

Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

М. А. Богородская

**ПОСОБИЕ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

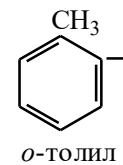
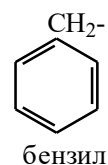
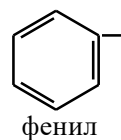
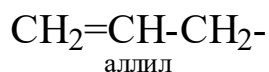
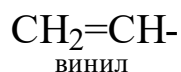
**для химических классов
Учебного комплекса РХТУ им. Д.И.Менделеева**

Москва 2002

Названия некоторых насыщенных углеводородов (алканов) и одновалентных радикалов.

№ п/п	АЛКАНЫ			АЛКИЛЫ	
	Формула молекулы	Сокращённая структурная формула	Название	Сокращённая структурная формула	Название
1	CH_4	CH_4	метан	CH_3-	метил
2	C_2H_6	CH_3CH_3	этан	CH_3CH_2-	этил
3	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	пропил
				$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	изопропил
4	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	бутил
				$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	<i>втор</i> -бутил
		$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	изобутан	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	изобутил
				$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	<i>трет</i> -бутил
5	C_5H_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	пентил (амил)
		$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	изопентан	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	изопентил (изоамил)
6	C_6H_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$	гексил

Названия некоторых непредельных радикалов



Классификация органических соединений, порядок уменьшения старшинства и обозначение некоторых функциональных групп при составлении названия по систематической номенклатуре.

№ п/п	Класс соединений	Общая формула	Функциональная группа	Префикс	Суффикс, окончание
1	Карбоновые кислоты	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{OH}$	карбоксо-	-овая кислота
2	Альдегиды	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{H}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{H}$	оксо-	-аль
3	Кетоны	$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R' \end{array}$	$\diagdown C=O \diagup$	оксо-	-он-№
4	Спирты	R-OH	-OH	гидрокси	-ол-№
5	Амины	R-NH₂	-NH ₂	амино	-амин
6	Алкены	C_nH_{2n}	$\diagdown C=C \diagup$	-	-ен-№
7	Алкины	C_nH_{2n}	-C≡C-	-	-ин-№
8	Галогенопроизводные	R-X	F, Cl, Br, I	№-фтор, хлор, бром, иод	
9	Нитросоединения	R-NO₂	-NO₂	нитро-	
10	Алканы	C_nH_{2n+2}	-R	алкил (метил, этил и т.д.)	-ан

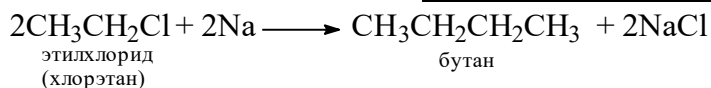
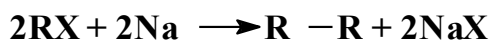
Тривиальные названия некоторых соединений

CH₂=CH₂	- этилен (этен)
CH₂=CH-CH₃	- пропилен (пропен)
CH≡CH	- ацетилен (этин)
CH₂=O	- формальдегид, муравьиный альдегид (метаналь)
CH₃CH=O	- ацетальдегид, уксусный альдегид (этаналь)
НСООН	- муравьиная кислота (метановая кислота)
CH₃СООН	- уксусная кислота (этановая кислота)
CH₂=CHСООН	- акриловая кислота (пропеновая кислота)
CH≡C-CH₂ОН	-пропаргиловый спирт

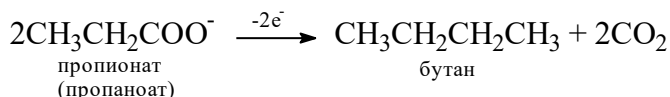
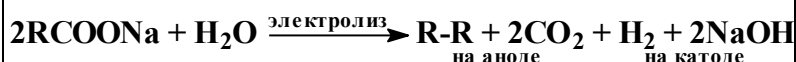
АЛКАНЫ C_nH_{2n+2}

Получение

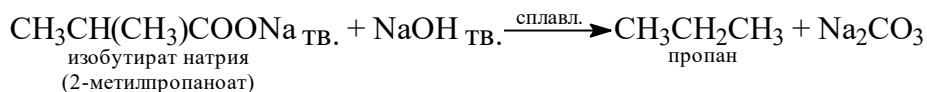
1. **Реакция Вюрца.** Удобна для получения симметричных алканов. RX —обычно первичный или (хуже) вторичный галогеналкан. Третичные алкилгалогениды в реакцию не вступают.



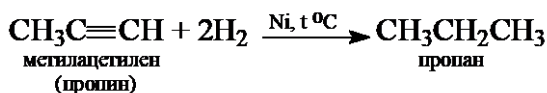
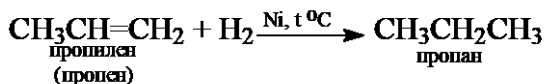
2. **Анодный синтез Кольбе**



3. **Термическое разложение натриевых солей карбоновых кислот** (декарбонирование)

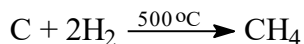


6. **Гидрирование ненасыщенных углеводородов**

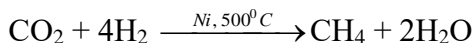
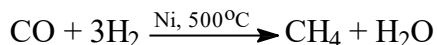


7. **Получение метана**

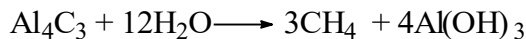
- а). Прямой синтез



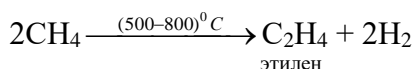
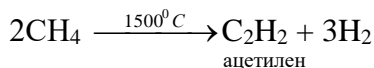
- б). Восстановление оксидов углерода CO и CO_2 .



- в). Из карбида алюминия.



8. **В промышленности – из природного или крекинг-газа**



Анализ, качественные реакции

Неизвестное соединение относят к классу алканов на основании отрицательных результатов анализа.

При качественном анализе алканы дают отрицательную реакцию на все элементы кроме углерода и водорода.

Количественное сжигание показывает отсутствие кислорода. Вместе с определением молекулярной массы дает молекулярную формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

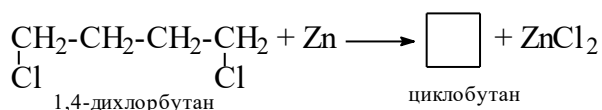
Алканы нерастворимы не только в воде, но также в разбавленных кислотах, щелочах, в концентрированной серной кислоте.

Алканы не реагируют с большинством химических реагентов.

