

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламирзоев Назим Лиодинович
Должность: И.о. ректора
Дата подписания: 21.08.2023 17:17:49
Уникальный программный ключ:
2a04bb882d7edb7f479cb266eb4aaaedebeea849

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ НАРОДНОГО
ХОЗЯЙСТВА»**

КАФЕДРА ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Махачкала 2013

УДК 547.

ББК

Органическая химия: Курс лекций. Учеб. пособие. – Махачкала: ФГБОУ ВПО «ДГТУ», 2013. - с.

Учебное пособие является руководством для изучения основ органической химии. В учебном пособии рассматриваются основные классы органических соединений: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, циклические, ароматические, спирты, карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны. Учебное пособие предназначено для студентов профилей подготовки бакалавров: 240100.6208 «Химическая технология природных энергоносителей и природных материалов», 260800.6203 «Технология и организация ресторанного питания», 260100.6205 «Технология безалкогольных напитков», 270800.6204 «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций».

Составители: д.х.н., проф. Абакаров Г.М.,
к.х.н., доцент Гаджимурадова Р.М.,
к.х.н. Джамалова С.А.,
к.х.н., доцент Рамазанова П.А.
аспирант кафедры химии Шейхова Ш.Д.

Рецензенты:

к.х.н., доцент кафедры физической
и органической химии

Керемов А.Ф.

д.х.н., доцент кафедры химии ДГТУ

Султанов Ю.М-А.

Печатается по решению Ученого совета ФГБОУ ВПО «Дагестанского государственного технического университета» от _____ 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция № 1. Общие положения органической химии.....	6
Лекция № 2. Предельные углеводороды. Изомерия, номенклатура, методы получения и химические свойства.....	8
Лекция № 3. Непредельные углеводороды.....	11
Лекция № 4. Диеновые углеводороды.....	14
Лекция №5. Циклоалканы.....	19
Лекция №6. Ароматические углеводороды.....	22
Лекция №7. Галогенпроизводные ароматических углеводородов...	26
Лекция №8. Спирты.....	28
Лекция №9. Карбоновые кислоты.....	33
Лекция №10. Галогенангидриды карбоновых кислот.....	36
Лекция №11. Альдегиды и кетоны.....	38
Лекция №12. Аминоспирты, аминофенолы.....	44
Лекция №13. Амины.....	48
Лекция №14. Нитросоединения.....	51
Лекция №15. Ацетоуксусная кислота и её эфиры.....	54
Лекция №16. Диазосоединения.....	58
Лекция №17. Жиры. Липиды.....	62
Список использованной литературы.....	64

ВВЕДЕНИЕ

История самостоятельного существования органической химии насчитывает около 200 лет. Зародившись, как наука о веществах живой природы, органическая химия затем в значительной степени обратилась к изучению синтетических соединений. Успехи синтетической органической химии послужили основой для создания целых отраслей промышленности – производств синтетических красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, синтетических высокомолекулярных соединений.

Органическая химия и в настоящее время переживает период бурного развития. Открываются целые классы новых, необычных по строению и свойствам веществ, создаются все новые и новые соединения для практического использования в самых разнообразных областях, углубляются теоретические представления. Все это приводит к определенным трудностям при изучении органической химии, когда огромный материал необходимо вместить в рамки учебного плана.

Насколько возможно в рамках данного курса, авторы стремились изложить общие закономерности органической химии на основе современных теоретических представлений в соответствии с утвержденной программой, рассматривая изучение теории не как самоцель, а как средство для лучшего понимания, лучшего запоминания – в конечном итоге как средство облегчения усвоения материала.

В основу построения курса лекций положена классификация органических соединений по функциональным (характеристическим) группам. Выбранный порядок изложения позволяет яснее выделить значение функциональной группы как главного фактора, определяющего свойства органических веществ.

Теоретические вопросы излагаются на основе бутлеровских представлений о взаимном влиянии атомов в молекулах и современных квантовомеханических воззрений по мере описания основных классов органических соединений, что, по мнению авторов, способствует их лучшему восприятию. В курсе лекций широко используются электронные представления, в доступной форме излагаются современные взгляды на механизмы важнейших органических реакций. Приведены сведения о современных промышленных способах производства важнейших технических продуктов и областях их применения, краткие сведения о химических и физико-химических методах исследования.

ЛЕКЦИЯ 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Объектом изучения органической химии являются соединения углерода, называемые органическими веществами. В связи с этим органическую химию называют химией углерода. Следует, однако, иметь в виду, что многие органические соединения содержат кислород, азот, реже фосфор, серу и галогены. В настоящее время известно несколько миллионов органических соединений, в то время как неорганических соединений известно, несколько сотен тысяч. Причина многообразия органических соединений объясняется способностью атомов углерода соединяться в цепочки с образованием длинных углеродных цепей. Органические соединения, впрочем как и неорганические соединения, характеризуются определенными свойствами, отличными от свойств неорганических веществ. В то время как подавляющее большинство неорганических соединений твердые вещества с высокими температурами плавления, большая часть органических соединений - низкоплавкие твердые вещества или жидкости. Многие реакции в органической химии протекают гораздо медленнее, чем реакции неорганических веществ, причем эти реакции могут протекать в разных направлениях.

Выделение и анализ органических веществ

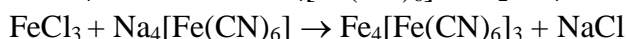
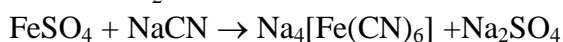
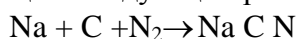
Исследование любого вещества начинается с получения его в чистом виде, а для этих целей применяются следующие методы: перекристаллизация, перегонка, возгонка, экстракция, хроматография.

Чистое органическое вещество обычно характеризуют следующими константами: температура плавления, температура кипения, относительная плотность, показатель преломления.

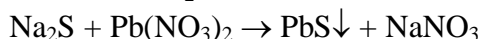
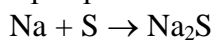
Качественный и количественный элементный анализ

Качественное определение С и Н основано на окислении органических веществ CuO . CuO окисляет органическое вещество, причем С переходит в CO_2 , который определяют по CaCO_3 , а водород по H_2O .

Азот в составе органического вещества обнаруживают при сплавлении с металлическим Na, при этом азот переходит в NaCN , который в свою очередь открывают с помощью следующих реакций:



При сплавлении с Na в неорганическую форму могут перейти и другие элементы, например сера.



Галогены переходят в соответствующие соли, которые образуют осадки с AgNO_3 или их можно обнаружить с помощью пробы Бельштейна.

Количественно анализ органических веществ проводят путем сжигания их в токе O_2 , и по количеству образовавшихся CO_2 и H_2O можно определить состав исходного вещества. Для решения вопроса о молекулярной массе необходимо определить молекулярную массу вещества (законы Рауля, закон Авогадро).

Явление изомерии

При изучении неорганических веществ формула вещества есть визитная карточка вещества, например, HNO_3 есть формула вещества - азотной кислоты. Иное дело в органической химии, когда разные вещества имеют одну и ту же формулу, например, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – этиловый спирт и диэтиловый эфир одновременно. Таким образом, мы приходим к понятию изомерия – явление существования различных веществ, имеющих одинаковую формулу.

Этапы развития органической химии

- Теория радикалов (Берцелиуса).
- Теория типов (Жерара).
- И наконец теория строения Бутлерова А.М.

1. В молекулах веществ существует определенная последовательность химической связи атомов.

2. Химические свойства веществ определяются составом и химическим строением молекулы.

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

4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекулы, то изучая продукты реакции можно установить строение вещества.

5. Реакционная способность атомов, входящих в молекулу зависит от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле.

Характеристика связи органических соединений (ковалентная связь)

Длина связи – расстояние между центрами атомов (зависит от природы атомов и характера связи) образующих молекулу.

Валентный угол – угол между направлениями связей, образуемых атомами. Например, в молекуле H_2O он составляет 104,5 градусов, в NH_3 – 108 градусов.

Энергия связи – величина, характеризующая прочность связи. Чаще всего об энергии связи можно судить по теплоте сгорания органических веществ. Сжигание проводят в калориметрах.

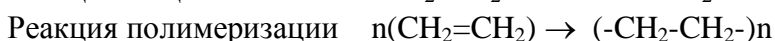
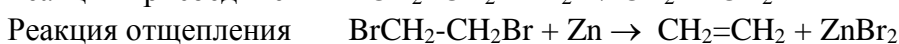
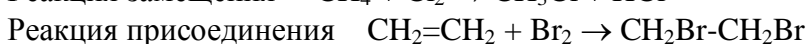
Теплота образования CH_4 равна 1660 дж/моль. Так как при образовании CH_4 образуются 4 связи С-Н следовательно энергия связи С-Н равна $1660:4=415$ кДж/моль.

Полярность связи (электроотрицательность атомов).

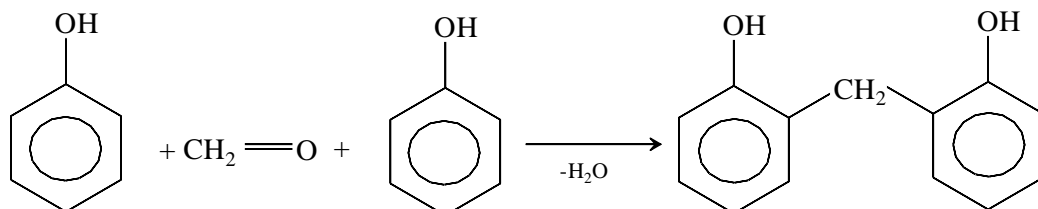
Смещение электронной плотности в молекулах образованных атомами с различной величиной электроотрицательности.

Поляризуемость связи – способность связи изменять свою полярность под действием внешнего электромагнитного поля.

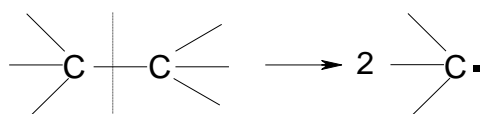
Типы органических реакций:



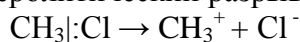
Реакция поликонденсации



При рассмотрении механизмов реакций в органической химии различают гомолитический разрыв ковалентной связи



гетеролитический разрыв связи



ЛЕКЦИЯ 2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Предельные углеводороды наиболее богаты водородом, т.е. насыщены водородом до предела. Отсюда и их название. Очень часто для названия предельных углеводородов используют термин парафиновые углеводороды. Это наименее реакционноспособные из органических соединений. На них как известно не действуют (при комнатной температуре) концентрированные растворы щелочей, концентрированные кислоты, окислители перманганат калия, бихромат калия. Объяснения тому: отсутствие поляризации связи С-С и С-Н, поэтому они не склоны к гетеролитическому разрыву, а для гомолитического разрыва связи требуются жесткие условия. Простейший представитель алканов - CH_4 - метан

Гомологический ряд:

CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , ..., $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (декан), $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ (ундекан), $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (додекан), $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ (тридекан), $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (тетрадекан).

Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Строение алканов

Общая черта в строении алканов - простая или одинарная связь, на образование которой затрачивается пара электронов, причем максимальное перекрывание электронных облаков находится на прямой соединяющей ядра атомов. Такую связь называют сигма связью. Атомы углерода в молекулах насыщенных углеводородов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, которая характеризуется тетраэдрической конфигурацией центрального атома углерода. Расстояние связи С-С в предельных углеводородах составляет $1,54 \text{ \AA}$.

Номенклатура

Рациональная номенклатура

Все предельные углеводороды можно рассматривать как производные метана. Если имеется в структуре несколько одинаковых радикалов, то их число указывается с помощью приставок – числительных – ди, три, тетра и т.д.

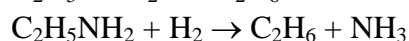
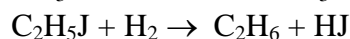
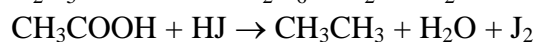
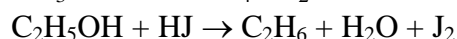
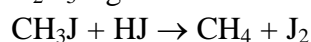
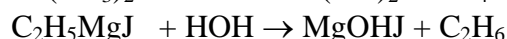
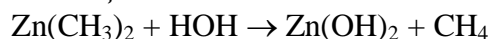
По современной номенклатуре выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов, проводят нумерацию начиная с той стороны молекулы, ближе к которой расположены заместители и далее их называют.

Физические свойства алканов

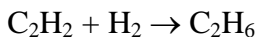
Первые четыре члена гомологического ряда алканов - газообразные вещества, C_5 - C_{15} - жидкости, от C_{16} и выше - твердые вещества. В гомологическом ряду алканов с увеличением молекулярной массы постепенно повышаются температура кипения, температура плавления, а также относительные плотности. Следует также отметить, что алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем изомеры с нормальной цепью, а температура плавления наоборот, повышается с ростом углеродной цепи.

Общие способы получения предельных углеводородов можно разбить на три группы:

1. Реакции восстановления.



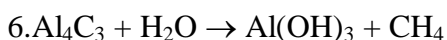
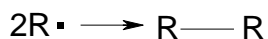
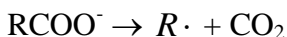
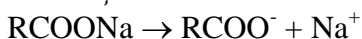
2. *Получение из непредельных углеводородов.*



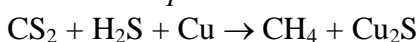
3. *Реакция Вюрца.*



4. *Реакция Кольбе.*



7. *Метод Бертло.*

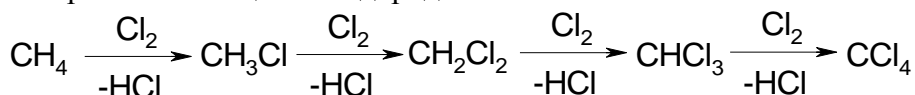


Химические свойства алканов

В химическом отношении алканы малоактивны, это объясняется прочностью связей С-С и С-Н. σ -связь в молекулах алканов мало поляризована вследствие близкой электроотрицательности углерода и водорода (2,5; 2,1). Поэтому алканы – вещества малополярные и труднополяризуемые и не проявляют склонности к гетеролитическому разрыву связей, вследствие чего они устойчивы к действию нуклеофильных и ионных реагентов. Для алканов характерны реакции электрофильного замещения.

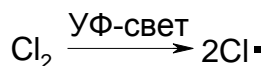
Реакция галогенирования

В качестве галогенирующих агентов применяют хлор, бром. Йод не способен к реакциям прямого замещения водорода.



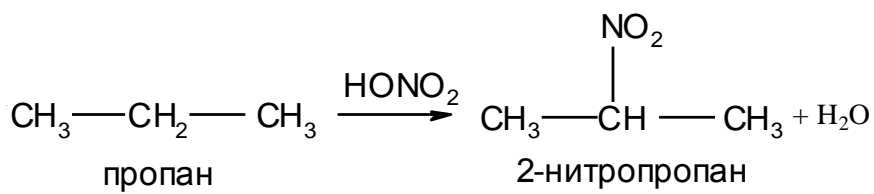
Механизм реакции галогенирования

Реакция галогенирования происходит по радикальному цепному механизму. Сущность цепного механизма – создание радикалов, которые способствуют превращению все новых и новых молекул реагирующего вещества. Для разрыва молекулы галогена до свободных радикалов необходимо действие света или тепла. При хлорировании метана процесс идет следующим образом:

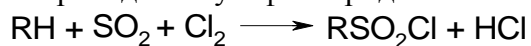


Нитрование

При обычных температурах парафины устойчивы к действию концентрированной азотной кислоты, однако при нагревании их с разбавленной азотной кислотой идет реакция нитрования. Впервые эту реакцию осуществил М.И. Коновалов

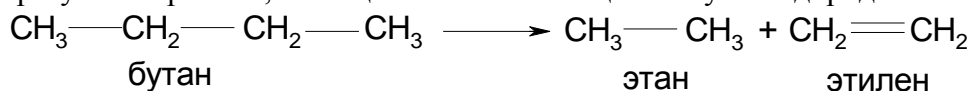


Реакция сульфохлорирования заключается в действии смеси сернистого газа и хлора на парафины. Иницируется этот процесс фотохимически – ультрафиолетовым светом и приводит к сульфохлоридам



Крекинг

При температуре 400-600⁰С происходит гомолитический разрыв С-С связи. Процесс расщепления сложных молекул на более простые носит название крекинга. При этом образуются простые, насыщенные и ненасыщенные углеводороды.



ЛЕКЦИЯ 3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Непредельными углеводородами называются соединения, содержащие одну двойную связь. Простейшим представителем непредельных углеводородов является этилен. Гомологами этилена являются пропилен, бутилен, пентен, гексен и т.д. Общая формула этиленовых углеводородов C_nH_{2n} .

Строение

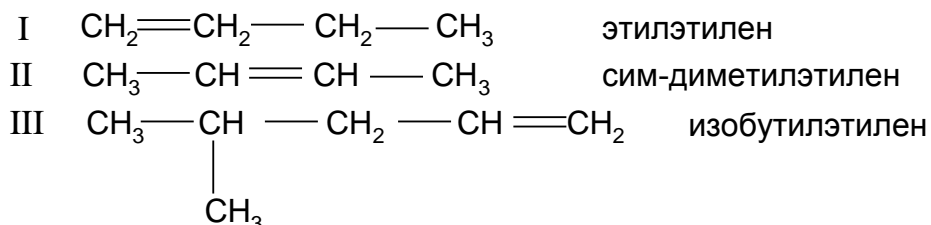
Особенностью строения алкенов является наличие одной двойной связи, которая образуется при помощи обобщенных двух электронных пар. Углеродные атомы, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, 3 σ связи лежат в одной плоскости под углом 120° . Орбитали p - электронов расположены перпендикулярно плоскости σ - связи параллельно друг другу и вследствие перекрывания образуют p - связь, частично расположенную под плоскостью и над плоскостью σ связи. Длина двойной связи $1,34 \text{ \AA}$.

Номенклатура и изомерия

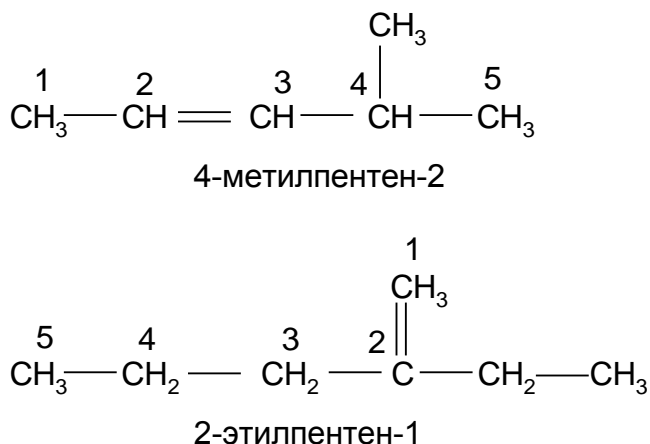
Для этиленовых соединений характерна изомерия положения двойной связи, изомерия боковой цепи и транс- и цис- изомерия, которая предполагает возможность расположения заместителей над плоскостью двойной связи, в этом случае мы имеем цис изомер и в разные стороны относительно плоскости, в этом случае мы имеем транс-изомер.

Номенклатура

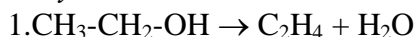
Для построения названий этиленовых углеводородов используются тривиальная номенклатура, рациональная номенклатура, современная номенклатура. По рациональной номенклатуре за основу берется этилен – родоначальник алкенов. И все непредельные углеводороды рассматриваются как производные этилена. Например,



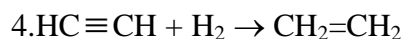
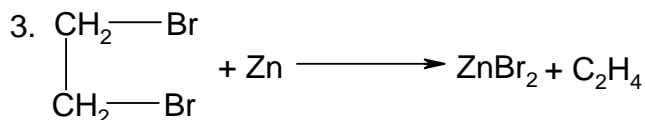
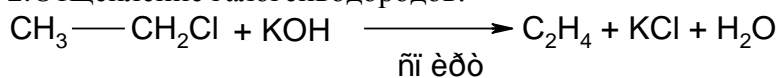
По современной номенклатуре нумерация атомов углерода начинается со стороны молекулы, ближе к которой расположена двойная связь. Далее называются радикалы в порядке возрастания числа атомов углерода.



