислотных свойств по сравнению с одноатомными спиртами, что проявляется в способности растворять оксиды тяжелых металлов и образованию комплексных соединений. При этом растворы многоатомных спиртов, также как и одноатомных, имеют нейтральные значения рН, а их алкоголяты активных металлов неустойчивы (гидролизуются) в присутствии воды.

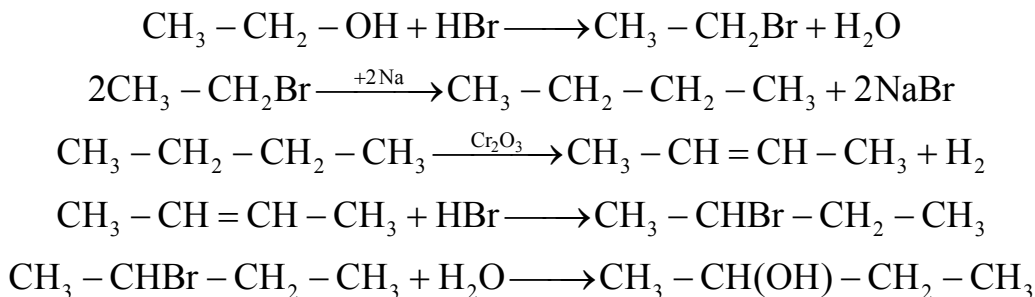


Непредельные спирты отличаются наличием ненасыщенного углеводородного радикала. Свойства непредельных спиртов определяются взаимным положением кратной связи и гидроксогруппы. Следует помнить, что непредельные спирты, в молекуле которых кратная связь и ОН-группа располагаются при одном углеродном атоме (виниловые спирты), являются неустойчивыми соединениями и при их синтезе изомеризуются в энергетически выгодную группировку – карбонильную группу (правило Эльтекова):

Однако простые и сложные эфиры виниловых спиртов известны и находят широкое применение в промышленности пластмасс.

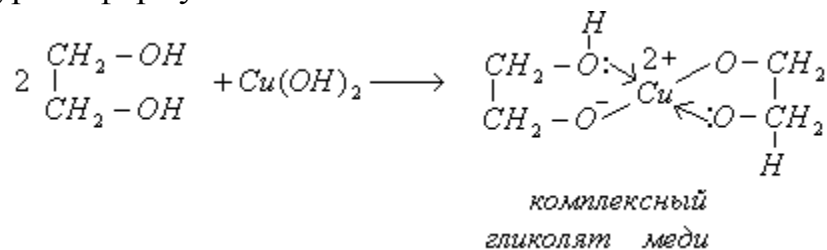
**Пример 1.** Из этилового спирта, пользуясь только неорганическими реагентами, получите бутанол-2.

*Решение.* Для синтеза бутанола-2 из этанола можно воспользоваться реакциями в соответствии со следующими схемами:



**Пример 2.** Приведите строение соединения состава  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , растворяющего гидроксид меди с образованием раствора голубого цвета.

*Решение.* Реакция с гидроксидом меди с образованием голубого раствора – качественная реакция на многоатомные спирты, в молекуле которых две гидроксогруппы располагаются при соседних углеродных атомах ( $\alpha$ -гликольная группировка). Цвет раствора обусловлен образованием комплексного соединения меди. Таким образом, составу  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  соответствует структурная формула этиленгликоля:



### Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы спиртов состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Назовите их по международной и рациональной номенклатуре. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными. Напишите уравнения реакций их окисления.

2. Для бутанола-2 приведите уравнения реакций дегидрирования, внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации, этерификации уксусной кислотой.

3. Получите пропанол-2 гидратацией алкена, гидролизом галогеналкила, восстановлением кетона.

4. Напишите реакции взаимодействия глицерина с избытком металлического натрия, избытком бутанола-1, с гидроксидом меди.

5. Почему не удастся получить виниловый спирт? Предложите способы получения следующих производных винилового спирта: винилацетата, поливинилового спирта.

6. Какие из одно- и двухатомных спиртов входят в состав природных органических соединений?

*Простые эфиры.* Строение, изомерия и номенклатура. Получение их из спиртов и действием галогеналкилов на алкоголяты. Химические свойства простых эфиров: устойчивость к гидролизу, расщепление кислотами, получение оксониевых соединений. Диэтиловый эфир, его получение, применение. Понятие об органических перекисях.

#### *Методические указания*

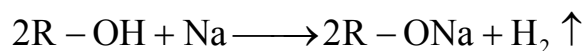
Простые эфиры имеют общую структурную формулу  $R_1-O-R_2$ . Наличие двух углеводородных радикалов, небольшой дипольный момент молекул и отсутствие гидроксильного водорода обуславливают как физические (плохая растворимость в воде, низкие температуры кипения), так и химические свойства простых эфиров, характеризующиеся значительной инертностью. Так, например, эфиры не гидролизуются под действием разбавленных кислот и щелочей, а только в присутствии галогеноводородов и при нагревании с металлическим натрием. Наличие свободных электронных пар у атома кислорода объясняет основные свойства простых эфиров – образование оксониевых соединений с кислотами.

**Пример 1.** Приведите структурную формулу соединения состава  $C_3H_8O$ , которое не реагирует с металлическим натрием на холоду, а при нагревании с HI с образованием иодистого метила.

*Решение.* Соединение состава  $C_3H_8O$  может обладать следующими структурными формулами:

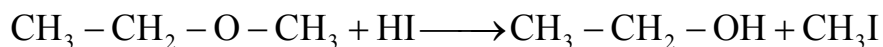
- 1)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$  ;
- 2)  $CH_3 - CH(CH_3) - OH$  ;
- 3)  $CH_3 - CH_2 - O - CH_3$  .

Соединения 1) и 2) являются алифатическими спиртами и реагируют с металлическим натрием на холоде с образованием молекулярного водорода:





Соединение 3) относится к классу простых эфиров: не взаимодействует с металлическим натрием на холоду, разлагается иодистым водородом в соответствии со схемой:



#### *Вопросы для самопроверки*

1. Сколько простых эфиров отвечает формуле  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ? Приведите структурные формулы изомеров, назовите их.
2. Напишите реакции получения этилпропилового эфира двумя способами. Объясните, в каком случае, кроме заданного образуются также и другие эфиры?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия а) диэтилового эфира с концентрированной серной кислотой; б) диизопропилового эфира с иодоводородом.
4. Сравните свойства этилового спирта и диэтилового эфира.

*Фенолы и нафтолы.* Одноатомные фенолы. Изомерия, номенклатура. Выделение фенолов из каменноугольной смолы, получение кумольным способом, из сульфокислот, арилгалогенидов, солей диазония. Физические свойства фенолов. Химические свойства: кислотные свойства, образование простых и сложных эфиров. Применение фенолов. Фенолформальдегидные смолы, пластические массы. Альфа- и бета- нафтолы. Получение, свойства, применение. Хиноны.

Двухатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Строение, получение, свойства, применение.

Трехатомные фенолы. Пирогаллол, оксигидрохинон, флюороглюцин.

Ароматические спирты. Бензиловый спирт, его получение и свойства.

Нафтолы.  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы. Строение, получение, свойства, применение.

#### *Методические указания*

В зависимости от положения гидроксогруппы по отношению к бензольному кольцу различают: 1) фенолы  $\text{Ar} - \text{OH}$  (гидроксил непосредственно связан с бензольным ядром); 2) ароматические спирты  $\text{Ar} - \text{R} - \text{OH}$  (гидроксил располагается в боковой цепи гомолога бензола).

Фенолы обладают большей кислотностью, чем спирты. Это связано с сопряжением неподеленных электронных пар атома кислорода гидроксо-

группы с электронами  $\pi$ -электронной плотности бензольного ядра. Сопряжение снижает плотность отрицательного заряда на атоме кислорода аниона (фенолята), чем и объясняется его устойчивость. При этом фенолы обладают более слабыми кислотными свойствами, чем органические и неорганические кислоты.

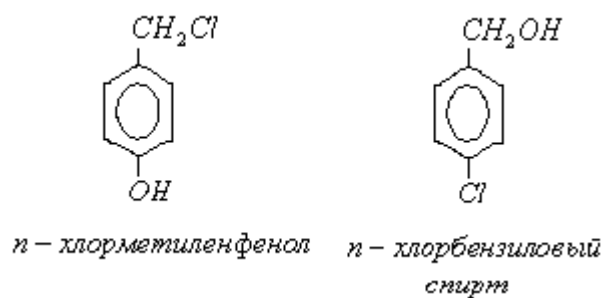
Особенностью двухатомных фенолов, содержащих гидроксогруппы в орто- и пара-положениях, является способность легко окисляться с образованием хинонов.

Трехатомный фенол флюороглюцин склонен к таутомерным превращениям: может существовать как в енольной, так и в кетонной формах.

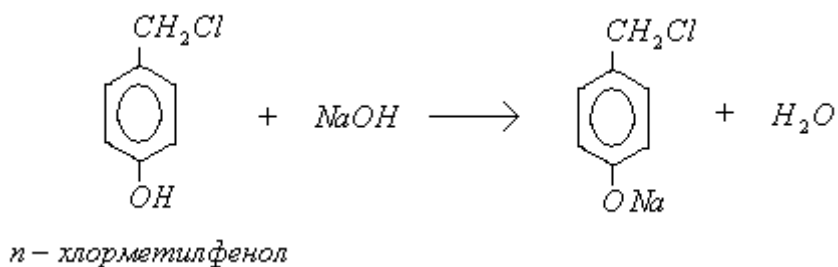
Ароматические спирты по своим химическим свойствам аналогичны алифатическим спиртам.

**Пример 1.** Установите строение ароматических пара-замещенных соединений состава  $C_7H_7ClO$ , если 1 моль одного из них легко взаимодействует с 2 молями  $NaOH$  при нагревании до  $100\text{ }^\circ C$ , другое инертно в этих условиях?

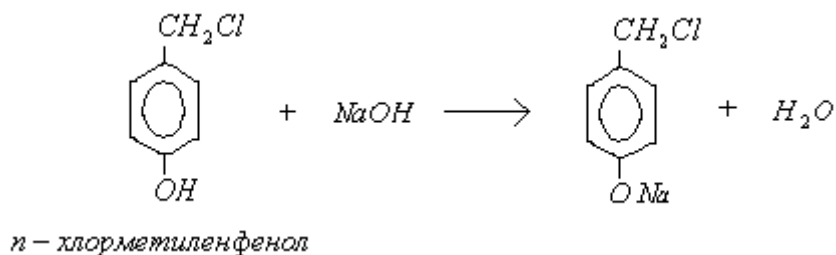
*Решение.* Строение ароматических пара-замещенных соединений состава  $C_7H_7ClO$  соответствует следующим структурным формулам:



В молекуле *p*-хлорметилфенола гидроксильная группа, связанная непосредственно с бензольным ядром, придает ему слабые кислотные свойства:



Галоген, связанный с углеводородным радикалом (находящийся в боковой цепи) легко гидролизуется:

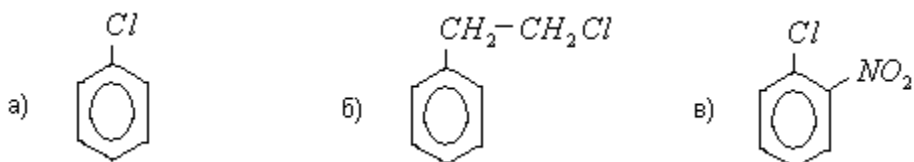


Таким образом, 1 моль п-хлорметилфенола при нагревании до 100 °С взаимодействует с 2 молями NaOH.

Другое соединение состава C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO – п-хлорбензиловый спирт – относится к ароматическим спиртам. Галоген, непосредственно связанный с бензольным ядром, гидролизуется в более жестких условиях. Таким образом, п-хлорбензиловый спирт в реакции с NaOH в данных условиях не взаимодействует.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите структурные формулы следующих соединений: п-крезол, 2,4,6-трибромфенол, пикриновая кислота.
2. Укажите, какие из приведенных ниже соединений легко замещают галоген на гидроксильную группу при действии водных растворов щелочей:



3. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими веществами: едким натром, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой.
4. Какие высокомолекулярные соединения получают в промышленности на основе фенола?

Серосодержащие аналоги спиртов и их производных. Тиоспирты (меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды). Их получение свойства и применение.

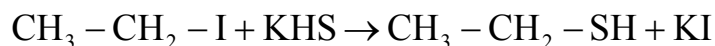
#### *Методические указания*

Тиолы RSH, сульфэфиры (сульфиды) R<sup>1</sup>SR<sup>2</sup> и тиофенолы ArSH следует рассматривать как аналоги спиртов, эфиров и фенолов. По своим химическим свойствам напоминают соответствующие кислородсодержащие соединения. При этом связь C–S значительно длиннее связи C–O, а связь

S–H значительно менее полярна, чем связь O–H. Тиолы проявляют свойства более сильных кислот, чем спирты. Тиолят-ионы являются более сильными нуклеофильными агентами, чем алкоголят-ионы, и скорость образования тиоэфиров в  $10^3$ – $10^4$  раза превышает скорость реакции для их кислородных аналогов.

**Пример 1.** Приведите структурные формулы всех изомерных соединений состава  $C_2H_6S$ . Назовите их. К какому классу органических соединений они относятся? Приведите реакцию их получения.

*Решение.* а)  $CH_3 - CH_2 - SH$  – этилсульфид (тиол). Тиолы могут быть получены при взаимодействии галогенпроизводного алкана с гидросульфидом калия:



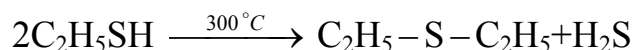
б)  $CH_3 - S - CH_3$  – диметилсульфид (тиоэфир). Тиоэфиры могут быть получены при взаимодействии галогенпроизводного алкана с сульфидом калия:



**Пример 2.** Охарактеризуйте химические свойства этилсульфида  $CH_3 - CH_2 - SH$ .

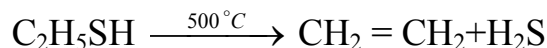
*Решение.* Алкилсульфиды (тиолы, меркаптаны) – вещества с неприятным запахом, нерастворимы в воде, содержатся в нефти, входят в состав эфирных масел некоторых растений. Некоторые химические свойства тиолов по существу аналогичны свойствам спиртов:

а) Образование тиоэфиров при нагревании ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ )

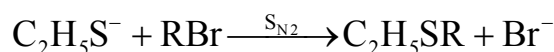


диэтилсульфид

б) Образование алкенов при нагревании ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ )

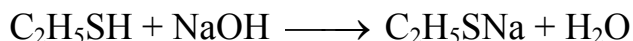


Анионы тиолов вступают в реакцию Вильямсона, приводящую к получению тиоэфиров:



Однако, тиолят-ионы являются более сильными нуклеофильными агентами, чем алкоголят-ионы, и скорость образования тиоэфиров в  $10^3$ – $10^4$  раза превышает скорость реакции для их кислородных аналогов, что позволяет осуществлять реакцию в мягких условиях. Являясь более

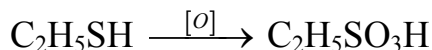
сильными кислотами, чем спирты, тиолы взаимодействуют с водными растворами щелочей с образованием тиолятов:



Окисление тиолов резко отличается от окисления спиртов. В зависимости от природы окислителя продуктами окисления тиолов являются дисульфиды R-S-S-R, сульффиновые RSO<sub>2</sub>H или сульффионовые RSO<sub>3</sub>H кислоты. При действии слабых окислителей (например, йод, бром, пероксид водорода, MnO<sub>3</sub>, кислородом воздуха тиолы окисляются до дисульфидов:



При действии сильных окислителей продуктами реакции являются алкилсульфинокислоты:



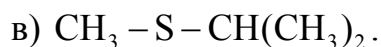
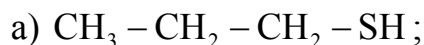
#### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите структурные формулы всех изомерных тиоэфиров состава C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S. Назовите их. К какому классу органических соединений они относятся? Приведите реакции их получения.

2. Сравните строение этанола и этилмеркаптана (этантиола). Объясните, почему а) этилмеркаптан кипит при температуре ниже, чем этанол (температура кипения 37 и 78 °С соответственно); б) температура кипения диэтилсульфида выше, чем у диэтилового спирта (температура кипения 92 и 35 °С соответственно).

3. Какое соединение из предложенных пар обладает более сильными кислотными свойствами: а) этантиол и этанол; б) метантиол и метанол? Объясните.

4. Назовите приведенные ниже соединения и предложите схемы их получения, исходя из пропилена, метилового спирта и любых неорганических реагентов:



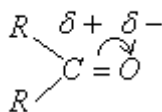
5. Почему диэтилсульфид практически нерастворим в воде, но растворяется в сильных кислотах?

## Оксосоединения (альдегиды, кетоны)

Оксосоединения (альдегиды и кетоны). Изомерия, номенклатура. Строение карбонильной группы. Получение альдегидов и кетонов: по реакции окисления, гидратацией ацетиленов и его гомологов, сплавлением солей двухосновных карбоновых кислот со щелочами, по реакции оксосинтеза. Получение ароматических карбонильных соединений по реакции Фриделя-Крафтса. Физические свойства альдегидов и кетонов. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе; реакции присоединения с последующим отщеплением воды (образование иминов, оксимов, гидразонов); взаимодействие с галогенидами фосфора; реакции, связанные с подвижностью атома водорода, находящегося в  $\alpha$ -положении по отношению к карбонильной группе (замещение на галогены, альдольно-кетоновая конденсация); окислительно-восстановительные реакции. Полимеризация алифатических альдегидов и кетонов. Реакции ароматических карбонильных соединений: с первичными аминами, реакция Канниццаро, бензоиновая конденсация. Важнейшие представители: муравьиный альдегид, уксусный альдегид, ацетон, бензойный альдегид, ацетофенон.

### Методические указания

Альдегидами и кетонами называют соединения, содержащие в своем составе карбонильную группу, электронное строение которой характеризуется высокой степенью поляризации и плоским строением  $\sigma$ -скелета:



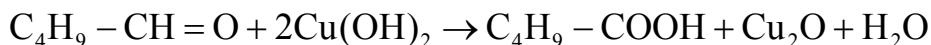
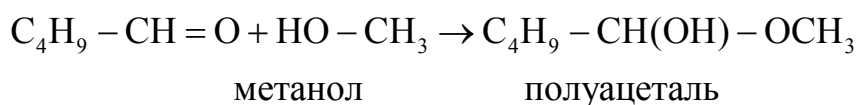
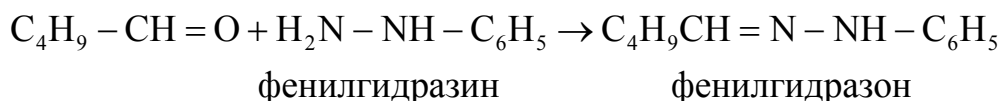
Это обуславливает значительную реакционную способность оксосоединений, а также характерность реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе с разрывом кратной связи между атомами углерода и кислорода.

Следует обратить внимание на большую реакционную способность и неустойчивость к действию окислителей альдегидов по сравнению с кетонами, на чем основаны реакции качественного определения альдегидов (реакции серебряного и медного зеркала, реакция образования бисульфитных производных).

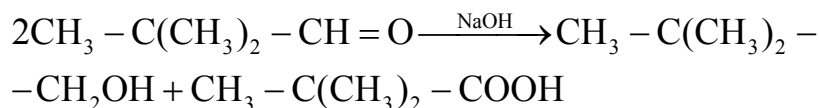
Обратите внимание на реакции альдегидов и кетонов, связанные с подвижностью атомов водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе: реакции полимеризации, конденсации. Характер межмолекулярных реакций альдегидов зависит от их строения. Под действием концентрированных растворов щелочей в реакцию альдольной конденсации вступают альдегиды, содержащие атом водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе; прочие альдегиды (формальдегид, бензойный альдегид и др.) в аналогичных условиях вступают в реакцию Канниццаро.

**Пример 1.** Установите строение соединения состава  $C_5H_{10}O$ , реагирующего с фенилгидразином, метанолом, гидроксидом меди и вступающего в реакцию Канниццаро под действием концентрированного раствора щелочи. Напишите уравнения соответствующих реакций.

*Решение.* Анализируя химические свойства и состав данного соединения, можно сделать вывод, что оно относится к классу альдегидов. Вступает в приведенные реакции в соответствии со схемами:



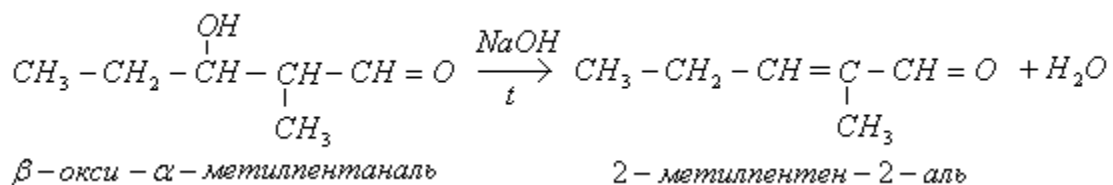
Поскольку данный альдегид под действием концентрированного раствора щелочи вступает в реакцию Канниццаро, а не альдольной конденсации, можно сделать вывод об отсутствии атомов водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе. Таким образом, данный альдегид – 2,2-диметилпропаналь. Реакция Канниццаро протекает в соответствии с уравнением:



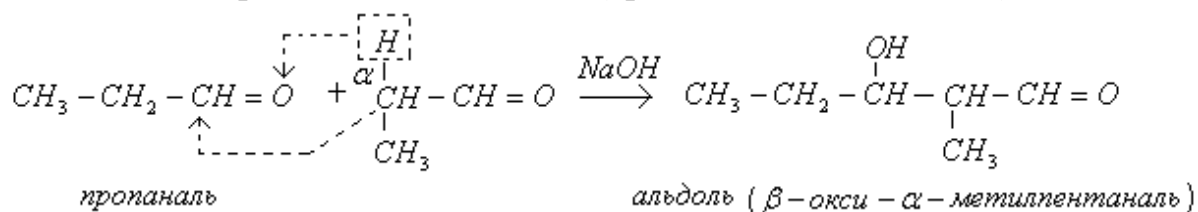
**Пример 2.** Напишите схемы реакций, протекающих при обработке пропионового альдегида концентрированным раствором гидроксида натрия при нагревании.

*Решение.* Альдегиды в щелочной среде подвергаются альдольной конденсации с образованием оксиальдегидов (альдолей). Альдоли образуются в результате присоединения альдегида к карбонильной группе другой

молекулы альдегида с разрывом связи С–Н в α-положении к карбонилу (альдольная конденсация):



При нагревании полученного альдоля в присутствии концентрированной щелочи (без водоотнимающих средств) альдоль отщепляет воду с образованием непредельного альдегида (кратоновая конденсация):



### Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Назовите их по международной и рациональной номенклатуре.
2. Напишите уравнения реакций получения пропионового альдегида и ацетона из соответствующих спиртов, дигалогенпроизводных, кальциевых солей карбоновых кислот.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетальдегида с аммиачным раствором оксида серебра, бисульфитом натрия, гидроксиламином, ционистым водородом, пентахлоридом фосфора, этанолом, метилмагнийбромидом.
4. Напишите уравнения реакций альдольной и кратоновой конденсации а) пропаналя, б) масляного альдегида.
5. Напишите реакции окисления: а) бутанона-2; б) 2-метилбутаналя. Укажите условия проведения этих реакций.