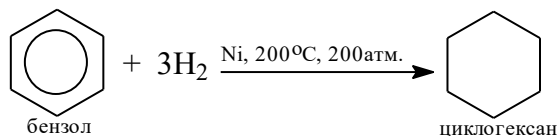
ЦИКЛОАЛКАНЫ C_nH_{2n}

Получение

1. Дегалогенирование дигалогеналканов



2. Гидрирование аренов.

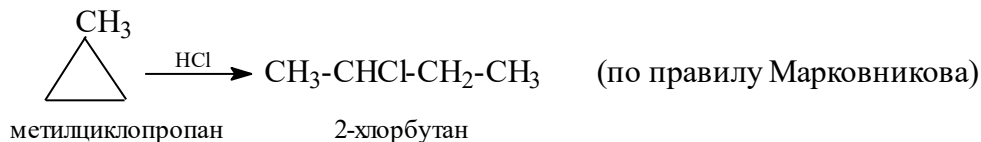
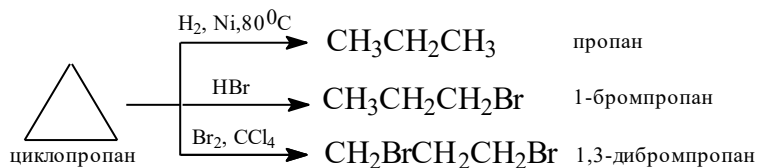


Химические свойства

За исключением небольшого числа очень важных и интересных реакций циклические алифатические углеводороды претерпевают *те же превращения*, что и их ациклические аналоги (реакции S_R). Например:

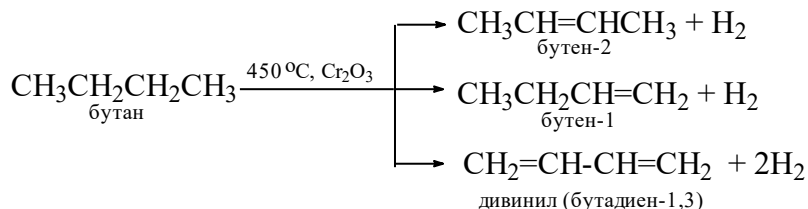
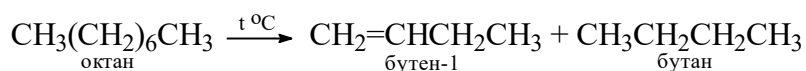


Малые циклы (циклопропан и циклобутан) вступают в некоторые реакции присоединения, при которых происходит раскрытие цикла. Циклобутан вступает в реакцию раскрытия цикла только с водородом (Ni , 200°C)

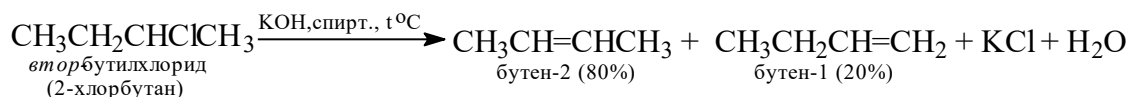
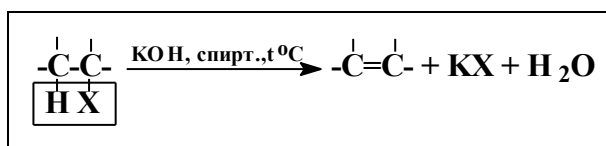


АЛКЕНЫ (олефины) C_nH_{2n} Получение

1. В промышленности – при крекинге нефти и дегидрировании



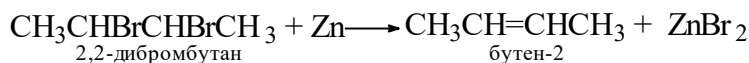
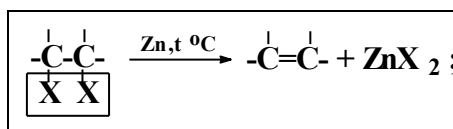
2. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов



Реакционная способность алкилгалогенидов в реакции отщепления убывает в ряду:

третичный > вторичный > первичный
(Отщепление происходит по правилу Зайцева)

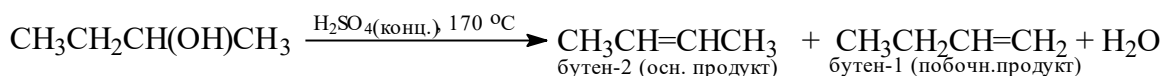
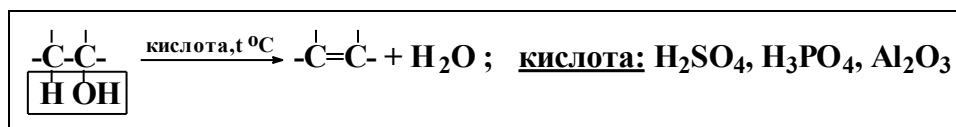
3. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов



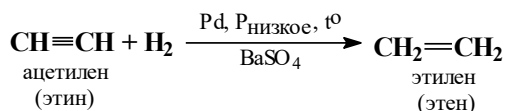
4. Дегидратация спиртов

Легкость дегидратации спиртов уменьшается в ряду:

третичный > вторичный > первичный



5. Гидрирование алкинов



6. Этилен

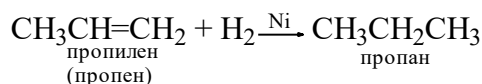
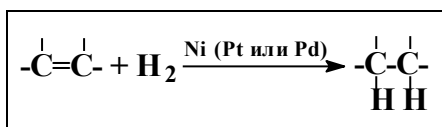
Основной метод получения – пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших парафиновых углеводородов.

Разработан метод получения этилена из метана $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$; реакцию проводят на оксидах Mn, Tl, Cd или Pb при 500-900°C в присутствии кислорода.

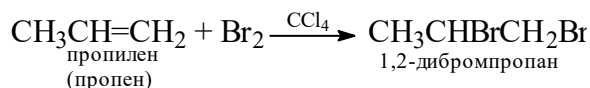
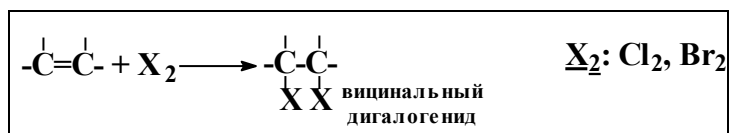
Наиболее чистый этилен получают **дегидратацией этанола** при 400-450°C над Al_2O_3 .