Получение

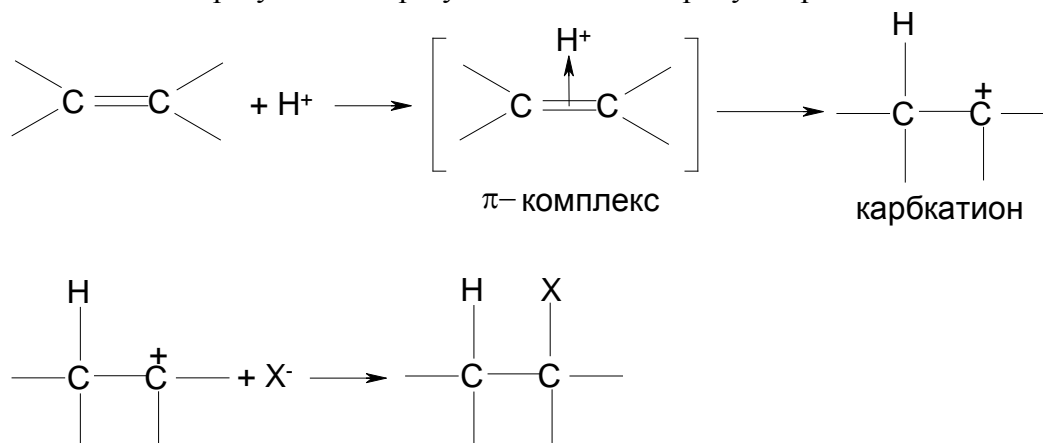


2. Отщепление галогенводородов.



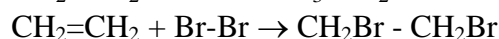
Химические свойства

Химическое поведение алкенов определяется наличием двойной связи. Для алкенов в основном характерны реакции присоединения, которые относятся к типу реакций электрофильного присоединения. Процесс электрофильного присоединения является ступенчатым ионным процессом. Основной стадией этого процесса является взаимодействие электрофильного реагента с π электронным облаком двойной связи. Чаще всего в роли электрофильного реагента выступает протон, образующийся при диссоциации минеральных кислот. Первоначально электрофильный реагент за счет своего положительного заряда вступает во взаимодействие с π - электронами двойной связи образуя π - комплекс. Затем с одним из ненасыщенных атомов углерода образуется σ -связь. Соседний атом углерода, потеряв электрон, приобретает положительный заряд, образуя карбокатион. Во второй стадии карбокатион реагирует с анионом X^- , образуя вторую сигма связь. В результате образуется конечный продукт присоединения.

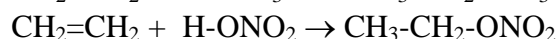
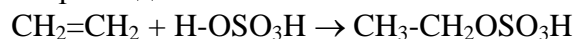


Химические свойства

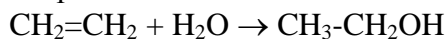
1. Реакции присоединения.



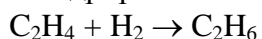
2. Присоединение кислот.



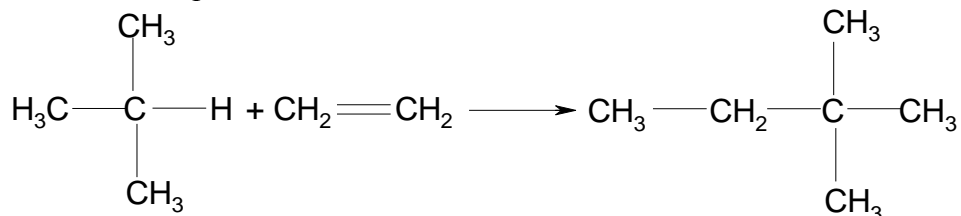
3.Присоединение H₂O.



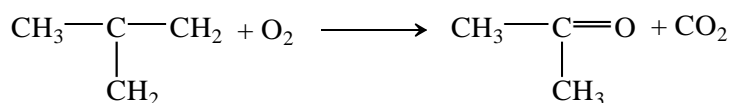
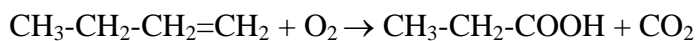
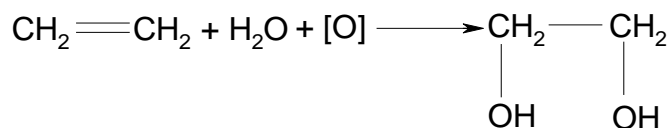
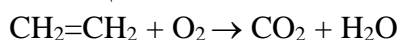
4.Гидрирование.



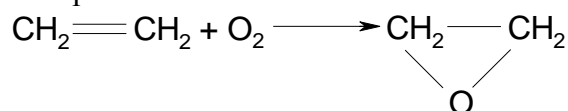
5.Реакция алкилирования.



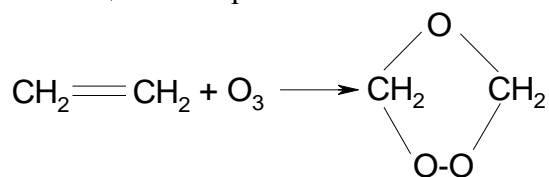
6.Реакция окисления.



7.Образование окисей.



8.Реакция озонирования.

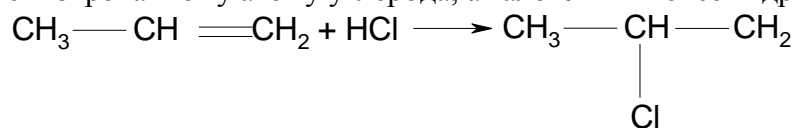


9.Реакция замещения.



2.Правило Марковникова.

Присоединение галогенводородов к несимметричным этиленовым соединениям происходит по правилу Марковникова, которое гласит: «Водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода, а галоген - к менее гидрогенизированному»



ЛЕКЦИЯ 3. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

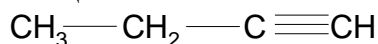
Алкины – это ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь. Простейшим представителем алкинов является ацетилен C_2H_2 . Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

Строение, номенклатура

Основным фактором характеризующим сущность алкинов является тройная связь. В образовании тройной связи участвуют три пары обобщенных электронов. Углеродные атомы, образующие тройную связь, находятся в sp -гибридизации. Тройная связь представляет собой сочетание одной σ - и двух π - связей. Длина тройной связи составляет $1,20 \text{ \AA}$. Изомерия алкинов обусловлена прежде всего положением тройной связи в цепи углеродных атомов и строением самого углеродного скелета. Существование цис- и транс- изомеров невозможно, так как σ -связи находятся под углом 180° , т.е. лежат на одной прямой.

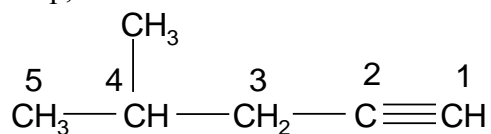
Номенклатура

Принцип построения названий алкинов сходен с построением названий алкенов. По рациональной номенклатуре все соединения, содержащие одну тройную связь, могут рассматриваться как производные ацетилена



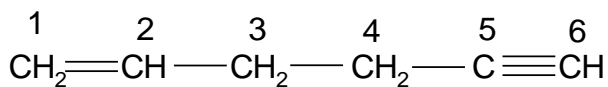
этилацетилен

А по современной номенклатуре названия соединений, содержащих тройную связь, имеют окончания **ин**. Например,



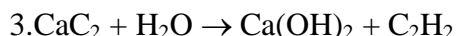
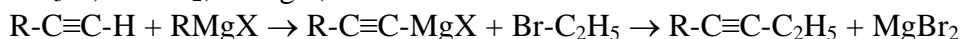
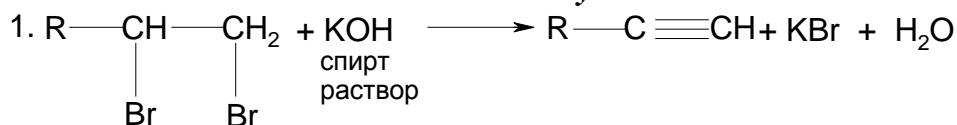
4-метилпентин-1

Если в молекуле имеются двойная и тройная связь, то начало нумерации определяет двойная связь



гексен-1-ин-5

Способы получения

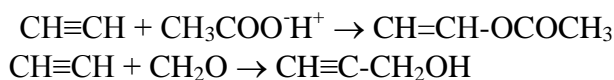
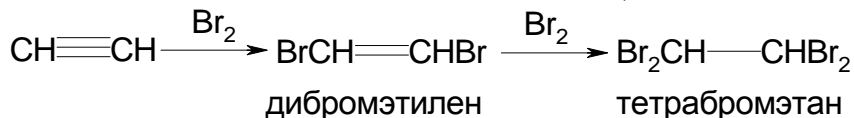


Химические свойства.

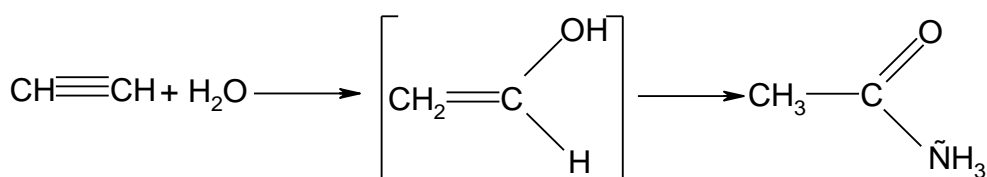
Химические свойства ацетиленовых углеводородов обусловлены природой тройной связи. Типичными реакциями для ацетилена и его гомологов являются реакции присоединения. Многие из реакций алкинов – это реакции электрофильного присоединения, протекающие аналогично реакциям алкенов в две последовательные

стадии. Электрофильные реакции для ацетиленов протекают гораздо медленнее, чем для олефинов. Тройная связь более устойчива в сравнении с простой σ -связью. Увеличение доли s -компоненты в гибридной sp -орбитали обуславливает увеличение полярности связи $C-H$. И это является причиной кислотных свойств ацетилена. Ацетилен в отличие от этана и этилена может образовывать металлические производные - ацетилениды.

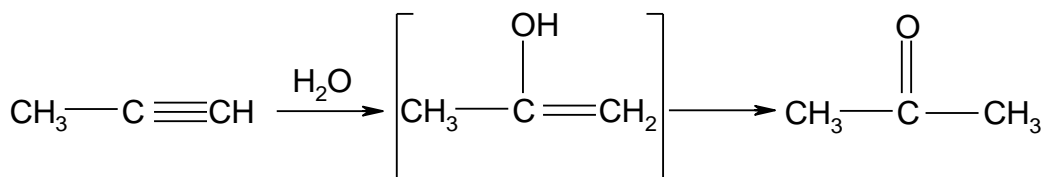
1. Реакция присоединения HX , HCN , X_2 , H , CH_3COOH



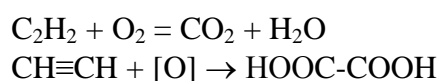
2. Реакция Кучерова:



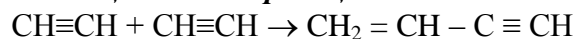
Катализатором реакции являются соли Hg^{2+} . Гомологи ацетилена гидратируются легче, чем сам ацетилен. Реакция идет по правилу Марковникова и приводит к образованию кетонов.



3. Окисление «жесткое», «мягкое»

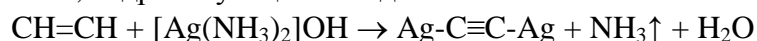


4. Реакция полимеризации.



5. Реакция замещения водорода

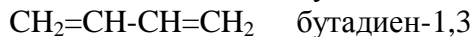
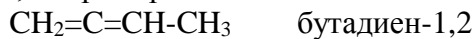
Атом водорода в молекуле ацетилена и в моноалкил производных способен замещаться металлом. Алкин выступает здесь как кислота. Ацетилениды - солеобразные соединения, гидролизующиеся водой.



ЛЕКЦИЯ 4. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

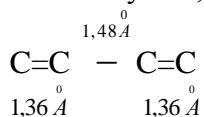
Соединения, содержащие в цепи две двойные связи, называют диеновыми. Углеводороды такого типа с открытой цепью называют алкадиенами, а циклические – циклоалкадиенами.

Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} аналогично ацетиленам. Изомерия диеновых соединений обусловлена расположением двойных связей и строением углеродного скелета, например:



Строение

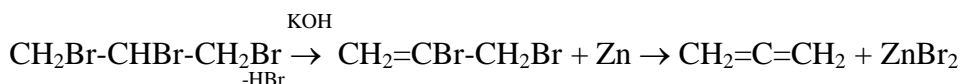
В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 – гибридизации и они лежат в одной плоскости. Орбитали p -электронов перпендикулярны плоскости, в которой лежат атомы углерода. При взаимодействии подвижных π -электронных облаков двух сопряженных связей возникает единое π -электронное облако, охватывающее все четыре атома углерода, т.е. отдельные π -электроны не закреплены в отдельных связях, а делокализованы. Это приводит к изменению межъядерных расстояний в молекуле 1,3-бутадиена.



Т.о. связи, соединяющие четыре атома углерода, не являются ни истинно простыми, ни истинно двойными. Поэтому формулу бутадиена -1,3 можно представить следующим образом:

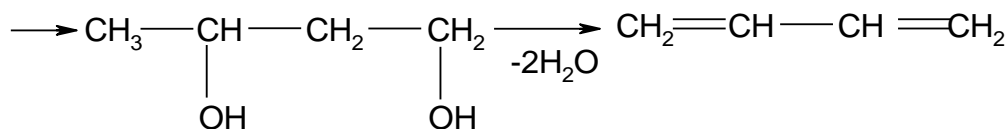
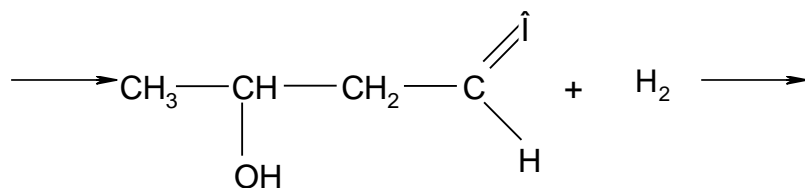
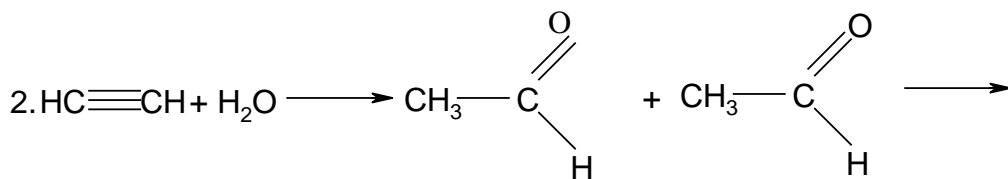
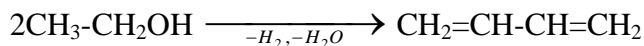


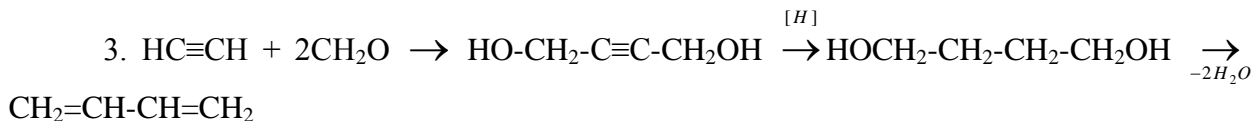
Получение. $CH_2=C=CH_2$



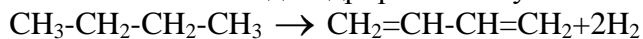
Получение бутадиена 1,3

1. Способ Лебедева.

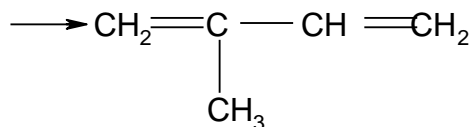
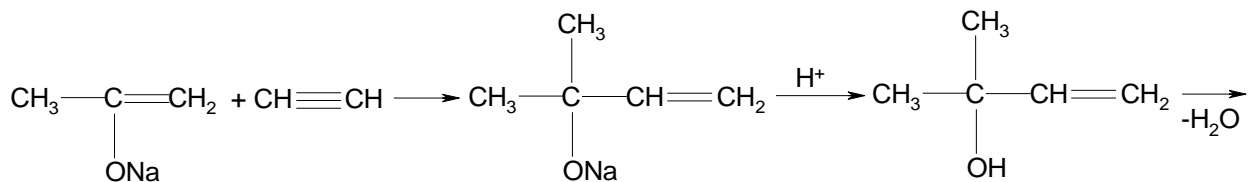
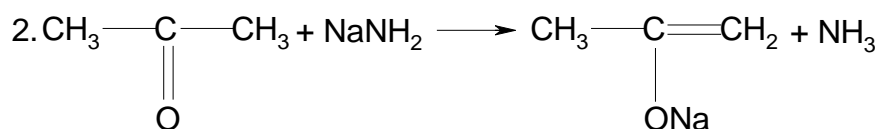
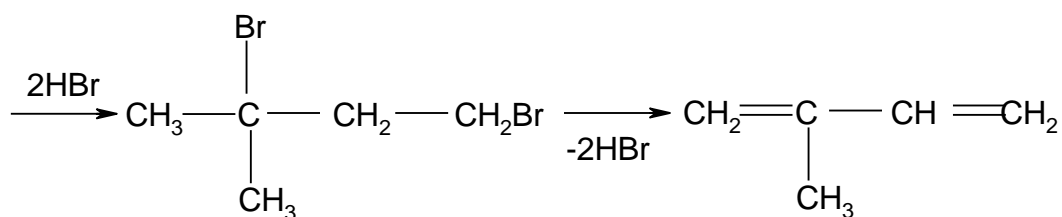
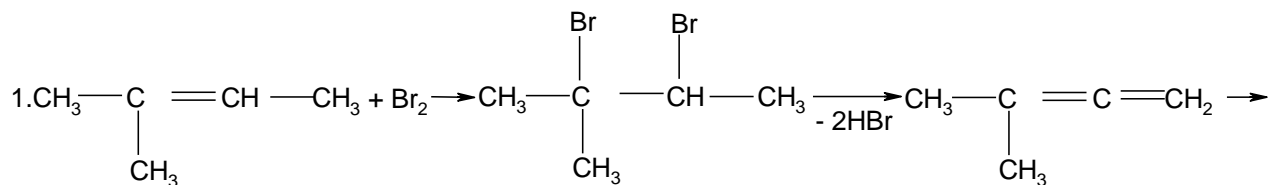
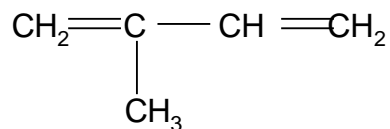




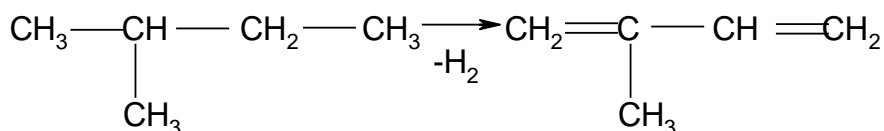
4. Каталитическое дегидрирование бутана.



Получение изопрена



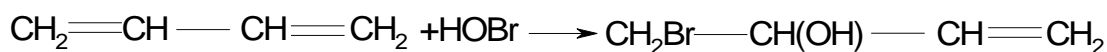
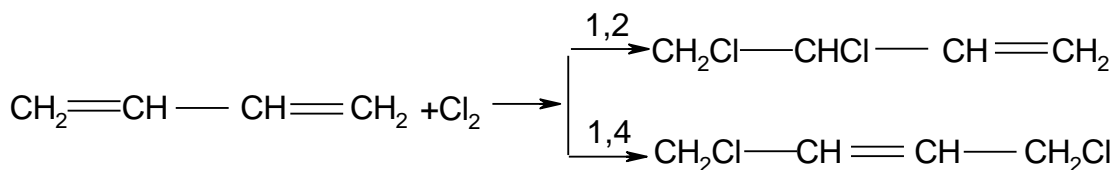
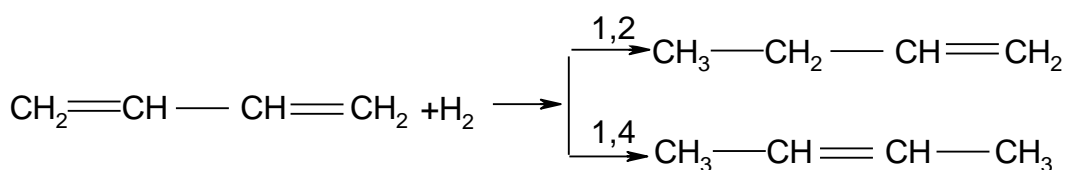
3. Дегидрирование 2-метилбутина.