## Карбоновые кислоты и их производные

Классификация, изомерия, номенклатура карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы. Способы получения: окислением углеводов, первичных спиртов, альдегидов; гидролизом тригалогенпроизводных, нитрилов; через металлоорганические соединения. Получение ароматических кислот окислением алкиларенов. Физические свойства.



Химические свойства: кислотные свойства, влияние строения углеводородного радикала на кислотные свойства, образование солей. Получение и свойства функциональных производных кислот: галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров, амидов и нитрилов. Механизм реакции этерификации.

Особенности физических и химических свойств насыщенных двухосновных карбоновых кислот. Щавелевая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты, их получение и свойства.

Получение и химические свойства непредельных одноосновных карбоновых кислот на примере акриловой и метакриловой кислот.

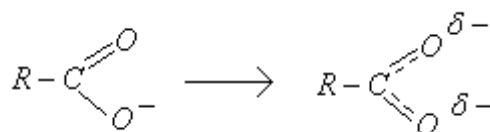
Способы получения, химические свойства ароматических кислот. Бензойная кислота, фталевые кислоты, салициловая кислота: их получение и применение.

#### *Методические указания*

При изучении данного раздела следует обратить внимание на электронное строение и свойства карбоксильной группы  $-\text{COOH}$ , обуславливающие химические свойства класса карбоновых кислот. Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены способностью карбоксильной группы к диссоциации:



Способность к диссоциации обусловлена в свою очередь полярностью связи O-H, а также стабильностью образующегося аниона вследствие равномерного распределения электронной плотности между двумя атомами кислорода:



Строение углеводородного радикала отражается на химических свойствах карбоновых кислот. Сила кислотных свойств зависит от величины, строения углеводородного радикала, связанного с карбоксилем, а также от природы заместителей, имеющих в углеводородном радикале: электроакцепторные группы усиливают кислотные свойства, электронодонорные – ослабляют. У предельных кислот вследствие влияния карбоксильной группы, как и у карбонильных соединений, легко замещается водород у атома углерода в  $\alpha$ -положении к функциональной группе.

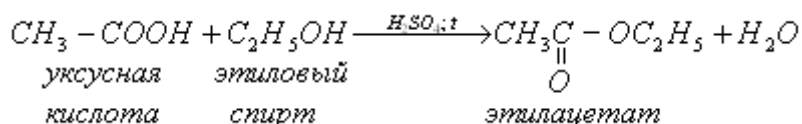
Ненасыщенные кислоты способны к реакциям присоединения и полимеризации за счет двойной связи, ароматические – к реакциям замещения водорода в бензольном ядре. Ненасыщенные кислоты – кротоновая, фумаровая, олеиновая – существуют в виде *цис-транс*-изомеров.

При изучении свойств дикарбоновых кислот обратите внимание на различное поведение их при нагревании в зависимости от взаимного положения карбоксильных групп. При близком расположении функциональных групп (щавелевая, малоновая, терефталевая кислоты) нагревание приводит к элиминированию одного из карбоксилатов (декарбоксилированию). Такие кислоты, у которых карбоксилаты несколько удалены друг от друга (янтарная, глутаровая, малеиновая, орто-фталева), способны приобретать конформации, способствующие сближению карбоксильных групп в пространстве; валентные углы при этом близки к нормальным валентным углам. Все это способствует взаимодействию карбоксилатов, принадлежащих одной молекуле, и образованию циклических ангидридов.

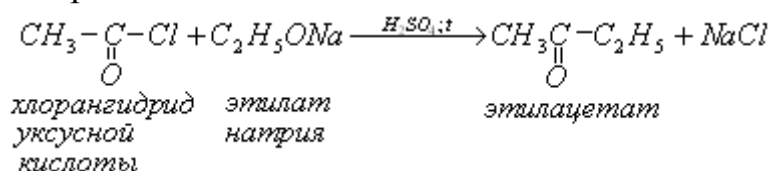
При изучении свойств карбоновых кислот обратите внимание на способы получения, строение и номенклатуру их различных производных: сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов.

**Пример 1.** Напишите уравнения реакций получения этилацетата несколькими способами.

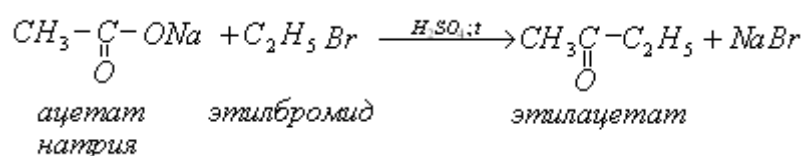
*Решение.* 1) По реакции этерификации (из соответствующей кислоты и спирта):



2) Из галогенангидрида соответствующей кислоты и алкоголята соответствующего спирта:

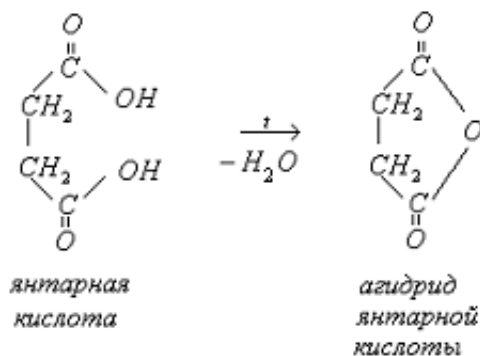


3) Из соли соответствующей кислоты и алкилгалогенпроизводного с соответствующим углеводородным радикалом:

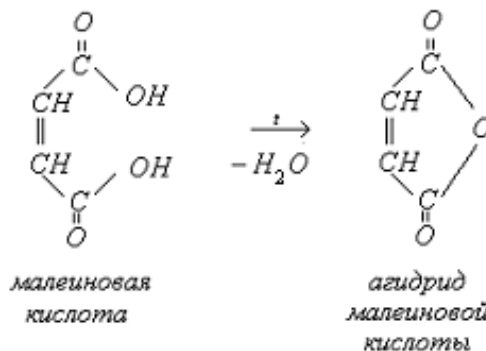


**Пример 2.** Какие из приведенных ниже дикарбоновых кислот образуют внутримолекулярные ангидриды при нагревании: янтарная, щавелевая, малеиновая, терефталевая. Приведите уравнения соответствующих реакций получения внутримолекулярных ангидридов, дайте пояснения.

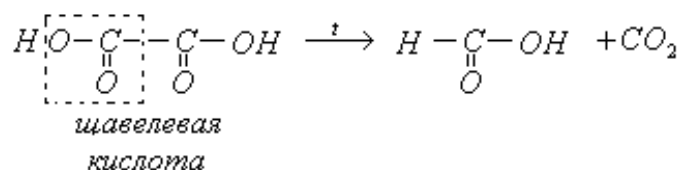
*Решение.* Гидроксильные группы янтарной кислоты способны сближаться, а образующаяся при их взаимодействии циклическая молекула ангидрида представляет собой устойчивый пятичленный гетероцикл:



Возможность образования циклического внутримолекулярного ангидрида малеиновой кислоты (*цис*-изомера) объясняется теми же причинами:

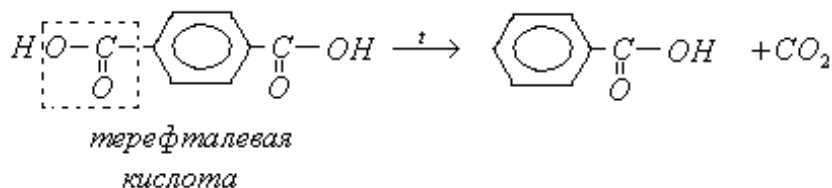


Несмотря на близкое расположение карбоксильных групп щавелевая кислота не образует устойчивого ангидрида, поскольку образующийся трехчленный гетероцикл испытывает большое угловое напряжение вследствие значительного отклонения валентных углов от нормального значения. В аналогичных условиях проведения реакции щавелевая кислота подвергается декарбосилированию:



Терефталевая кислота также подвергается декарбосилированию, не образуя внутримолекулярного ангидрида, поскольку карбоксильные

группы удалены друг от друга и экранированы присутствующим в молекуле бензольным ядром:



#### *Вопросы для самопроверки*

1. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты окислением алкена, спирта, карбонильного соединения; гидролизом нитрила, сложного эфира; из натриевой соли.

2. Какие соединения образуются при взаимодействии уксусной кислоты со следующими реагентами:  $\text{NH}_3$  (при комнатной температуре и при нагревании);  $\text{PCl}_5$ ; метанолом (в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); хлором? Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите образующиеся продукты.

3. Сравните силу карбоновых кислот: уксусной, хлоруксусной, трихлоруксусной, трифторуксусной.

4. Напишите структурные формулы изомерных кислот состава  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , назовите их. Какие из этих кислот существуют в виде геометрических изомеров? Приведите структурные формулы этих геометрических изомеров и назовите их.

5. Напишите уравнения реакций полимеризации и взаимодействия с  $\text{HBr}$  для акриловой кислоты.

6. Какие соединения образуются при взаимодействии бензойной кислоты с хлором в присутствии катализатора хлорида железа?

7. Какие из предельных и непредельных кислот входят в состав жиров?

### **Раздел 4. Элементорганические соединения**

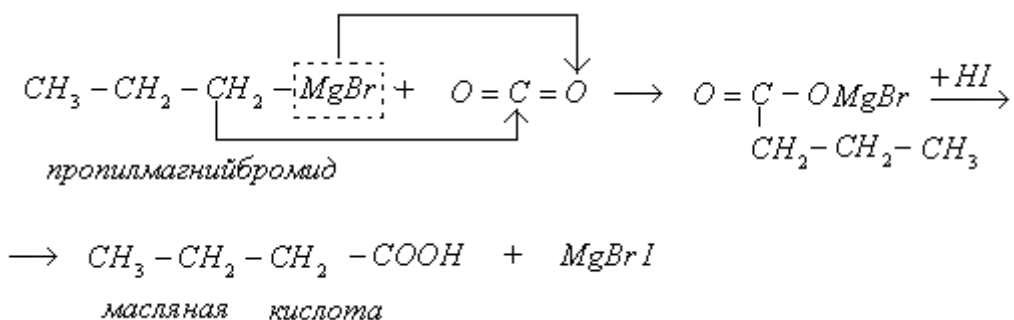
Понятие об элементоорганических соединениях. Классификация. Способы получения и свойства на примере магний- и кремнийорганических соединений.

#### *Методические указания*

Элементорганическими соединениями называются соединения, имеющие связи углерода с атомами других элементов, не содержащихся в природных органических соединениях.

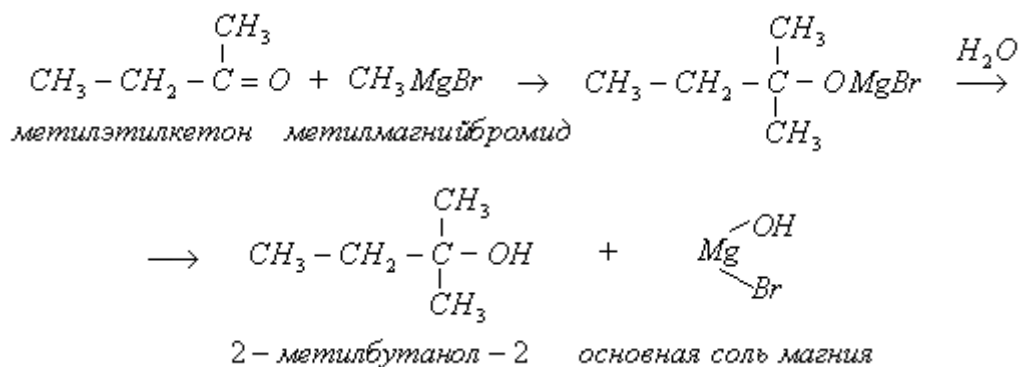


в) Карбоновые кислоты с углеродной цепью, удлиненной на один углеродный атом по сравнению с исходным магнигалогеналкилом могут быть получены в результате следующей реакции:



**Пример 2.** Какое соединение образуется при взаимодействии метилэтилкетона с метилмагнийбромидом и последующем гидролизе? Приведите схемы реакций.

*Решение.* В результате данных взаимодействий образуется третичный спирт – 2-метилбутанол-2. Реакции осуществляются в соответствии со схемой:



### Вопросы для самопроверки

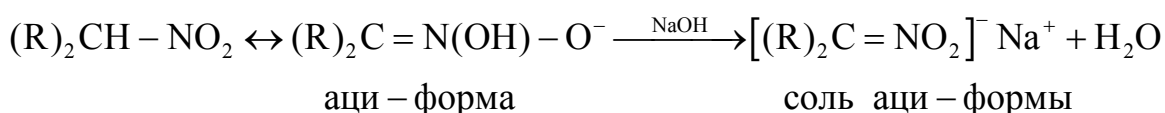
1. Напишите уравнения реакции получения магнийбромбутана.
2. Поясните сущность метода Чугаева-Царевитинова для определения активного водорода в органических соединениях.
3. Исходя из бромистого бутила получите валериановую кислоту (через стадию образования магнийорганического соединения).
4. Приведите схему взаимодействия  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{MgBr}$ : а) с водой, б) с бромистым этилом, в) с ацетиленом, г) с  $\text{CO}_2$ .

## Раздел 5. Азотсодержащие органические соединения

**Нитросоединения.** Строение нитрогруппы. Получение алифатических и ароматических нитросоединений. Реакция нитрования, нитрующая смесь. Физические свойства. Химические свойства: реакции восстановления ароматических нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислых средах. Восстановление нитробензола до анилина, практическое значение этой реакции. Нитробензол, тринитротолуол: методы синтеза, свойства, применение. Действие щелочей на первичные и вторичные ароматические нитросоединения (таутометрия нитросоединений). Реакции конденсации нитросоединений с альдегидами и кетонами. Взаимодействие нитросоединений с азотистой кислотой.

### *Методические указания*

Нитросоединения рассматривают как производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппы  $-\text{NO}_2$ . Обратите внимание на электронное строение нитрогруппы и связанные с ним псевдокислотные свойства нитросоединений: подвижность атома водорода у  $\alpha$ -атома углерода и способность первичных и вторичных нитросоединений к таутомерным превращениям с образованием ациформы и ее солей:

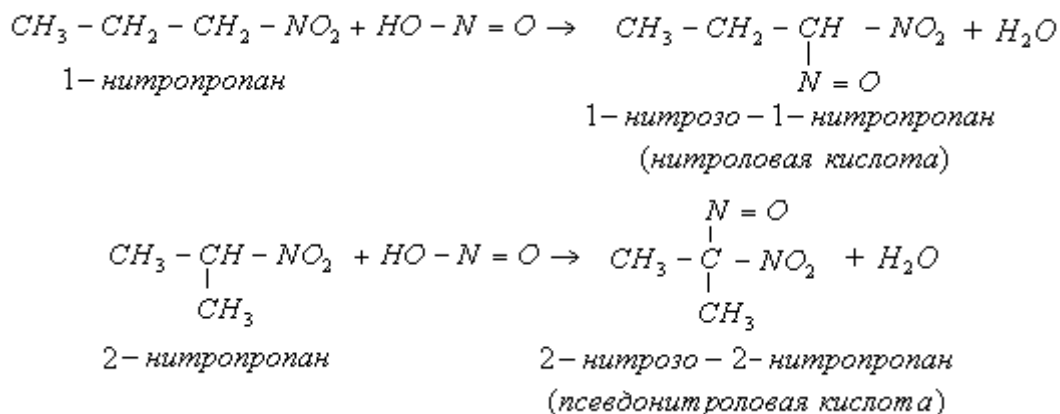


Как алифатические, так и ароматические нитросоединения, могут быть восстановлены до соответствующих аминов. Большое практическое значение имеет реакция восстановления нитробензола, которую проводят при различных значениях pH. При восстановлении нитробензола в кислой среде образуется анилин. В нейтральной и щелочной средах восстановление протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов.

**Пример 1.** Напишите схемы взаимодействия 1-нитропропана и 2-нитропропана с азотистой кислотой. Какой качественный признак данной реакции может быть использован для идентификации нитросоединений?

*Решение.* Реакция взаимодействия нитросоединений с азотистой кислотой протекает как реакция замещения атома водорода у  $\alpha$ -атома

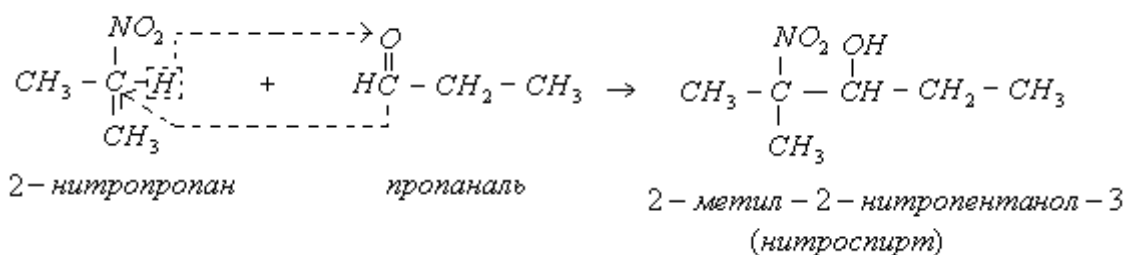
углерода нитросоединения на остаток азотистой кислоты – нитрозогруппу  $-N=O$ :



Реакция с азотистой кислотой может быть использована как качественная для различения первичных, вторичных и третичных нитросоединений: соли нитроловых кислот (производные первичных нитросоединений) обладают темно-красным цветом, соли псевдонитроловых кислот (производные вторичных нитросоединений) – синего или сине-зеленого цвета, третичные нитросоединения не вступают в данную реакцию и не образуют окрашенных соединений.

**Пример 2.** Приведите схему взаимодействия 2-нитропропана с пропаналем.

*Решение.* Реакция 2-нитропропана с пропаналем протекает в соответствии со схемой:



### Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы всех нитросоединений состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ . Укажите первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

2. Какой основной продукт получается при нитровании изобутана в условиях реакции Коновалова? Приведите механизм этой реакции.

3. Напишите реакции 1-нитропропана со следующими реагентами: 1)  $\text{H}_2[\text{Ni}]$ ; 2)  $\text{NaNO}_2[\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}]$ ; 3)  $\text{LiAlH}_4$ [в эфире]; 4)  $\text{NaOH}$ , затем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



4. Сравните отношение к действию азотистой кислоты всех изомерных соединений состава  $C_4H_9NO_2$ . Приведите схемы реакций в тех случаях, когда есть взаимодействие.

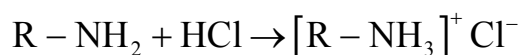
5. С помощью каких реакций можно различить следующие пары соединений: а) 2-нитропропан и 2-бромпропан; б) 1-нитробутан и 2-нитро-2-метилпропан; в) 2-нитробутан и бутанол-2; г) 1-нитропропан и амилнитрит.

6. Соединение  $C_4H_9NO_2$  реагирует с уксусным альдегидом в присутствии щелочи с образованием вещества  $C_6H_{13}NO_3$ , которое при нагревании превращается в 3-нитрогексен-2. Определите строение исходного соединения. Приведите схемы соответствующих реакций.

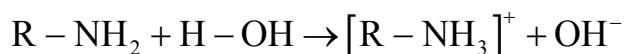
**Амины.** Классификация, номенклатура, изомерия. Кислотно-основные свойства первичных, вторичных и третичных аминов. Получение аминов из галогенпроизводных, восстановлением нитросоединений, нитрилов. Физические свойства аминов. Химические свойства аминов: образование солей, реакции алкилирования, ацилирования, взаимодействие с азотистой кислотой; особенности реакции нитрования ароматических аминов. Понятие о диаминах.

#### *Методические указания*

При изучении данного раздела обратите особое внимание на химические свойства аминов, поскольку аминогруппа и ее производные в значительной степени определяют свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки. Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекулах которого один, два или три атома водорода замещены на органические радикалы (соответственно первичные, вторичные третичные амины). Амины, подобно аммиаку, обладают основными свойствами, что обусловлено наличием неподеленной электронной пары у атома азота, способной взаимодействовать с водородным ионом кислоты с образованием положительно заряженного иона замещенного аммония. Отрицательно заряженный кислотный остаток связывается с этим ионом посредством ионной связи:



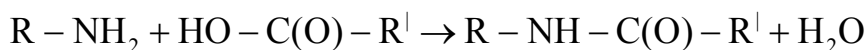
В присутствии воды амины протонируются атомом водорода воды с образованием гидроксид-иона, обеспечивающего щелочную реакцию водных растворов:



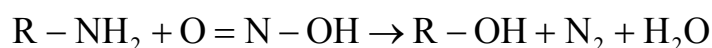
Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем ароматические амины. Это объясняется влиянием радикала на величину электронной плотности на атоме азота: обладающие положительным индуктивным эффектом алкилы увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают способность азота к присоединению атома водорода. Арилы обладают отрицательным индуктивным эффектом, снижая электронную плотность атома азота и снижая его способность к протонированию:



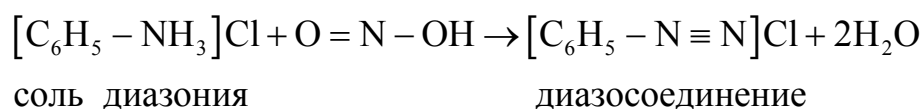
Изучая химические свойства аминов обратите внимание на реакции ацилирования. Амины при взаимодействии с производными карбоновых кислот (ангидридами, галогенангидридами) образуют замещенные амиды карбоновых кислот:



Амины различного строения по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой, что позволяет использовать эти реакции для идентификации и различения этих аминов. При действии азотистой кислоты на первичные алифатические амины выделяется газообразный азот и вода, и образуется спирт:

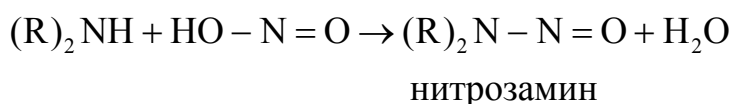


Соли первичных ароматических аминов (соли диазония) в этих же условиях участвуют в реакции диазотирования с образованием диазосоединений:

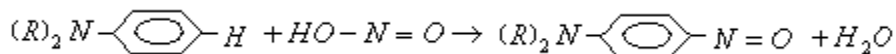


Диазосоединения широко используются в синтезе различных классов органических соединений, а также в синтезе красителей (ознакомьтесь с теорией цветности органических соединений; выясните, с чем связано наличие окраски веществ).

При действии азотистой кислоты на вторичные алифатические и ароматические амины в результате замещения атома водорода аминогруппы на остаток азотистой кислоты – нитрозогруппу ( $-N = O$ ) – образуются нитрозамины:



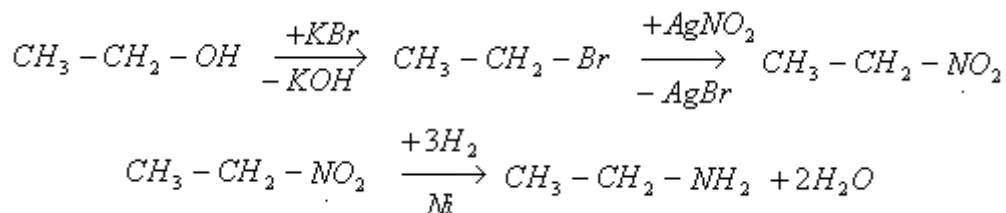
Третичная аминогруппа ароматических аминов проявляет себя как сильный электронодонорный заместитель и орто-пара-ориентант, в связи с чем нитрогруппа легко замещает атом водорода бензольного ядра в пара-положении относительно аминогруппы (замещение в орто-положении затруднено в связи с большим объемом замещенной аминогруппы)



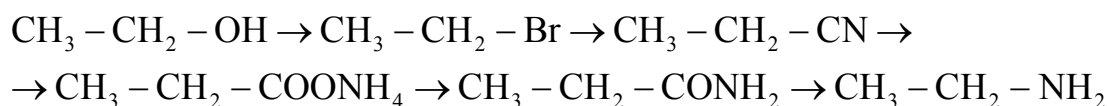
Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не взаимодействуют.