Химические свойства

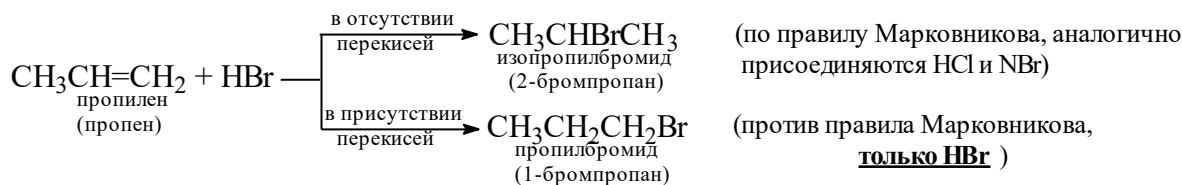
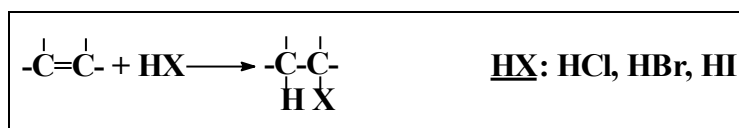
1. Присоединение водорода, гидрирование ($t^\circ\text{C}_{\text{комн.}}$, $P=1,4\text{атм.}$)



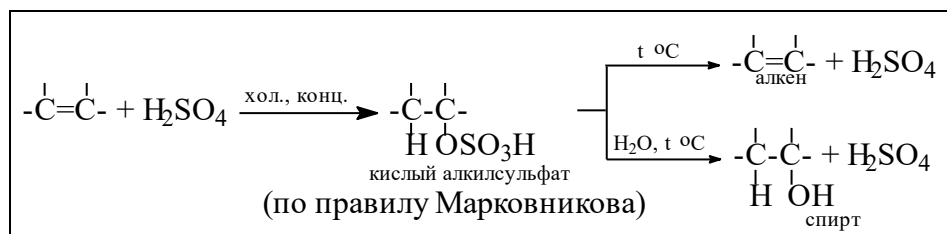
2. Присоединение галогенов ($t^\circ\text{C}_{\text{комн.}}$, в растворе, например, CCl_4)



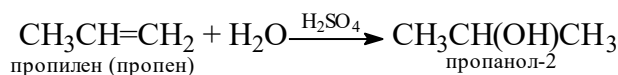
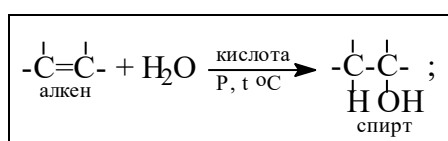
3. Присоединение галогеноводородов ($t^\circ\text{C}_{\text{комн.}}$, в растворе, например, CCl_4)



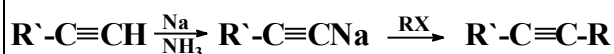
4. Присоединение серной кислоты



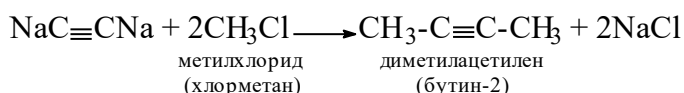
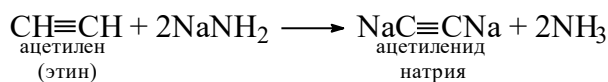
5. Присоединение воды (гидратация)



5. Алкилирование ацетиленидов

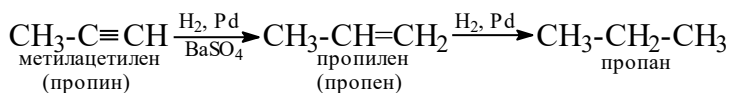


RX – только первичные галогеналкилы, так как вторичные и третичные отщепляют галогеноводород и образуют двойную связь)



Химические свойства Реакции присоединения.

1. Гидрирование



2. Галогенирование (Cl₂, Br₂)



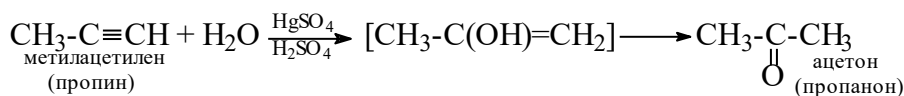
Реакция идет медленнее, чем с алкенами

3. Гидрогалогенирование (HCl, HBr, HI).



Реакции винилирования

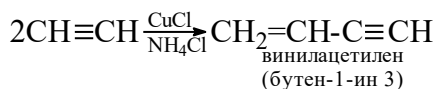
4. Гидратация (Реакция Кучерова)



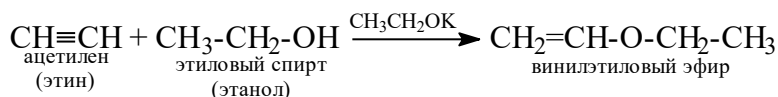
5. Присоединение синильной кислоты



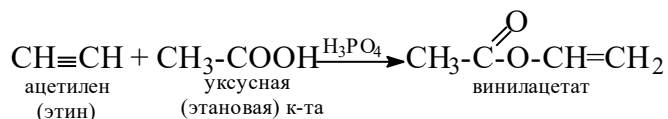
6. Димеризация



7. Присоединение спиртов

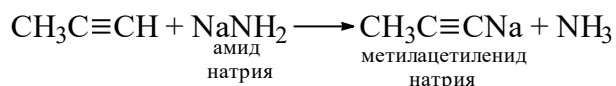
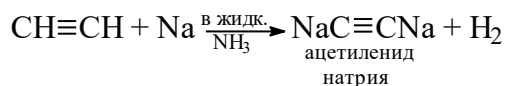


8. Присоединение уксусной кислоты

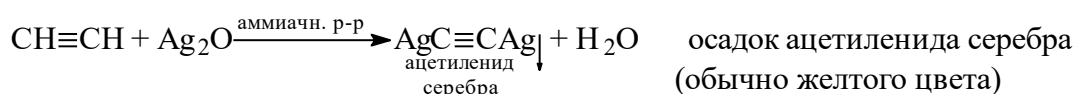


Кислотные свойства

9. Взаимодействие с щелочными металлами



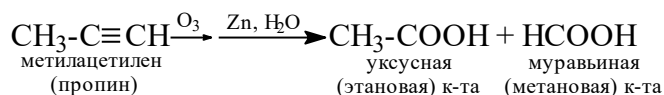
10. Взаимодействие с солями тяжелых металлов



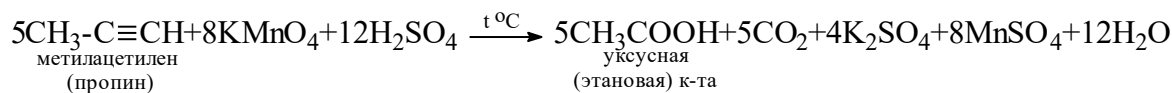
В отличие от ацетиленидов щелочных и щелочноземельных металлов ацетилениды серебра и меди устойчивы к действию воды и разрушаются с выделением ацетилена только при действии сильных кислот.