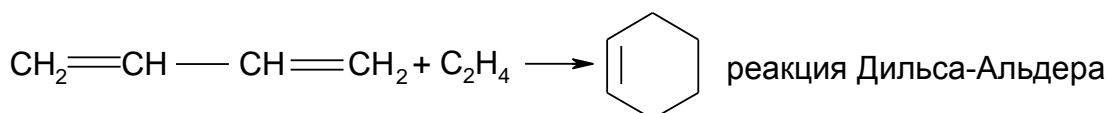
Химические свойства.

В системе сопряженных двойных связей два атома углерода функционируют как единое целое. Реакции присоединения могут протекать в положении 1,4 и в положении 1,2. процесс присоединения происходит по электрофильному механизму, по правилу Марковникова, с образованием карб-катионов.

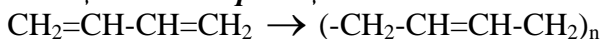
1. Реакции присоединения.



2. Диеновый синтез.



Реакция полимеризации.



ЛЕКЦИЯ 5. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Органические соединения, как известно, разделяются на 2 большие группы: соединения с открытой цепью и циклические соединения.

Последние в свою очередь делятся на карбоциклические и гетероциклические.

Циклы карбоциклических соединений построены только из атомов углерода и водорода, в то время как гетероциклические соединения могут содержать атомы других элементов S, N, O и т.д. Карбоциклические соединения включают 2 рода – алициклические и ароматические.

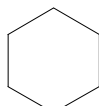
Простейшим представителем алициклических соединений являются циклопарафины. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Название циклоалканов строится из названия соответствующих предельных углеводородов с добавлением слова «цикло».



циклопропан



циклобутан



циклогексан

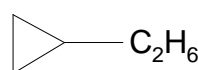
Изомерия циклоалканов может быть обусловлена размером цикла, а также строением боковых цепей.



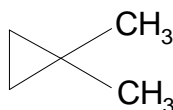
циклопентан



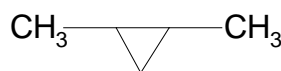
метилциклобутан



этилциклопропан



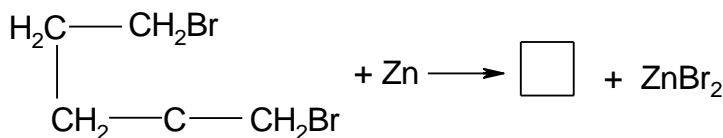
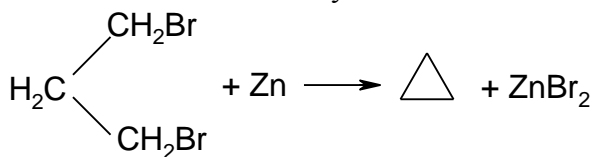
1,1-диметилциклопропан

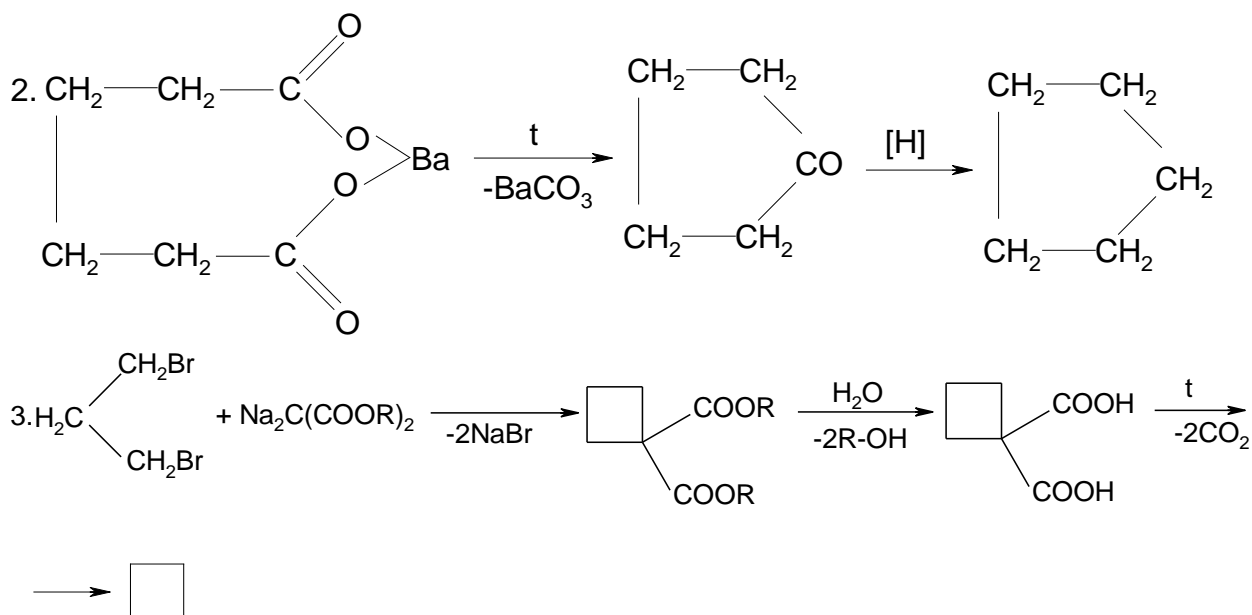


1,2-диметилциклопропан

Способы получения.

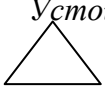
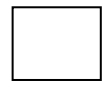
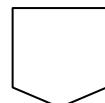
1. Способ Густавсона.





При изучении циклоалканов было установлено, что их химические свойства зависят прежде всего от размера цикла. Особенностью малых циклов (C₃-C₄) является их меньшая устойчивость по сравнению с другими циклами. Повышенное содержание энергии в малых циклах отражается в теплоте сгорания (кДж/моль).

Устойчивость циклов

	-695 кДж/моль
	-686 кДж/моль
	-661 кДж/моль

Первая попытка связать устойчивость циклов с особенностями их строения принадлежит А.Байеру. В основу своей теории Байер положил тетраэдрическую модель атома углерода предположив, что всякое отклонение валентностей от их нормального расположения (109°28') создает в молекуле напряжение, что понижает устойчивость молекулы.

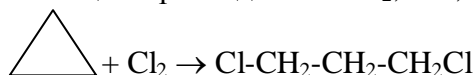
Отклонение валентностей от их нормального расположения в расчете на одну связь равно

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

Для плоских циклов вычисленные углы отклонения имеют значения: циклопропан 24°44', циклобутан 9°44', циклопентан 0°44'. В этих цифрах отражается повышение устойчивости (уменьшения напряжения) при переходе от циклопропана до циклопентана, но в дальнейшем теория Байера перестает соответствовать действительности. Циклогексан прочнее циклопентана и объяснение этому неплоское строение циклогексана.

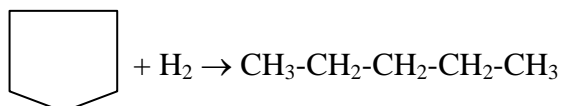
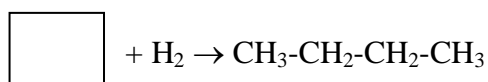
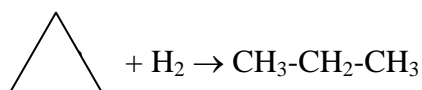
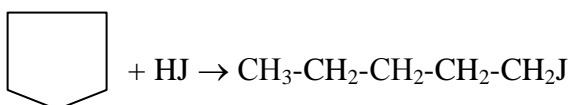
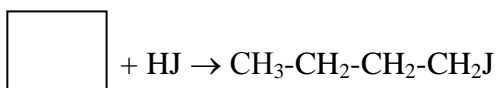
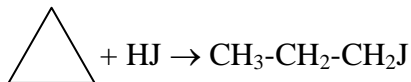
Химические свойства.

1. Реакции присоединения X₂, HX, H₂





2. Присоединение HX.

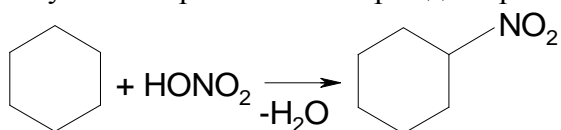


2. Реакция замещения.

У циклопентана, циклогексана и высших циклоалканов при действии галогенов разрыв цикла не происходит, а идет реакция замещения атома водорода на галоген

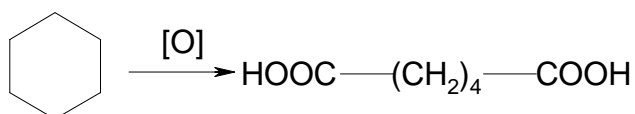
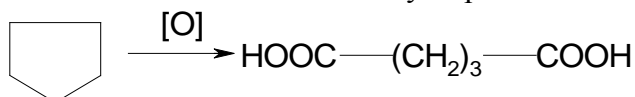
Нитрование.

Пяти- и шестичленные циклоалканы нитруются в тех же условиях, что и предельные углеводороды. Практическое значение имеет нитроциклогексан, из которого можно получить капролактан – сырье для производства капрона.



Окисление.

При окислении циклоалканов происходит разрыв цикла и образуются двухосновные кислоты с тем же числом углеродных атомов.



ЛЕКЦИЯ 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические углеводороды – это карбоциклические соединения, в молекулах которых содержится бензольное ядро, которое обуславливает определенные физические и химические свойства ароматических соединений. Ароматический ряд включает соединения различных классов – фенолы, амины, нитросоединения, нафтолы и др. Между соединениями в ароматическом ряду существуют взаимные переходы, позволяющие переходить от одного класса соединений к другим.

Источниками ароматических соединений являются: нефть, каменноугольная смола, ароматические углеводороды образуются при сухой перегонке каменного угля.

Строение бензола

Из многочисленных формул строения, предлагавшихся для бензола, наиболее удачной является формула Кекуле, согласно которой бензол представляет собой циклогексатриен-1,3,5. Такая структура правильно отразила равноценность всех шести атомов водорода бензола и некоторые другие особенности этого вещества. Однако формула Кекуле не могла объяснить, почему бензол не обладает свойствами ненасыщенного углеводорода, а дает реакции характерные для предельных углеводородов.

Энергию молекулы бензола можно определить различными способами и все эти данные показывают, что реально молекула бензола обладает меньшей энергией, чем гипотетически циклогексатриен-1,3,5. Оказалось, что при гидрировании бензола выделяется 210 кДж/моль, а расчетные величины для циклогексатриена-1,3,5 360 кДж/моль. Разность в 150 кДж/моль есть энергия сопряжения бензола.

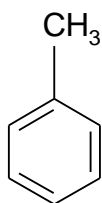
Бензол наиболее яркий пример вещества, в котором осуществлена делокализация электронов. В молекуле бензола все углерод-углеродные связи выровнены, длина всех связей одинакова и составляет $1,39 \text{ \AA}$. Это плоская молекула, все шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник. Для бензола характерна sp^2 -гибридизация.

Помимо бензола ароматическими свойствами обладают нафталин и антрацен.

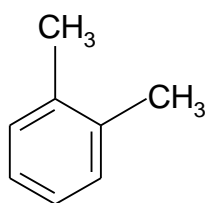
Существует правило Хюккеля, по которому ароматичностью обладают системы с числом π -электронов $4n+2$, где $n=0,1,2,3$.

Номенклатура. Изомерия

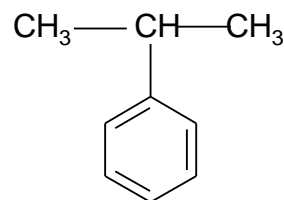
Название углеводородов ряда бензола составляют из названий радикалов боковых цепей с добавлением окончания бензол. Для многих ароматических соединений употребляют и тривиальные названия (приведены в скобках)



метилбензол
(толуол)

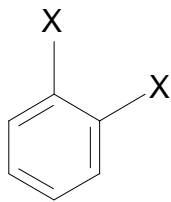


1,2-диметилбензол
(о-ксилол)

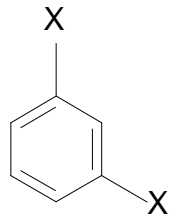


1,3,5-триметилбензол
(мезитол)

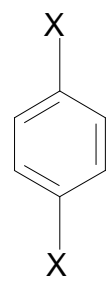
Однозамещенные бензола изомеров не имеют. Двухзамещенные соединения существуют в виде трех изомеров



орто-1,2

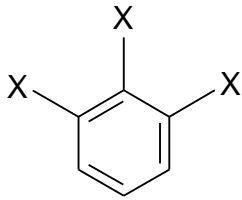


мета-1,3

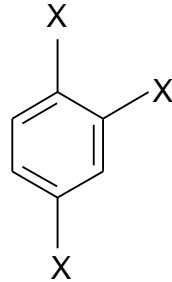


пара-1,4

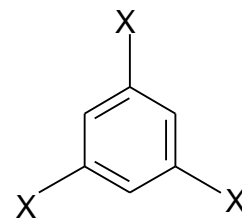
При наличии в бензоле трех заместителей, мы имеем следующие изомеры



1,2,3
рядовой



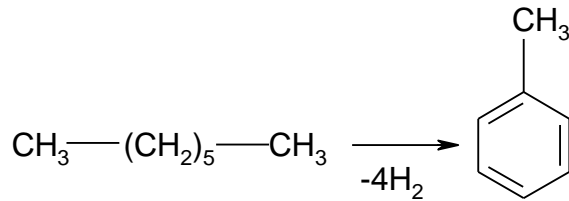
1,2,4
несимметричный



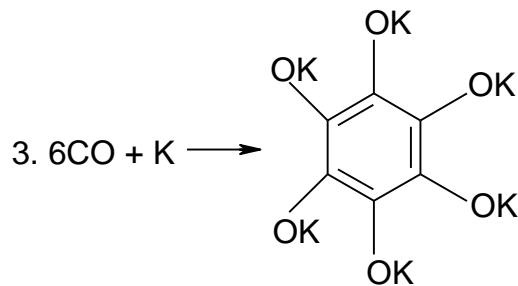
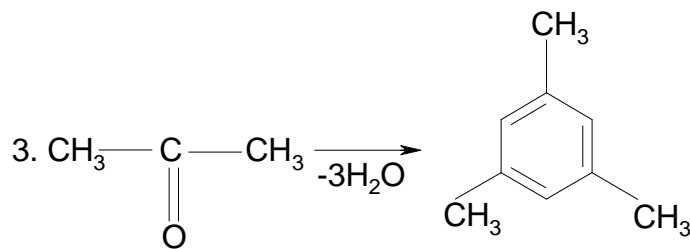
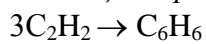
1,3,5
симметричный

Методы получения.

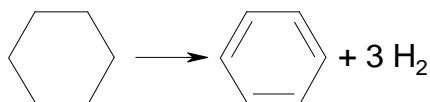
1. Реакции дегидрирования предельных углеводородов.



2. Реакция тримеризации ацетилена, ацетона.



4. Получение ароматических соединений дегидрированием циклоалканов.



Бензол и его гомологи.

Получение бензола и его гомологов:

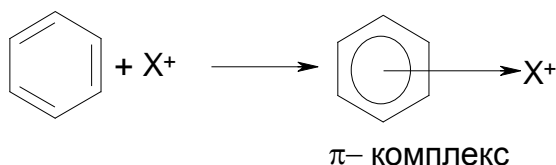
1. $C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$
2. Реакция Вюрца-Фиттига:
 $C_6H_5Br + 2Na + BrC_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 + 2NaBr$
3. Реакция Фриделя-Крафтса:
 $C_6H_6 + Cl-CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + HCl$
4. $C_6H_5-CO-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_2-CH_3 + H_2O$

Физические свойства.

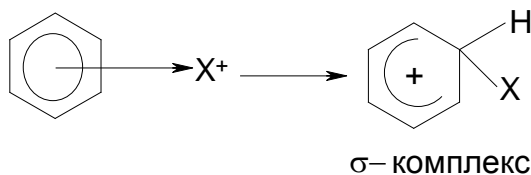
Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости с ароматическим запахом, высшие гомологи – твердые вещества. Плотность аренов меньше единицы, они мало растворимы в воде, но хорошо смешиваются с органическими растворителями – спиртом, эфиром, ацетоном. Они легко воспламеняются и горят сильнокопящим пламенем.

Химические свойства.

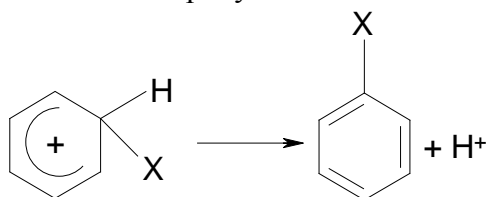
Для ароматических соединений в основном характерны реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование, ацилирование и алкилирование). Механизм реакции следующий: электрофильная частица X^+ взаимодействует с π -электронным облаком ароматического кольца, что приводит к образованию π -комплекса.



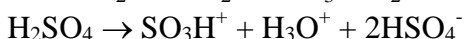
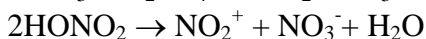
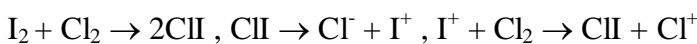
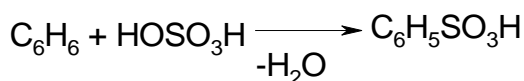
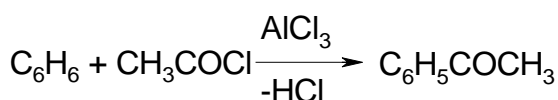
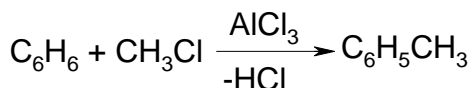
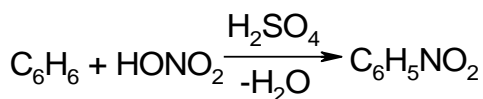
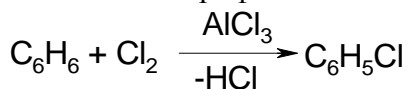
Далее π -комплекс перегруппировывается в σ комплекс (ароматический карб катион).



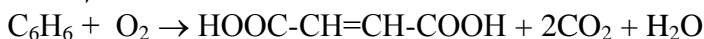
Нарушение ароматического состояния энергетически не выгодно, поэтому происходит быстрая потеря протона и ароматичность восстанавливается, т.е. σ комплекс образует конечный продукт.



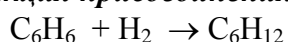
Реакция электрофильного замещения



Реакция окисления бензола и его гомологов.



Реакция присоединения



Правила ориентации в бензольном кольце.

Место вступления нового электрофильного заместителя определяется природой уже имеющегося в ароматическом кольце заместителя, который оказывает при дальнейшем замещении определенное ориентирующее действие. Все заместители по ориентирующему действию можно разделить на две группы.

Заместители первого ряда: OH, NH₂, NHR, NR₂, R, X₂ – они направляют вновь входящую группу исключительно в орто и пара положения.

Заместители второго ряда: CF₃, NO₂, SO₃H, CN, CON, COOH – они направляют новый заместитель исключительно в мета –положение.

ЛЕКЦИЯ 7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

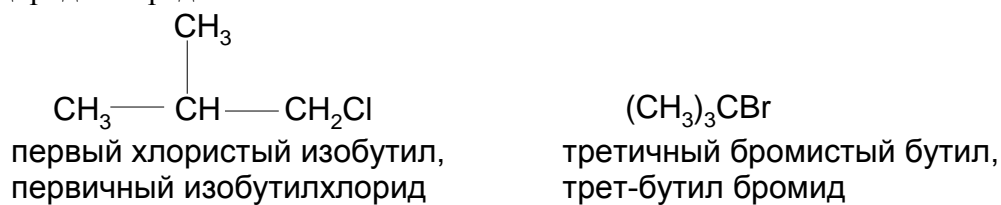
Галогенпроизводные - это органические соединения, у которых один или два атома водорода замещены галогеном. По числу атомов галогена различают моно-, ди- и поли галоген производные. Производные алканов носят название алкилгалогениды, производные циклоалканов циклоалкилгалогениды, производные ароматических соединений, содержащие галоген в ядре, называются арилгалогенидами. Галогенпроизводные характеризуются наличием полярной связи C-X с положительным зарядом на атоме углерода. Именно этот заряд и создает условия для атаки реагентами, имеющими отрицательный заряд (анионы) или обладающими свободной парой электронов.

Большинство реакций галогенпроизводных - это реакции нуклеофильного замещения, протекающие с гетеролитическим разрывом связи. В роли нуклеофильного реагента могут выступать анионы SH⁻, SR⁻, алкоголяты, амиды, OR⁻, CN⁻, RCOO⁻, NH₃ и его органические производные – амины.