**Пример 1.** 1) Из этилового спирта получите этиламин, свободный от примесей вторичного и третичного аминов. 2) Сравните отношение этиламина, диэтиламина и триэтиламина к действию хлористого ацетила.

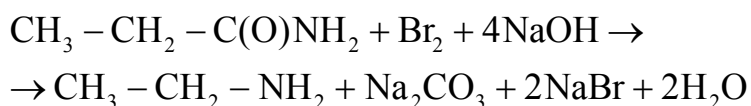
*Решение.* Наиболее важный способ получения алкиламинов – аминирование галогенпроизводных, а также непосредственное аминирование спиртов приводят к получению смеси первичных, вторичных и третичных аминов. Можно воспользоваться реакцией восстановления нитросоединений, получив нитроэтан в соответствии со следующей схемой:



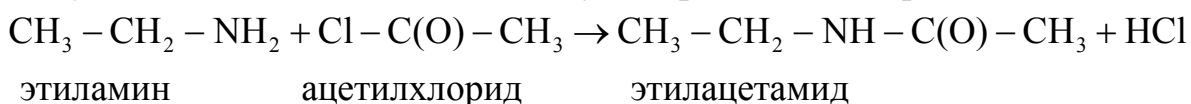
Можно воспользоваться также следующей схемой:

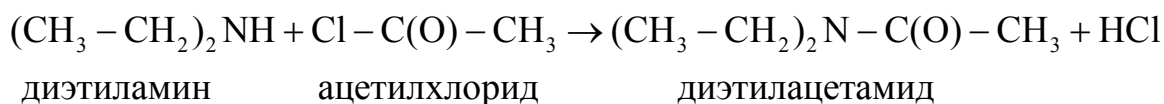


Последняя реакция в данной схеме – расщепление амидов карбоновых кислот по Гофману – является удобным способом получения первичных аминов:



2) Первичные и вторичные амины имеют атом водорода у атома азота и способны к образованию замещенных амидов по нуклеофильному механизму (атом азота аминов является нуклеофильным центром):

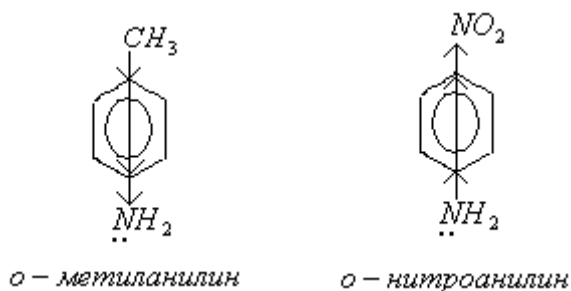




Диэтиламин вступает в реакцию ацетилирования с большей скоростью, чем этиламин, что связано с положительным индуктивным эффектом углеводородных радикалов, увеличивающих электронную плотность на атоме азота и нуклеофильность молекулы амина в целом. Триэтиламин  $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_3\text{N}$  не имеет атомов водорода в аминогруппе и не способен к реакции ацетилирования.

**Пример 2.** Сравните основные свойства следующих аминов и дайте объяснение: этиламин, метиламин, анилин, о-нитроанилин, о-метиланилин.

*Решение.* Основные свойства аминов обусловлены наличием неподеленной пары электронов у атома азота аминогруппы. Присутствие заместителей, обладающих положительным индуктивным эффектом (+I), например алифатических радикалов, приводит к увеличению электронной плотности на атоме азота и возрастанию основных свойств амина:  $\text{R} \rightarrow \ddot{\text{N}}\text{H}_2$ . Основные свойства аминов возрастают с увеличением размера и степени разветвленности радикала, а также с увеличением количества радикалов (заместителей). Заместители, обладающие отрицательным индуктивным эффектом (-I), например, радикал бензольного ядра – фенил, приводят к снижению основных свойств. Таким образом, наибольшими основными свойствами обладает этиламин, далее в ряду по силе основных свойств следует метиламин. Среди представленных замещенных ароматических аминов наибольшими основными свойствами обладает о-метиланилин, поскольку электронодонорный радикал метил увеличивает электронную плотность как в бензольном ядре, так и на атоме азота аминогруппы. Наименьшими основными свойствами обладает о-нитроанилин в связи с наличием в бензольном ядре электроноакцепторного заместителя – нитрогруппы.



Таким образом, данные соединения располагаются в следующий ряд по уменьшению основных свойств: этиламин, метиламин, о-метиланилин, анилин, о-нитроанилин.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Напишите структурные формулы изомерных аминов состава  $C_4H_{11}N$ . Назовите их. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными?

2. Расположите приведенные ниже амины в порядке возрастания основных свойств:  $CH_3NH_2$ ,  $(CH_3)_2NH$ ,  $(CH_3)_3N$ ,  $(CH_3)_2N - C_6H_5$ , пара –  $CH_3 - C_6H_4 - NH_2$ . Ответ поясните.

3. Какие из представленных в предыдущей задаче аминов будут вступать в реакции с соляной кислотой, иодистым метилом, азотистой кислотой, хлористым ацетилом, уксусным ангидридом? Приведите схемы соответствующих реакций.

4. Напишите структурные формулы изомерных соединений состава  $C_2H_3N$ . Назовите их. Напишите уравнения реакции их гидролиза и восстановления.

5. Какое соединение образуется при действии бутиламина с серной кислотой? Приведите схему реакции и назовите образующийся продукт.

### **Диазо- и азосоединения. Ароматические диазо- и азосоединения**

Реакция диазотирования, ее механизм, Строение и таутомерия диазосоединений. Химические свойства солей диазония: реакции, идущие с выделением азота: замещение диазогруппы на гидроксил, галогены, цианогруппу, нитрогруппу. Реакции, идущие без выделения азота: образование фенилгидразина, реакции азосочетания с аминами и фенолами; особенности их проведения, механизм. Понятие об азокрасителях. Хромофорные и ауксохромные группы.

### *Методические указания*

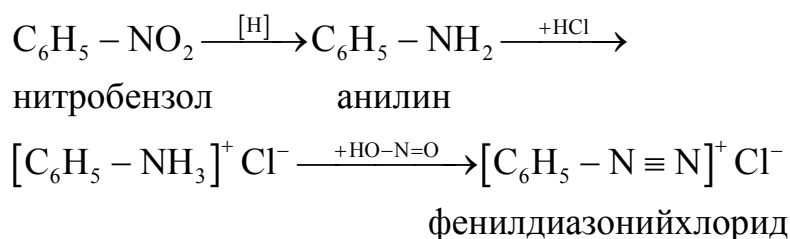
При изучении ароматических диазосоединений соединений обратите внимание на основные способы их получения, химические свойства, электронное строение диазогруппы. Диазосоединения обладают высокой реакционной способностью, что позволяет широко их использовать для синтеза многих классов органических соединений, особенно для получения азокрасителей. Превращения диазосоединений в форме солей диазония проте-

кает по двум схемам: а) реакции с выделением азота (реакции Зандмейера), б) реакции без выделения азота.

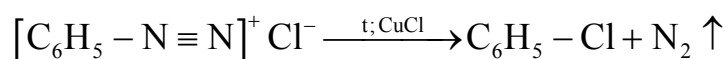
Реакция азосочетания, с помощью которой осуществляют синтез азосоединений, в том числе азоокрасителей, относится к наиболее значимым. В реакцию вступают реагенты, которые в зависимости от строения и выполняемой функции различают как азо- и диазосоставляющие. В качестве азосоставляющего реагента используют производные бензола, имеющие в бензольном ядре сильные электроноакцепторные заместители, например, гидроксогруппу или замещенную аминогруппу. Реакцию с фенолами проводят в слабощелочной среде для превращения молекулы фенола в более активный фенолят-анион; взаимодействие с аминами проводят в слабокислотной среде. Реакция азосочетания протекает как реакция электрофильного замещения в *p*-положении бензольного ядра азосоставляющего реагента. Электрофильным реагентом при этом выступает диазокатион (диазосоставляющая). Цвет полученного азоокрасителя зависит от природы и положения заместителей в бензольных ядрах азосоединения, величины pH.

**Пример 1.** Как получить хлорбензол из нитробензола, если учесть, что непосредственно заместить нитрогруппу на галоген в ароматическом кольце не удастся?

*Решение.* Замещение нитрогруппы на галоген может быть произведено с использованием в качестве промежуточного продукта диазосоединение. Для получения диазосоединения нитробензол восстанавливают до анилина, затем последовательно обрабатывают соляной и азотистой кислотой:

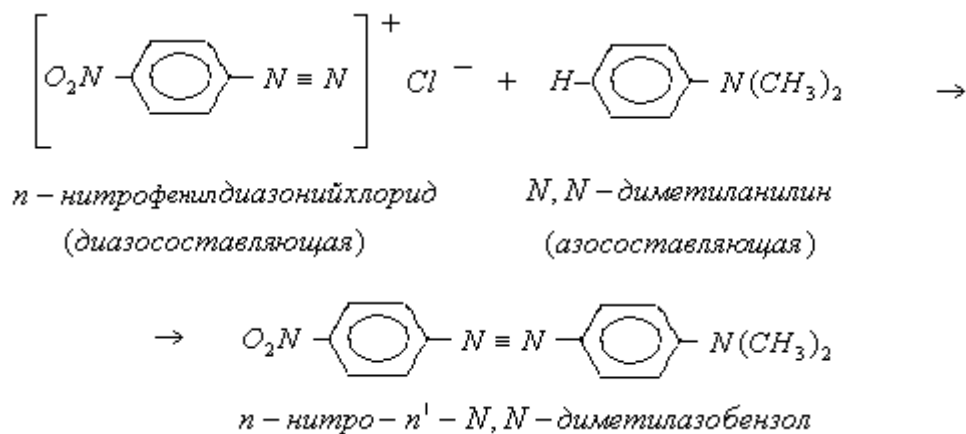


При нагревании галоидной соли диазония в присутствии катализатора CuCl осуществляется замещение диазогруппы на атом галогена:



**Пример 2.** Приведите схему реакции получения азоокрасителя следующего строения:  $n - n^1 \text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , назовите исходные вещества и полученный азоокраситель. Какие из исходных веществ выполняют роль азо- и диазосоставляющей?

*Решение.* В качестве азосотавляющей в данной реакции азосочетания используют производное бензола с замещенной аминогруппой – N,N-диметиланилин. В качестве диазосотавляющей – п-нитробензолдиазонийхлорид. Реакция протекает по механизму электрофильного замещения в соответствии со схемой:



#### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите электронное строение арилдиазониевых солей.
2. В каких формах существуют диазосоединения в водном растворе? Приведите схемы их взаимных превращений. Чем обусловлена их высокая реакционная способность?
3. Приведите схему и механизм реакции азосочетания фенола и о-бром-N, N-диметиланилина как реакции электрофильного замещения в бензольном ядре.
4. Предложите условия и реагенты для синтеза азокрасителя следующего строения:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ . Приведите схему реакции, назовите исходные вещества и продукт реакции. Какие из исходных веществ выполняют роль азо- и диазосоставляющей?
5. Объясните наличие окраски азосоединений с точки зрения теории цветности. Какие функциональные группы называют хромофорами, ауксохромами?
6. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании водных растворов а) бромистого м-толлилдиазония, б) гидросульфата 3,5-динитрофенилдиазония.
7. Получите из соответствующих солей диазония а) м-хлортолуол, б) 2,4-диоксибензол, в) п-хлортолуол.
8. Напишите уравнения реакций азосочетания а) диазосоединения из м-метиланилина и α-нафтола, б) диазосоединения из о-нитроанилина и 2-метилфенола. Назовите полученные соединения.

## Раздел 6. Гетерофункциональные соединения

### Окси- и оксокислоты

Оксикислоты. Классификация, изомерия, номенклатура. Способы получения: гидролизом галогензамещенных кислот, из оксинитрилов, реакцией гидратации непредельных кислот. Физические свойства. Химические свойства оксикислот по карбоксильной и гидроксильной группам; свойства, обусловленные взаимным влиянием этих функциональных групп; поведение  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -оксикислот при нагревании. Оптическая изомерия и оптическая активность оксикислот. Образование зеркальных изомеров, диастереомеров, мезоформы и рацематов на примере молочной,  $\alpha,\beta$ -диоксимасляной и винной кислот. Способы разделения рацемических смесей.

Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты). Классификация, изомерия, номенклатура. Общие методы получения на примере пировиноградной, ацетоуксусной кислот. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Кислотное и кетонное расщепление ацетоуксусного эфира.

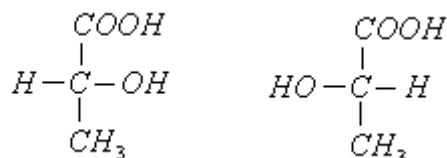
#### *Методические указания*

Окси-, альдегидо- и кетокислоты могут быть рассмотрены как продукты замещения атомов водорода в углеводородном радикале карбоновых кислот на гидроксо- или оксогруппу. При изучении свойств окси- и оксокислот следует обратить внимание на то, что гетерофункциональные соединения (с несколькими различными функциональными группами) обладают свойствами характерными для каждой из функциональных групп. Кроме того, такие соединения характеризуются специфическими свойствами, обусловленными взаимным влиянием функциональных групп. Так, например, способность оксикислот к дегидратации при нагревании приводит к различным продуктам в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксогрупп ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т. д. оксикислоты).

Прежде чем ознакомиться с особенностями отдельных представителей оксикислот, следует изучить вопросы, связанные с оптической (пространственной) изомерией. Оптическая активность соединений проявляется в их способности отклонять ("вращать") плоскость поляризации плоскополяризованного света на некоторый угол влево или вправо. Существование оптических изомеров обусловлено наличием в молекуле асимметрического



атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов (хиральный центр – от греч. *cheir* – рука). В этом случае через него нельзя провести плоскость симметрии. Если в молекуле только один асимметрический атом углерода, то возможно два различных пространственных расположения групп при этом атоме. Примером таких соединений является молочная кислота, оптические изомеры которой могут быть представлены в виде проекционных формул:



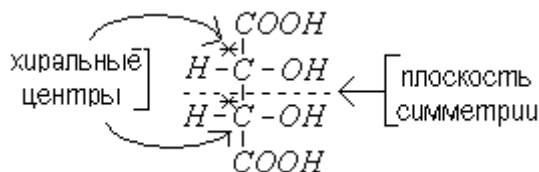
Эти соединения, относящиеся друг к другу как несимметричный предмет и его зеркальное изображение (при их вращении в плоскости чертежа), называются зеркальными изомерами, оптическими антиподами или энантиомерами. Энантиомеры обладают идентичными физическими и химическими свойствами и отличаются только направлением вращения плоскости поляризации света (они отклоняют плоскость поляризации плоскополяризованного света на одинаковый угол, но в разных направлениях).

Обратите внимание на классификацию и обозначение оптических изомеров (D- и L-изомеры, (+) и (-)-изомеры), правила написания их проекционных формул.

Если в молекуле присутствует несколько асимметрических атомов углерода, то число оптических изомеров увеличивается до  $2^n$ , где  $n$  – количество асимметрических атомов углерода (хиральных центров). В том случае, когда стереоизомеры не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, такие пары стереоизомеров называются *диастереомерами* (т. е. у диастереомеров совпадает конфигурация при одном асимметрическом атоме углерода и не совпадает при другом).

Особый случай оптической изомерии, когда внутри одной молекулы асимметрические атомы одинаковы по характеру связанных с ними групп, но противоположны по конфигурации, т. е. существует плоскость симметрии внутри одной молекулы. Такая молекула оптически неактивна вследствие внутримолекулярной компенсации угла вращения хиральными центрами. и носит название *мезоформы*. Классическим примером мезоформы

является один из оптических изомеров винной кислоты – мезовинная кислота, молекула которой отвечает следующей структурной формуле:

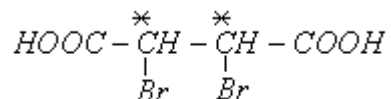


Рассматривая оксикислоты, обратите внимание на строение и свойства молочной, яблочной, лимонной кислот, а в классах альдегидо- и кето-кислот на строение и свойства ацетоуксусной и пировиноградной кислот. Все эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами метаболизма живых организмов.

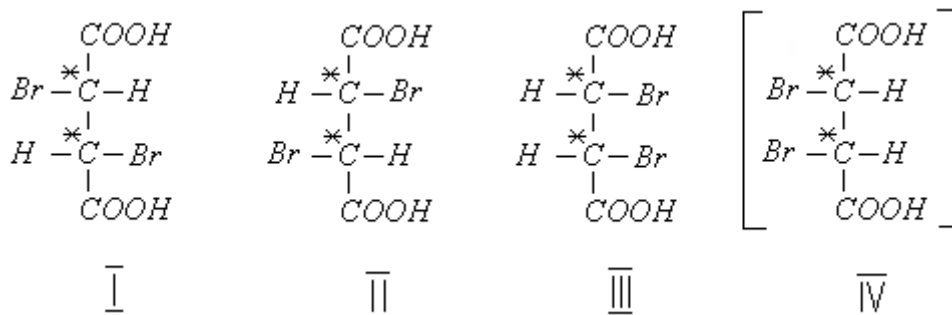
На примере ацетоуксусного эфира изучите явление кето-енольной таутомерии, часто встречающееся в химии природных соединений.

**Пример 1.** Напишите формулы оптических изомеров 2,3-дибромянтарной кислоты с обозначением асимметрических атомов углерода. Укажите, какие стереоизомеров являются зеркальными изомерами, диастереомерами, мезоформами. Сколько рацематов образует данное соединение?

*Решение.* Структурная формула 2,3-дибромянтарной кислоты выглядит следующим образом:



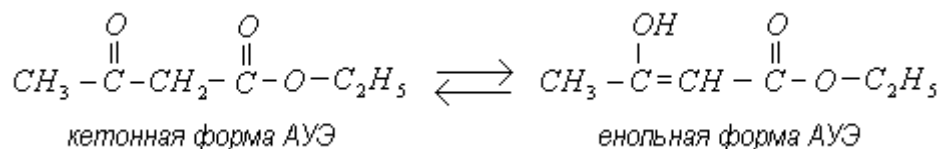
Асимметрическими являются второй и третий углеродные атомы, поскольку именно они имеют четыре отличных друг от друга заместителя. В связи с этим количество оптических изомеров 2,3-дибромянтарной кислоты  $2^n = 2^2 = 4$ . Проекционные формулы оптических изомеров представим в соответствии с правилами: углеродная цепь располагается вертикально, старшая функциональная группа занимает верхнее положение, оставшиеся заместители при асимметрических атомах располагаются справа и слева от соответствующего хирального центра:



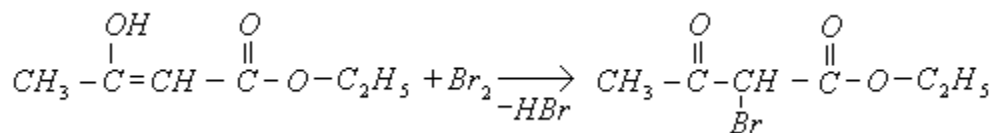
Анализируя проекционные формулы, видим, что соединения I и II являются зеркальными изомерами (оптическими антиподами), а формулы III и IV изображают одно и то же соединение, так как формулы III и IV могут быть совмещены при их вращении в плоскости чертежа на  $180^\circ$ , а молекула имеет плоскость симметрии. Такое соединение не обладает оптической активностью и называется мезоформой. Равномолекулярная смесь зеркальных изомеров (соединения I и II) представляет собой оптически неактивную систему и носит название рацемата или рацемической смеси. Оптические изомеры, у которых совпадает конфигурация одних хиральных центров и противоположна у других, называются диастереомерами. В данном случае диастереомерами относительно друг друга являются следующие пары стереоизомеров: I и III, II и III.

**Пример 2.** Как объяснить следующее явление: при добавлении капли раствора  $\text{FeCl}_3$  к водному раствору ацетоуксусного эфира появляется фиолетовое окрашивание. После добавления бромной воды фиолетовая окраска исчезает, но через несколько секунд появляется вновь.

*Решение.* Ацетоуксусный эфир (АУЭ) обладает способностью к кетонной таутомерии, т. е. в водном растворе существует как в кетонной, так и в енольной форме:



Соединения, содержащие енольную группу образуют с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  окрашенные комплексы. При добавлении бромной воды происходит энергичное взаимодействие брома со всеми молекулами, содержащими двойные углерод-углеродные связи (енольная форма АУЭ), в том числе и с молекулами, входящими в состав окрашенного комплексного соединения с  $\text{Fe}^{3+}$ :



Фиолетовое окрашивание при этом исчезает. Равновесие между кетонной и енольной формами при этом сдвигается в сторону образования енольной формы, взаимодействующей с бромом по мере ее возникновения. Смещение равновесия осуществляется до того момента, пока в реакцию

не вступит весь бром, находящийся в реакционной смеси. После этого енольная форма вновь взаимодействует с  $\text{FeCl}_3$ , и появляется фиолетовое окрашивание.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Напишите структурные формулы всех изомерных оксимасляных кислот нормального строения. Назовите их. Расположите их в ряд по возрастанию кислотных свойств. Дайте объяснения. Какие соединения получатся при нагревании каждого из этих изомеров? Приведите уравнения соответствующих реакций.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия молочной кислоты с уксусной,  $\text{NaOH}$ , избытком  $\text{PCl}_5$ , избытком метанола.

3. Что понимают под оптической активностью органических соединений? Какой особенностью обладает молекула оптически активного вещества?

4. В каких случаях вещество существует в виде двух, трех, четырех оптически активных изомеров?

5. На примере винной кислоты поясните, что означают понятия: оптические изомеры, зеркальные изомеры, диастереомеры, рацемат, мезоформа.

6. Изобразите структурными формулами кето-енольную таутомерию кислот: пировиноградной, ацетоуксусной. Какая из этих кислот образует наиболее устойчивую енольную форму?

7. Напишите уравнения следующих реакций ацетоуксусной кислоты: восстановления, декарбоксилирования, взаимодействия с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

### **СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ 3**

**Аминокислоты.** Классификация, номенклатура, изомерия. Получение аминокислот гидролизом белков, из галогенозамещенных кислот, оксинитрильным способом. Физические свойства. Химические свойства: амфотерность, образование биполярных ионов, понятие об изоэлектрической точке. Реакции аминокислот по карбоксильной и аминогруппе. Реакции, отличающие  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -аминокислоты. Образование пептидной связи.

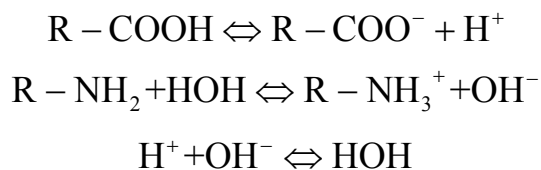
#### *Методические указания*

При изучении данного раздела прежде всего обратите внимание на классификацию аминокислот в зависимости от количества амино- и карбоксильных групп и их взаимного расположения. Особенно тщательно

ознакомьтесь со свойствами  $\alpha$ -аминокислот, поскольку именно эти аминокислоты являются структурной единицей белков – важнейших биологических соединений, обуславливают структуру и свойства белковых макромолекул.