Реакции окисления.

11. Озонолиз. (Получаются карбоновые кислоты)



12. Жесткое окисление (перманганатом в кислой среде).



Полимеризация.

13. Тримеризация (реакция Зелинского)



Анализ, качественные реакции

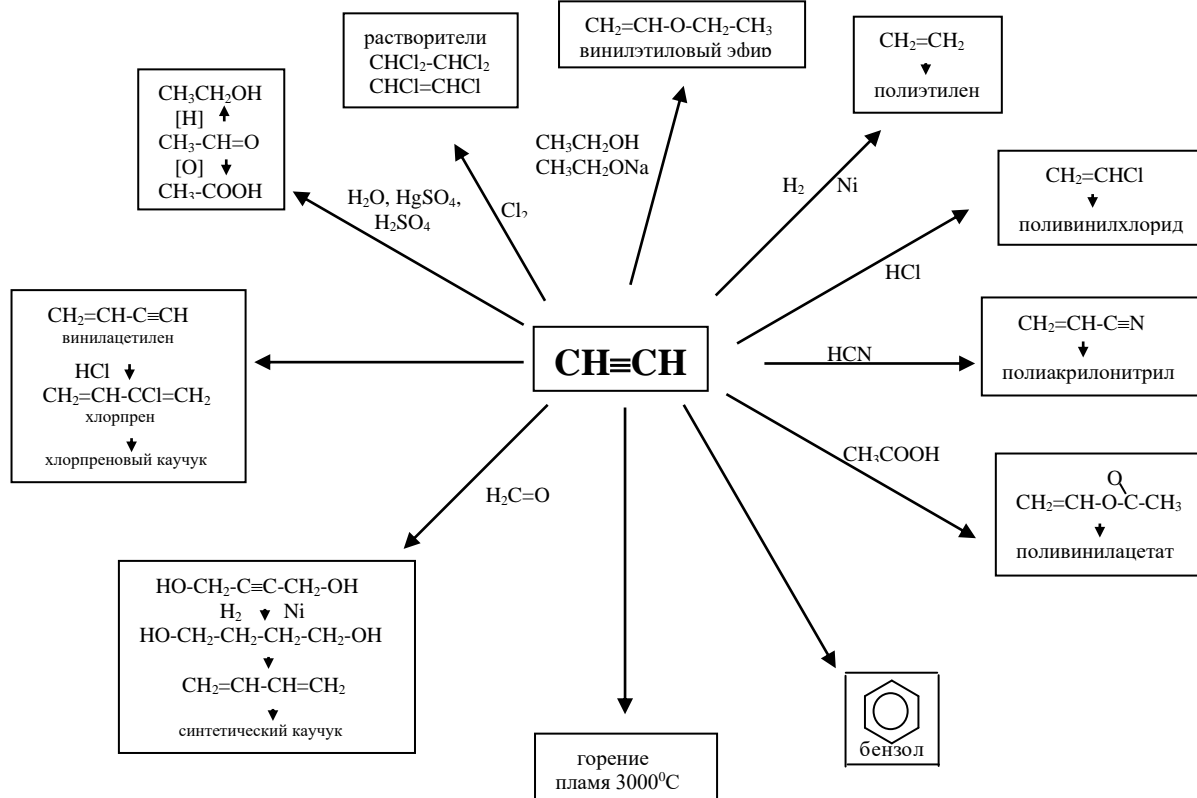
Алкины дают практически те же характерные реакции, что и алкены: обесцвечивают раствор брома в четыреххлористом углероде, обесцвечивают холодный разбавленный раствор перманганата калия.

Не окисляются хромовым ангидридом (CrO_3).

Алкины с *концевой тройной связью* можно отличить превращением их в нерастворимые ацетилениды серебра и меди (I).

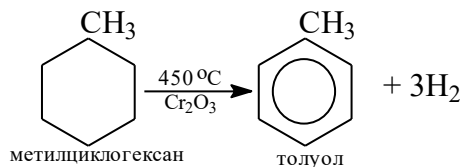
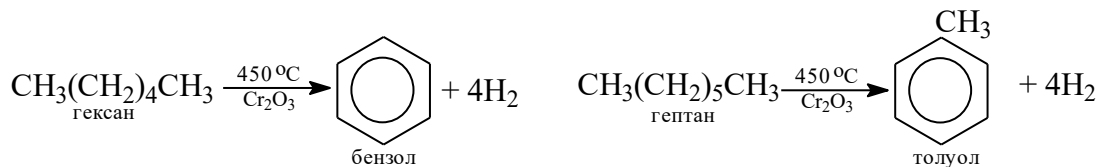
При озонлизе образуются *карбоновые кислоты*, а не альдегиды и кетоны, как у алкенов.

Практическое применение ацетилена

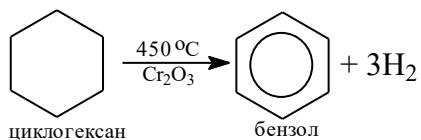


АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ C_nH_{2n-6} Получение

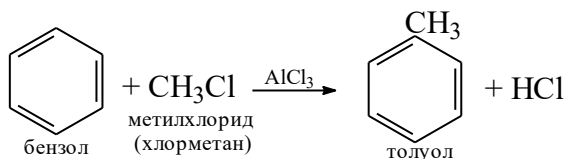
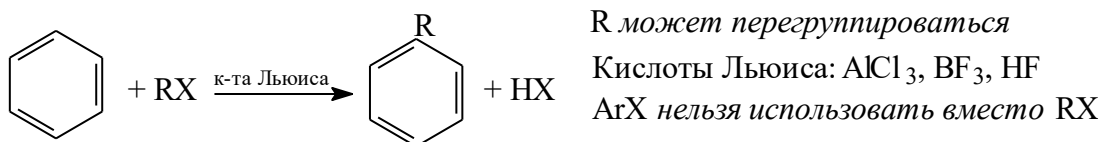
- Из каменного угля.** Наиболее старый метод получения – выделение из пирогазовых продуктов коксования каменных углей. При коксовании 1т угля можно получить около 55кг каменноугольной смолы. Из этого количества смолы можно выделить 900г бензола, 225г толуола и 2300г нафталина.
- Каталитический риформинг** (циклизация и дегидрирование).