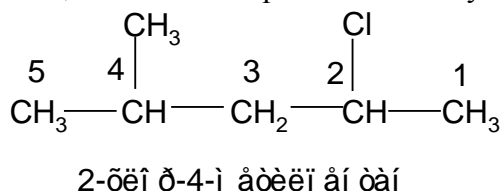
Изомерия. Номенклатура

Алкилгалогениды имеют общую формулу C_nH_{2n+1}X, X= Cl, Br, I. Изомерия алкилгалогенидов обусловлена строением углеродного скелета и положением галогена.

Рациональные названия галогенпроизводных составляют из названия углеводородного радикала и названия галогена.



По современной номенклатуре название галогена и цифру, указывающую его положение, помещают перед названием углеводорода.



Способы получения

1. Галогенирование предельных углеводородов
 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
2. Присоединение галогенводородов к олефинам
 $\text{R-CH=CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R-CHCl-CH}_3$
3. Взаимодействие спиртов с галогенводородами и галогенидами фосфора
 $\text{ROH} + \text{HBr} \rightarrow \text{RBr} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{ROH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{RCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$

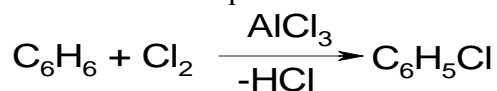
Физические свойства

Низшие алкилгалогениды имеют низкую температуру кипения. По мере увеличения радикала температура кипения повышается. Из галогенпроизводных наиболее высокую температуру кипения имеют иодпроизводные. Большинство галогенпроизводных – бесцветные жидкости с характерным запахом. Галогенпроизводные практически нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях.

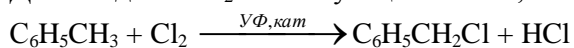
Помимо галогенпроизводных предельных углеводородов существует большая группа соединений относящихся к классу галогенпроизводных ароматических углеводородов, способы получения которых отличаются от приведенных выше реакций.

Способы получения.

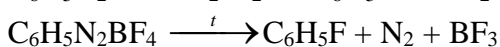
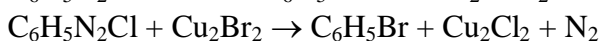
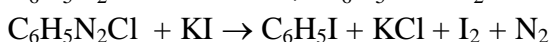
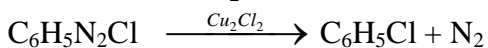
1. Галогенирование.



Для введения X₂ в боковую цепь – свет, инициаторы.

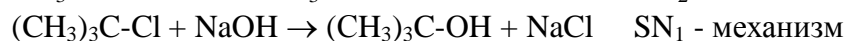


2. Замена N₂ на галоген.

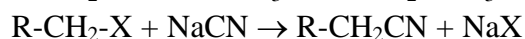
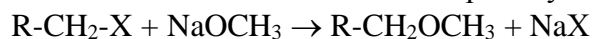


Химические свойства.

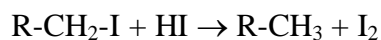
Реакции гидролиза алкилгалогенидов.



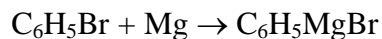
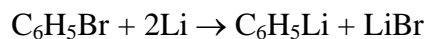
Обмен галогена на алкокси и нитрильную группы



Восстановление алкилгалогенидов



Взаимодействие с металлами.

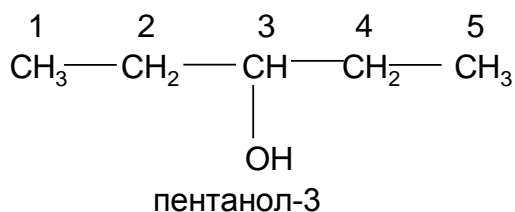


ЛЕКЦИЯ 8. СПИРТЫ

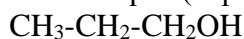
При замещении в предельных углеводородах одного атома водорода на гидроксил получается гомологический ряд одноатомных предельных спиртов, имеющих общую формулу: $C_nH_{2n+1}OH$.

Номенклатура.

По современной номенклатуре название спиртов строится из названия углеводородного радикала с прибавлением окончания **ол** и цифры, обозначающую атом углерода, у которого находится гидроксильная группа.



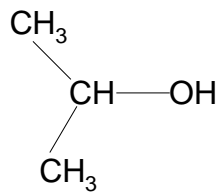
По рациональной номенклатуре спирты рассматриваются как производные метилового спирта (карбинола)



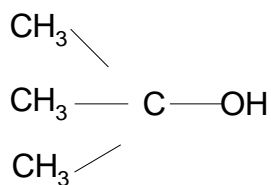
этилкарбинол

Изомерия

$CH_3-CH_2-CH_2OH$ первичный, пропиловый спирт



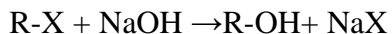
вторичный, изопропиловый спирт



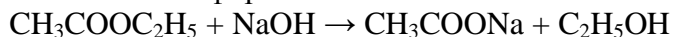
третичный бутиловый спирт

Способы получения.

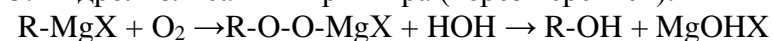
1. Омыление галоидных алкилов.



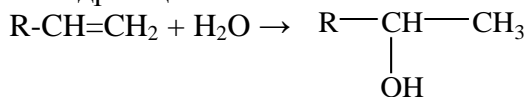
2. Омыление эфиров.



3. Гидролиз. Реактив Гриньяра (через перекиси).

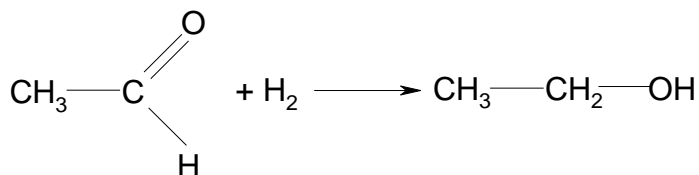


4. Гидратация этиленовых углеводородов.

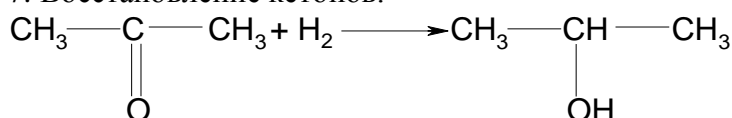


5. Действие HNO_2 на амины.
 $\text{R-NH}_2 + \text{HONO} \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

6. Восстановление альдегидов.

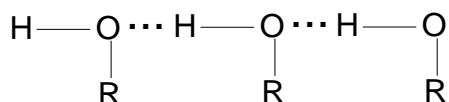


7. Восстановление кетонов.



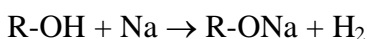
Физические свойства.

Образование водород - водородных связей. Низшие и средние одноатомные спирты ($\text{C}_1\text{-C}_{11}$) бесцветные жидкости. Высшие спирты C_{12} и далее твердые вещества. Молекулы спиртов в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водород-водородных связей.

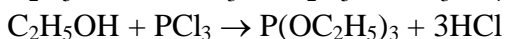
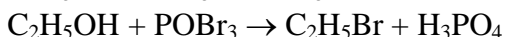
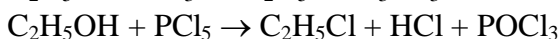
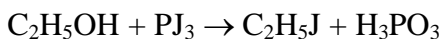


Химические свойства спиртов.

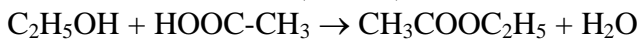
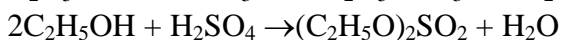
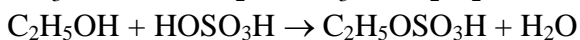
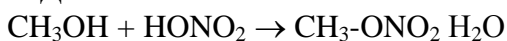
1. Кислотные свойства спиртов.



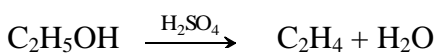
2. Взаимодействие с PX_3 .



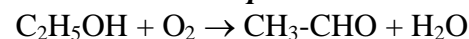
3. Действие кислот.



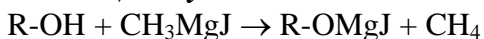
4. Дегидратация спиртов.



5. Окисление спиртов.

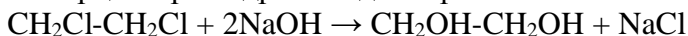


6. Реакция Чугаева.



Многоатомные спирты.

Двухатомным спиртом является этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$. Он впервые был получен Вюрцем при гидролизе дихлорэтана.

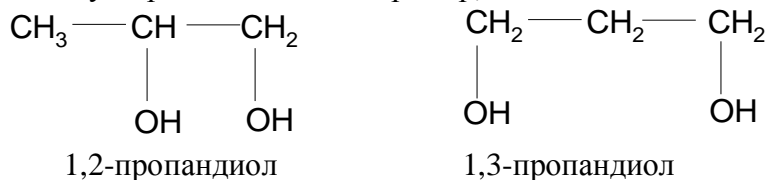


1,2-этандиол

Общая формула предельных гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$

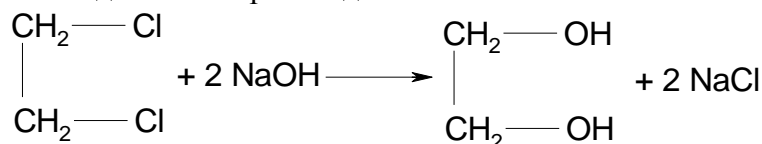
Номенклатура и изомерия

Название двухатомных спиртов строится из названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением слова диол. Изомерия диолов обусловлена прежде всего взаимным расположением гидроксильных групп в цепи углеродных атомов и строением углеродной цепи. Например,

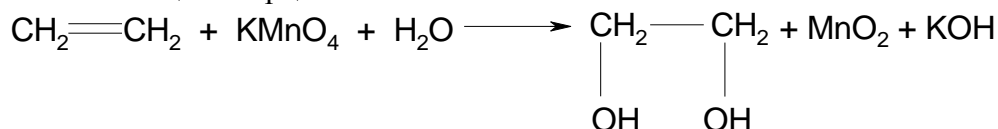


Получение .

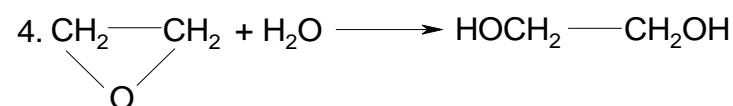
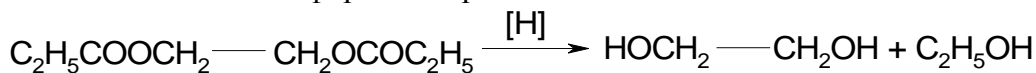
1. Омыление дигалогенпроизводных.



2. Реакция Вюрца.

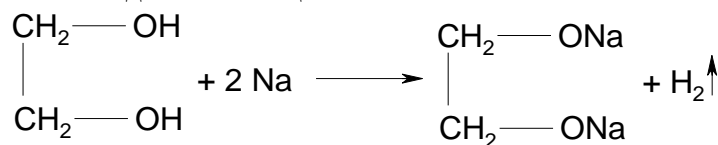


3. Восстановление эфиров дикарбоновых кислот.

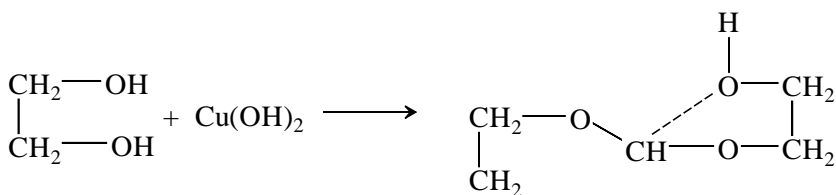


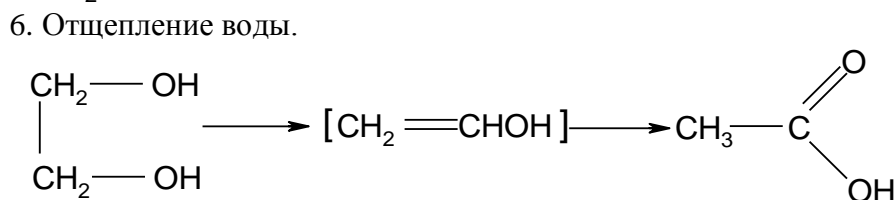
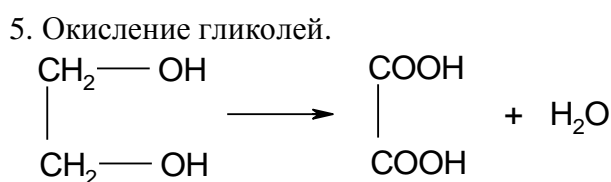
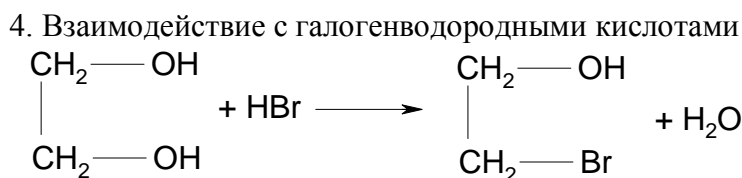
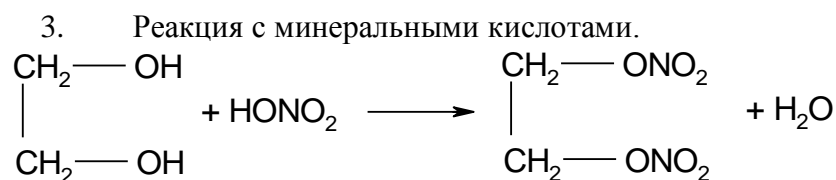
Химические свойства.

1. Взаимодействие с щелочными металлами.

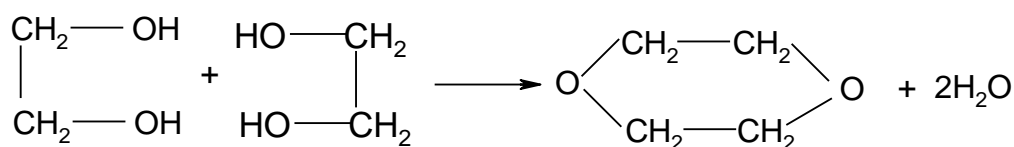


2. Реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$





Межмолекулярное отщепление воды.

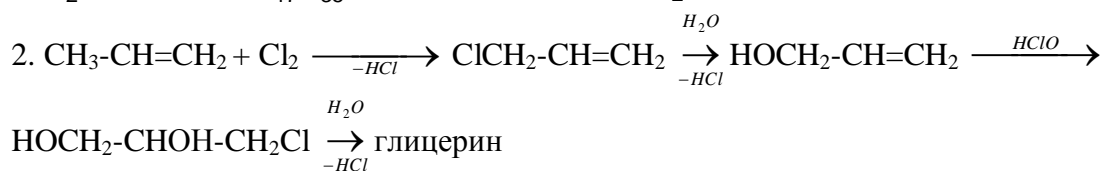
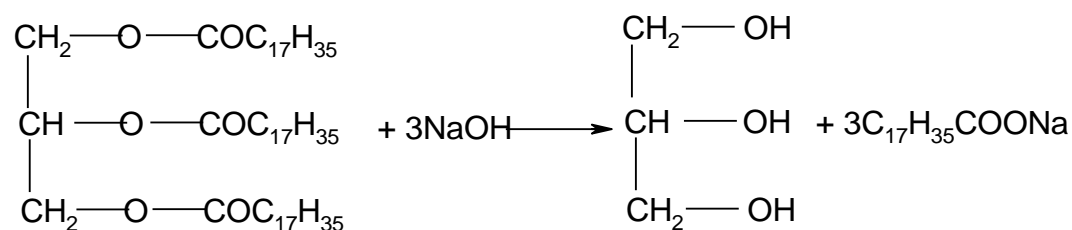


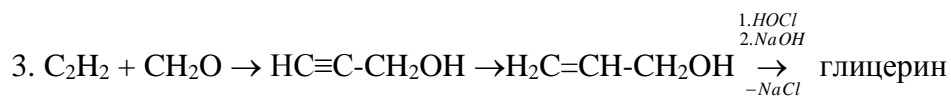
Глицерин.

Глицерин - важнейший представитель трехатомных спиртов. В обычных условиях представляет собой вязкую гигроскопическую жидкость, с водой смешивается во всех отношениях. Входит в состав жиров.

Способы получения

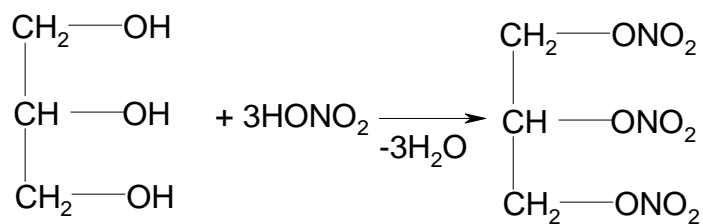
1. Омыление жиров.



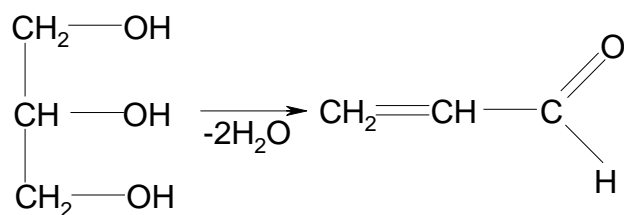


Химические свойства.

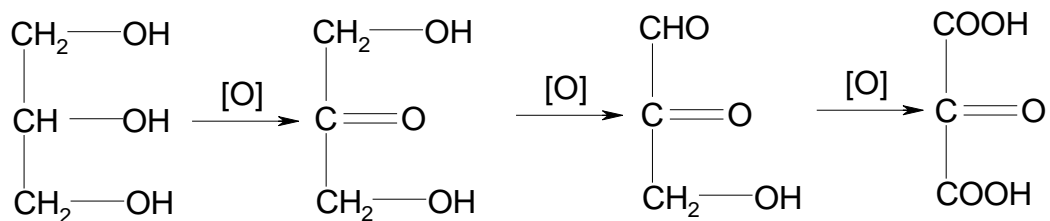
1. Взаимодействие с щелочными металлами и гидроксидом $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образование глицератов.
2. Взаимодействие с HX .
3. Взаимодействие с PX_3 и PX_5 .
4. Взаимодействие с минеральными кислотами.



5. Дегидратация глицерина.

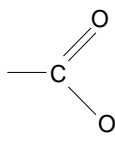


6. Окисление глицерина.



ЛЕКЦИЯ 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие в молекуле



функциональную группу

. Эта группа называется карбоксильной группой.

Карбоновые кислоты можно рассматривать как производные углеводородов, в молекулах которых атом водорода замещен на карбоксильную группу. По числу карбоксильных групп различают одноосновные кислоты, двухосновные и многоосновные кислоты (поликарбоновые кислоты). По характеру радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

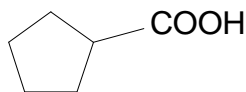
Номенклатура и изомерия.

Общая формула гомологического ряда предельных одноосновных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$. Для низших членов ряда карбоновых кислот наиболее употребительны тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная. Приставку «изо» используют в тех случаях, когда углеродная цепь имеет разветвленную структуру. По рациональной номенклатуре название кислоты можно получить из названия предельного углеводорода, например:

$HCOOH$ метановая кислота

CH_3COOH этановая кислота

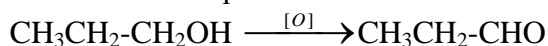
CH_3-CH_2-COOH пропановая кислота



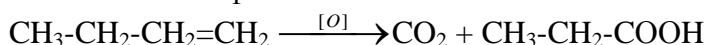
циклопентанкарбоновая кислота

Способы получения карбоновых кислот.

1. Окисление спиртов.



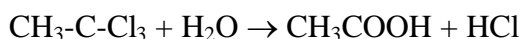
2. Окисление олефинов.



3. Гидролиз нитрилов.



4. Гидролиз трихлоридов.



5. Получение карбоновых кислот из металлоганических соединений.

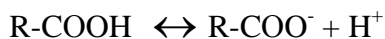


6. $CH_3Li + CO_2 \rightarrow CH_3COOLi + HCl \rightarrow CH_3COOH + LiCl$

7. $CH_2=CH_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_3CH_2-COOH$

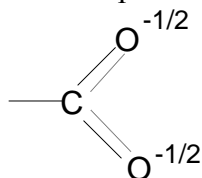
Физические свойства. Образование водородных связей.