Аминокислоты как гетерофункциональные соединения проявляют свойства как аминов (образуют соли с кислотами, N-алкильные и N-ацильные производные, основания Шиффа), так и карбоновых кислот (образуют соли со щелочами, сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды), а также вступают в реакции с одновременным участием обеих функциональных групп.

По физическим и ряду химических свойств аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислот и оснований.. Если в растворе одновременно присутствуют кислота и основание средней силы, какими являются амины и карбоновые кислоты жирного ряда, процессы их диссоциации взаимно усиливаются вследствие образования малодиссоциированной молекулы воды:

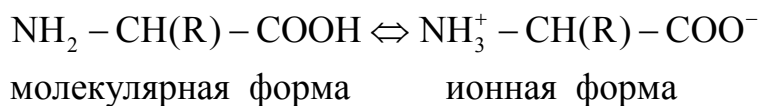


Суммарное уравнение реакции имеет вид:



где равновесие сильно смещено в сторону образования ионов.

Для гетерофункциональной молекулы аминокислоты уравнение имеет вид:



Количество молекул в ионной форме в сотни и тысячи раз больше, чем в молекулярной. Ион, содержащий и положительный и отрицательный заряды, называется биполярным ионом (цвиттер-ионом). Цвиттер-ионная структура аминокислот подтверждается их большим дипольным моментом (не менее  $50 \cdot 10^{-30}$  Кл · м). Цвиттер-ионы в целом электронейтральны, следовательно, под действием постоянного электрического тока не перемещаются ни к аноду, ни к катоду (не подвергаются электрофорезу). Такое состояние молекул называют *изоэлектрическим*.

В кислой среде аминокислота существует преимущественно в виде катиона, поскольку диссоциация карбоксильной группы подавлена; в щелочной среде – в виде аниона, поскольку в этом случае аминогруппа практически не протонируется (неизоэлектрическое состояние молекул).

Аминокислоты, имеющие в составе молекулы разное количество основных и кислотных групп, в водных растворах подвержены более сложным переходам. При диссоциации в воде кислые и основные аминокислоты образуют соответственно отрицательные и положительные ионы. Для перевода аминокислоты в изоэлектрическое состояние требуется создать определенный уровень рН среды. Достигается это введением сильного основания в случае основных аминокислот для подавления протонирования избыточной аминогруппы или сильной кислоты в случае кислых аминокислот для подавления диссоциации избыточной карбоксильной группы. То значение рН среды, при котором молекула находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*. Поэтому для основных аминокислот  $ИЭТ > 7$ , а для кислых аминокислот  $ИЭТ < 7$ . Для нейтральных аминокислот вследствие того, что в нейтральном растворе  $K_{RCOOH} > K_{RNH_2}$ , и, как следствие, концентрация аниона несколько выше концентрации катиона,  $ИЭТ \approx 6,1$ .

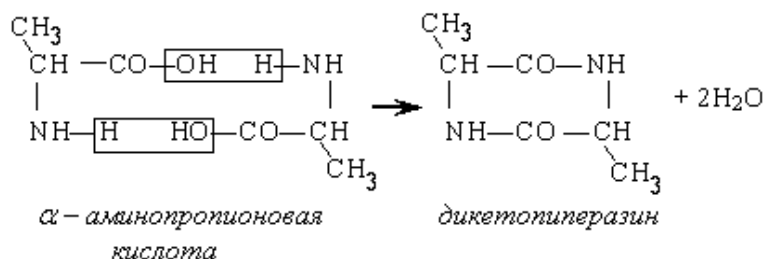
При изучении химических свойств аминокислот обратите внимание на специфические реакции  $\alpha$ -аминокислот, в частности на способность  $\alpha$ -аминокислот образовывать пептидные связи  $-NH-C(O)-$  путем взаимодействия принадлежащих разным  $\alpha$ -аминокислотам амино- и карбоксильных групп (реакция, лежащая в основе синтеза пептидов и белков).

Среди других реакций аминокислот, обусловленных взаимным влиянием амино- и карбоксильных групп, обратите внимание на поведение  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - и т. д. аминокислот при нагревании (сравните со свойствами оксикислот).

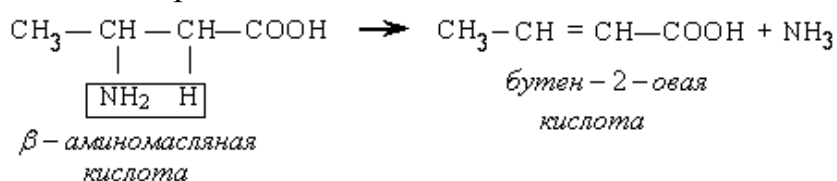
**Пример 1.** Какая из приведенных аминокислот при нагревании образует лактам:  $\alpha$ -аминопропионовая,  $\beta$ -аминомасляная,  $\delta$ -аминовалериановая?

*Решение.*  $\alpha$ -аминокислоты при нагревании легко подвергаются межмолекулярной дегидратации с выделением двух молекул воды и образова-

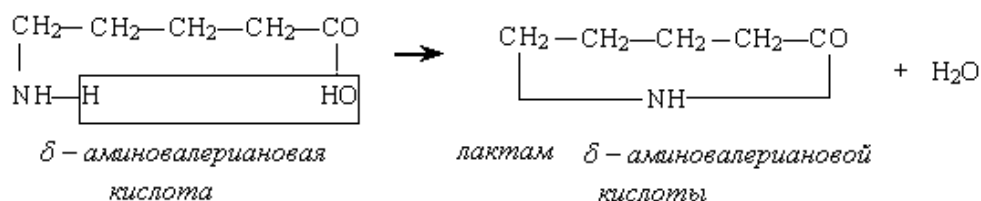
нием циклического димера, кольцо которого образовано четырьмя атомами углерода и двумя атомами азота – дикетопиперазина:



$\beta$  – аминокислоты при нагревании выделяют аммиак за счет подвижного атома водорода в  $\alpha$ -положении и аминогруппы с образованием  $\alpha, \beta$ -ненасыщенной карбоновой кислоты:

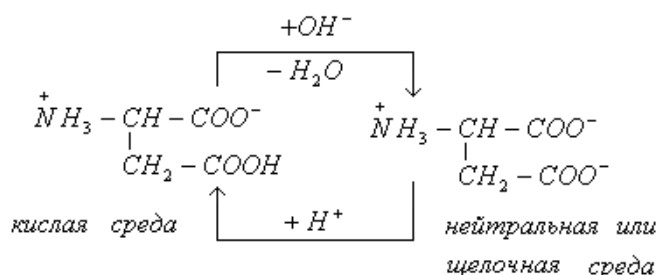


$\gamma$ -,  $\delta$ - аминокислоты при нагревании выделяют воду, образуя устойчивые внутримолекулярные амиды – лактамы:



**Пример 2.** Как заряжены молекулы аспарагиновой кислоты в кислой, нейтральной и щелочной области pH? Приведите соответствующие схемы превращений. В какой области pH лежит ИЭТ данной аминокислоты?

*Решение.* Аспарагиновая кислота – моноаминодикарбоновая кислота. Поскольку в молекуле аспарагиновой кислоты присутствуют две карбоксильные группы, то для достижения изоэлектрического состояния необходимо введение в раствор кислоты для подавления их диссоциации. В нейтральной же или щелочной среде в результате диссоциации обеих кислотных групп молекулы аспарагиновой кислоты окажутся, заряжены отрицательно:



Таким образом, изоэлектрическая точка аспарагиновой кислоты лежит в области кислых значений рН среды, поскольку именно в кислой среде молекулы данной аминокислоты в целом обладают электронейтральностью (количество отрицательных и положительных зарядов внутри одной молекулы совпадает).

### *Вопросы для самопроверки*

1. Рассмотрите строение и химические свойства  $\alpha$ -аминокислот на примере аминуксусной кислоты. Что называется биполярным ионом? Приведите уравнения реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот.

2. Объясните, почему при значениях рН, соответствующих изоэлектрическому состоянию молекулы, аминокислоты не подвергаются электрофорезу. В какой среде лежит ИЭТ глутаминовой кислоты?

3. На примере аминовалериановой кислоты, охарактеризуйте отношение аминокислот, изомерных по положению амино- и карбоксильной групп, к нагреванию. Приведите уравнения соответствующих реакций, назовите продукты. Какие из изомерных аминокислот оптически активны?

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина со следующими реагентами: соляная кислота, гидроксид натрия, сульфат меди, ацетальдегид, ацетилхлорид.

## **Раздел 7. Гетероциклические соединения**

Строение, распространение в природе. Ароматические гетероциклические соединения. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фуран, тиофен, пиррол. Получение, особенности химических свойств. Фурфурол. Понятие о хлорофилле и гемоглобине. Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Шестичленные гетероциклы. Пиридин.

### *Методические указания*

Гетероциклические соединения – это соединения циклического строения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят и атомы других элементов (гетероатомы), чаще всего азота, кислорода или серы. Гетероциклические соединения широко распространены в природе. Производными гетероциклических соединений являются гемоглобин, хлоро-



филл, азотистые основания нуклеиновых кислот, пенициллины, некоторые аминокислоты, витамины, алкалоиды.

Изучите номенклатуру гетероциклических соединений, их классификацию в зависимости от природы и количества гетероатомов, размеров цикла, количества циклов в составе молекулы.

Большинство ненасыщенных гетероциклических соединений обладают ароматическим характером: склонны к реакциям замещения, в реакции присоединения вступают в более жестких условиях, чем ненасыщенные соединения. Объясняется это образованием сопряженной шестиэлектронной системы, как и в молекуле бензола. У шестичленных гетероциклов ароматический секстет образуется при взаимодействии  $\pi$ -электронов трехсопряженных двойных связей (подобно бензолу). В пятичленных гетероциклах секстет образуется при взаимодействии двух сопряженных двойных связей с одной неподеленной электронной парой гетероатома. Однако, по сравнению с бензолом в гетероциклах нет полного выравнивания электронной плотности, т. е. ароматичность гетероциклов снижена, в результате различной электроотрицательности гетероатомов и атомов углерода, поэтому химические свойства гетероциклических соединений имеют свои особенности. Так, простейшие пятичленные гетероциклические соединения (фуран, тиофен и пиррол) вступают в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол. Однако электронная плотность в сопряженной системе гетероцикла распределена неравномерно – больше в  $\alpha$ -положении к гетероатому, в связи с чем реакции замещения протекают преимущественно в  $\alpha$ -положении. С другой стороны, они обладают свойствами сопряженных диеновых углеводородов, легко вступая в реакции присоединения, например, гидрирования. В шестичленных гетероциклах, например, пиридина, электронная плотность смещена в сторону более электроотрицательного гетероатома, поэтому в реакция электрофильного замещения, протекающих с трудом, более реакционноспособным является  $\beta$ -положение относительно гетероатома. Уменьшение электронной плотности атомов углерода пиридина объясняет его склонность к реакциям нуклеофильного замещения (с  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KOH}$ ).

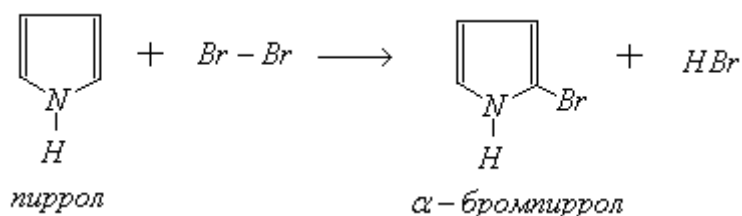
Гетероциклические соединения отличаются от бензола способностью проявлять кислотные (пиррол, имидазол) и основные (пиридин и другие

азотсодержащие соединения) свойства. Особым свойством гидроксильных производных гетероциклов (пуриновых и пиримидиновых оснований и др.) является способность к кето-енольной таутомерии.

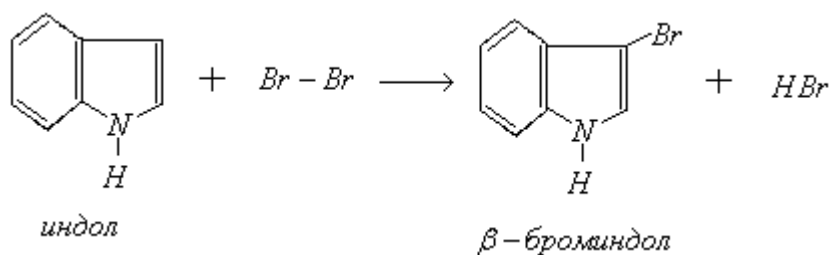
**Пример 1.** Укажите, какие продукты образуются при бромировании пиррола, индола, пиридина.

*Решение.* Электрофильное замещение осуществляется в соответствии с распределением  $\pi$ -электронной плотности.

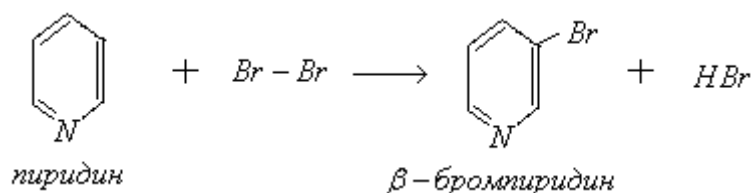
Пиррол как ароматическое соединение склонен к реакциям электрофильного замещения, причем атакуются преимущественно  $\alpha$ -атомы углерода, где электронная плотность несколько выше, чем у  $\beta$ -атомов. Бромирование осуществляется комплексом брома с диоксаном:



Индол по своей реакционной способности очень напоминает пиррол. В реакциях электрофильного замещения более активным является пиррольное кольцо, причем заместитель вступает в  $\beta$ -положение (или положение 3), где имеется некоторый избыток электронной плотности:

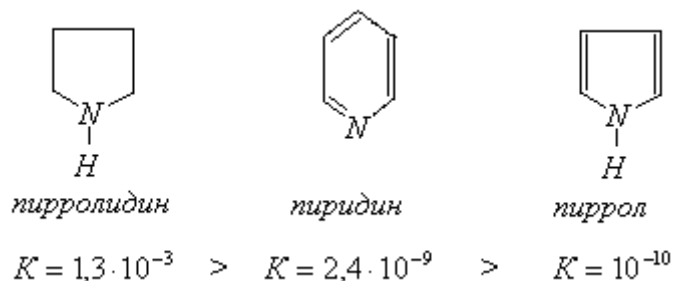


Активность пиридина в реакциях электрофильного замещения значительно снижена в связи с уменьшением электронной плотности на атомах углерода. Электрофильный реагент может атаковать только положения 3 или 5 (замещение преимущественно протекает в положении 3):

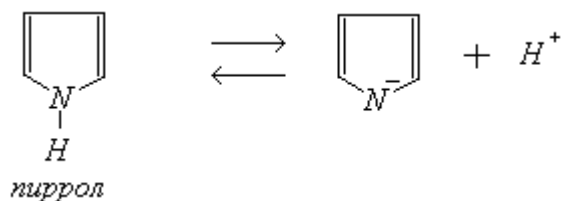


**Пример 2.** Сравните основные и кислотные свойства пиррола, пирролидина, пиридина.

*Решение.* Сравнивая константы основности, можно расположить данные соединения в ряд:



Ослабление основных свойств пиррола, по сравнению с пирролидином объясняется снижением электронной плотности на атоме азота в результате участия его электронной пары в образовании ароматического секстета. Электронная пара пиридина не входит в ароматический секстет. С другой стороны плотность электронной пары частично распределена на атомы ароматического ядра, что ослабляет основные свойства. Свойства пирролидина аналогичны свойствам вторичных аминов жирного ряда. Очень слабыми кислотными свойствами обладает лишь пиррол. В его молекуле при электроотрицательном атоме азота есть атом водорода, а образующийся при диссоциации анион стабилизирован сопряжением отрицательного заряда с ароматической системой:



#### *Вопросы для самопроверки*

1. Приведите схему взаимных превращений фурана, тиофена, пиррола по Юрьеву.
2. Напишите реакции галогенирования, нитрования, сульфирования тиофена. Укажите условия проведения реакций. Сравните с химическими свойствами фурана, пиррола.
3. Напишите уравнения реакций пиридина с соляной кислотой,  $CH_3I$ ,  $KOH$ ,  $NaNH_2$ ,  $HONO_2$ .

4. Какое соединение получится при гидрировании пиридина? Сравните основные свойства исходного вещества и продукта реакции. Ответ поясните.

5. Укажите, по каким признакам пиррол, фуран, тиофен относят к ароматическим соединениям.

6. В каких природных соединениях содержатся производные пурина, пиримидина?

## Раздел 8. Природные биоорганические соединения

**Липиды.** Общая характеристика, распространение в природе, классификация. Нейтральные жиры: строение, состав, физико-химические свойства и химические превращения. Константы жиров. Особенности жиров гидробионтов. Значение жиров для пищевой промышленности. Стерины, воски: строение и свойства. Фосфатиды, их строение и свойства (лецитин, кефалин, серинфосфатид); сфингофосфатиды, инозитфосфатиды. Понятие о витаминах и о гормонах стероидной природы.

### *Методические указания*

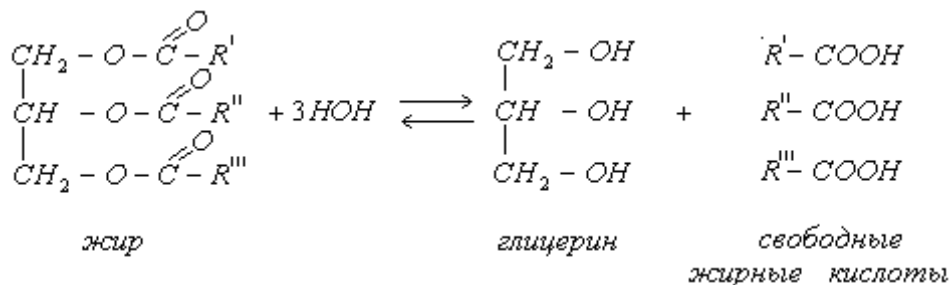
Липиды – группа веществ, разнообразных по химическому составу и структуре, но обладающих некоторыми общими свойствами: растворимостью в неполярных органических растворителях, нерастворимостью в полярных средах, например, в воде. В животных организмах липиды представляют собой структурные элементы протоплазмы клеток или откладываются в жировой ткани. В соответствии с этим состав, строение и физиологическая роль этих липидов различны, а единой классификации липидов не существует. Приступая к изучению данной темы, необходимо разобраться в классификации липидов по их химической природе, изучите физико-химические константы, используемые для характеристики липидов.

Обратите внимание, что в состав жиров входят алифатические неразветвленные насыщенные или ненасыщенные жирные кислоты, имеющие 12–24 углеродных атома. Некоторые из ненасыщенных жирных кислот являются незаменимыми для человека (линолевая, линоленовая, арахидоновая и др.).

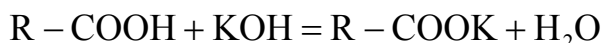
Изучите механизмы процессов, происходящих при хранении и порче жиров (прогоркание, прокисание, осаливание, гидролитическое расщепление и окисление).

**Пример 1.** Определите кислотное число жира, если под действием находящейся в нем воды прошел полный гидролиз? Содержание воды в жире составляет 0,2 % (по массе).

*Решение.* Из уравнения гидролиза жира следует, что количество образовавшихся свободных жирных кислот (3 моль) эквивалентно количеству воды (3 моль), затраченной в результате гидролиза:



По определению, кислотное число жира равно количеству миллиграммов КОН, необходимого для титрования свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. При титровании свободных жирных кислот на титрование тратится эквивалентное количество щелочи (на 1 моль кислоты 1 моль щелочи):



Учитывая, что в 1 г жира содержится 0,002 г воды (0,2 % по массе), определим количество молей воды, выделившейся в реакции: 0,002 г  $\text{H}_2\text{O}$

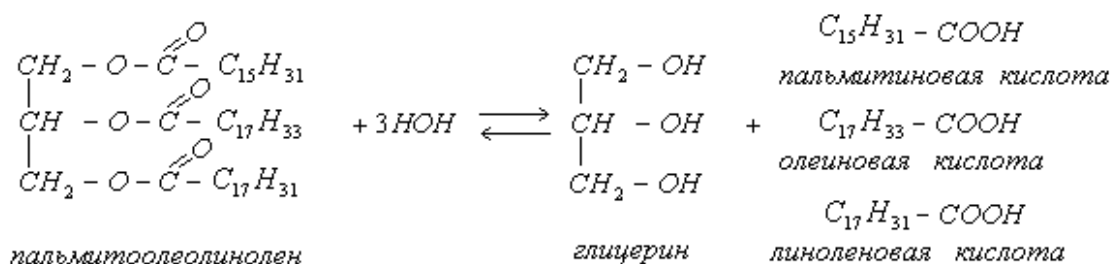
составляет  $\frac{0,02 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,001$  моль. По уравнению реакции из 1 моль КОН

получим 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , количество затраченной щелочи равно 0,001 моль, что составляет  $0,001 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 0,0062 \text{ г}$  КОН или 6,22 мг. Таким образом, кислотное число данного образца жира равно 6,22.

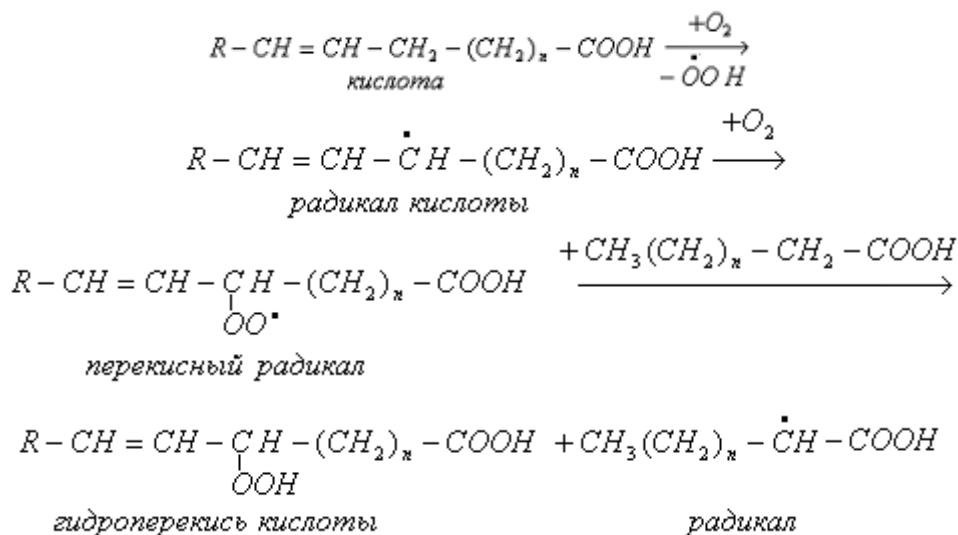
**Пример 2.** Какие процессы протекают при прогоркании жиров?

*Решение.* Прогоркание жиров – это одновременное протекание процессов гидролиза и окисления.