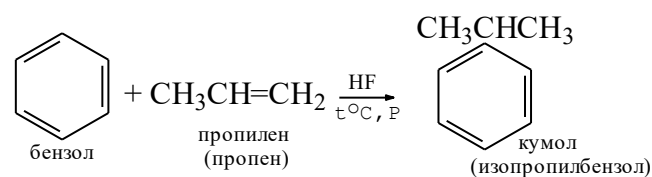
- Дегидрирование циклоалканов**



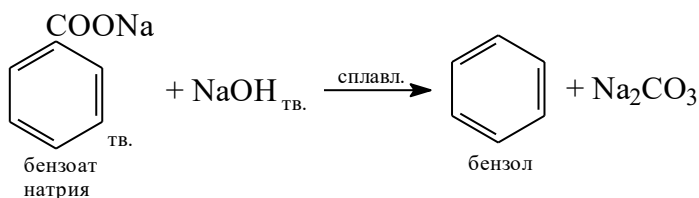
4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



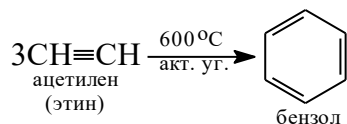
5. Алкилирование алкеном



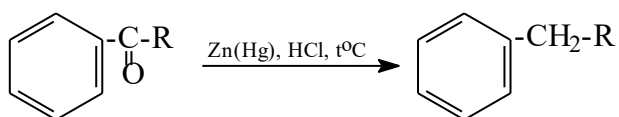
6. Декарбоксилирование



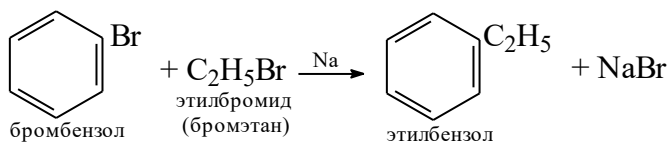
7. Тримеризация (реакция Зелинского)



8. Восстановление арилкетонов

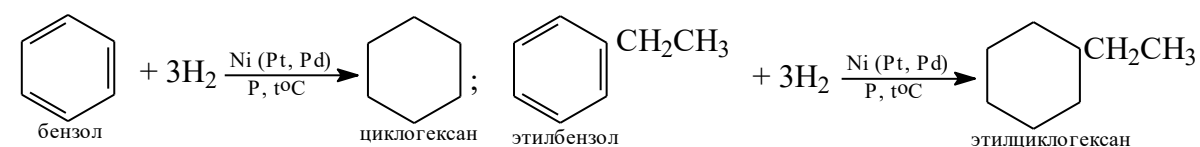


9. Реакция Вюрца-Фиттига (получается смесь продуктов)

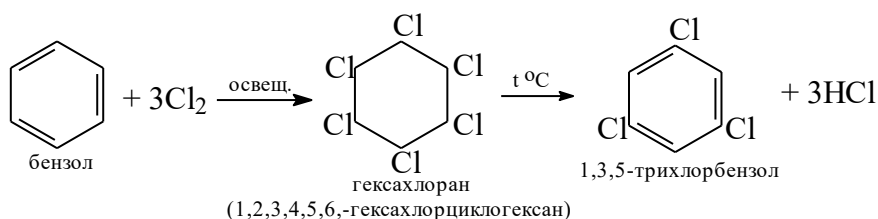


Химические свойства Реакции присоединение.

1. Гидрирование

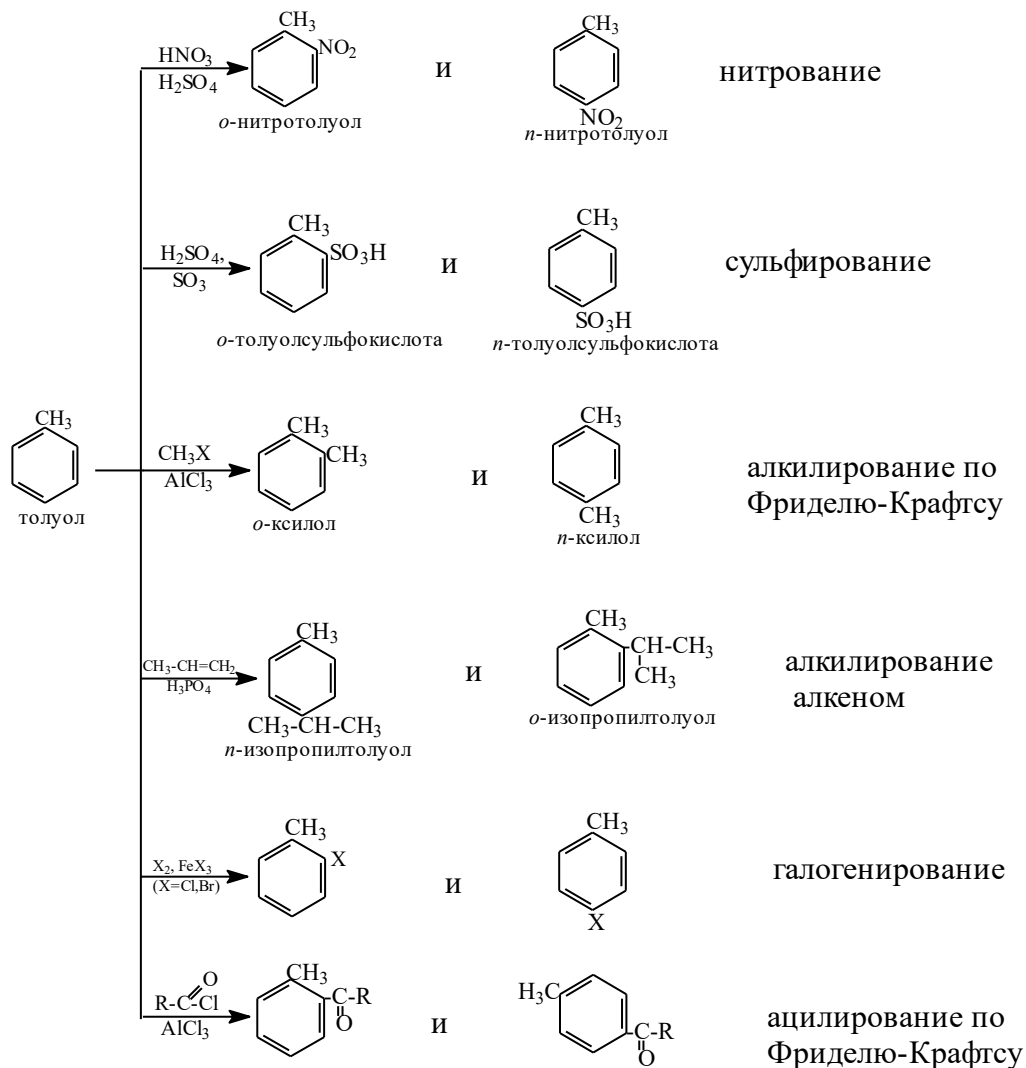


2. Присоединение галогенов (Cl₂, Br₂)



Реакции замещения

3. Замещение в кольце. S_E в ароматическом ряду.



Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу и алкилирование алкеном при наличии заместителей II-го рода не происходит.

Влияние групп на S_E в ароматическом ряду.

а) Заместителя I-рода, активирующие, *орто*-, *пара*-ориентанты.

Сильно активирующие: -NH₂, (-NHR, -NR₂), -OH.

Умеренно активирующие: OCH₃ (-OR).

Слабо активирующие: -CH₃ (-R).

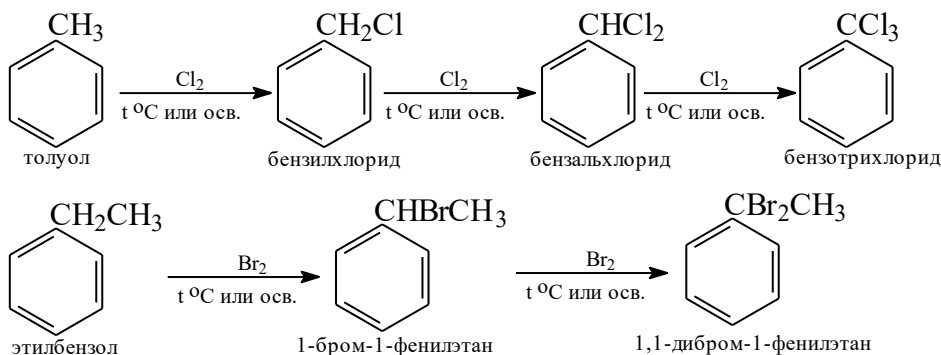
б) Заместители II-го рода, дезактивирующие, *мета*-ориентанты.

-NO₂, -C≡N, SO₃H, -CH=O, -COOH, -CO-R.

в) Дезактивирующие, *орто*-, *пара*-ориентанты.

-Cl, -Br, -I.

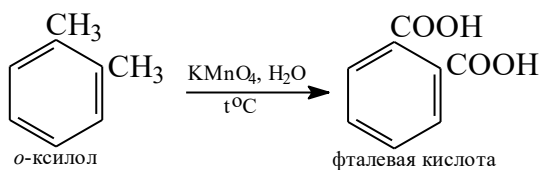
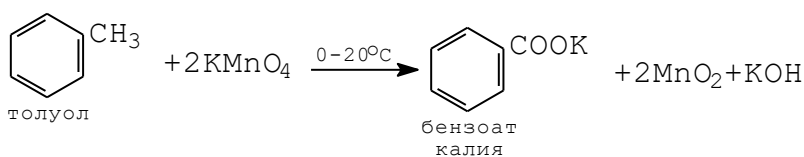
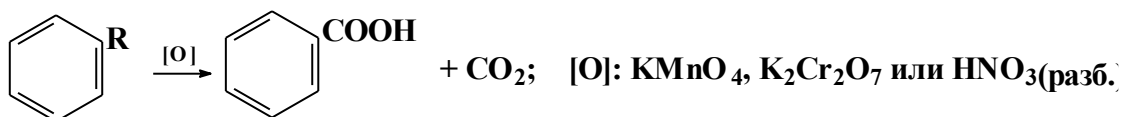
4. Замещение в боковую цепь (S_R)



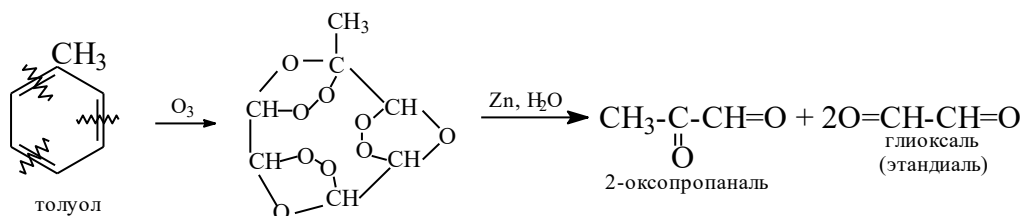
Реакции окисления.

5. Окисление алкилбензолов

Сам бензол относительно устойчив к окислению. Гомологи окисляются легко. Боковая цепь окисляется так, что у кольца остается только карбоксильная группа, указывающая на положение исходной углеродной цепи



6. Озонолиз



Анализ, качественные реакции

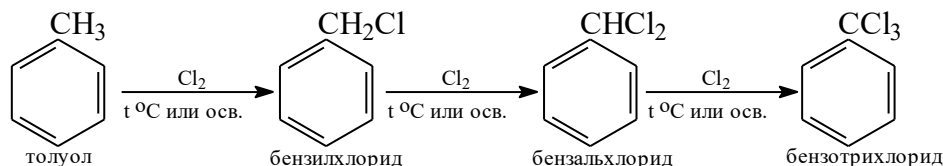
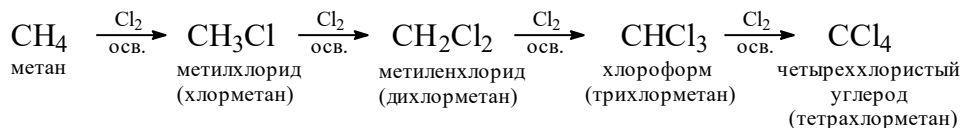
Арены с насыщенной боковой цепью отличаются от алкенов и алкинов тем, что не обесцвечивают ни раствора брома в четыреххлористом углероде, ни холодного разбавленного нейтрального раствора перманганата калия.

Легко сульфурются, растворяются в холодной дымящей серной кислоте (в отличие от кислородсодержащих соединений – не сразу).