Аномально высокие температуры кипения и плавления кислот объясняются образованием водород-водородных связей. Строение карбоксила $-\text{COOH}$ формально представляет собой сочетание $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$ групп, однако, вследствие близкого расположения этих групп, они оказывают друг на друга сильное влияние. И это влияние проявляется в том, что OH – группа кислот легче отщепляет протон, чем OH – группа спиртов. Причина усиления кислотности – влияние полярной карбоксильной группы. Атом углерода стремится притягивать электронные пары кислорода OH группы, что усиливает положительный заряд на H^+ , т.е. усиливается возможность диссоциации кислот.



На силу кислот, т.е. на легкость отщепления H оказывает влияние углеводородный радикал. Введение в радикал в альфа-положение электроотрицательных групп усиливает кислотные свойства и наоборот электродонорные группировки понижают кислотные свойства.

Наличие двойной связи повышает силу кислот. Ароматические кислоты сильнее алифатических. Рентгеноструктурные исследования показали, что в карбоксильной группе оба атома кислорода находятся на одинаковом расстоянии от атома углерода.



Под влиянием OH группы карбоксильная группа теряет способность вступать в реакции с нуклеофильными реагентами.

Химические свойства.

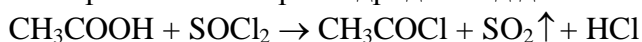
1. Реакции с металлами и основаниями.



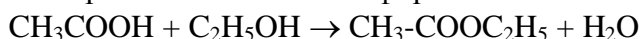
2. Образование ангидридов.



3. Образование хлорангидридов под действием POCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 .



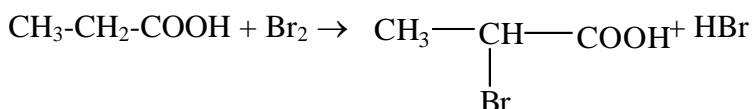
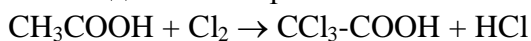
4. Образование сложных эфиров.



5. Образование амидов R-CO-NH_2 .



Взаимодействие карбоновых кислот с галогенами

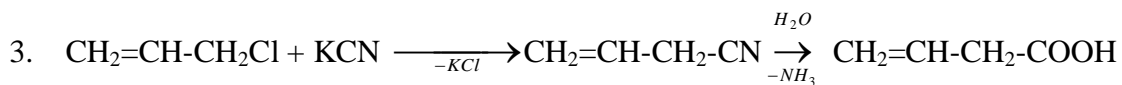
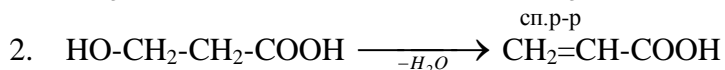
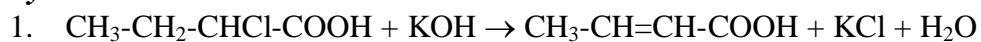


Непредельные кислоты.

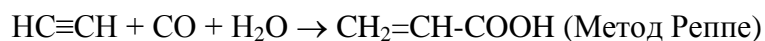
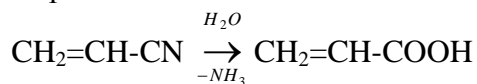
Акриловая кислота. $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-COOH}$ кротоновая кислота

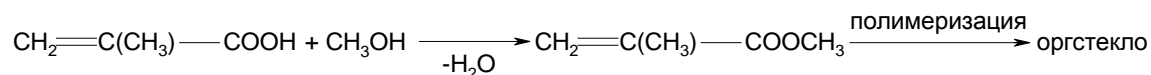
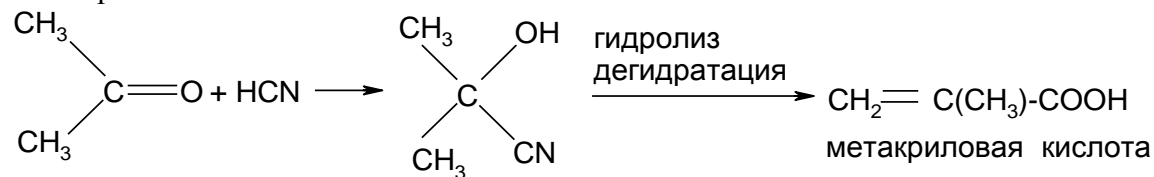
Получение.



Акриловая кислота.



Метакриловая кислота.



Коричная кислота – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$

Олеиновая кислота – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ 1 двойная связь

Линолевая кислота – $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 2 двойные связи

Линоленовая кислота – $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ 3 двойные связи

ЛЕКЦИЯ 10. ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Галогенангидридами кислот называют такие производные кислот, у которых гидроксил карбоксильной группы замещен на галоген. Общая формула этого класса соединений $R-COCl$ и наибольшее значение из этих соединений имеют хлорангидриды карбоновых кислот. Примерами хлорангидридов могут служить:

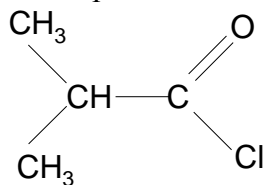
1. CH_3COCl
2. CH_3CH_2-COCl
3. C_6H_5-COCl

Номенклатура и изомерия.

Название хлорангидридов строят из названия ацильной группы.

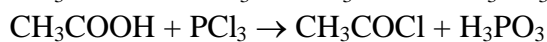
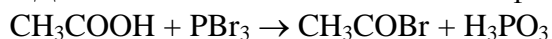
соед.1 – хлористый ацетил	хлорангидрид уксусной кислоты
соед.2 – хлористый пропионил	хлорангидрид пропионовой кислоты
соед.3 – хлористый бензоил	хлорангидрид бензойной кислоты

Изомерия галогенангидридов связана со строением углеродной цепи.



Способы получения.

1. Действие на кислоты галогенидов фосфора.

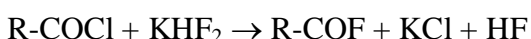


2. Действие на кислоты хлористого тионила.



Очень часто в аналогичной реакции используют пиридин для связывания выделяющегося HCl .

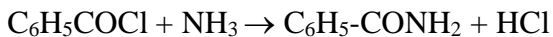
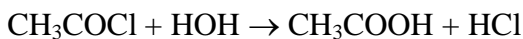
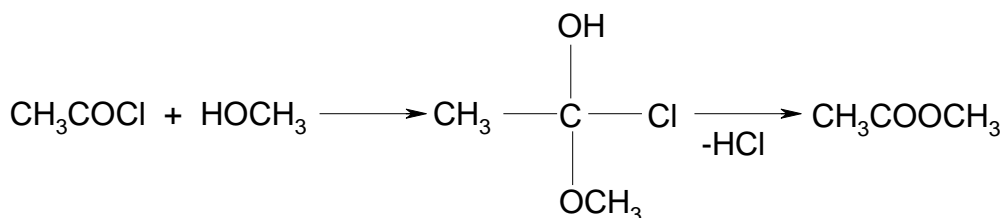
Фторангидриды получают обменной реакцией.



Физические свойства. Хлорангидриды низших кислот – жидкости с резким удушливым запахом, хлорангидриды высших кислот – твердые вещества. Они не растворяются в воде, но подвергаются гидролизу.

С химической точки зрения – это весьма реакционноспособные соединения. Реакционным центром у них является карбонильный углерод, несущий значительный положительный заряд. Этот заряд возникает под действием двух сильно электроотрицательных атомов – O и Cl . В связи с этим карбоксильный углерод легко реагирует с нуклеофильными реагентами.

На первой стадии происходит присоединение нуклеофильного реагента (воды, спирта, аминов) по двойной связи $C=O$. Затем от промежуточного продукта отщепляется HCl . Так, в реакции со спиртом образуется сложный эфир.



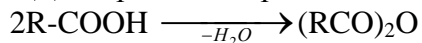
Ангидриды карбоновых кислот.

Важными функциональными производными кислот являются их ангидриды, которые можно рассматривать как продукты межмолекулярной дегидратации карбоновых кислот или их можно рассматривать как оксиды ацилов.

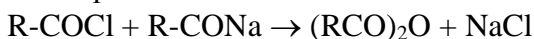
Названия ангидридов строятся из названия соответствующих кислот.

Способы получения.

1. Дегидратация карбоновых кислот.



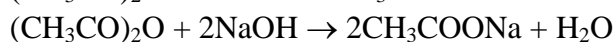
2. Из производных кислот



Ангидриды низших кислот – жидкости с острым запахом, не растворимые в воде. Ангидриды высших кислот – кристаллические вещества без запаха. Температура ангидридов больше температуры соответствующих кислот.

Химические свойства ангидридов.

1. Реакции гидролиза и омыления.



2. Реакция со спиртами.

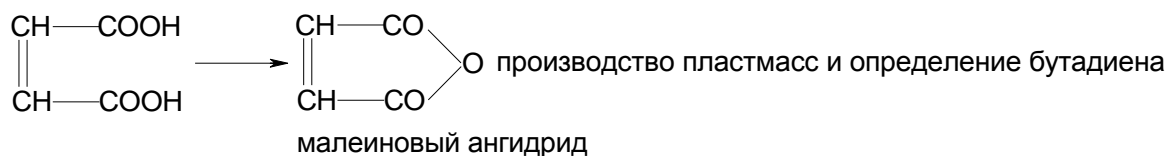


3. Реакция с анилином

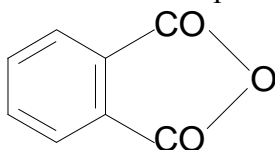


Отдельные представители

$(\text{CH}_3\text{CO})_2$ – производство ацетатного волокна.



Фталевый ангидрид



ЛЕКЦИЯ 11. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

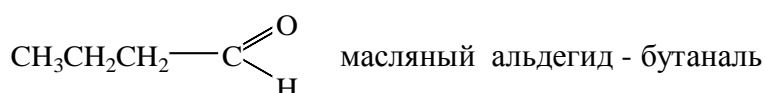
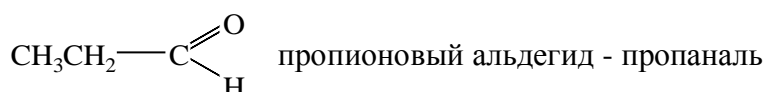
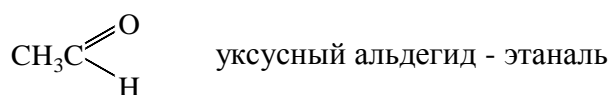
К классу альдегидов и кетонов относятся соединения, в молекулах которых имеется карбонильная группа. В альдегидах атом углерода этого радикала связан с атомом водорода, а в кетонах карбонильная группа связана с двумя углеродными радикалами.

Гомологический ряд и номенклатура альдегидов

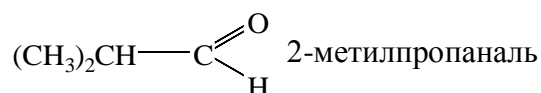
Простейший альдегид - формальдегид имеет следующее строение $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$

В остальных альдегидах предельного ряда место атома водорода занимает углеводородный радикал R. Альдегиды можно рассматривать как предельные углеводороды, у которых один атом водорода замещен на альдегидную группу.

Название альдегидов производится из названия кислот с тем же числом атомов углерода в молекуле. Например:

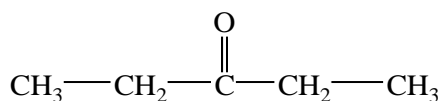
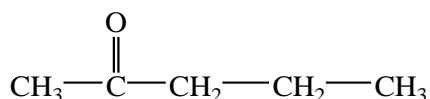
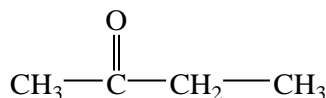


Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала



Кетоны. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура кетонов.

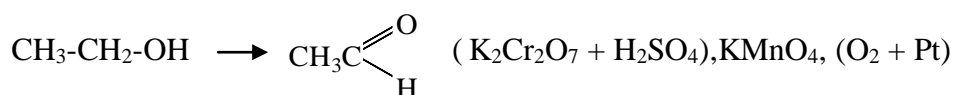
Простейший из кетонов имеет следующее строение $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, называется диметилкетон или ацетоном. Последовательным замещением атомов водорода в атоме можно получить гомологический ряд кетонов.



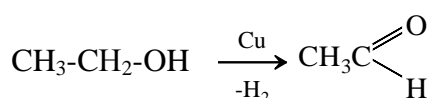
По современной номенклатуре названия кетонов строятся из названия соответствующих предельных углеводородов с добавлением окончания –он: пропанон, бутанон, метилизопропилкетон.

Способы получения альдегидов.

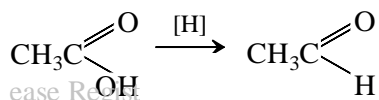
1. Окисление спиртов



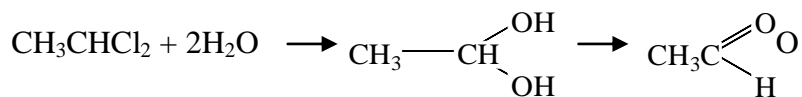
2. Дегидрирование спиртов



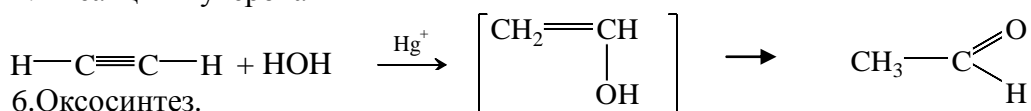
Восстановление кислот и хлорангидридов



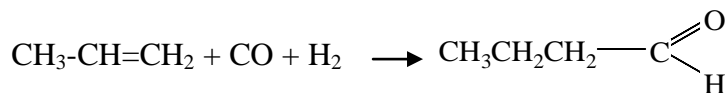
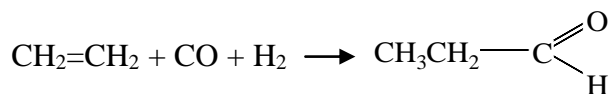
3. Гидролиз дигалоидных производных



4. Реакция Кучерова

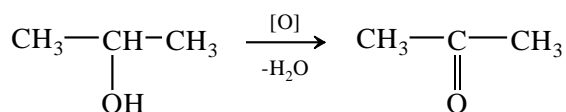


б.Оксосинтез.

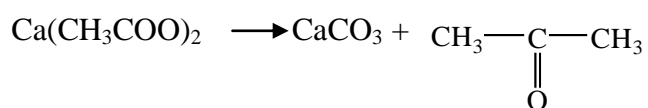
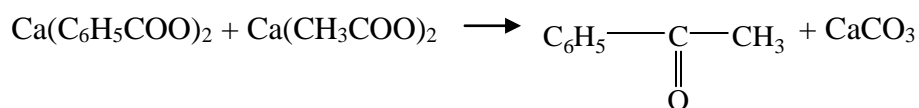


Получение кетонов

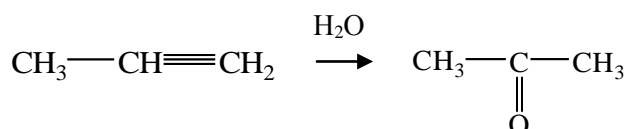
1. Окисление вторичных спиртов.



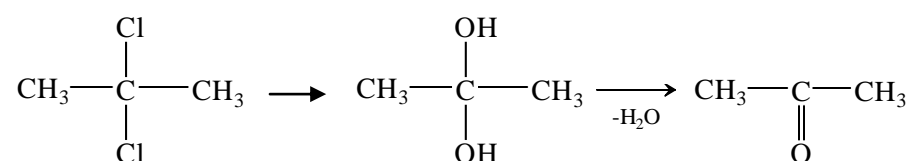
2. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот.



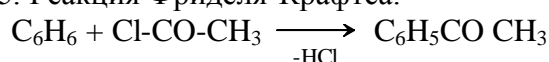
3. Реакция Кучерова (гомологи ацетилена)



4. Гидролиз дигалогидпроизводных



5. Реакция Фриделя-Крафтса.



Строение карбонильной группы.

В альдегидах и кетонах связь между С и О двойная. Атом углерода находится в состоянии sp²-гибризации. Связь сильно >C=O поляризована за счет смещения электронной плотности π-связи к кислороду. Дипольный момент альдегидов и кетонов близки к 2,4Д, что намного больше дипольного момента спиртов 1,7Д.

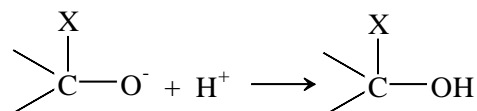
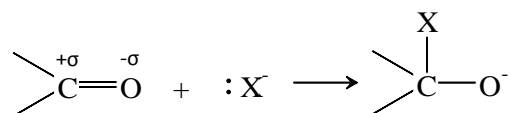
Химические свойства.

Полярность альдегидной группы определяет ее реакции альдегидов и кетонов.

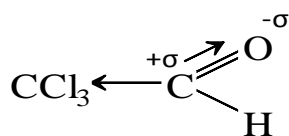
Характерными являются:

1. Реакции по месту двойной связи карбонильной группы.
2. Реакции замещения карбонильного кислорода.
3. Реакции конденсации.

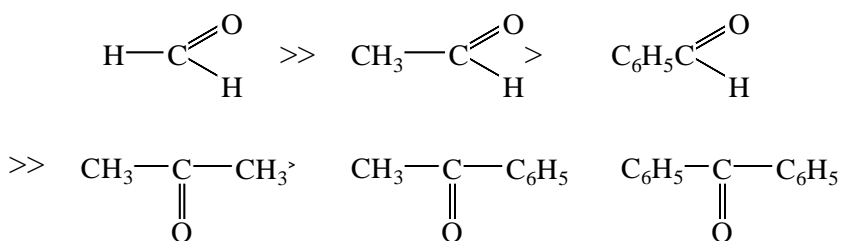
4. Реакции присоединения. Эти реакции являются процессами нуклеофильного присоединения.



Активность альдегидов тем выше, чем выше положительный заряд на атоме С. Электроотрицательные заместители уменьшают электронную плотность, т.е. увеличивают положительный заряд, поэтому альдегидная группа в хлорзамещенном альдегиде более активен.

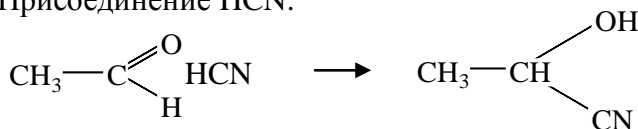


Электродонорные заместители наоборот увеличивают электронную плотность, т.е. снижают положительный заряд, следовательно, они замедляют реакции присоединения. Таким образом карбонильные соединения можно расположить в следующий ряд по убыванию активности.

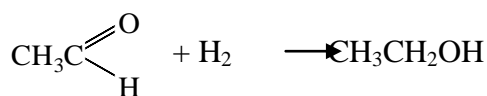


Химические свойства.

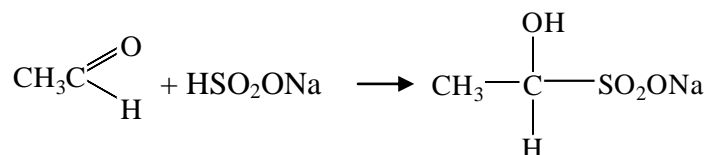
1. Присоединение HCN.



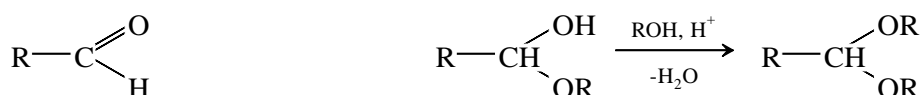
2. Присоединение водорода.

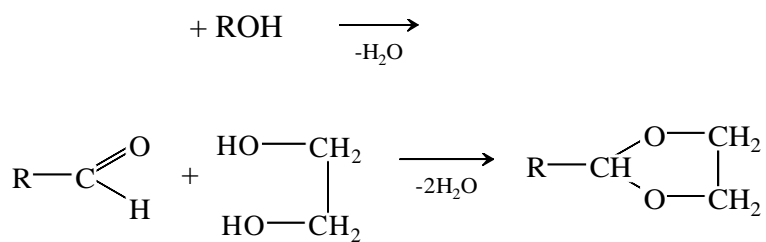


3. Присоединение NaHSO₃.