Гидролиз жиров – это расщепление жира под действием воды с образованием глицерина и жирных кислот:

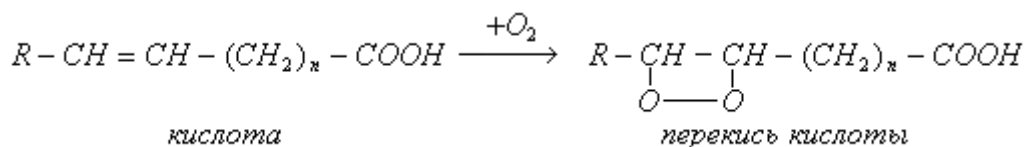


Окисление жиров осуществляется под действием кислорода воздуха. Окисление начинается с замещения атома водорода у углерода в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи или  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении относительно карбоксильной группы на атомы кислорода с образованием гидроперекисей:

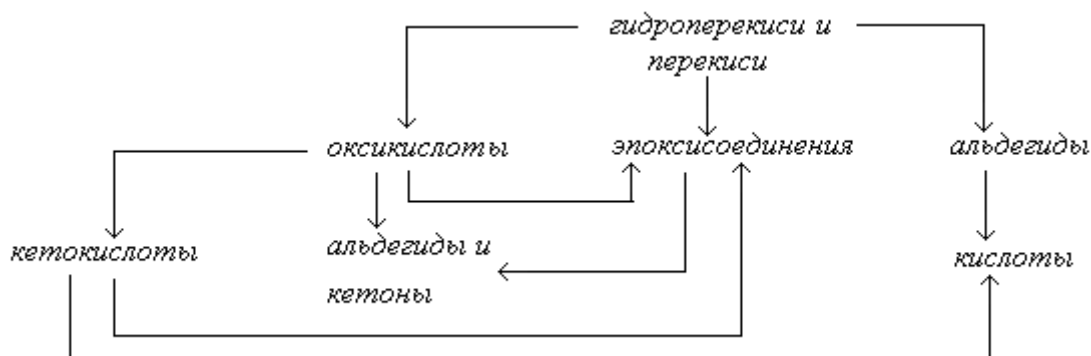


Образующийся свободный радикал кислоты снова взаимодействует с кислородом воздуха с образованием гидроперекиси.

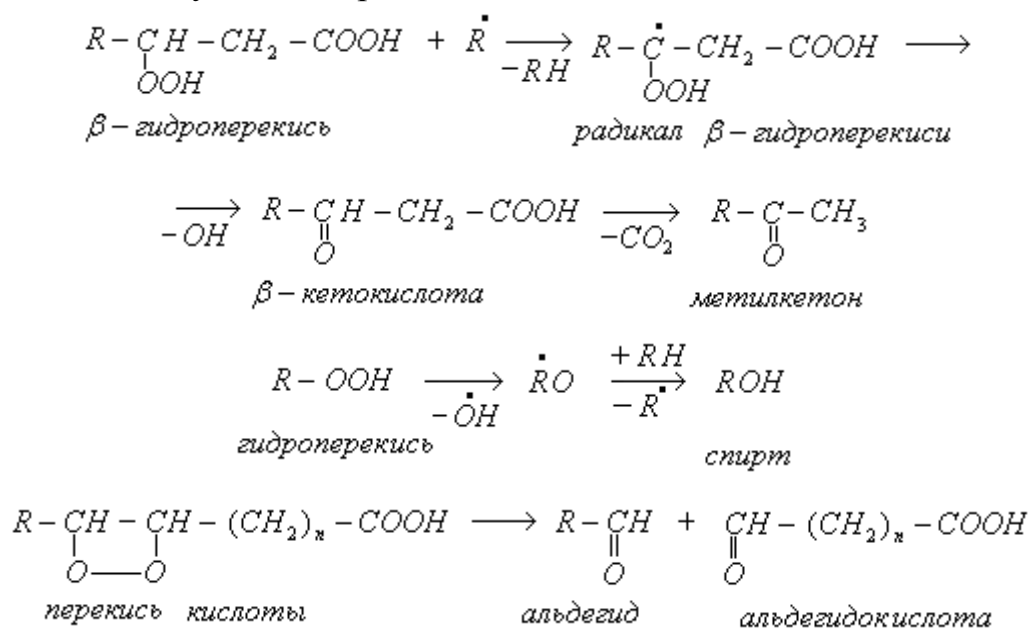
Окисление жиров идет частично с образованием циклических перекисей. В этом случае кислород воздуха присоединяется по месту разрыва двойных связей:



Таким образом, первичными продуктами окисления жиров являются гидроперекиси и перекиси. Дальнейший процесс окисления можно представить следующей схемой:



Простейший механизм некоторых реакций данной схемы можно представить следующим образом:



Конечными продуктами окисления жиров являются низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кетоны с длиной цепи 6, 8, 9, 12 углеродных атомов, дикетоны, диальдегиды, а также низкомолекулярные кислоты – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, кротоновая. Носителями запаха, свойственного прогорклым жирам, являются летучие альдегиды, горького вкуса – низкомолекулярные кислоты.

#### Вопросы для самопроверки

1. Приведите структурные формулы стеариновой и линоленовой кислот. Какая из них является жидким, а какая твердым веществом?
2. Напишите реакцию гидролиза 1-пальмитоил-2,3-дистеароилглицерина водным раствором гидроксида натрия. Назовите полученные продукты.
3. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе определения иодного числа, на примере 1-линоленоил-2-олеоил-3-стеароилглицерина.
4. Что называется кислотным числом жира и как оно меняется в процессе хранения?
5. Какие вещества называются мылами и на чем основано их моющее действие?
6. Какие соединения образуются при гидролизе лецитинов? Приведите схему соответствующей реакции.

**Углеводы.** Классификация, распространение в природе.

**Моносахариды.** Классификация, строение. Оксикарбонильная и циклическая полуацетальная формы моносахаридов. Проекционные и перспективные формулы моносахаридов по Фишеру-Ньюмену и Хеуорсу. Стереохимия моносахаридов: D- и L-ряды,  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы моносахаридов. Таутомерные превращения в растворах моносахаридов. Мутаротация. Физические свойства. Химические свойства: алкилирование, ацилирование, окисление, восстановление, реакции с циановодородной кислотой и фенилгидразином, действие щелочей. Гликозиды: строение свойства, распространение в природе. Отдельные представители: глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза, арабиноза, ксилоза.

**Дисахариды.** Классификация. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, целлобиоза, лактоза. Невосстанавливающие дисахариды: сахароза.

**Полисахариды.** Крахмал, гликоген, целлюлоза: распространение в природе, строение, химические свойства, гидролиз, применение. Агар-агар. Хитин, хитозан: строение, получение из хитинсодержащего сырья, применение. Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфат, гепарин.

### *Методические указания*

Являясь одним из основных компонентов пищи, углеводы поставляют большую часть энергии, необходимой для жизнедеятельности живого организма. Кроме того, они играют важную роль в структуре живых систем (входят в состав нуклеиновых кислот, сложных белков, цереброзидов и т. д.). В зеленых растениях углеводы накапливаются в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

Согласно принятой в настоящее время классификации, углеводы подразделяются на три основные группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды.

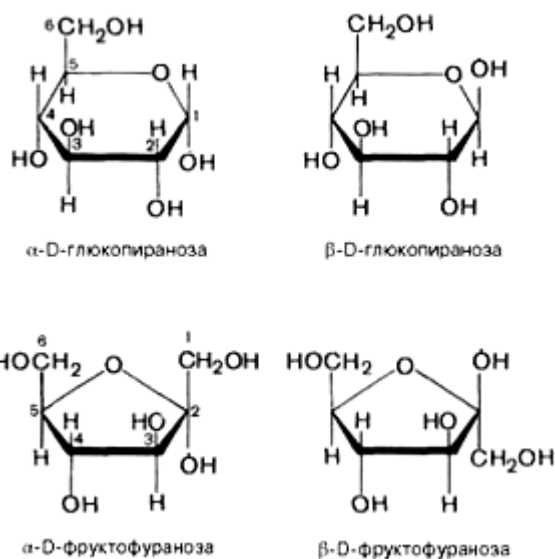




Решающим для образования структуры сложных углеводов является способность моносахаридов к таутомерии: существованию в виде равновесных форм – открытоцепных оксикарбонильных и циклических полуацеталей. Реакция образования полуацетала возможна и в пределах одной молекулы, если это не связано с пространственными ограничениями. По теории А. Байера, внутримолекулярное взаимодействие спиртовой и карбонильной групп наиболее благоприятно, если оно приводит к образованию пяти- или шестичленных циклов. Шестичленные кольца сахаров называют пиранозами, а пятичленные – фуранозами. При образовании полуацеталей возникает новый асимметрический центр (для D-глюкозы это первый атом углерода).  $\alpha$ -Форма – это форма, у которой расположение полуацетального гидроксила такое же, как у асимметричного углеродного атома, определяющего принадлежность к D- или L-ряду. Иными словами, в формулах с  $\alpha$ -модификацией моносахаридов D-ряда полуацетальный гидроксил пишут справа, а в формулах представителей L-ряда – слева. При написании  $\beta$ -формы поступают наоборот. Таким образом, в водном растворе моносахарид может существовать в виде 5 равновесных форм ( $\alpha$ -фураноза,  $\alpha$ -пираноза,  $\beta$ -фураноза,  $\beta$ -пираноза и оксикарбонильная нециклическая форма), чем и обусловлены особенности химических свойств моносахаридов: способность вступать в реакции в двух формах, явление мутаротации. При изучении химических свойств необходимо четко представлять, в какой форме – циклической или оксикарбонильной – моносахарид вступает в то или иное взаимодействие.

Для изображения молекул моносахаридов, существующих в виде оптических изомеров, применяют проекционные формулы. В этом случае основная углеродная цепь располагается вертикально, а все углеродные атомы располагаются в одной плоскости, что не в полной мере отражает реальное пространственное расположение атомов молекулы моносахарида относительно друг друга. В 20-х годах У. Хеуорс предложил более совершенный способ написания структурных формул углеводов. Формулы Хеуорса – шести- или пятичленные циклы, причем они изображены в перспективе: кольцо лежит в горизонтальной плоскости. Находящиеся ближе к наблюдателю связи изображают более жирными линиями. Заместители, расположенные справа от остова молекулы в ее проекционной формуле, помещают ниже плоскости кольца, а заместители, находящиеся слева, –

выше плоскости кольца. Обратное правило применяют только для того единственного углеродного атома, гидроксильная группа которого участвует в образовании циклического полуацетала. Так, у D-сахаров группу  $\text{CH}_2\text{OH}$  пишут над этим атомом углерода, а водородный атом при нем – внизу. Наконец, следует помнить, что при написании структурных формул по Хеурсу гидроксильная группа при первом атоме углерода должна быть расположена над плоскостью кольца в  $\alpha$ -форме и под плоскостью кольца – в  $\beta$ -форме:



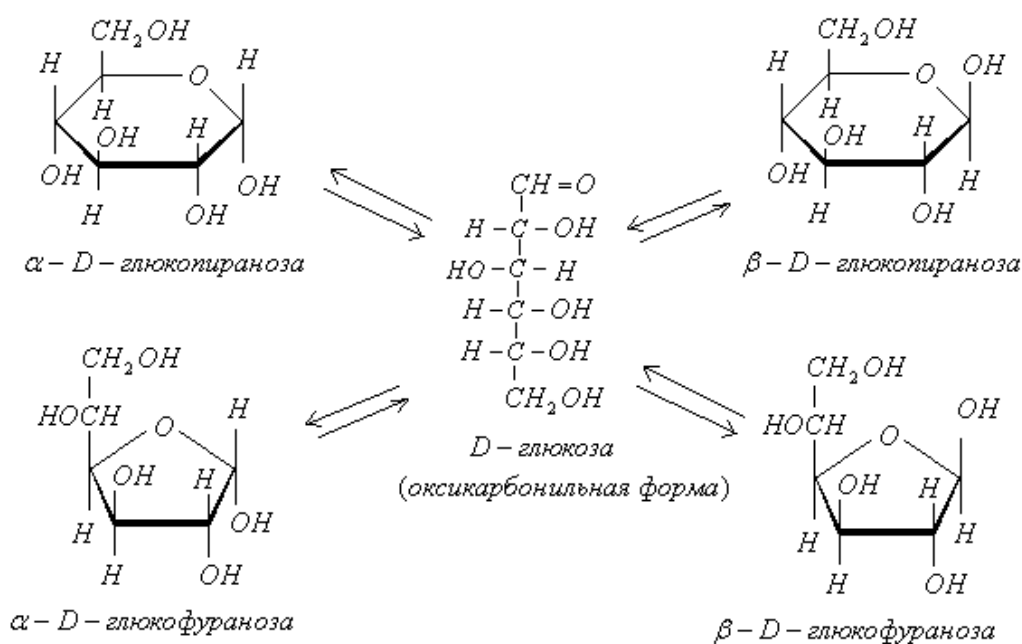
Формулы Хеурса также не отражают подлинной конформации молекул моносахаридов, хотя и являются более точными, чем проекционные. Так, например, подобно циклогексану, пиранозное кольцо может принимать две конфигурации – форму "кресла" и форму "ванны". Форма "кресла" обычно более устойчива, и, по-видимому, именно она преобладает в большей части природных сахаров.

При изучении дисахаридов обратите внимание на два способа их образования. При взаимодействии двух гликозидных гидроксиллов образуются не способные к таутомерным превращениям дисахариды (гликозил-гликозиды, невозстанавливающие). При взаимодействии гликозидного гидроксила со спиртовым гидроксидом другой молекулы моносахарида образуются дисахариды, способные к таутомерии за счет свободного гликозидного гидроксила (гликозил-гликозы, восстанавливающие).

Разберите строение крахмала, гликогена, клетчатки, хитина и других полисахаридов.

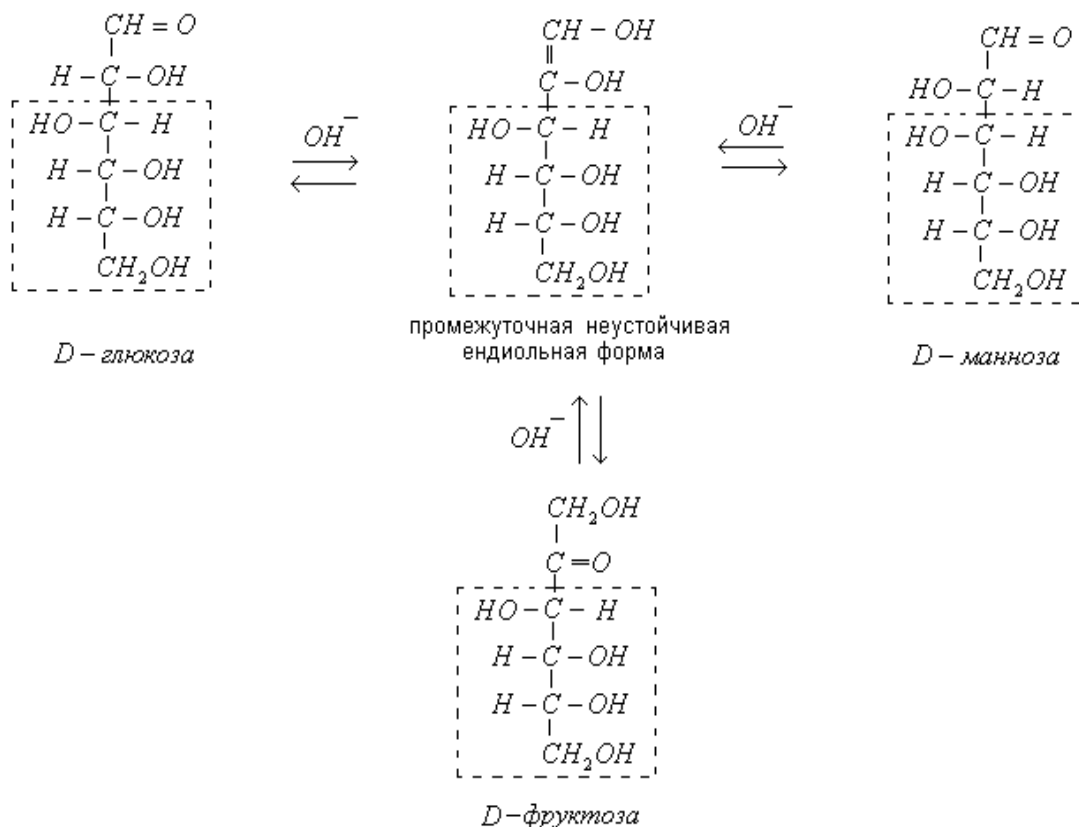
**Пример 1.** Приведите схемы таутомерных превращений D-глюкозы в растворе (изобразите молекулы моносахарида в виде формул Хеуорса).

*Решение.* В растворе циклическая и открытая форма моносахаридов находятся в динамическом (таутомерном) равновесии. Такой вид таутомерии называется *кольчато-цепной* или *цикло-оксо-таутомерией*. Возможность циклизации обусловлена возможностью углеродной цепи, состоящей из шести углеродных атомов, принимать клешневидную конформацию, в результате чего оказываются сближенными карбонильная и гидроксильная группы при четвертом или пятом атоме углерода. Внутримолекулярное взаимодействие гидроксильной и карбонильной групп приводит к образованию *циклического полуацетала*. Если в образовании циклической формы принимает участие гидроксильная группа при пятом углеродном атоме альдоз, то образуется шестичленный гетероцикл, называемый *пиранозным*. При взаимодействии оксогруппы с гидроксильной группой при четвертом углеродном атоме образуется пятичленный гетероцикл, называемый *фуранозным*. При образовании полуацетала первый углеродный атом становится  $sp^3$ -гибридизованным, имеет четыре разных заместителя, что делает его асимметричным и приводит к образованию двух новых стереоизомеров – *аномеров*. Для моносахаридов D-ряда конфигурацию аномрного центра обозначают  $\alpha$ , если полуацетальный гидроксил в формуле Хеуорса расположен под плоскостью цикла,  $\beta$  – если полуацетальный гидроксил в формуле Хеуорса расположен над плоскостью цикла. Общая схема таутомерных превращений моносахарида на примере D-глюкозы представлена на схеме:



**Пример 2.** Какие процессы называются эпимерными превращениями моносахаридов? Приведите пример.

*Решение.* Эпимеризация связана с особым видом таутомерии моносахаридов в щелочной среде. Свойственна альдозам и кетозам, имеющим одинаковую часть молекулы (на схеме обведена пунктиром). Процесс эпимеризации может быть продемонстрирован на следующем примере:



Подвижный атом водорода при 2-м атоме углерода в эпимерных альдозах и при 1-м в кетозах в щелочной среде переходит к карбонильному кислороду. Из всех трех эпимерных моносахаридов образуется одна и та же таутомерная ендиольная форма, в которой при 1-м и 2-м углеродных атомах имеется двойная связь (ен) и две гидроксогруппы (диол), 2-й углеродный атом а альдозах перестает быть оптически активным. Различие между эпимерными моносахаридами исчезает. Ендиольная форма неустойчива (в соответствии с правилом Эльтекова) и вновь таутомерно превращается в более устойчивую карбонильную форму. Такой переход может быть осуществлен двумя способами:

1) водород гидроксила при 1-м углеродном атоме переходит ко 2-му углероду (по месту разрыва двойной связи  $-\text{C}=\text{C}-$ ), который становится асимметрическим, а группа  $-\text{OH}$  может расположиться как слева, так и справа (это приводит к образованию эпимерных альдоз);

2) водород гидроксогруппы при 2-м углеродном атоме переходит к 1-му углероду, в результате чего образуется кетоза.

Следовательно, через эндиольную форму в щелочной среде эпимерные альдозы (глюкоза и манноза) могут переходить в кетозу (фруктозу) и наоборот.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие химические свойства глюкозы соответствуют ее циклической форме?

2. Какие химические свойства глюкозы соответствуют ее оксикарбонильной форме?

3. Какие соединения называются ацеталями и полуацеталями? Напишите уравнения реакции образования полуацеталя: а) уксусного альдегида; б) фруктозы.

4. К какому типу дисахаридов относятся мальтоза и сахароза? Раствору какого из них свойственна мутаротация?

5. Приведите строение крахмала и клетчатки?

**Белки и пептиды.** Протеиногенные аминокислоты. Понятие о первичной, вторичной, третичной структуре белков. Классификация белков. Физико-химические свойства белков. Белки, как амфотерные полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка белков; процесс денатурации. Цветные реакции на белки. Значение белков в пищевой промышленности.

Простые белки (протеины). Альбумины, глобулины, проламины, глютеины, гистоны, протамины, протеноиды. Общая характеристика, свойства, значение.

Сложные белки (протеиды). Фосфопротеиды, липопротеиды, гликопротеиды, хромопротеиды. Состав строение, свойства, роль в организмах.

Нуклеопреиды: состав, строение, свойства. Нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, нуклеозиды, пуриновые и пиримидиновые основания. РНК, ДНК: состав, строение, свойства, роль в живых организмах.

### *Методические указания*

Белки – высокомолекулярные соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот. Известно более 20 аминокислот, входящих в состав белковых макромолекул. Число возможных комбинаций, образуемых остатками аминокислот практически беспредельно. Для развития и жизнедеятельно-

сти живых организмов необходимо наличие десятков тысяч различных белков, причем для каждого вида живых организмов этот набор белков строго специфичен.

Несмотря на невероятно сложную конфигурацию белковых макромолекул, имеющих четыре уровня организации, при изучении этой темы необходимо уяснить, что химия белков основана на общих принципах структурной теории органической химии: представления о валентных углах, длинах связей, о природе и размерах функциональных групп, о природе связей между атомами, понятия конфигурации и конформации, кислотности и основности, оптической активности. А, следовательно, перед изучением данной темы необходимо повторить и вспомнить все эти понятия и определения. Обратите внимание на виды связей, определяющих различные уровни организации белковых молекул, а также на свойства белков как амфотерных полиэлектролитов, на которых основано участие белков в поддержании кислотно-основного равновесия в организме. Разберитесь в процессах растворимости, высаливания, денатурации и гидролиза белков. Обратите внимание на качественные (цветные) реакции белков, на каких химических взаимодействиях и реакциях они основаны.

Разберитесь в классификации простых и сложных белков, в образовании связи между белковой и небелковой (простетической) группой.

**Пример 1.** Опишите связи, встречающиеся в молекуле белка. Дайте им названия. Для каких уровней организации белковой молекулы они характерны?

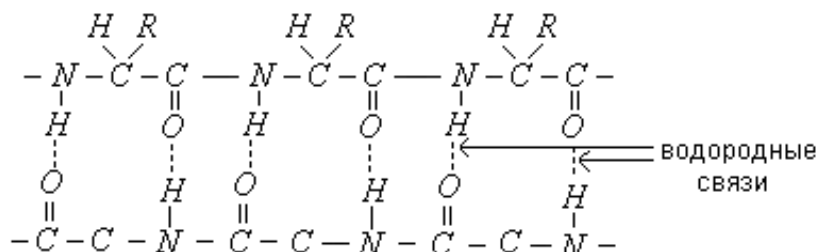
*Решение.* В образовании структур белковой молекулы принимают участие следующие связи:

1) Пептидная связь (амидная), образуемая в результате взаимодействия  $\alpha$ -аминогрупп и карбоксильных групп аминокислот (связь между остатками аминокислот):

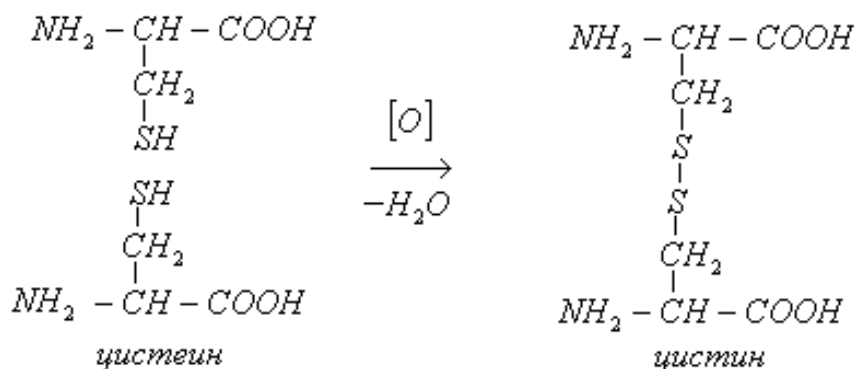


Пептидные связи образуют первичную структуру белковой молекулы.