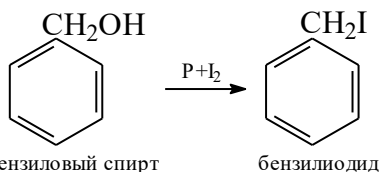
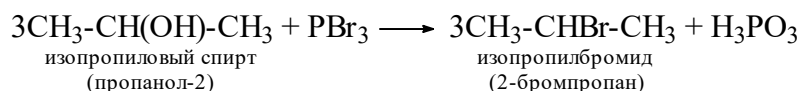
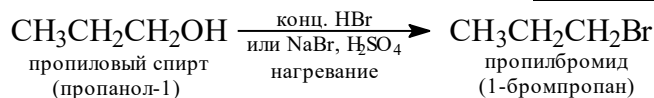
АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

Получение

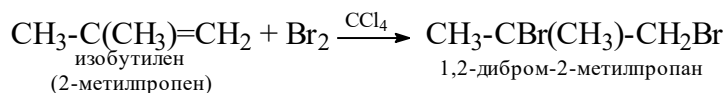
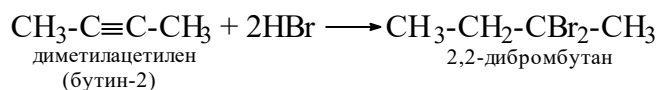
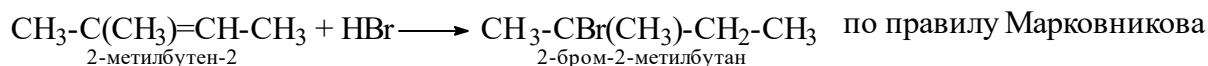
1. Прямое галогенирование (обычно Cl₂).



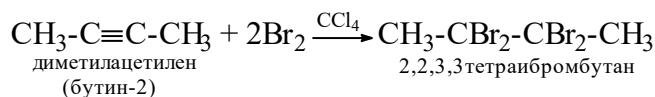
2. Из спиртов



3. Присоединение галогеноводородов к алкенам и алкинам



4. Присоединение галогенов к алкенам и алкинам

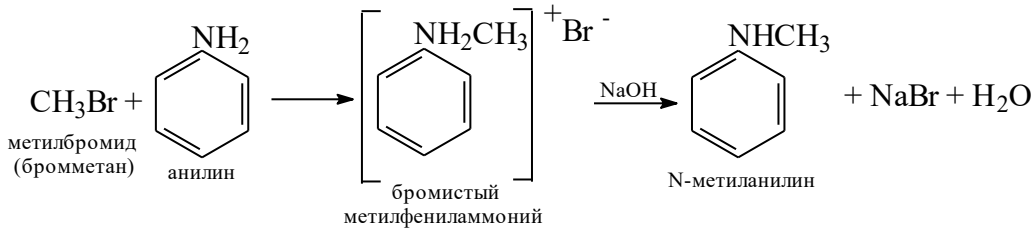


Химические свойства

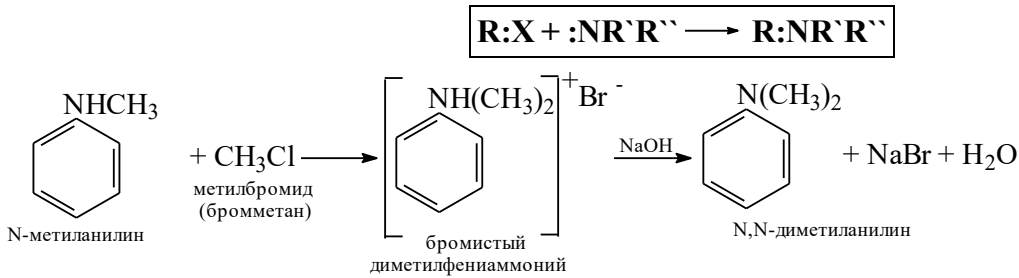
I. Ион галогена очень слабое основание,
является хорошей уходящей группой. Типичными реакциями алкилгалогенидов являются реакции
нуклеофильного замещения S_N.



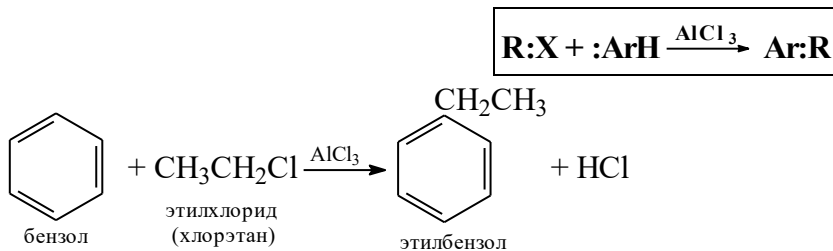
8. Получение вторичных аминов



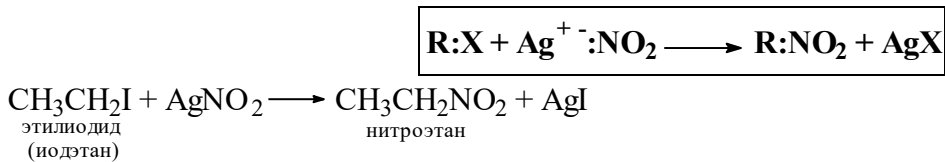
9. Получение третичных аминов



10. Реакция Фриделя-Крафтса



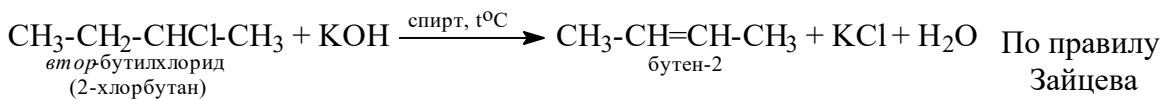
11. Получение нитросоединений



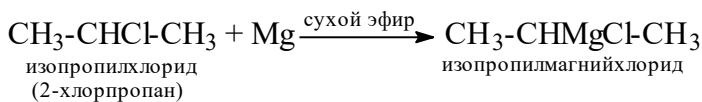
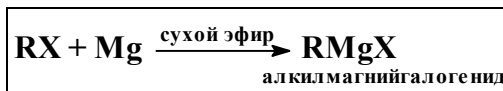
II. Дегидрогалогенирование: элиминирование



Реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях E2- и E1-элиминирования:
третичный > вторичный > первичный