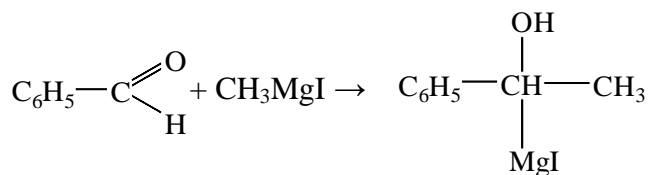
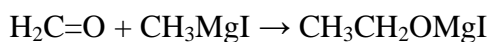


4. Присоединение спиртов.

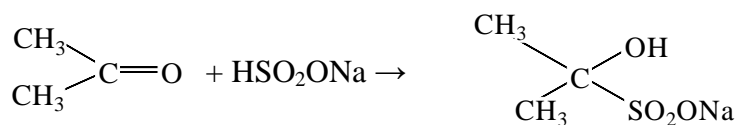
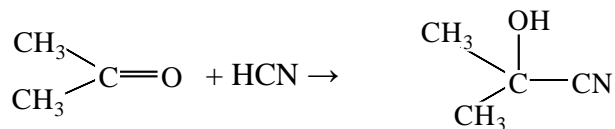
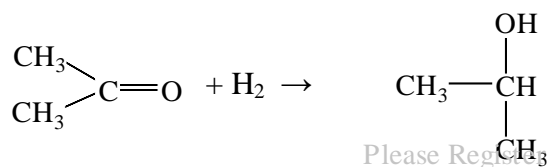




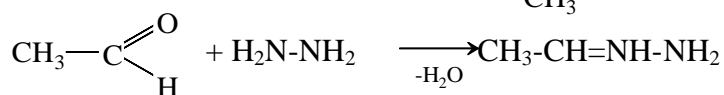
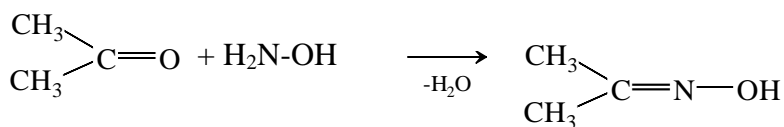
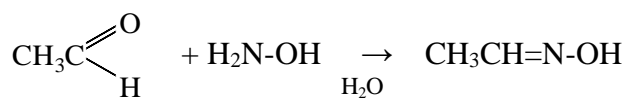
5. Присоединение реактивов Гриньяра.



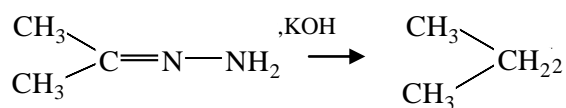
Для кетонов характерны реакции присоединения



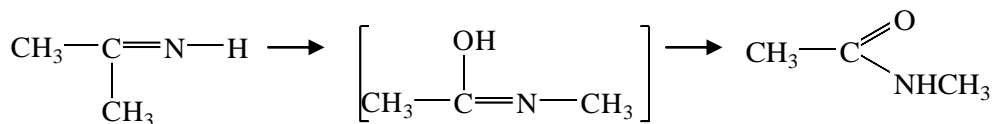
Реакции замещения.



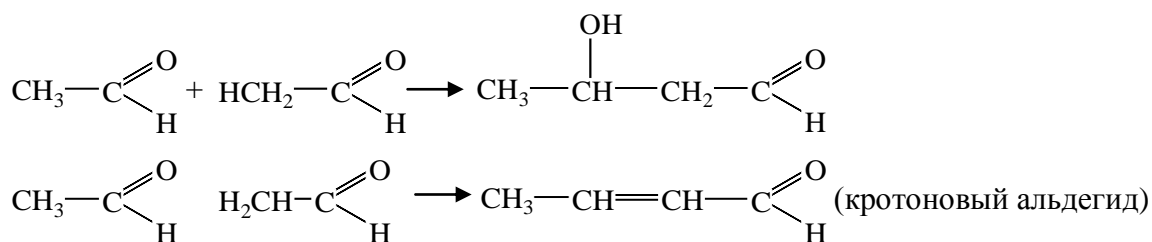
Реакция Кижнера-Вольфа.



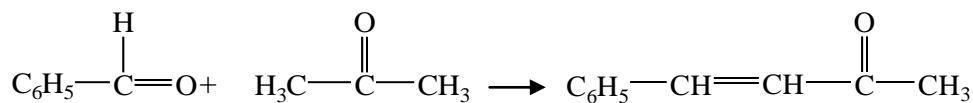
Перегруппировка Бекмана.



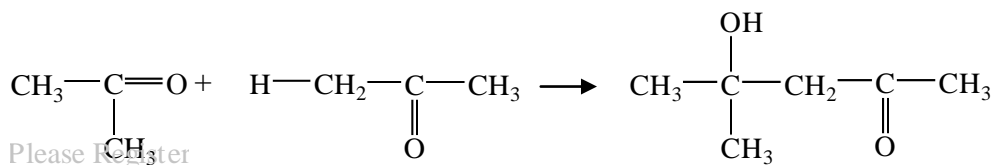
1. Реакция конденсации альдегидов с альдегидами.



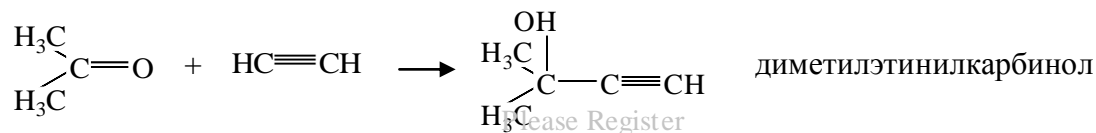
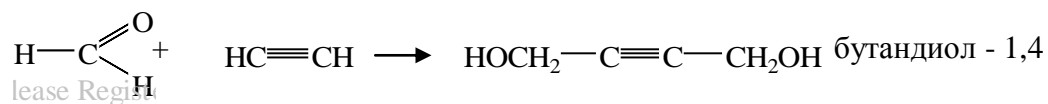
2. Конденсация альдегидов с кетонами.



3. Конденсация кетонов с кетонами.



4. Конденсация альдегидов и кетонов с ацетиленом.

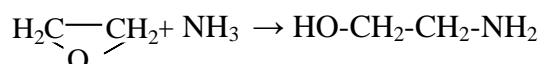


ЛЕКЦИЯ 12. АМИНОСПИРТЫ. АМИНОФЕНОЛЫ

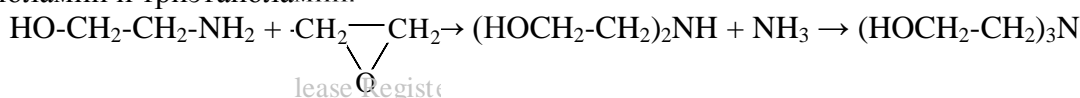
Аминоспирты – это соединения со смешанными функциями, в молекуле которых содержатся амино- и оксигруппы. Из аминоспиртов хорошо изучен и представляет интерес этаноламин $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

Способы получения этаноламина.

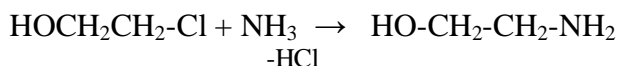
1. Взаимодействие аммиака с оксидом этилена.



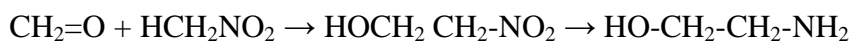
Образовавшийся этаноламин может реагировать далее с окисью этилена, образуя диэтаноламин и триэтаноламин.



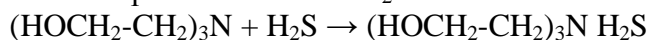
2. Взаимодействие NH_3 с этиленхлоргидрином.



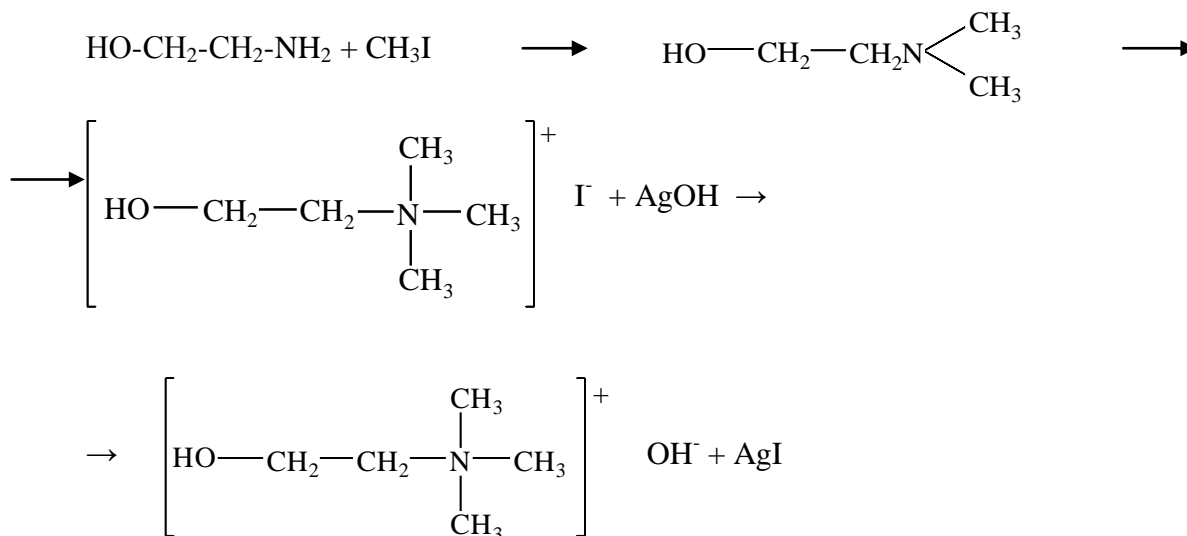
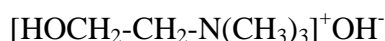
3. Конденсация альдегидов и кетонов с нитросоединениями с дальнейшим восстановлением образующихся нитросоединений в аминоспирты.



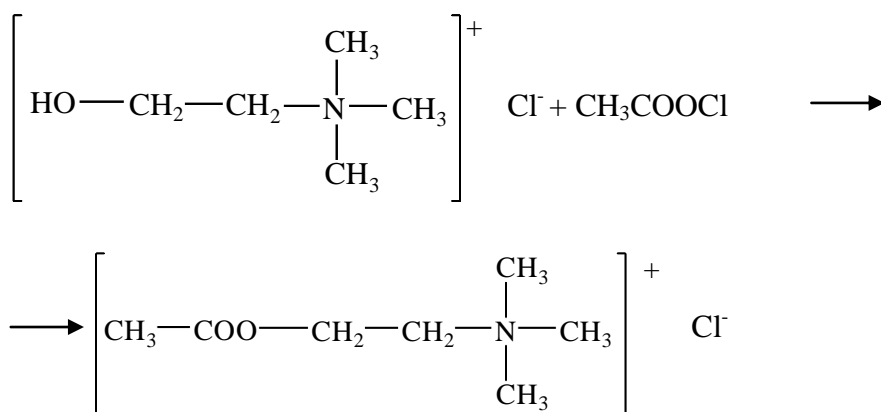
Физические свойства. Этанол амины - густые, вязкие жидкости, смешиваются с водой во всех отношениях, обладают запахом аммиака. Являются слабыми основаниями, используются в промышленности в качестве ПАВ и эмульгаторов, а также в процессах газоочистки и при извлечении CO_2 из топочных газов.



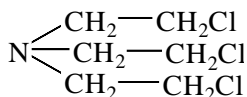
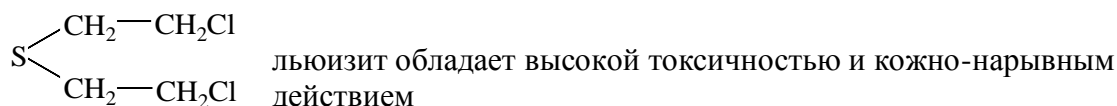
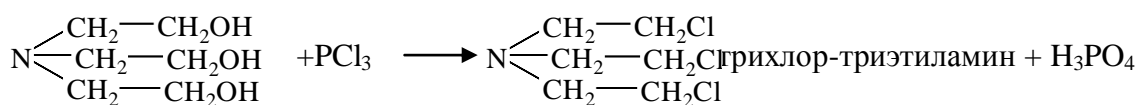
Из производных аминоспиртов исключительное значение имеют холин-гидроокись триметил-β-оксиэтиламина.



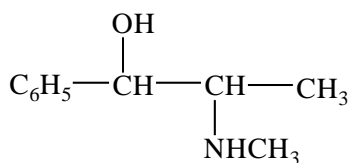
Ацетилхолин



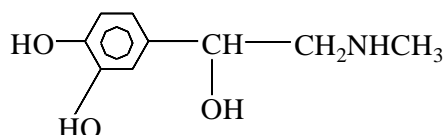
одно из самых сильных по физиологическому действию веществ.



Соединение же состава усиленно применяется для лечения злокачественных образований. Некоторые производные ароматических аминоспиртов также относятся к числу физиологически активных спиртов. Например, эфедрин и адреналин.



эфедрин



адреналин

Аминофенолы

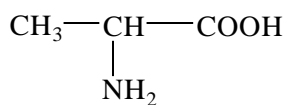
Это ароматические соединения, содержащие в ядре гидроксильную и аминную группы. Простейший аминофенол имеет 3-изомера – о-, п-, м-, – аминофенолы. Получают аминофенолы восстановлением соответствующих нитрофенолов.

Наличие двух электронодонорных групп в молекуле аминофенола увеличивает электронную плотность в ядре, что вызывает увеличение реакционной способности. Легко окисляясь, аминофенолы действуют как энергичные восстановители. Они выделяют Ag из солей и применяются в фотографии как проявители.

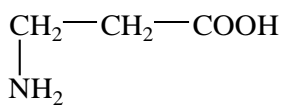
Более сложные соединения аминофенолов являются красителями, а также лекарственными препаратами, например, фенацетил (4-этокси-4-ацетиламинобензол).

Аминокислоты

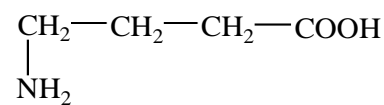
Аминокислотами называются соединения, содержащие одновременно амино- и карбоксильную группы. Различают α , β , γ -аминокислоты.



α – аминокпропионовая
кислота



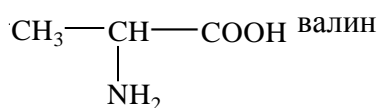
β -аминопропионовая
кислота



γ -аминобутановая
кислота

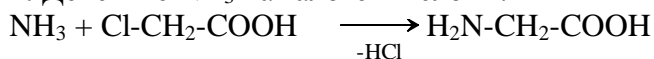
Аминокислоты имеют тривиальные названия.

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – глицин

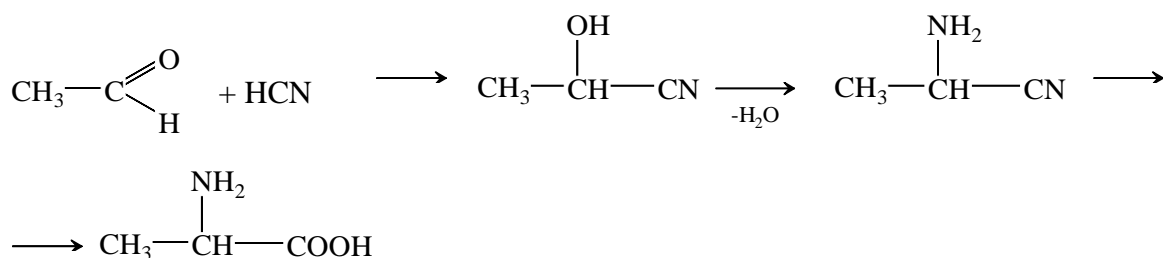


Способы получения аминокислот.

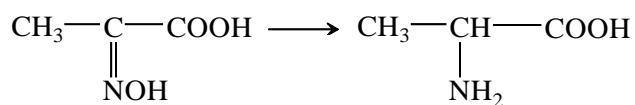
1. Действие NH_3 на галогенкислоты.



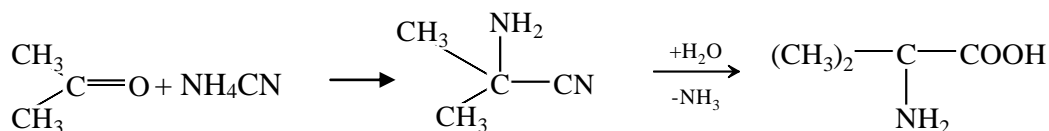
2. Циангидринный метод.



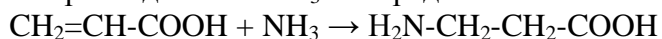
3. Восстановление оксимов.



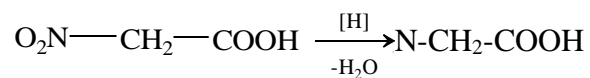
4. Реакция кетонов с NH_4CN .



5. Присоединение NH_3 к непредельным кислотам.

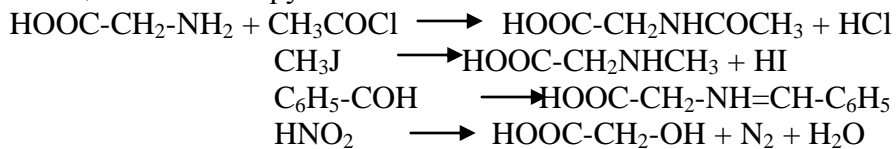


6. Восстановление нитрозамещенных кислот.

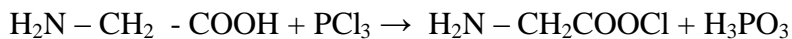
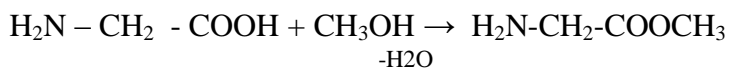


Химические свойства.

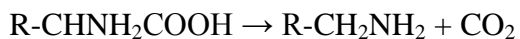
Реакции по аминогруппе.



Реакции по карбоксильной группе аминокислот



Реакция декарбоксилирования



ЛЕКЦИЯ 13. АМИНЫ

Аминами называются органические производные аммиака, в молекуле которых один или несколько атомов водорода заменены углеводородными радикалами.

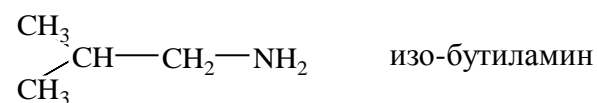
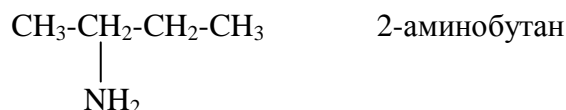
Номенклатура, строение, изомерия.

В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), циклическими, ароматическими и гетероциклическими. По числу атомов водорода, замещенных углеводородными радикалами, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины (органические производные солей аммония).



Группа NH_2 , входящая в состав первичных аминов, называется аминогруппой, а NH , входящая в состав вторичных аминов называется иминогруппой.

Изомерия аминов связана с изомерией углеродного радикала, входящего в состав молекулы, и положением аминогруппы.



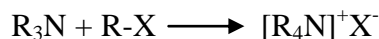
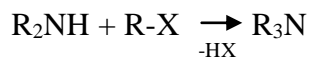
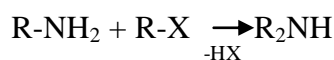
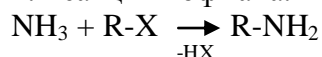
Название аминов строят из соответствующего углеродного радикала с добавлением приставки amino или amin.

Физические свойства.

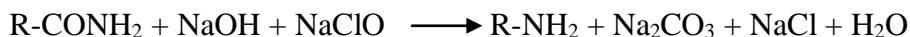
Простейшие алифатические углеводороды – это газообразные вещества, хорошо растворимые в воде. По мере увеличения углеродной цепи происходит возрастание плотности (переход от газообразного состояния в жидкое и твердое состояние) и уменьшение растворимости.

Способы получения аминов.

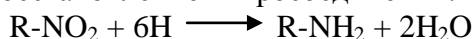
1. Реакция Гофмана.



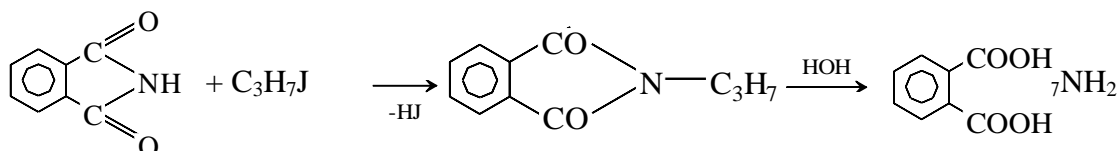
2. Из амидов кислот:



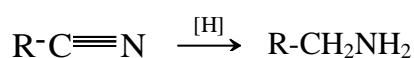
3. Восстановление нитросоединений.