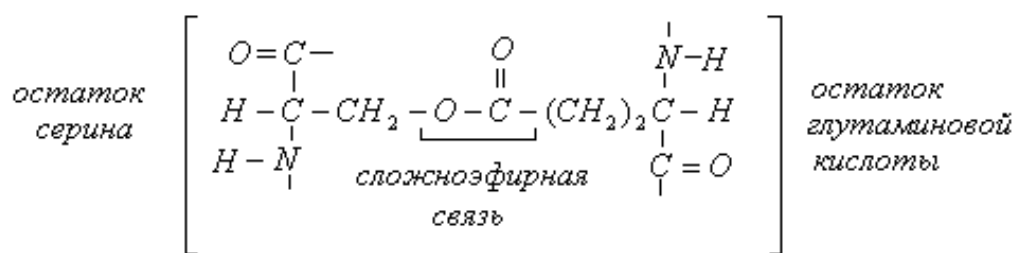
2) Водородная связь: возникает при взаимодействии поляризованного атома водорода при атоме азота и отрицательно заряженным кислородом карбонильной группы, соединяет как отдельные участки одной пептидной цепи, так и отдельные полипептидные цепи:



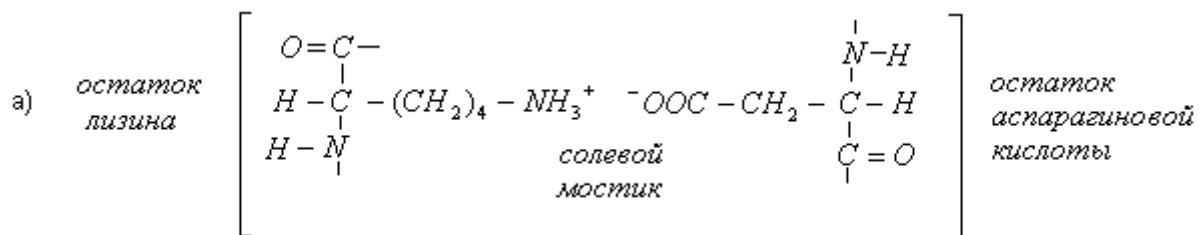
3) Дисульфидные связи образуются в результате окисления сульфгидрильных групп остатков аминокислоты цистеина одной полипептидной цепи или различных цепей:

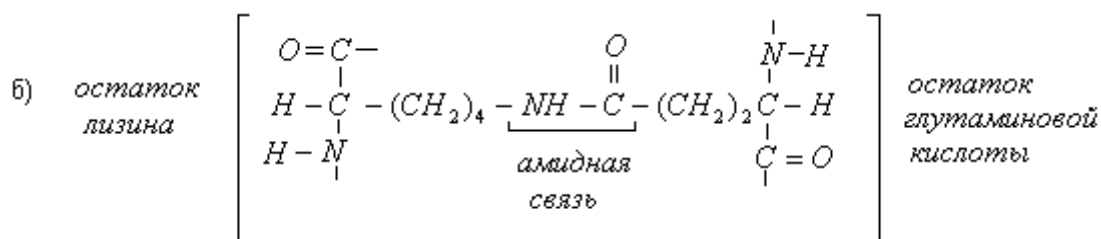


4) Сложноэфирные связи, образующиеся при взаимодействии карбоксильных групп дикарбоновых аминокислот с гидроксогруппами близлежащих оксиаминокислот:

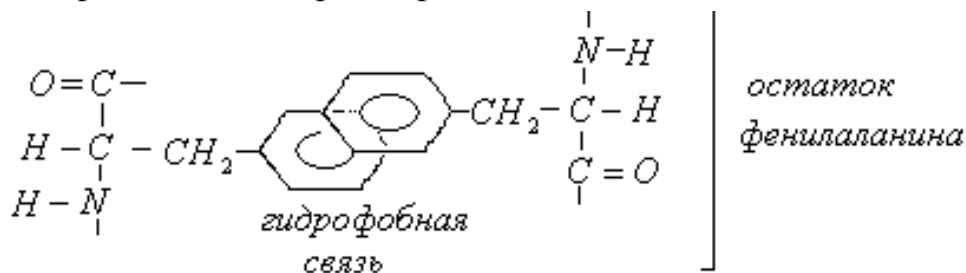


5) Диаминокислоты и аминокислоты могут образовывать солевые и амидные связи:





б) Гидрофобные взаимодействия, возникающие при сближении неполярных углеводородных радикалов, например, таких аминокислот, как лейцин, фенилаланин, триптофан:



Все перечисленные связи, кроме пептидной, в большей или меньшей степени, принимают участие в образовании вторичной, третичной и четвертичной структур белковой молекулы.

#### Вопросы для самопроверки

1. Приведите схему образования и назовите трипептид, состоящий из следующих аминокислот: аланина, цистеина, триптофана. В какой области рН лежит его ИЭТ?
2. Какие уровни организации белковой молекулы вам известны и какие виды химических связей принимают участие в их образовании?
3. Что такое глобулярные и фибриллярные белки, на каком уровне организации происходит их подразделение?
4. Что называется денатурацией белка? В чем основное отличие денатурации от гидролиза? Воздействие каких факторов может вызвать денатурацию?

**Витамины.** Общее понятие, значение, классификация витаминов. Жирорастворимые витамины. Химическая конфигурация, свойства и значение витаминов группы А и D. Витамины Е и К. Водорастворимые витамины. Структура, свойства витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, никотиновой кислоты, В<sub>6</sub>, фолиевой и пантотеновой кислот, витаминов В<sub>12</sub>, В<sub>15</sub> и других представителей витаминов группы В. Витамин С. Антивитамины.

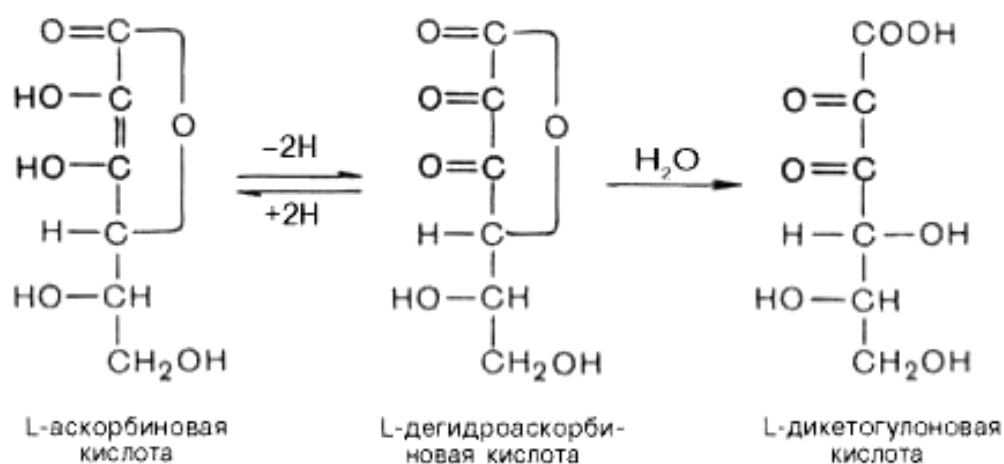


### *Методические указания*

К витаминам относятся разнообразные по своей химической природе органические соединения, входящие в состав пищи в небольшом количестве, но являющиеся необходимым ее компонентом. Если количество белков, жиров и углеводов в пище составляет целые проценты, то количество витаминов измеряется лишь тысячными или десятитысячными долями процента. Витамины – это пищевые незаменимые компоненты, которые, присутствуя в небольших количествах в пище, обеспечивают нормальное развитие организма животных и человека и адекватную скорость протекания биохимических и физиологических процессов. В живой клетке они выполняют роль биологических катализаторов, участвуя в энзиматических системах, связанных с окислительно-восстановительными функциями организма. Многие из них, в виде соответствующих деривативов, выполняют роль коферментов. Нарушения регуляции процессов обмена и развитие патологии часто связаны с недостаточным поступлением витаминов в организм, полным отсутствием их в потребляемой пище либо нарушениями их всасывания, транспорта или, наконец, изменениями синтеза коферментов с участием витаминов. В результате развиваются авитаминозы – болезни, возникающие при полном отсутствии в пище или полном нарушении усвоения какого-либо витамина. Открытие витаминов сыграло исключительную роль в профилактике и лечении многих инфекционных заболеваний. Так как бактерии для своего роста и размножения также нуждаются в присутствии многих витаминов для синтеза коферментов, введение в организм структурных аналогов витаминов, называемых антивитаминами, приводит к гибели микроорганизмов. Антивитамины обычно блокируют активные центры ферментов, вытесняя из него соответствующее производное витаминов (кофермент), и вызывают конкурентное ингибирование ферментов. При изучении данной темы вначале следует усвоить классификацию витаминов, основанную на различной растворимости витаминов в полярных и неполярных растворителях, понять зависимость растворимости витаминов в различных средах от их строения (наличия функциональных групп, молекулярной массы). Уясните структуру, функции, природные источники и роль в организме витаминов, указанных в программе.

**Пример 1.** Какие физико-химические свойства витамина С лежат в основе его биологического действия?

*Решение.* Витамин С (аскорбиновая кислота) по химической структуре представляет собой лактон кислоты со структурой, близкой структуре L-глюкозы. Она легко растворима в воде и в метиловом спирте, но в таких спиртах, как, например амиловый, почти нерастворима. Умеренно растворима в ацетоне и совсем нерастворима в безводном серном эфире и петролейном эфире. Наиболее характерным свойством аскорбиновой кислоты является ее способность давать химически и термодинамически обратимую окислительно-восстановительную систему, которая способна обратимо окисляться и восстанавливаться. Именно с этим свойством обычно связывают физиологическую функцию аскорбиновой кислоты. При обратимом окислении образуется дегидроаскорбиновая кислота, что обуславливается наличием в молекуле редко встречающейся в природе эндиольной группировки. Окисление может быть вызвано различными факторами, в частности кислородом воздуха, красителем метиленовым синим, перекисью водорода. Этот процесс, как правило, не сопровождается снижением витаминной активности. Дегидроаскорбиновая кислота легко восстанавливается цистеином, глутатионом, сероводородом. В слабощелочной (и даже в нейтральной) среде происходит гидролиз лактонового кольца, и эта кислота превращается в дикетогулоновую кислоту, обуславливая тем самым высокую восстановительную способность аскорбиновой кислоты:



Витамин С, вероятно всего, участвует в окислительно-восстановительных процессах, хотя до сих пор не выделены ферментные системы, в состав протетических групп которых он входит. Предполага-

ют, что витамин С участвует в реакциях гидроксилирования пролина и лизина при синтезе коллагена, синтезе гормонов коры надпочечников (кортикостероидов), аминокислоты триптофана и, возможно, в других реакциях гидроксилирования. Имеются доказательства необходимости участия витамина С в окислительном распаде тирозина и гемоглобина в тканях.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Каковы основные принципы классификации витаминов?
2. Какие особенности витаминов группы А и D обуславливают их неспособность растворяться в воде?
3. Поясните строение и свойства витамина В<sub>1</sub>.

### **УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ**

Проработав и усвоив материал всего курса, можно приступать к выполнению контрольных работ. Все контрольные работы должны быть выполнены до начала экзаменационно-лабораторной сессии. Работа должна быть выполнена в обычной школьной тетради, четким и аккуратным почерком, оставив место для пометок преподавателя (рецензента). Схемы и рисунки следует сопровождать необходимыми пояснениями. Следует избегать длинных описаний, целиком взятых из учебника. Ответ необходимо формулировать своими словами, исчерпывающе, но по возможности кратко. Недопустимы односложные ответы "да" или "нет". Решение должно содержать химические уравнения, написанные структурными (не сокращенными!) формулами. В схемах уравнений над стрелками указываются условия проведения реакций. Для всех соединений, образующихся в реакциях (продукты реакций), приводятся названия по международной или рациональной номенклатурам. Если это затруднительно, то указывается класс органических соединений, к которому это вещество относится.

Нумерация ответов должна соответствовать вопросам в задании. В начале работы приводится шифр студента и номер варианта, соответствующий шифру, в конце работы – список использованной литературы, дата и подпись. При выполнении варианта, не соответствующего шифру, контрольная работа не зачитывается.

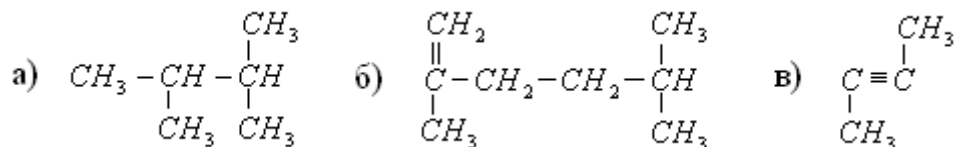
## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ

Десятки	Единицы				
	0	1	2	3	4
0	1, 20, 25, 39, 42, 53, 62, 78, 83, 100	2, 18, 28, 33, 47, 60, 67, 79, 90, 98	10, 16, 29, 36, 45, 55, 65, 72, 87, 95	7, 14, 26, 38, 50, 58, 68, 77, 82, 94	3, 12, 21, 31, 48, 52, 61, 73, 88, 91
1	5, 13, 22, 39, 43, 57, 70, 74, 86, 93	8, 11, 23, 40, 42, 54, 62, 78, 83, 100	9, 15, 30, 34, 46, 53, 64, 80, 81, 97	4, 17, 21, 33, 47, 51, 67, 79, 90, 98	6, 19, 26, 32, 49, 60, 66, 76, 85, 96
2	3, 18, 28, 33, 47, 60, 64, 79, 90, 98	6, 16, 29, 36, 45, 55, 63, 72, 87, 95	4, 14, 26, 38, 50, 58, 62, 77, 82, 94	9, 12, 21, 31, 48, 52, 61, 73, 88, 91	8, 13, 30, 37, 41, 59, 65, 75, 84, 99
3	10, 16, 26, 36, 50, 52, 61, 77, 86, 95	7, 14, 29, 38, 48, 55, 62, 78, 87, 96	3, 20, 25, 39, 47, 53, 67, 79, 88, 97	6, 18, 28, 33, 45, 60, 68, 80, 89, 94	4, 13, 21, 40, 42, 58, 65, 76, 85, 93
4	9, 19, 29, 34, 43, 51, 65, 76, 85, 91	8, 18, 24, 35, 44, 53, 64, 77, 86, 92	7, 17, 25, 36, 45, 56, 62, 71, 88, 93	6, 15, 26, 37, 46, 52, 63, 72, 87, 94	5, 14, 27, 38, 50, 54, 61, 73, 89, 95
5	4, 15, 24, 31, 49, 58, 69, 76, 81, 99	3, 16, 25, 33, 50, 54, 68, 77, 82, 98	5, 20, 28, 32, 48, 53, 67, 80, 83, 100	6, 19, 29, 34, 47, 52, 66, 79, 85, 96	9, 18, 30, 40, 45, 51, 70, 78, 84, 97
6	7, 17, 28, 37, 45, 57, 65, 77, 87, 97	5, 15, 27, 35, 47, 55, 67, 75, 86, 95	3, 13, 25, 31, 43, 53, 61, 73, 83, 93	9, 19, 26, 33, 49, 59, 62, 79, 88, 99	8, 18, 21, 34, 48, 58, 63, 80, 86, 100
7	6, 16, 26, 37, 47, 56, 67, 72, 83, 96	7, 17, 27, 36, 46, 57, 66, 77, 87, 97	8, 12, 28, 39, 49, 58, 68, 78, 89, 98	9, 19, 29, 38, 48, 59, 69, 79, 88, 99	10, 20, 30, 31, 50, 51, 62, 75, 90, 100
8	8, 18, 22, 32, 44, 54, 66, 71, 82, 94	2, 12, 28, 31, 45, 51, 63, 78, 89, 96	3, 12, 23, 39, 46, 52, 69, 79, 88, 92	5, 15, 24, 35, 47, 53, 68, 72, 90, 91	7, 17, 25, 37, 42, 60, 67, 73, 85, 100
9	8, 18, 22, 32, 44, 54, 66, 71, 82, 94	6, 17, 26, 31, 48, 60, 65, 71, 90, 93	2, 12, 22, 32, 50, 53, 68, 72, 88, 94	8, 18, 25, 34, 41, 52, 70, 73, 87, 95	8, 15, 28, 36, 42, 51, 69, 74, 86, 97

Десятки	Единицы				
	5	6	7	8	9
0	6, 13, 30, 37, 41, 59, 69, 75, 84, 99	4, 11, 23, 35, 44, 56, 63, 71, 89, 92	9, 15, 22, 32, 49, 51, 66, 76, 85, 96	8, 17, 24, 34, 46, 57, 64, 80, 81, 97	5, 19, 27, 40, 43, 54, 70, 74, 86, 93
1	3, 12, 29, 36, 45, 56, 65, 72, 87, 95	7, 14, 28, 35, 44, 55, 63, 71, 89, 94	10, 16, 25, 38, 50, 59, 68, 77, 82, 94	2, 18, 24, 37, 41, 58, 69, 75, 84, 99	1, 20, 27, 31, 48, 52, 61, 73, 88, 91
2	5, 20, 23, 35, 44, 56, 66, 71, 89, 92	1, 11, 22, 32, 49, 51, 67, 76, 85, 96	2, 17, 24, 34, 46, 57, 70, 80, 81, 93	10, 15, 27, 40, 43, 54, 69, 74, 84, 100	7, 19, 25, 39, 42, 53, 68, 78, 83, 97
3	1, 12, 27, 34, 49, 51, 63, 75, 84, 92	5, 19, 24, 31, 44, 54, 69, 74, 83, 91	8, 11, 22, 37, 43, 57, 64, 73, 82, 100	9, 17, 23, 35, 46, 59, 70, 72, 81, 98	2, 15, 30, 32, 41, 56, 66, 71, 90, 99
4	4, 13, 28, 39, 49, 55, 66, 74, 90, 96	3, 12, 30, 33, 48, 57, 68, 78, 81, 97	2, 20, 21, 32, 47, 58, 69, 80, 82, 98	10, 11, 22, 40, 41, 59, 70, 75, 83, 99	1, 16, 23, 31, 42, 60, 67, 79, 84, 100
5	10, 11, 27, 39, 46, 60, 64, 75, 86, 93	2, 12, 26, 38, 41, 59, 63, 77, 88, 92	1, 13, 23, 36, 42, 55, 62, 72, 87, 91	7, 17, 22, 35, 43, 56, 61, 73, 90, 95	8, 14, 21, 37, 44, 57, 65, 74, 89, 94
6	10, 20, 23, 31, 50, 60, 64, 71, 85, 98	1, 11, 30, 32, 46, 51, 66, 72, 84, 94	1, 12, 29, 40, 44, 52, 68, 74, 83, 96	4, 14, 24, 38, 42, 54, 70, 78, 82, 96	6, 16, 22, 39, 41, 56, 69, 76, 81, 92
7	1, 11, 21, 40, 41, 60, 70, 80, 81, 91	2, 12, 22, 33, 43, 52, 63, 73, 86, 92	3, 13, 23, 32, 45, 53, 61, 76, 82, 97	4, 14, 25, 34, 44, 55, 64, 76, 84, 94	5, 15, 24, 35, 45, 54, 65, 74, 85, 96
8	1, 11, 29, 39, 41, 59, 65, 74, 84, 99	9, 19, 21, 40, 50, 56, 64, 75, 86, 97	10, 20, 26, 38, 46, 57, 63, 76, 83, 93	4, 14, 30, 36, 48, 56, 61, 80, 83, 93	6, 16, 27, 34, 43, 55, 62, 77, 87, 98
9	9, 19, 30, 40, 43, 54, 67, 75, 85, 98	1, 11, 29, 39, 44, 55, 61, 76, 84, 99	10, 20, 21, 37, 45, 56, 62, 77, 83, 100	4, 14, 23, 38, 49, 57, 64, 78, 81, 91	3, 13, 24, 33, 47, 58, 66, 79, 82, 96

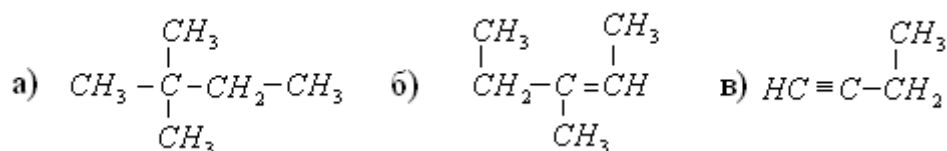
### ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 1

1. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



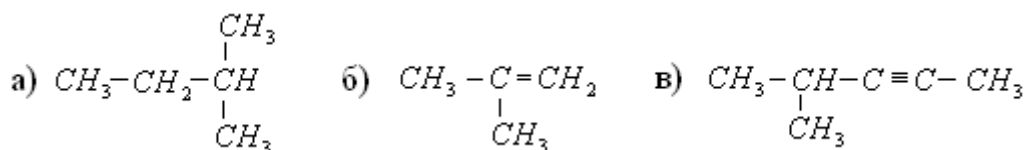
Дайте определение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей.

2. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



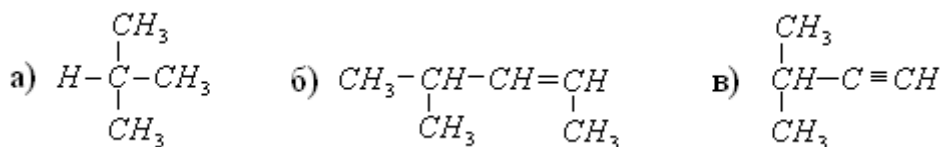
Приведите электронные конфигурации атома углерода в основном и возбужденном состояниях.

3. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



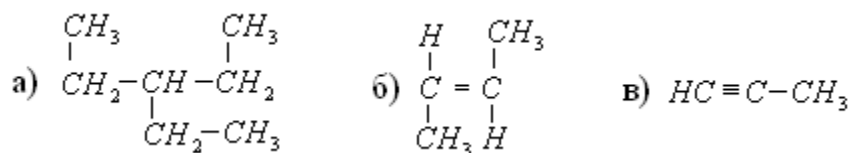
Объясните равноценность всех связей в молекуле метана.

4. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



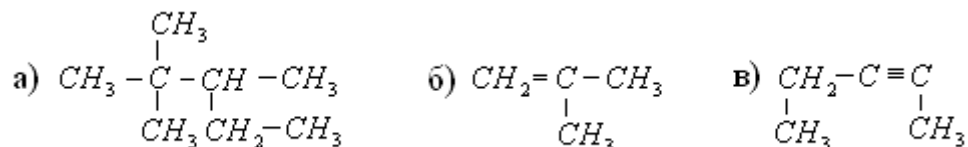
Какие виды гибридизации возможны для атома углерода?

5. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



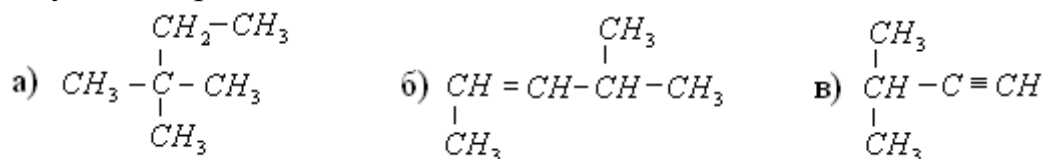
Охарактеризуйте возможные формы и пространственную направленность атомных орбиталей атома углерода.

6. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



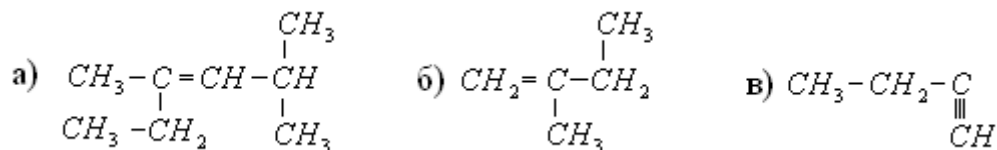
Приведите электронную схему строения молекулы метана.

7. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



Приведите электронную схему строения молекулы дивинила.

8. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



Приведите электронную схему строения молекулы этилена.

9. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-метил-3-этилпентан; б) 2,4,6-триметилгексин-5; в) 2,5-диметил-4-пропил-4-изопропилгептен-3. назовите их по рациональной номенклатуре. Приведите электронную схему строения молекулы ацетилен.

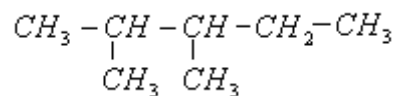
10. Правильно ли названы соединения: а) 2-этилбутен-2; б) 2,6-диметил-октин-4; в) 2-этилпентан; г) 2,3-диэтилбутен-2. Исправьте неверные названия и поясните.

Охарактеризуйте химические связи в молекулах: а) этана; б) этилена; в) ацетилен.

11. Какие соединения называются изомерными? Напишите структурные формулы всех изомерных гексанов, назовите их. Укажите первичные, вторичные и третичные атомы углерода в каждом из этих соединений.

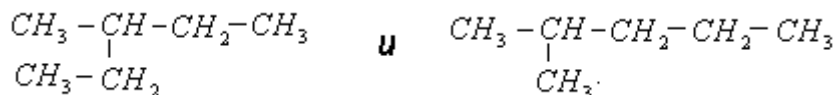
12. Приведите структурные формулы двух ближайших гомологов гептана, имеющих в молекуле: а) два третичных атома углерода; б) один четвертичный атом углерода.

13. Сколько первичных, вторичных и третичных углеводородных радикалов соответствует углеводороду следующего строения:



Приведите их структурные формулы.

14. Назовите приведенные ниже углеводороды. Примером какого вида изомерии они являются?

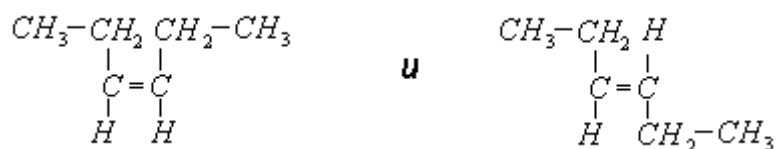


15. Назовите приведенные ниже углеводороды. Примером какого вида изомерии они являются?



16. Сколько геометрических изомеров может быть у каждого из следующих соединений: а) пентадиена-1,4; б) гексадиена-2,4? Напишите формулы их геометрических изомеров.

17. Назовите приведенные ниже углеводороды. Примером какого вида изомерии они являются?



18. Приведите структурные формулы всех изомерных ацетиленовых углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.

19. Приведите структурные формулы всех циклических изомерных углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (оптическую изомерию не учитывать). Назовите их.

20. Приведите структурные формулы всех циклических изомерных углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их.

21. Из каких алкилгалогенпроизводных можно получить н-гексан по реакции Вюрца (приведите все возможные варианты). Что такое горный воск?

22. Смесь каких углеводородов может быть получена при действии металлического натрия на смесь иодистого этила и иодистого пропила?



23. Напишите уравнения хлорирования метана на свету. Разберите механизм. Какое практическое применение находят продукты хлорирования метана?

24. Какой из двух углеводородов будет легче нитроваться в условиях реакции Коновалова – н-гексан или 2-метилпентан? Ответ поясните.

25. Напишите схему сульфохлорирования додекана. Приведите механизм реакции. Какое практическое применение находят продукты реакции?

26. В чем сущность и практическое значение процесса крекинга? Какие химические реакции характеризуют его? Приведите схемы реакции крекинга гептана

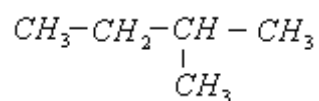
27. В каких условиях протекает окисление предельных углеводородов? Какие продукты имеют промышленное значение? Приведите примеры реакций.

28. Какие углеводороды входят в состав бензина? На чем основано использование бензина в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания?

29. Установите строение углеводорода  $C_5H_{18}$ , если он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта реакции, а при его мононитровании образуется третичное нитросоединение. Приведите схемы соответствующих реакций.

30. Какова структурная формула углеводорода  $C_5H_{12}$ , если при его окислении образуется третичный спирт, а при нитровании – третичное нитросоединение? Приведите схемы соответствующих реакций.

31. Приведите структурные формулы этиленовых углеводородов, которые могут образоваться при каталитическом дегидрировании изопентана:



32. Какие алкены получатся при дегидратации следующих спиртов:

а)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$  ;

б)  $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$  ;

в)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C(OH)(CH_3) - CH_3$

г)  $CH_3 - CH(CH_3) - C(OH)(CH_3) - CH_3$

Сформулируйте правило Зайцева.

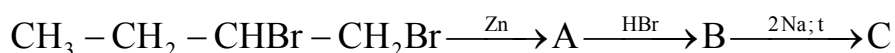
33. Какой углеводород получится при дегидратации н-бутилового спирта? Возможно ли при этом образование изомерных углеводородов? Какое промежуточное соединение образуется, если в качестве водоотнимающего средства использовать серную кислоту?

34. Напишите схему перехода от 3-метилпентена-1 к 3-метилпентену-2. для последнего напишите реакцию с HCl. Поясните правило Марковникова с точки зрения современных электронных представлений.

35. Напишите уравнение реакции гидробромирования бутена-1 в отсутствие кислорода и перекисей. Разберите механизм. Сформулируйте правило Марковникова и дайте его объяснение.

36. Напишите уравнения реакций окисления триметилэтилена, приводящие к а) полному разрыву двойной связи; б) образованию гликоля; в) образованию соответствующей  $\alpha$ -окиси. Какой окислитель применяется в каждом из этих процессов?

37. Какое соединение получится в результате следующих превращений:



Назовите их и объясните механизм второй реакции.

38. Какими реакциями можно отличить непредельный углеводород от предельного? Приведите уравнения этих реакций, укажите качественный признак их протекания.

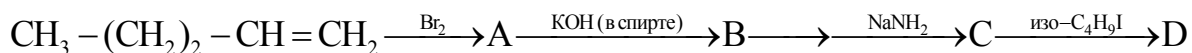
39. Установите структурную формулу вещества  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , если при его озонировании и разложении озонида водой получаются ацетон и уксусный альдегид. Напишите схемы соответствующих реакций.

40. Приведите формулы важнейших полимеров, получаемых на основе олефинов. Укажите их практическое применение.

41. Напишите уравнения реакций получения ацетиленов всеми известными вам способами.

42. Какие дигалогенпроизводные следует взять в качестве исходных веществ для получения: а) пропилацетиленов; б) метилизопропилацетиленов. Напишите схемы соответствующих реакций. Для пропилацетиленов напишите уравнения реакций: а) с водородом; б) с водой (реакция Кучерова), укажите условия проведения этой реакции.

43. Какие соединения образуются в результате следующей цепи превращений:



Назовите исходные вещества и продукты реакций.

44. Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетиленов со следующими веществами: синильной кислотой, уксусной кислотой, этиловым спиртом. Укажите условия проведения этих реакций, поясните практическое значение образующихся веществ.

45. Спомощью каких реакций можно отличить этилацетилен от диметилацетилену?

46. Приведите схемы промышленных синтезов из ацетилену: а) уксусной кислоты; б) винилацетату; в) хлористого винила; г) винилацетилену; д) пропаргилового спирта.

47. Напишите схемы реакций гидратации: а) ацетилену; б) изопропил-ацетилену; в) диэтилацетилену. Укажите условия протекания реакции Кучерова. Каково ее практическое значение?

48. Что образуется при взаимодействии аммиачного раствора гидроксида серебра с ацетиленом, метилацетиленом? Объясните механизм реакции.

49. Напишите схемы реакций ацетилену с формальдегидом, с уксусным альдегидом, с ацетоном. Укажите условия протекания этих реакций.

50. Установите структурную формулу углеводорода  $C_5H_6$ , если он присоединяет четыре атома брома, не реагирует с аммиачным раствором оксида меди (I), а при кипячении с водой в присутствии сульфата ртути образует метилэтилкетон. Напишите схемы соответствующих реакций.

51. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава  $C_5H_8$ . Назовите их по систематической номенклатуре. К какому типу диеновых углеводородов относится каждый из них?

52. Приведите схемы промышленных методов получения дивинила, изопрена, хлоропрена.

53. Покажите и объясните на основе электронных представлений различие в химических свойствах пентадиена-1,4 и пентадиена-1,3.

54. Какие соединения образуются при взаимодействии пентадиена-1,4 с бромом? Приведите механизм реакции.

55. Напишите схемы сополимеризации бутадиена-1,3: а) со стиролом; б) с акрилонитрилом. Каково практическое значение этих сополимеров?

56. Изопрен. Строение, свойства. Природные и синтетические каучуки на основе изопрена.

57. Объясните на основе электронных представлений особенности взаимодействия дивинила с бромом.

58. Какова конфигурация макромолекулы натурального каучука? Что обеспечивает высокую эластичность каучука?

59. Какова структурная формула углеводорода, если в результате разложения его озонида получают формальдегид, уксусный альдегид и глиоксаль?

60. Приведите основные способы получения и области применения резины.

61. Напишите структурные формулы всех изомерных алициклических углеводородов состава  $C_5H_{10}$ . Назовите их. Какие из них будут иметь геометрические, а какие – оптические изомеры? Приведите формулы этих изомеров. Ответ поясните.

62. В чем сущность теории напряжения Байера? Каковы современные представления о причинах, обуславливающих устойчивость циклов?

63. Изобразите основные конформации циклогексана. Объясните причины большей устойчивости одной из них.

64. Напишите уравнения реакций с бромом: а) циклопропана; б) циклопентана; в) циклогексана. Объясните различия в протекании этих реакций.

65. Составьте схемы получения циклопентана, используя в качестве исходных соединений: а) 1,5-дибромпентан; б) пентандиол-1,5; в) кальциевую соль адипиновой кислоты.

66. Сравните химические свойства пропилена и циклопропана. Объясните сходство и различие.

67. Приведите реакции, при помощи которых можно различить следующие изомерные соединения: пентен-2, 1,2-диметилциклопропан и циклопентан.

68. При помощи каких реакций можно различить этилциклобутан и циклогексан?

69. Получите из соответствующих ациклических дигалогенпроизводных: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан.

70. Сравните устойчивость циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Какие циклы наиболее устойчивы? Какими реакциями это можно подтвердить?

71. Дайте объяснение ароматическим свойствам бензола в свете современных представлений о его строении. Объясните отличие химических свойств бензола от циклогексана.

72. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов бензольного ряда, имеющих элементарный состав  $C_5H_{10}$ . Назовите их.

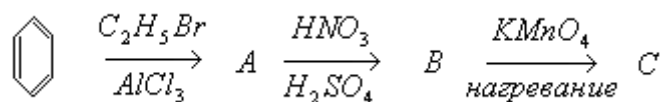
73. Какие соединения образуются, если смесь бензола и хлора облучать солнечным светом? В каких условиях проходят реакции присоединения к бензольному ядру?

74. На примере этилбензола и нитробензола охарактеризуйте влияние электронодонорных, а также электроноакцепторных заместителей на направление и скорость реакций электрофильного замещения в ряду бензола. Сформулируйте правила замещения.

75. Объясните на основе электронных представлений, почему группы  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{CH}=\text{O}$  являются мета-ориентантами. Перечислите подобные заместители.

76. Как влияют на реакционную способность бензольного ядра заместители первого рода? Объясните характер их влияния на основе электронных представлений.

77. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в цепочке реакций, назовите соединения А, В и С:



78. Установите строение углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_6$ , обесцвечивающего бромную воду, образующего белый осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении дающего бензойную кислоту. Напишите схемы соответствующих реакций.

79. Установите строение вещества с элементарным составом  $\text{C}_7\text{H}_8$ , если оно нитруется концентрированной азотной кислотой в присутствии серной кислоты с образованием нитросоединения состава  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$  и окисляется перманганатом калия до соединения  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , легко растворимого в щелочи. Напишите схемы соответствующих реакций. Назовите продукты.

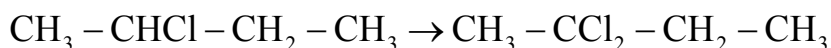
80. Приведите примеры многоядерных ароматических соединений и укажите их практическое применение.

81. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . Назовите их. Напишите для каждого из них реакцию дегидробромирования.

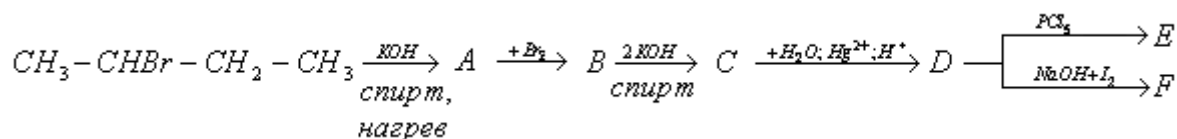
82. Сколько дихлорзамещенных можно получить из н-пентана? Напишите их структурные формулы, назовите их.

83. Напишите схемы получения хлороформа: а) из ацетона; б) из этилового спирта; в) из ацетилена.

84. Осуществите превращения, укажите условия проведения реакций:



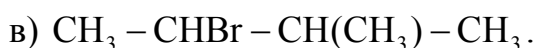
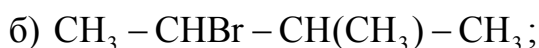
85. Напишите уравнения следующих превращений:



Назовите вещества А, В, С, D, E, F по вистематической номенклатуре.

86. Охарактеризуйте полярность и поляризуемость связей С – Н, С – Cl, С – Br, С – I. Почему иодистые алкилы обладают наибольшей реакционной способностью?

87. Напишите реакции дегидробромирования спиртовым раствором щелочи следующих соединений, назовите образующиеся продукты:



Сформулируйте правило Зайцева, дайте ему объяснение.

88. Из 1-бромбутана получите: а) бутиловый спирт; б) бутен-1; в) метилбутиловый эфир; г) оксивалериановую кислоту.

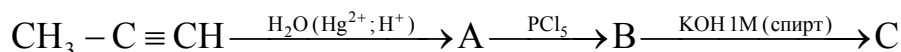
89. Из 1-хлорбутана получите: а) бутиловый спирт; б) бутин-1; в) бутилацетат; г) бутиламин.

90. Что такое фреоны? Приведите их состав, номенклатуру, области применения.

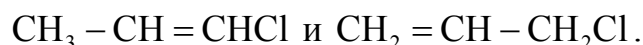
91. Приведите схему получения фторопласта, тефлона. Охарактеризуйте свойства этого полимера. Объясните большую устойчивость перфторуглеродов к воздействию химических реагентов.

92. Поясните особенности химических свойств хлористого винила. Приведите уравнения соответствующих реакций.

93. Какое соединение образуется в результате следующих превращений:



94. Напишите реакции, при помощи которых можно различить соединения:



95. Напишите структурные формулы всех монобромпроизводных этилбензола. Какие из этих соединений можно получить непосредственным бромированием этилбензола? Приведите уравнения этих реакций, укажите условия их проведения.

96. Какие соединения образуются при хлорировании толуола на свету без катализатора? Поясните механизмы реакций хлорирования толуола в боковую цепь и в ядро.

97. Сравните механизмы хлорирования метана и толуола на свету в отсутствие катализатора. Как объяснить более легкое протекание этой реакции у толуола?

98. Приведите способы получения ароматических галогенпроизводных с атомом галогена в ядре и в боковой цепи и поясните особенности их химических свойств.

99. При каких условиях протекает замещение хлора в хлорбензоле на гидроксильную группу, аминогруппу? Приведите схемы этих реакций, укажите их значение.

100. С помощью каких реакций можно отличить хлористый бензил и п-хлортолуол?

## ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 2

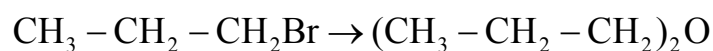
1. Напишите уравнения реакций получения из соответствующих непредельных соединений: изоамилового спирта, метилизобутилкарбинола, 2-метилбутанола-2. Для полученных спиртов напишите реакции окисления, дегидрирования, гидратации, укажите условия их проведения.

2. Напишите структурные формулы следующих соединений: метилпентанол-3, 2-метилбутанол-1, 2-метилбутин-3-ол-2, бутен-3-ол-2. Назовите их по рациональной номенклатуре.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия этанола и диэтилового эфира с металлическим натрием, соляной кислотой, иодоводородом.

4. Из этилового спирта получите бромистый этил, этиленгликоль, этиленхлогидрин.

5. Осуществите следующие превращения, назовите исходные вещества и продукты реакций:



6. Два соединения имеют одинаковый состав  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . Первое взаимодействует с натрием, выделяя водород, при окислении образует вещество

состава  $C_3H_6O$ , дающее реакцию серебряного зеркала. Второе не реагирует на холоду с натрием, при нагревании с HI дает  $CH_3I$ . Напишите структурные формулы первого и второго соединений. Приведите схемы всех реакций.

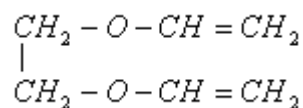
7. Напишите структурные формулы всех соединений состава  $C_4H_{10}S$ . Назовите их. Приведите реакции, характеризующие их химические свойства.

8. Соединение состава  $C_3H_{12}O$  при дегидратации дает продукт  $C_5H_{10}$ , при озонлизе которого получается смесь пропионового альдегида и ацетона. Каково строение соединения  $C_3H_{12}O$ ? Напишите схему реакций озонлиза.

9. Из этилового спирта, пользуясь только неорганическими реагентами, получите этил – вторичнобутиловый эфир.

10. Какова структурная формула вещества состава  $C_6H_{14}O$ , не реагирующего при комнатной температуре с металлическим натрием, если при нагревании с избытком HI оно образует соединение  $C_3H_7I$ , дающее при гидролизе пропанол-2. Приведите схемы всех реакций.

11. Опишите способ получения и химические свойства следующего соединения:



12. Напишите структурные формулы диэтиловых и моноуксусных эфиров этиленгликоля и глицерина. Дайте им названия.

13. Напишите структурные формулы  $\alpha$ -гликолей состава  $C_5H_{12}O_2$ . Назовите их. Напишите уравнения реакций их взаимодействия с металлическим натрием, избытком  $PCl_5$ .

14. Почему невозможно получить непредельный спирт гидратацией алкинов? Поясните на примере метилацетилена.

15. Напишите уравнения реакций взаимодействия глицерина с металлическим натрием, щелочным раствором гидроксида меди (I), азотной кислотой.

16. Напишите уравнения реакций взаимодействия этиленгликоля с уксусной кислотой, гидроксидом меди, металлическим натрием.

17. Напишите структурные формулы всех соединений, которые могут образовываться при окислении глицерина. Назовите их. Какие окислители могут быть использованы для этого?

18. Сколько различных соединений может получиться при этерификации глицерина масляной кислотой? Напишите уравнения реакций, назовите продукты.





26. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими реагентами: едким натром (водный раствор), уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой.

27. Какие из следующих соединений дают цветную реакцию с хлоридом железа (III), реагируют с HI, с водным раствором щелочи:



Напишите уравнения реакций. Назовите исходные соединения и продукты реакций.

28. Какие из следующих соединений: п-крезол, бензиловый спирт, фенол – реагируют с уксусной кислотой (в присутствии  $H_2SO_4$ ), с водным раствором щелочи? Напишите уравнения реакций.

29. Какие соединения получатся при действии на пирокатехин следующих реагентов: едкого натра, брома, азотной кислоты, хлористого ацетила? Напишите уравнения реакций.

30. Какие соединения получатся при действии на бензиловый спирт следующих реагентов: металлического натрия, метанола (в присутствии  $H_2SO_4$ ),  $PCl_5$ ? Напишите уравнения реакций.

31. Напишите формулы метилкетонов состава  $C_6H_{12}O$ . Назовите их. Напишите уравнения реакций их окисления, восстановления.

32. Как осуществить переход от 1,1-дихлорбутана к  $\alpha$ -оксимасляному альдегиду?

33. Определите строение вещества состава  $C_4H_8O$ , не содержащего этиленовой связи, реагирующего с  $NH_2OH$ ,  $C_6H_5NHNH_2$ ,  $NaHSO_3$ , а при окислении в качестве главного продукта образующего уксусную кислоту.

34. Опишите механизм нуклеофильного присоединения на примере взаимодействия ацетальдегида с  $HCN$ . Расположите следующие соединения в ряд по реакционной способности в реакциях  $A_N$ :  $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ . Дайте объяснения.

35. Получите метилпропаналь гидролизом дигалогенпроизводного, окислением спирта. Напишите для него уравнения реакций окисления, взаимодействия со спиртом.

36. С помощью каких реакций можно отличить бутаналь от бутанола, ацетон от пропаналя?

37. Напишите уравнения реакций взаимодействия бутанала с  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ . На примере бутанала объясните поведение альдегидов в щелочной среде.

38. В какие химические соединения превратится под действием крепкого раствора щелочи пропаналь, формальдегид, триметилуксусный альдегид? Напишите уравнения реакций.

39. Напишите уравнения реакций восстановления, окисления, реакцию Канниццаро и нитрования бензальдегида.

40. Составьте уравнения реакций получения бензойного альдегида из хлористого бензилидена, из толуола, из бензилового спирта. Приведите уравнения реакций, характеризующих свойства бензальдегида.

41. Напишите структурные формулы соединений состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Назовите их. К каким классам органических соединений они относятся?

42. Напишите уравнения реакций получения и гидролиза всех производных изомасляной кислоты.

43. Каким образом можно получить уксусную кислоту из этилена, ацетилен и иодистого метила? Поясните практическое значение уксусной кислоты.

44. Строение карбоксильной группы, ее реакционная способность на примере взаимодействия пропионовой кислоты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Сравните растворимость и кислотные свойства масляной, муравьиной, пальмитиновой кислот.

45. Приведите уравнения реакций, отличающие муравьиный альдегид, муравьиную кислоту от их гомологов.

46. Назовите соединения:  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$ . Напишите уравнения реакций их получения и гидролиза.

47. Приведите уравнения реакций получения метилпропионата всеми известными вам способами, а также реакций щелочного гидролиза, взаимодействия с аммиаком.