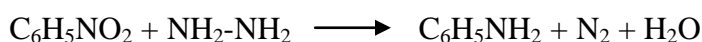
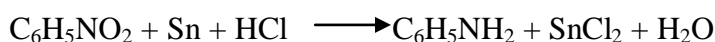
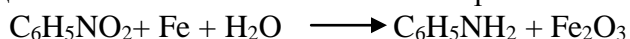
4. Синтез Габриэля.



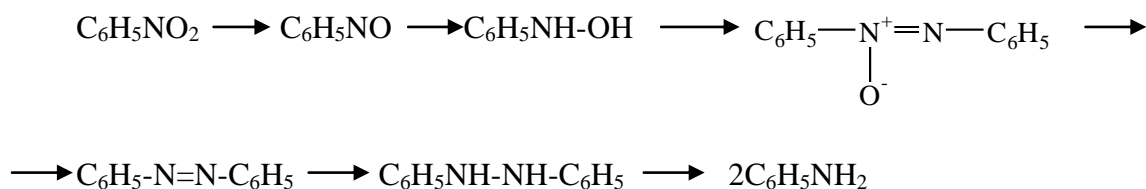
5. Восстановление нитрилов



Из аминов наибольшее значение имеет анилин, синтез которого впервые был проведен Зининным восстановлением нитробензола.



Восстановление нитросоединений происходит через несколько промежуточных стадий, зависящих от типа восстановления и реакции среды.



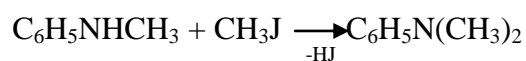
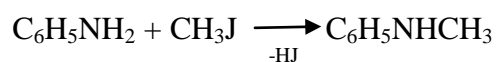
Строение.

Амины, являясь производными NH_3 , сохраняют его химические свойства. В частности, подобно NH_3 , амины проявляют свойства оснований. Причина основных свойств – наличие неподеленной электронной пары (НЭП) у атома азота.

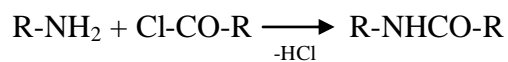
Природа радикала, связанного с NH_2 группой, оказывает влияние на основные свойства аминов, например, амины ароматического ряда более слабые основания, чем алифатические амины. Это объясняется тем, что НЭП азота вступает в сопряжение с подвижными электронами ароматического ряда, вследствие чего уменьшается электронная плотность атома азота и тем самым ослабевает способность азота присоединить H^+ . Введение в ядро анилина NO_2 еще больше понижает основность NH_2 группы.

Химические свойства аминов.

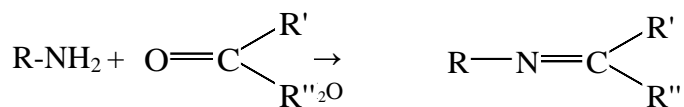
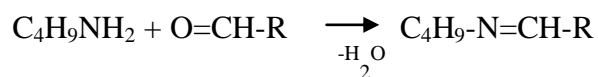
1. Алкилирование аминов RXи R-OH



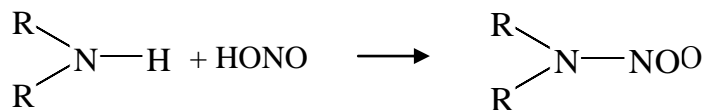
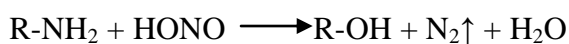
2. Ацилирование аминов



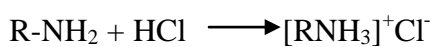
3. Реакции с альдегидами и кетонами



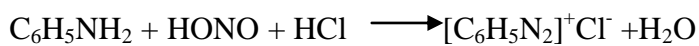
4. Взаимодействие с HNO₂.



5. Взаимодействие с кислотами.

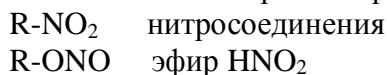


6. Реакция диазотирования.

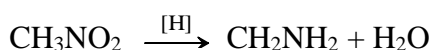


ЛЕКЦИЯ 14. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединениями называются органические вещества, содержащие в качестве функциональной группы нитрогруппу – NO₂, причем атом азота нитрогруппы непосредственно связан с углеродом в отличие от эфиров азотистой кислоты, содержащих функциональную группу ONO, где связь осуществляется через атом кислорода. Эфиры азотистой кислоты изомерны нитросоединениям.

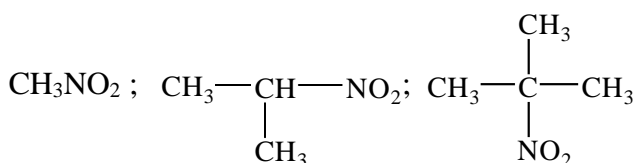


При восстановлении нитросоединений образуются амины, а при восстановлении эфиров HNO₂ образуются соответствующие спирты, например:



Изомерия и номенклатура

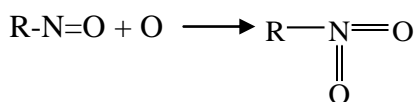
В зависимости от природы органического радикала, с которым соединена NO₂, различают нитросоединения алифатические (предельные и непредельные), ароматические и гетероциклические. По характеру углеродного скелета, связанного с нитрогруппой, различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения, например:



Строение. Электронная конфигурация атома N 1s²2s²2p³. Если бы атом азота использовал все пять электронов для образования ковалентных связей, то мы получили бы вокруг атома N 10е группировку, что противоречит правилу октета. Поэтому нельзя изображать



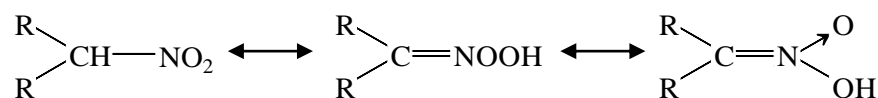
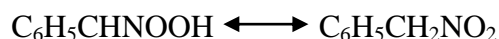
Для решения вопроса о подлинном строении группы NO₂ рассмотрим сначала строение нитрозосоединения R-N=O. За счет свободной электронной пары азот NO группы способен присоединять другие атомы, например кислород, переходя в NO₂



Присоединение кислорода произошло за счет неподеленной электронной пары атома азота, при этом возникает ковалентная связь, но одновременно возникает электростатическое притяжение между положительным зарядом азота и отрицательным зарядом атома кислорода. Такая связь, как известно, называется донорно-акцепторной связью, для обозначения которой в нитросоединениях пользуются двумя способами.

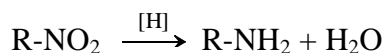


Подвижность α -водородных атомов первичных и вторичных нитросоединений проявляется в их способности реагировать с щелочами. Рассмотрим эту реакцию на примере $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$. В р-рах щелочей эти соединения растворяются, образуя соль, а при осторожном действии на эту соль выделяется твердое вещество.

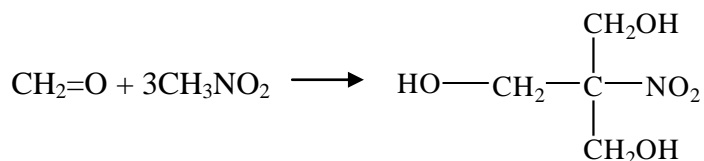
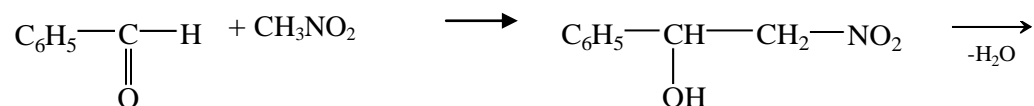


Химические свойства.

1. Восстановление.



2. Реакции конденсации нитросоединений с альдегидами

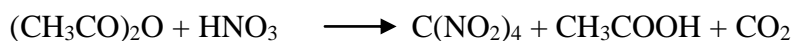


Отдельные представители.

CH_3NO_2 - нитрометин

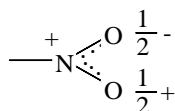
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ - нитроформ

$\text{C}(\text{NO}_2)_4$ - тетранитрометил

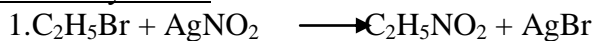


Следует отметить, что приведенные выше формулы строения нитросоединений являются упрощенными, в действительности, как показывает рентгенограмма, в NO_2

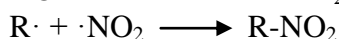
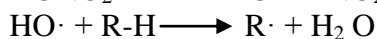
группе происходит выравнивание электронной плотности, расстояние связи NO одинаково, следовательно, реально мы имеем следующую структуру:



Способы получения.



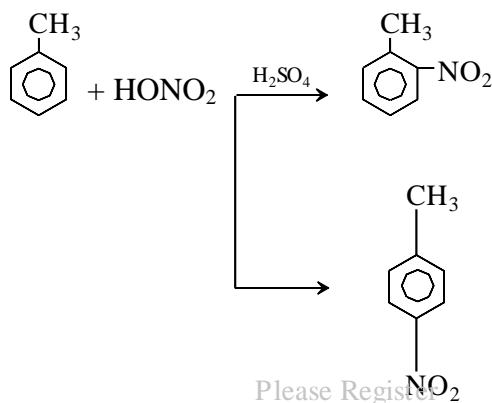
2. Реакция нитрования.



Процесс нитрования всегда сопровождается деструкцией исходной молекулы



Совершенно по иному происходит нитрование ароматических соединений.



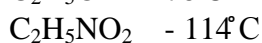
Физические свойства.

Низшие гомологи нитропарафинов – бесцветные жидкости с приятным запахом, хорошо растворимы в органических растворителях, нерастворимы в воде.

Донорно – акцепторная связь в нитросоединениях создает значительный дипольный момент. Это особенно наглядно для производных бензола.



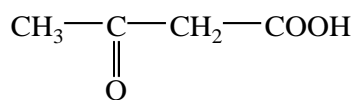
Соединения, содержащие полярные атомные группировки, отличаются по физическим свойствам от неполярных соединений, они имеют более высокие температуры плавления и кипения.



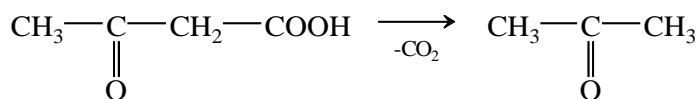
Ди-, три- и тетранитросоединения – это твердые вещества, сильные окислители.

ЛЕКЦИЯ 15. АЦЕТОУКСУСНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ЭФИРЫ

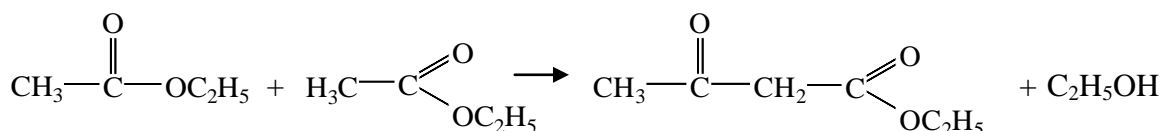
Простейшая по строению β -кетокислота называется ацетоуксусной.



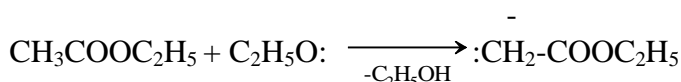
Подобно другим кетокислотам в свободном виде она не устойчива и распадается по уравнению:



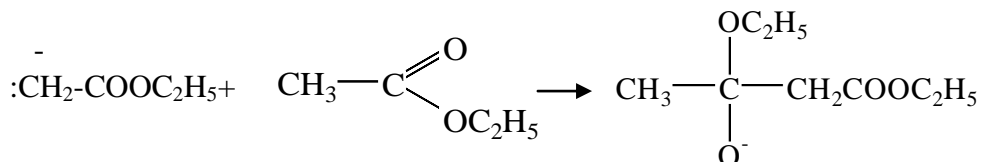
Среди производных ацетоуксусной кислоты особое значение имеет ее этиловый эфир, называемый ацетоуксусным эфиром. Получают этот эфир при сложноэфирной конденсации. Эта реакция происходит под влиянием катализаторов. Рассмотрим механизм этой реакции.



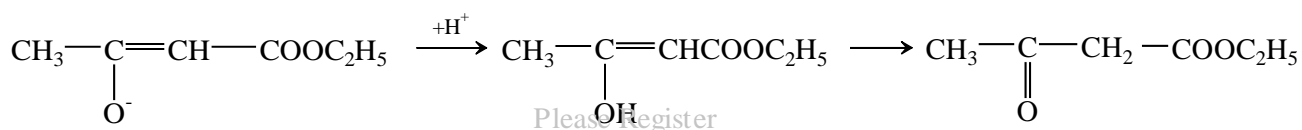
Конденсирующими агентами этой реакции являются: Na, C₂H₅ONa, NaNH₂, NaN. Под действием сильного основания (C₂H₅ONa) отщепляется протон метильной группы этилацетата, ведущего к образованию карбоаниона.



Далее карбоанион присоединяется к карбонильной группе другой молекулы.

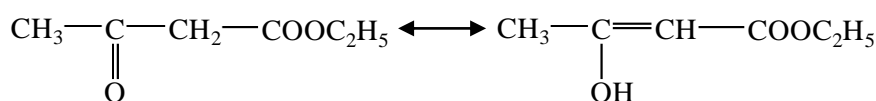


От образовавшейся структуры отщепляется C₂H₅OH и образуется новый анион.



Таутомерия.

Ацетоуксусный эфир был первым из органических соединений, на примере которого было открыто и изучено явление таутомерии – существование изомерных форм, находящихся в равновесии. Для ацетоуксусного эфира речь идет о следующих структурах.

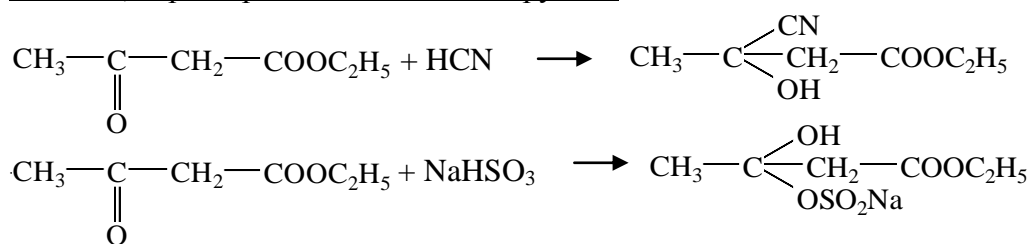


кетонная форма

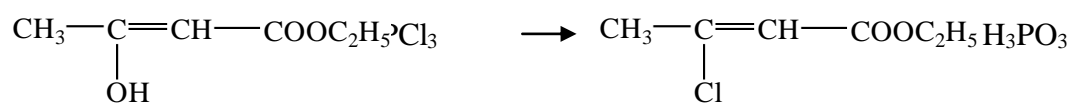
енольная форма

Превращение обеих форм заключается в перемещении двойной связи и водорода. Этот вид таутомерии называется кето-енольная. Вывод о существовании двух форм был сделан на основании изучения химических свойств этого соединения.

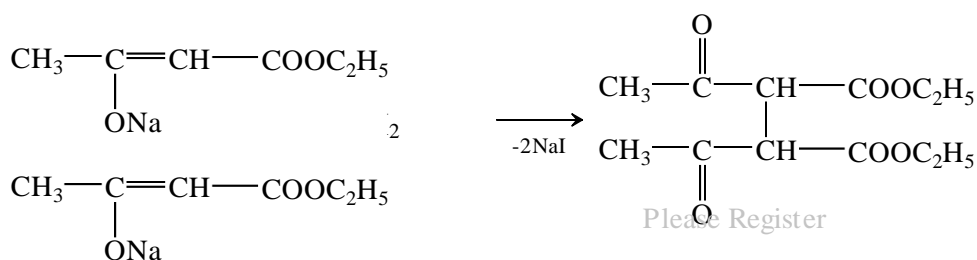
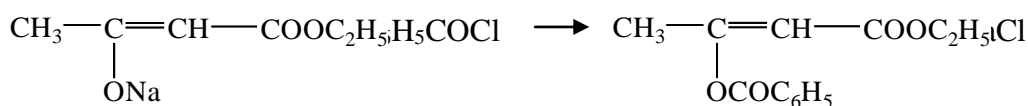
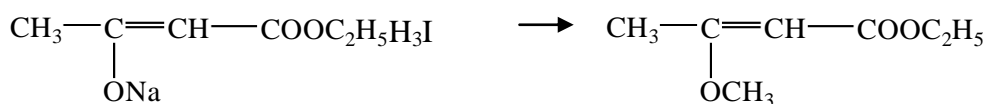
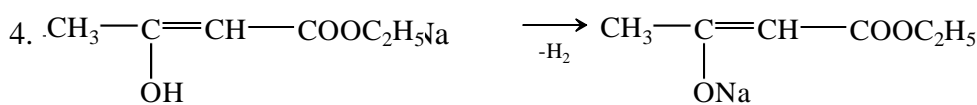
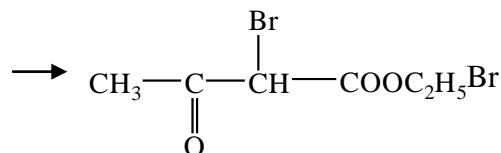
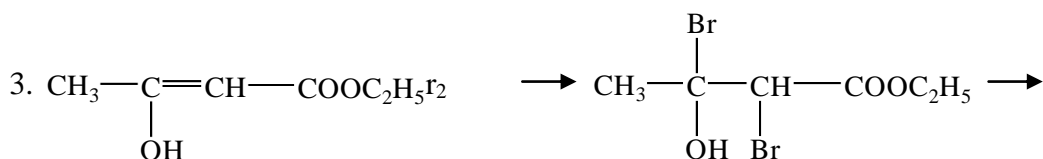
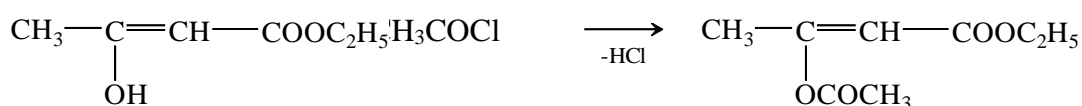
Реакции, характерные для кетонной группы.



Реакции енольной формы.



2. Ацилирование.

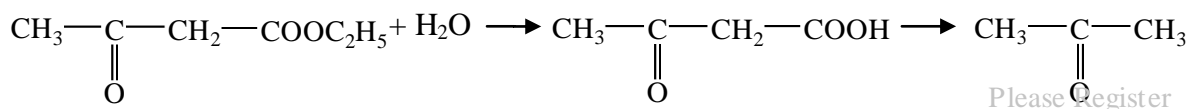


Реакция происходит не по атому кислорода, несмотря на то что в натрии ацетоуксусном эфире натрия был связан с кислородом. Это явление называется переносом реакционного центра.

Кислотное расщепление ацетоуксусного эфира под действием (KOH)

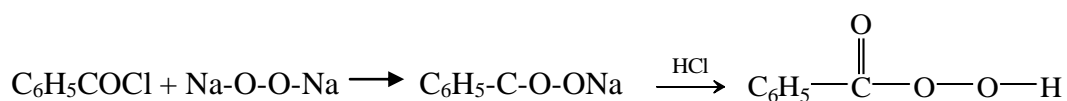
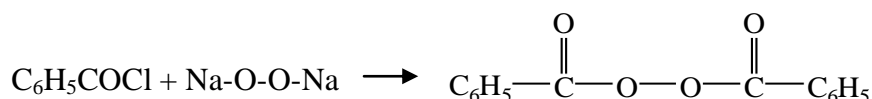


Кетонное расщепление.

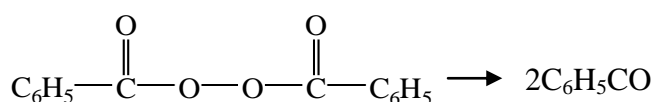


Перекиси ацилов. Надкислоты

При взаимодействии ангидридов и хлорангидридов кислот с пероксидами металлов образуются перекиси ацилов.



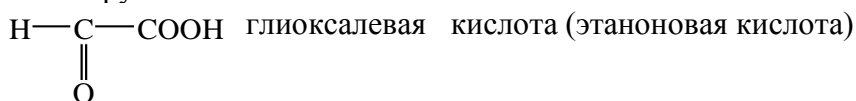
Перекиси - сильные окислители, термически не стабильные вещества.



Перекиси применяют как инициаторы процессов поликонденсации и полимеризации.

Кетокислоты

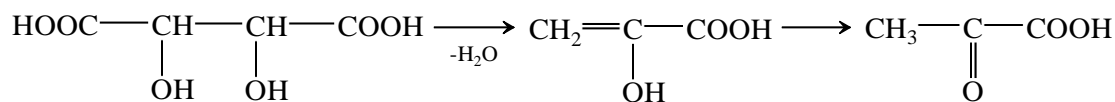
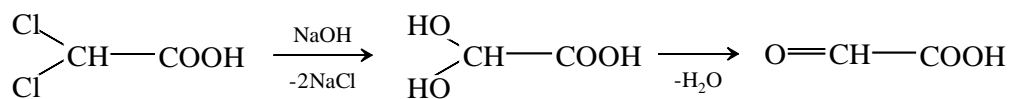
Кетокислоты – сложные органические соединения, содержащие одновременно CO и COOH группы.



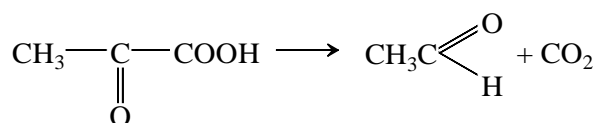
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$ пировиноградная кислота (пропановая кислота)

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ацетоуксусная кислота (бутановая кислота)

Отдельные представители.



Отдельные представители кетокислот. Пировиноградная кислота.



Карбоксильная группа пировиноградной кислоты проявляет все свойства, присущие этой группе: образование солей, сложных эфиров, амидов и др. Кетонная группа в свою очередь вступает во все реакции, характерные для этой группы: образование оксимов, гидразонов, фенилгидразонов, присоединение HCN и NaHSO₃. Отметим, что все реакции карбоксильной группы у пировиноградной кислоты протекают легче, чем у обычных кетонов. Это результат усиления положительного заряда на карбонильном углероде под влиянием карбоксильной группы. В свою очередь карбонильная группа влияет на карбоксильную группу, увеличивая кислотность пировиноградной кислоты, которая почти в 500 раз сильнее пропионовой кислоты.

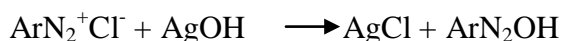
ЛЕКЦИЯ 16. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Дiazосоединения – это органические вещества с функциональной группой, состоящей из двух атомов азота, соединенных с ароматическим радикалом и неорганическим остатком. Общая формула diaзосоединений $ArN_2^+Cl^-$.

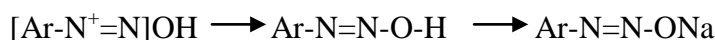
Важнейшей реакцией получения diaзосоединений является реакция взаимодействия HNO_2 с первичными аминами, т.к. HNO_2 в свободном виде кислота неустойчивая, то для ее получения пользуются смесью $NaNO_2 + HCl$. Причем количество HCl берут из расчета 2-2,5 моль на 1 моль $NaNO_2$.

Дiazосоединения не выделяют в твердом виде ввиду взрывчатости сухих diaзосоединений, а используют непосредственно раствор для дальнейших превращений. В твердом виде diaзосоединения могут быть выделены в виде борфторидов ArN_2BF_4 и в виде комплексов с солями тяжелых металлов.

Дiazосоединения - это весьма реакционноспособные соединения, способные к таутомерии, об этом свидетельствуют следующие их свойства. Растворы diaзосоединений проводят электрический ток, следовательно diaзосоединения подвергаются диссоциации и образованию ионов ArN_2^+ и Cl^- . С другой стороны, если на раствор diaзосоединения подействовать $AgOH$, то образуется гидроксид.



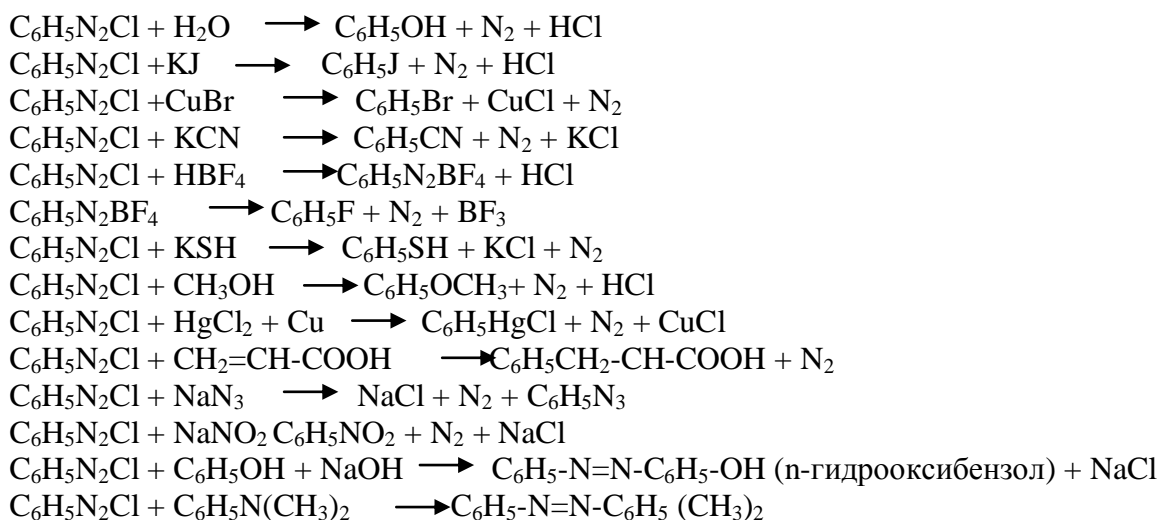
При этом раствор приобретает сильно щелочную реакцию, т.к. $AgOH$ слабое основание, то очевидно что именно ArN_2OH является сильным основанием. При этом происходит не разложение diaзосоединения, а его изомеризация в diaзогидрат соединения, обладающее кислыми свойствами.



При этом diaзотаты по теории Ганга могут быть в виде двух форм:



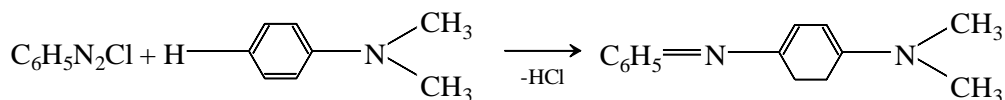
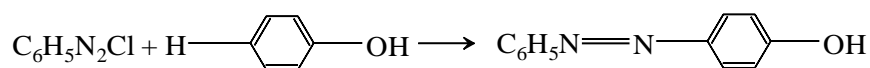
Реакции diaзосоединений с выделением N_2



На прошлой лекции мы изучили реакции диазосоединений, идущие с выделением азота. Но для этих соединений очень важным и в химическом отношении являются реакции, идущие без выделения азота и одной из таких реакций является восстановление диазосоединений, ведущее к образованию гидразинов. Эти реакции положены в основу промышленного производства фенилгидразина.

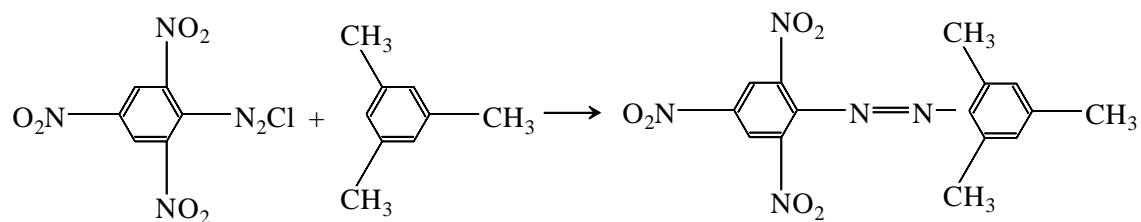


Наиболее важными реакциями диазосоединений, идущими без выделения азота являются реакции азосочетания, при которых остаток диазона замещает водород в различных органических соединениях, например:



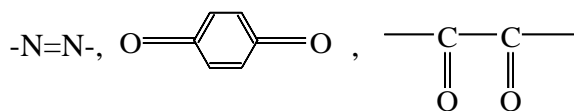
По своему механизму реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения в ароматическом ядре, благодаря положительному заряду диазокатиона ArN_2^+ играет роль электрофильной частицы. Однако электрофильные свойства этой частицы весьма слабы, поэтому диазокатион реагирует с ароматическими соединениями, ядра которых активированы электронодонорными группами $-\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Участвующие в реакции ароматические амины или фенолы называют азокомпонентами или азосоставляющими. При проведении реакции большое значение имеет pH среды – слабо щелочная при реакции с фенолами и слабокислая при реакции с ароматическими аминами.

Реакции азосочетания могут идти в орто- или пара- положении по отношению к гидроксильной и аминной группе. Активность азокомпонентов возрастает тем больше, чем больше электронная плотность в ядре. Поэтому очень легко реагируют многоатомные фенолы и полиамины. Активность диазокомпонента повышается при наличии в ароматическом ядре электроакцепторных заместителей, поэтому диазотированный пикрамид реагирует с мезитленом.

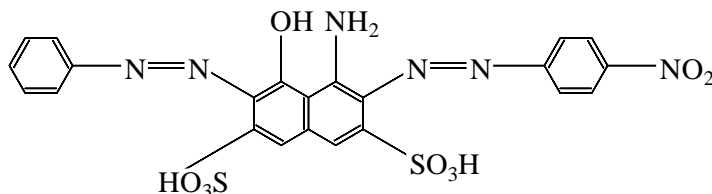


Продукты реакции азосочетания окрашены и используются как красители.

Еще в прошлом веке было замечено, что в молекулах окрашенных органических веществ присутствуют определенные группировки атомов, получивших название хромофоров, например:



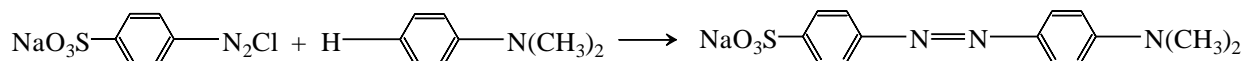
Однако вещество будет красителем в том случае, если оно будет закрепляться на волокне. Такую способность органическим соединениям придает ауксохромы – сильно полярные группы, имеющие как правило основной или кислотный характер. Примером может быть нафтоловый сине-черный В.



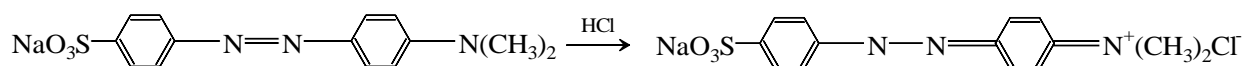
Хромофоры $-N=N-$

Ауксохромы $-NO_2, OH, SO_3H$ -группы

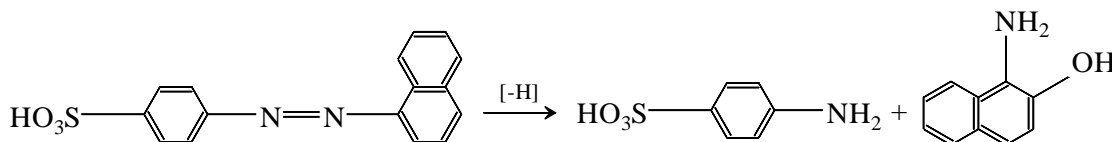
Многие красители способны менять окраску в зависимости от pH среды, например, метиловый оранжевый.



В щелочной и нейтральной средах – желтого цвета, в кислой среде – красный.



Изменение окраски связано с переходом одного из бензольных ядер в хиноидную форму. При восстановлении азокрасителей образуются амины. Эту реакцию можно использовать для установления строения азокрасителей.

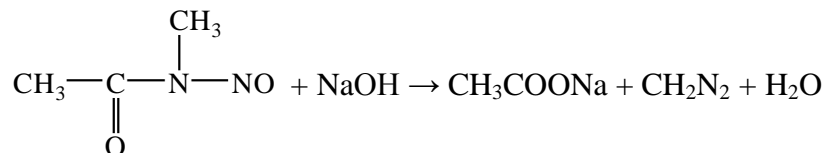


β-нафтоловый оранжевый

Алифатические диазосоединения

Простейшим алифатическим диазосоединением является диазометан CH_2N_2

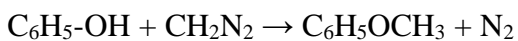
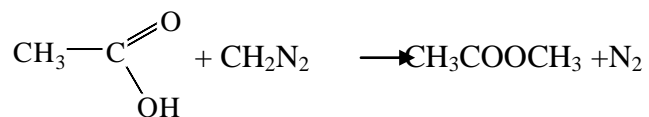
Получают при взаимодействии N-нитрозо-N-метил-ацетамида с NaOH.



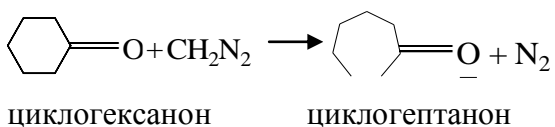


Диазометан - очень реакционноспособное соединение, реагирует со многими веществами. Это объясняется образованием промежуточной частицы с двухвалентным атомом углерода - карбена

$\text{CH}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2 + \text{N}_2$. Карбен способен внедряться по связи О-Н и С-С.



С кетонами CH_2N_2 реагирует с расширением цикла по С-С связи

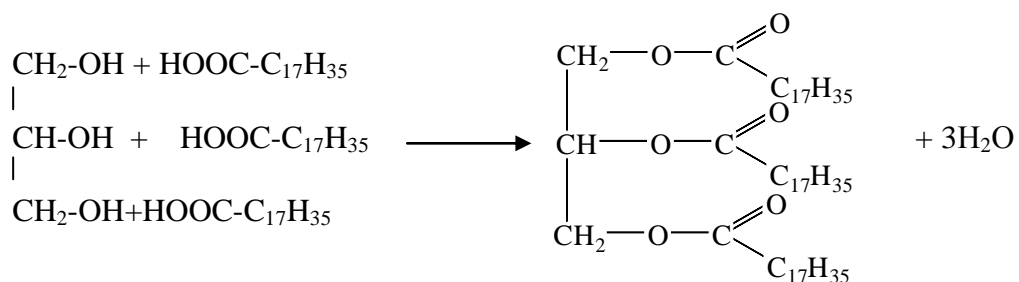


ЛЕКЦИЯ 17. ЖИРЫ. ЛИПИДЫ

В состав растительных и животных организмов наряду с белковыми веществами и углеводами входят жиры и жироподобные вещества, которые объединяют под одним общим названием – липиды. Липиды играют важную биологическую роль, они являются источником энергии для живых организмов, т.к. при окислении 1г жира выделяется 39кдж.

Растения синтезируют жиры из крахмала, который является продуктом ассимиляции CO₂. В животном организме жиры образуются из жиров пищи, а также из углеводов. Главной составной частью жиров являются сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот – стеариновой, пальмитиновой, олеиновой, и т.д.

Химическая природа жиров была установлена Шеврелем, а далее синтез жиров осуществил Бертелло, нагревая глицерин со стеариновой кислотой.



Следует отметить, что в зависимости от состава жиров меняются их физические характеристики. Так, триолеины – жидкие вещества, тристеарины – твердые вещества. Глицериды линолевой и линоленовой также жидкости.

Ранее мы отметили, что в состав жиров входят остатки высших кислот, поэтому приведем формулы этих кислот.

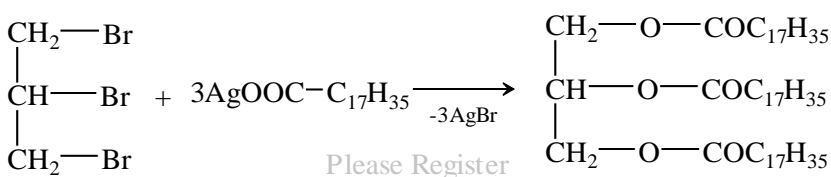
- C₁₇H₃₅COOH -стеариновая
- C₁₅H₃₁COOH - пальмитиновая
- C₁₇H₃₃COOH - олеиновая
- C₁₇H₃₁COOH -линолевая
- C₁₇H₂₉COOH - линоленовая

Для названия жиров применяется следующая методика. Вначале называются остатки высших кислот, далее в названии указывается 2 компонент (глицерин). Например: тристеарат глицерина (глицерид стеариновой кислоты)

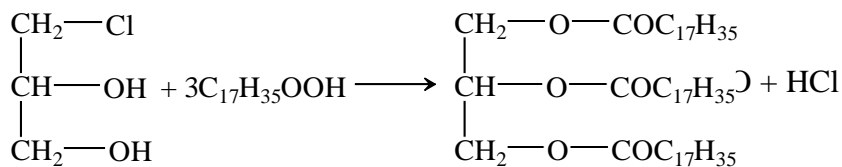
- трипальмитат глицерина
- триолеин (глицерид олеиновой кислоты)

Возможна структура, включающая в составе 2 и 3 различных остатка высших жирных кислот: олеодистеарат глицерина, т.е. в этом случае мы имеем смешанные триглицериды.

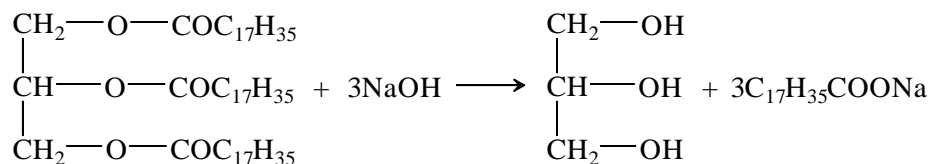
Ранее мы отметили, что жиры могут быть получены при взаимодействии глицерина и высших кислот. Отметим, что Вюрц получил жиры при нагревании трибромпропана с серебряными солями жирных кислот.



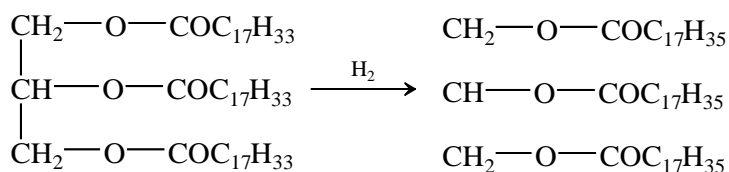
Аналогично из моно - и дигалоидгидринов глицерина были получены жиры



Важной реакцией жиров является их расщепление при нагревании с щелочью.



Очень важную роль имеет реакция гидрогенизации жиров (процесс превращения жидких жиров в твердые), приводит к образованию известного пищевого продукта маргарина.

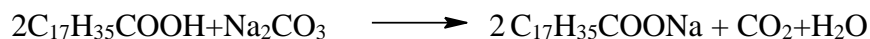


Стеарин. Мыла.

Исходным сырьем для производства стеарина служат твердые жиры, из которых при омылении H_2SO_4 получают стеариновую, пальмитиновую, олеиновую кислоты. Далее полученную смесь помещают в гидравлический пресс, где и происходит разделение жидкостей: глицерина и олеиновой кислоты от стеариновой и пальмитиновой кислот. Полученные смеси двух этих кислот и называются стеаринами.

В мыловарении омыление жиров проводят действием щелочи, в этом случае получают натриевые соли высших кислот, которые и называются мылами.

На некоторых заводах вначале производят омыление H_2SO_4 , а затем ведется обработка Na_2CO_3



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов, В. Я. Органическая химия: учебник для вузов / – М.: Высш. шк., 2009. – 544 с.
2. Тюкавкина, Н. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 2 / Н. А. Тюкавкина [и др.]; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М. : Дрофа, 2008. – 592 с.
3. Галочкин, А. И. Органическая химия: учеб. пособие: в 4 кн. Кн. 1 / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина. – М.: Дрофа, 2010. – 432 с.
4. Галочкин, А. И. Органическая химия: учеб. пособие: в 4 кн. Кн. 2 / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина. – М.: Дрофа, 2010. – 400 с.
5. Галочкин, А. И. Органическая химия: учеб. пособие: в 4 кн. Кн. 3 / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина. – М.: Дрофа, 2010. – 432 с.
6. Галочкин, А. И. Органическая химия: учеб. пособие: в 4 кн. Кн. 4 / А. И. Галочкин, И. В. Ананьина. – М.: Дрофа, 2010. – 288 с.
7. Реутов, О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 544 с.
8. Реутов, О. А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч. Ч. 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 726 с.