48. Что называется реакцией ацилирования? Назовите известные вам ацилирующие средства. Напишите уравнения реакций ацилирования пропанола, этиламина.

49. Напишите уравнения реакций получения муравьиной кислоты из спирта и ее взаимодействия с мелом, с  $\text{PCl}_5$ , с бутанолом-2.

50. Напишите формулы азотсодержащих производных пропионовой кислоты. Предложите несколько способов их получения. Напишите уравнения реакций их гидролиза.

51. Исходя из ацетилена, получите янтарную кислоту, ацетиленкарбоную кислоту.

52. Установите строение вещества состава  $C_4H_6O_2$ , если оно растворяется в растворе NaOH с образованием вещества состава  $C_4H_5O_2Na$ , а при озонлизе дает уксусный альдегид и глиоксальевую кислоту.

53. Исходя из ацетилена, получите акриловую кислоту, акрилонитрил, метилакрилат. Поясните практическое использование этих веществ.

54. Напишите структурные формулы соединений состава  $C_5H_8O_2$ . Назовите их. К каким классам органических соединений они относятся?

55. Покажите отношение к нагреванию щавелевой, метилмалоновой, метилянтарной и адипиновой кислот.

56. В чем заключаются особенности  $\alpha$ , $\beta$ -непредельных кислот в реакциях присоединения? Приведите примеры, дайте объяснения.

57. Напишите уравнения реакций, представленных схемой:



Назовите вещества A, B, C.

58. Сравните поведение щавелевой и глутаровой кислот при нагревании. Дайте объяснения.

59. Напишите уравнения реакций получения янтарной кислоты и ее взаимодействия с аммиаком, с этанолом.

60. Какие кислоты можно получить окислением ароматических соединений состава  $C_{10}H_{10}$ . Укажите практическое значение полученных кислот.

В задачах 61-70 для заданных соединений на написать формулы оптических изомеров, указать, какие из них являются зеркальными изомерами, диастереоизомерами, мезоформами. Сколько рацематов образуют заданные соединения?

61. а) Молочная кислота; б) 2,3-дибромбутан.

62. а) 2-хлорбутан; б) 2,3,4,5-тетраоксипентаналь.

63. а) Глицериновый альдегид; б) 1,3-дибромбутан.

64. а) Яблочная кислота; б) бутантетраол.

65. а) 2,3-диоксибутан; б) глицериновая кислота.

66. а)  $\beta$ -оксимасляная кислота; б) 1,2-диметилциклобутан.

67. а) 2-аминопропионовая кислота; б) 1,2-дибромбутан.

68. а) (1-хлорэтил)бензол; б) 2,3-диоксипентан.

69. а) 2-амино-3-оксимасляная кислота; б) 2,3,4,5-тетраоксипентаналь.

70. а) 1-бром-1-хлорэтан; б) 2,3-диоксимасляная кислота.

71. Напишите структурные формулы оксикислот состава  $C_4H_8O_3$ . Назовите их. В какой из них наиболее сильно выражены кислотные свойства. Дайте объяснения. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании этих кислот.

72. При помощи каких реакций можно различить соединения  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - COOH$  и  $CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH$ . Какие вещества образуются при окислении этих веществ?

73. Напишите уравнения реакций получения  $\gamma$ -валеролактона,  $\delta$ -валеролактона. Какие вещества образуются при действии на них разбавленного раствора щелочи?

74. Какое соединение образуется в результате превращений  $CH_3 - CHO \xrightarrow{+HCN} A \xrightarrow{+2H_2O} B \xrightarrow{[O]} C$ ?

Назовите вещества А, В, С. Получаются ли в данном синтезе оптически активные соединения?

75. Напишите структурную формулу соединения состава  $C_4H_8O_3$ , растворимого в щелочах, а при нагревании образующего соединение состава  $C_4H_6O_2$ . Оба соединения существуют в виде пространственных изомеров. Назовите эти изомеры.

76. Напишите уравнения реакций, происходящих при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -оксивалериановых кислот. Объясните эти превращения с точки зрения устойчивости циклических соединений и подвижности атома водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме.

77. Какие соединения образуются при хлорировании пропионовой кислоты 1 и 2 молями хлора и гидролизе полученных продуктов? Сравните кислотные свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов.

78. Напишите структурные формулы молочной и пировиноградной кислот. Какая из них будет реагировать с  $NaOH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_2OH$ ,  $PCl_5$ . Напишите уравнения реакций.

79. Из ацетоуксусного эфира получите диметилацетоуксусный эфир. Сравните способность к таутомерии исходного и конечного продуктов.

80. Каково строение алкилацетоуксусного эфира, если при его кислотном расщеплении образуется изомасляная кислота?

В задачах 81–90 напишите структурные формулы заданных соединений, предложите способы их получения, напишите уравнения реакций: 1) взаимодействия с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) диссоциация в водном растворе; 3) взаимодействия с  $\text{HNO}_2$ ; 4) метилирования; 5) ацетилирования; 6) взаимодействия с раствором едкого натра.

81. а) Пропиламин; б) сульфат тетраметиламмония.

82. а) Метиламин; б) бромид триметиламмония.

83. а) Диметилпропиламин; б) иодид изопропиламмония.

84. а) Изопропиламин; б) сернокислый триэтиламмоний.

85. а) Диэтиламин; б) хлористый тетраметиламмоний.

86. а) Диметилэтиламин; б) бромистый изобутиламмоний.

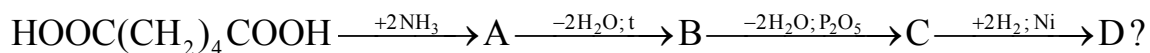
87. а) Вторбутиламин; б) уксуснокислый тетраэтиламмоний.

88. а) Метилизопропиламин; б) иодистый изопропиламмоний.

89. а) Триэтиламин; б) хлорид диметилдиэтиламмония.

90. а) Метилтрет-бутиламин; б) ацетат трипропиламмония.

91. Какие соединения получатся в результате превращений:



Какое практическое применение находит конечный продукт?

92. Сравните основные свойства аммиака, анилина, диэтиламина, ацетамида. Ответ поясните.

93. Напишите уравнения реакций ацетилирования метиламина и диметиламина хлористым ацетилом и ацетангидридом. Сравните основные свойства аминов и продукта ацетилирования.

94. Из амида пропионовой кислоты получите этиламин. Сравните основные свойства исходного и конечного продуктов.

95. Сравните основные свойства аммиака, диметиламина и анилина на основе электронных представлений.

96. В чем заключается сущность современной теории цветности органических веществ? Что называется хромофорной, ауксохромной группой? Приведите примеры.

97. Опишите получение, свойства, применение и значения карбамида.
98. Напишите структурные формулы этаноламинов. Опишите их химические свойства.
99. Установите строение изомерных соединений состава  $C_3H_5N$ , если при восстановлении одно из них образует первичный амин, второе – вторичный амин. Первое гидролизуется щелочью, второе – кислотой с образованием муравьиной кислоты.
100. Дайте определение ароматических диазо и азосоединений. Напишите уравнения реакций их получения, взяв за исходные вещества анилин и фенол. Поясните таутомерные превращения ароматических диазосоединений.

### ЗАДАЧКИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ 3

1. Напишите структурные формулы всех изомеров аминокислоты. Назовите их. Какие из этих кислот являются оптически активными? Дайте пояснения.
2. Напишите уравнения реакций получения  $\alpha$ -аминокислоты несколькими способами.
3. Опишите промышленный способ получения  $\alpha$ -аминокислот из карбонильных соединений (на примере лейцина).
4. Напишите уравнения реакций получения аспарагиновой кислоты из янтарной.
5. Получите дипептид из аспарагиновой кислоты, лейцина. В какой среде лежит его изоэлектрическая точка?
6. Что такое изоэлектрическая точка аминокислоты? В какой области рН находится изоэлектрическая точка лизина?
7. Что такое изоэлектрическая точка аминокислоты? В какой области рН находится изоэлектрическая точка тирозина?
8. Что такое изоэлектрическая точка аминокислоты? В какой области рН находится изоэлектрическая точка глутаминовой кислоты?
9. Объясните, почему в водной среде в присутствии минеральных кислот аминокислоты перемещаются к катоду, в щелочной среде – к аноду. Что такое изоэлектрическая точка аминокислоты?

10. Получите дипептид из фенилаланина и лизина. В какой области рН находится его изоэлектрическая точка?

11. Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот (на примере аланина).

12. Из аминокислоты получите N-ацетильное производное несколькими способами. Сравните кислотные свойства исходного и конечного продуктов.

13. Напишите схему реакции взаимодействия аланина и лизина с азотистой кислотой. Какое применение находит реакция аминокислот с азотистой кислотой в анализе органических соединений?

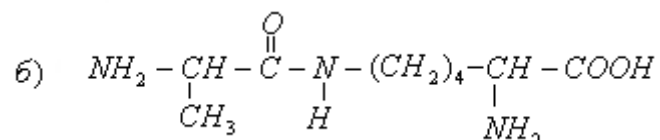
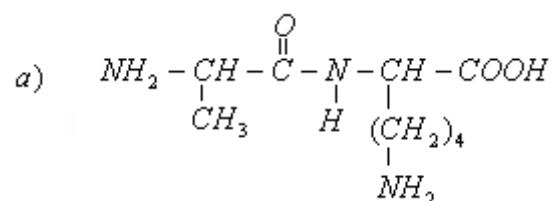
14. Приведите реакции, характеризующие химические свойства, обусловленные наличием аминогруппы, в следующих соединениях: этиламин, ацетамид, аминокислота.

15. Какие соединения образуются при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминомасляных кислот? Назовите полученные продукты.

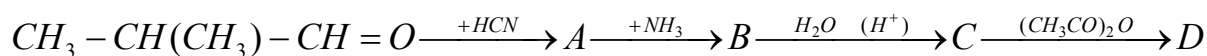
16. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина с раствором KOH, HCl, CH<sub>3</sub>I, уксусным ангидридом, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (в присутствии HCl), HNO<sub>2</sub>. Назовите полученные продукты.

17. Рассмотрите строение  $\alpha$ -аминокислот на примере аланина. Что называется биполярным ионом? Чем объяснить высокие температуры плавления аминокислот, а также их неспособность растворяться в обычных органических растворителях?

18. Укажите правильную формулу дипептида аланина и лизина:



19. Напишите структурные формулы и назовите все промежуточные и конечные продукты в следующей схеме:



20. Приведите формулу и укажите техническое применение лактама  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.



21. Приведите реакции получения из янтарного альдегида фурана, тиофена и пиррола.

22. Напишите схему взаимного превращения фурана, тиофена и пиррола по Ю.К.Юрьеву. Укажите условия реакций.

23. Приведите строение фурана, фурфурола. Поясните их значение. Поясните способ получения фурфурола из пентоз.

24. В чем отличие ДНК от РНК по строению и составу?

25. Пиримидин и его производные: урацил, цитозин, тимин. Напишите формулы нуклеозидов, содержащих эти азотистые основания, дайте им названия.

26. Пурин и его производные: аденин, гуанин. Напишите формулы нуклеозидов, содержащих эти азотистые основания, дайте им названия.

27. Индол и его производные; строение, свойства.

28. Тиазол и его производные; строение, свойства.

29. ДНК. Состав, строение, свойства.

30. РНК. Состав, строение, свойства.

31. Напишите формулы D-рибозы и D-дезоксирибозы в циклической и оксикарбонильной формах. Какие химические свойства согласуются с их циклической формой строения?

32. Напишите формулу L-маннозы в оксикарбонильной форме. Какие циклические ( $\alpha$  и  $\beta$ ) формы она образует в водном растворе? Что такое мутаротация?

33. Напишите формулы L-фруктозы в циклической и оксикарбонильной формах. Какие химические свойства согласуются с ее оксикарбонильной формой строения?

34. Получите озон D-глюкозы, D-фруктозы, D-маннозы. Почему эти моносахариды дают одинаковые озониды?

35. Напишите формулы L-глюкозы в циклической и оксикарбонильной формах. Какие химические свойства согласуются с ее циклической формой строения?

36. Какие продукты образуются при окислении D-глюкозы: а) по первому углеродному атому; б) по шестому углеродному атому; в) по первому и шестому углеродным атомам. Что образуется при взаимодействии D-глюкозы с  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; с  $\text{HCN}$ . Напишите уравнения реакций, назовите продукты реакций.

37. Напишите формулы D-галактозы в циклической и оксикарбонильной формах. Сколько оптических изомеров отвечают циклической, оксикарбонильной форме?

38. В чем заключается явление таутомерии? Объясните на примере L-глюкозы.

39. Напишите уравнения качественных реакций на глюкозу.

40. Напишите структурные формулы метилглюкозида и продукта его гидролиза. Сравните химические свойства метилглюкозида и продукта его гидролиза: при взаимодействии с HCN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHNNH<sub>2</sub>, способность к мутаротации.

41. Напишите структурную формулу сахарозы. Объясните, почему сахароза является невосстанавливающим дисахаридом. В чем суть процесса инверсии сахарозы?

42. Напишите структурную формулу мальтозы. Объясните, почему мальтоза является восстанавливающим дисахаридом. Что такое таутомерия?

43. Приведите примеры восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов. Какие из них подвергаются мутаротации, реагируют с фенилгидразином? Напишите уравнения реакций.

44. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить сахарозу от мальтозы.

45. Приведите структурные формулы лактозы, целлобиозы. Будет ли наблюдаться для этих соединений явление мутаротации? Ответ поясните.

46. Напишите строение цепи молекулы амилозы, амилопектина. Какие гликозидные связи соединяют глюкопиранозные остатки в амилозе и амилопектине?

47. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?

48. Напишите строение цепи гликогена и реакции его гидролиза.

49. Хитин. Состав, строение, нахождение в природе.

50. Гепарин. Состав, строение, нахождение в природе.

51. Определение и классификация липидов.

52. Нейтральные жиры. Строение, свойства.

53. Фосфолипиды (глицериды). Состав, строение, свойства.

54. Фосфолипиды (неглицериды). Состав, строение, свойства.

55. Воски. Состав, строение, свойства.

56. Напишите структурную формулу β-каротина и образование из него витамина А.

57. Приведите примеры веществ стероидной природы в живых организмах.
58. Важнейшие жирные кислоты, входящие в состав жиров.
59. Сфинголипиды. Состав, строение, свойства.
60. Цереброзиды. Состав, строение, свойства.
61. Состав, строение, свойства жиров.
62. Что такое число кислотное, перекисное? Как они характеризуют качество жиров?
63. Какие константы характеризуют качество жиров? Ответ поясните.
64. В чем сущность процесса прогоркания жиров? Какие образуются при этом промежуточные и конечные продукты?
65. Что такое "высыхающие масла"? Опишите состав, способ получения, свойства олифы.
66. Какие способы гидролиза жиров вы знаете? Приведите примеры. Что такое мыло?
67. В чем отличие в строении твердых и жидких жиров? Что такое гидрогенизация жиров? Какое практическое значение имеет этот процесс?
68. Опишите влияние ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав жиров, на физико-химические свойства последних.
69. Физико-химические свойства жиров.
70. Что такое моющие вещества (детергенты). Приведите реакции их получения гидролизом жиров.
71. Что называется первичной структурой белка? Какие связи участвуют в образовании этой структуры?
72. Что называется вторичной структурой белка? Какие связи участвуют в образовании этой структуры?
73. Что называется третичной структурой белка? Какие связи участвуют в образовании этой структуры?
74. Опишите, чем отличаются друг от друга  $\alpha$ - и  $\beta$ -спирали белковых молекул. Какие связи участвуют в образовании этих структур?
75. Что такое глобулярные белки? Приведите примеры.
76. Что такое фибриллярные белки? Приведите примеры.
77. В чем отличие по составу и строению глобулярных белков от фибриллярных?
78. Какие связи встречаются в молекуле белков?
79. Напишите структурную формулу пептида: глю-вал-асп-мет-сер-ала-глю. В какой области значений рН лежит его изоэлектрическая точка?

80. Напишите структурную формулу пептида: ала-лиз-вал-сер-гис-арг-про. В какой области значений рН лежит его изоэлектрическая точка?
81. Опишите особенности белков как коллоидов.
82. Приведите примеры цветных реакций на белки.
83. Опишите особенности белков как амфотерных полиэлектролитов.
84. Как зависит величина изоэлектрической точки белков от их аминокислотного состава?
85. Что такое гидролиз белка? Какие виды гидролиза белка вы знаете?
86. Какой способ гидролиза белка вы выберете для получения триптофана?
87. Опишите методы осаждения белков.
88. Какова молекулярная масса белков? Какими современными методами ее определяют.
89. Что такое денатурация белков? Какие факторы (причины) ее вызывают?
90. Уровни организации белковой молекулы.
91. Витамины. Определение, классификация, значение.
92. Важнейшие жирорастворимые витамины. Особенности строения, лежащие в основе химических свойств.
93. Витамин С. Строение, особенности химических свойств. Синтетический способ получения.
94. Какие вещества называются провитаминами? Приведите примеры.
95. Витамин В<sub>1</sub>. Особенности строения, лежащие в основе его химических свойств.
96. Витамин В<sub>2</sub>. Особенности строения, лежащие в основе его химических свойств.
97. Витамин В<sub>6</sub>. Особенности строения, лежащие в основе его химических свойств.
98. Витамин РР. Особенности строения, лежащие в основе его химических свойств.
99. Пантотеновая кислота. Особенности строения, лежащие в основе ее химических свойств.
100. Витамин В<sub>12</sub>. Поясните его состав, строение, особенности химических свойств.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

**Названия первых десяти представителей гомологического ряда  
алканов с неразветвленной цепью**

Углеводороды (алканы)		Углеводороды (алканы)	
формула	название	формула	название
$\text{CH}_4$	метан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	гексан
$\text{C}_2\text{H}_6$	этан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	гептан
$\text{C}_3\text{H}_8$	пропан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	октан
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	бутан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	нонан
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	пентан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан

Таблица 2

**Названия простейших алкильных радикалов**

№ п/п	Радикал	Название радикала	
		ИЮПАК	Рациональная номенклатура
1	$\text{CH}_3-$	метил	метил
2	$\text{CH}_2\text{CH}_2-$	этил	этил
3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	н-пропил	н-пропил
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} -$	метилэтил	изопропил втор-пропил
5	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	н-бутил	н-бутил
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} -$	1-метилпропил	втор. бутил
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	2-метилпропил	изобутил втор-изобутил
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	диметилэтил	трет. бутил трет-изобутил
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \text{ CH}_2\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	3-метилбутил	изопентил, изоамил
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{C} \text{ CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	2,2-диметилпропил	неопентил
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	1,1-диметилпропил	трет. амил трет. пентил
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{C} \text{ CH}_2\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	3,3-диметилбутил	неогексил

Окончание табл. 2

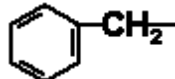
№ п/п	Радикал	Название радикала	
		ИЮПАК	Рациональная номенклатура
13	$\text{CH}_2 = \text{CH}-$	этенил	винил
14	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}-$	пропен -1-ил	пропенил
15	$\text{CH}_3\underset{ }{\text{C}} = \text{CH}_2$	метилэтенил	изопропенил
16	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2-$	пропен-2-ил	аллил
17	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	этинил	ацетиленил
18	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	пропин-2-ил	пропаргил
19	$\text{C}_6\text{H}_5-$	фенил	фенил
20		2-метилфенил	о-толил
21		фенилметил	бензил

Таблица 3

**Названия функциональных групп и углеводородных радикалов  
(в порядке убывания старшинства)**

Класс соединений и общая формула	Функциональная группа	Префикс	Суффикс
Карбоновые к-ты $\text{R}-\text{COOH}$	Карбоксил $-\text{COOH}$	карбокси-	-(карб)оновая к-та
Сульфоновые к-ты $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфокислотная $-\text{SO}_3\text{H}$	сульфо-	сульфовая к-та
Сложные эфиры $\text{R}-\text{COOR}'$	Алкилкарбоксилатная $-\text{COOR}'$	карбоалкокси-	алкил...оат
Амиды $\text{R}-\text{COONH}_2$	Амидная $-\text{COONH}_2$	карбамоил-	-амид
нитрилы (цианиды) $\text{R}-\text{CN}$	нитрильная $-\text{CN}$	циано-	-нитрил
Альдегиды $\text{R}-\text{CHO}$	Альдегидная $-\text{CHO}$	оксо-	-аль
Кетоны $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	карбонильная $-\text{CO}-$	оксо-	-он
Спирты $\text{R}-\text{OH}$	Гидроксильная $-\text{OH}$	(гидр)окси-	-ол
Тиолы $\text{R}-\text{SH}$	Меркаптогруппа $-\text{SH}$	меркапто-	-тиол
Амины $\text{R}-\text{NR}_2$	аминогруппа $-\text{NR}_2$	амино-	-амин
Алкины $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	—	—	-ин

Класс соединений и общая формула	Функциональная группа	Префикс	Суффикс
Алкены $C_nH_{2n}$	—	—	-ен
Алканы $C_nH_{2n+2}$	—	—	-ан
Функциональные группы, обозначаемые только префиксами			
Галогенпроизводные $R-Hal$	$-F; -Cl; -Br; -J$	галоген(о)-	—
Нитропроизводные $R-NO_2$	$-NO_2$	нитро-	—
Простые эфиры $R-O-R'$	$-OR$	алкокси-	—
Сульфиды $R-S-R'$	$-SR$	алкилтио-	—
Дисульфиды $R-S-S-R'$	$-S-SR$	алкилдитио-	—
Гидропероксиды $R-O-OH$	$-O-OH$	гидроперокси-	—
Алкилпероксиды $R-O-O-R'$	$-O-OR$	алкилперокси-	—

Таблица 4

### Наиболее часто встречающиеся заместители и их характеристика

Заместители	Тип эффекта	Влияние на скорость реакции $S_E$	Ориентирующий эффект
1 группа (облегчающие реакцию $S_E$ )			
$O^-$	+I, +M	++	орто-, пара-
$-NR_2; -NHR; -NH_2; -OH; -OR$	-I, +M (-I < +M)	++	орто-, пара-
Алкильные радикалы	+I, M = 0	+	орто-, пара-
2 группа (затрудняющие реакцию $S_E$ )			
$-I; -Br; -Cl$	-I, +M (-I > +M)	—	орто-, пара-
$-NO_2; -CN; -SO_3H; -COOH; -CHO; -COR$	-I, -M	—	мета
$-CH_2Cl_2; -CH_2OH; -CH_2NO_2$	-I, M = 0	—	нет (образуется смесь орто-, мета- и пара-изомеров)
$-N^+H_3; -N^+(R)_3; -CCl_3$	-I, M = 0	—	мета

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93, т. 2;  
95 3004 – воспитательная, образовательная и педагогическая литература

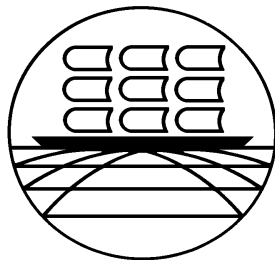
---

Издательство МГТУ. 183010 Мурманск, Спортивная, 13.

Сдано в набор 29.01.2008. Подписано в печать 30.01.2008. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бум. типографская. Усл. печ. л. 7,90. Уч.-изд. л. 6,18. Заказ 56. Тираж 100 экз.



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО РЫБОЛОВСТВУ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"



# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Мурманск  
2008