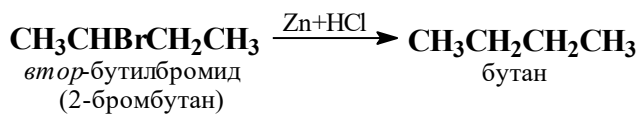


III. Синтез реактива Гриньяра.

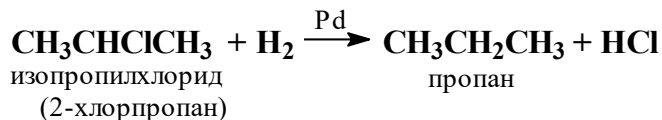


IV. Восстановление.

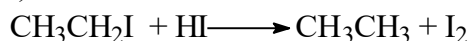
а). *Химическое*: металлом в кислоте $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$



б). *Каталитическое*: H_2 , кат., $t^\circ\text{C}$ (Ni, Pd или Pt)



в). *Восстановление иодалканов*:



Анализ, качественные реакции

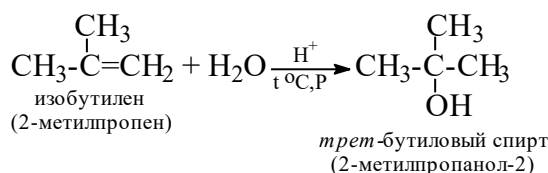
Простые алкилгалогениды дают реакции, характерные для алканов: они нерастворимы в концентрированной серной кислоте; не реагируют с бромом в четыреххлористом углероде, с водным раствором перманганата калия и с хромовым ангидридом.

При нагревании со спиртовым раствором нитрата серебра образуется осадок, нерастворимый в азотной кислоте. (Арил- и винилгалогениды этой реакции не дают).

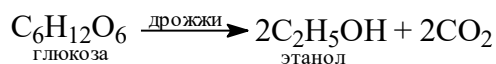
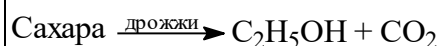
СПИРТЫ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

Получение

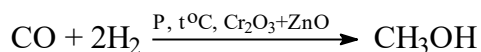
1. **Гидратация алкенов, полученных при крекинге нефти.**



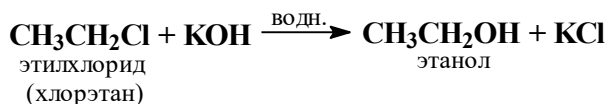
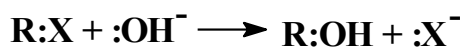
2. **Ферментативный гидролиз углеводов**



3. **Синтез метилового спирта**

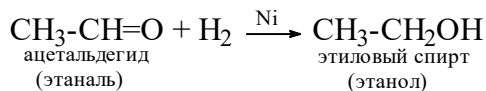
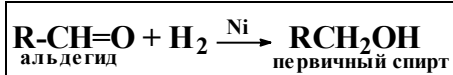


4. **Гидролиз алкилгалогенидов**

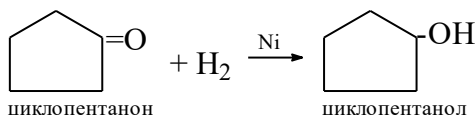
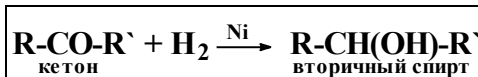


5. Каталитическое восстановление карбонильных соединений

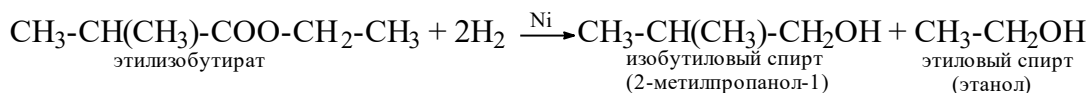
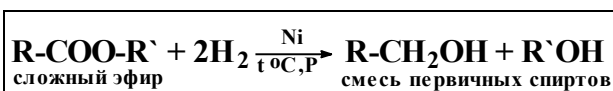
а) альдегидов:



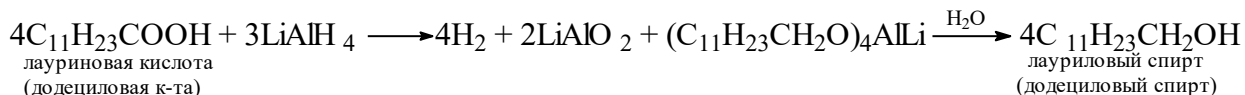
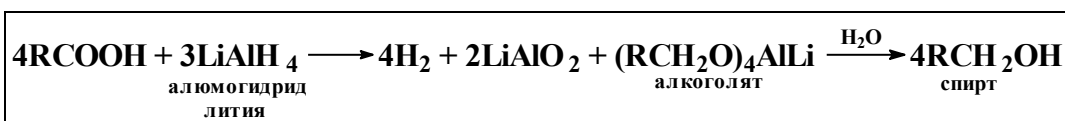
б) кетонов:



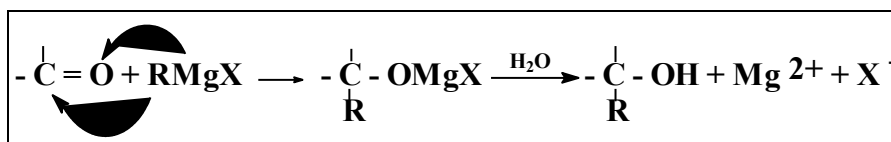
в) эфиров жирных кислот:



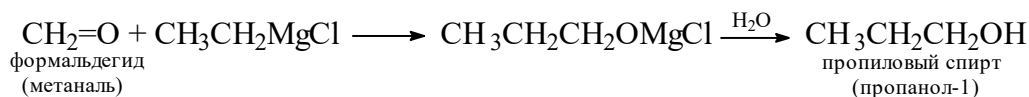
6. Восстановление карбоновых кислот алюмогидридом лития



7. Синтезы Гриньяра.



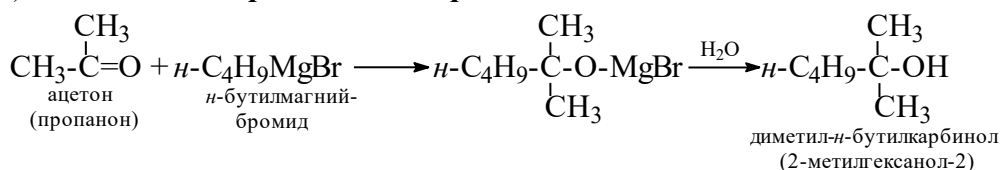
а) формальдегид \longrightarrow первичные спирты.



б) другие альдегиды \longrightarrow вторичные спирты.



в) кетоны \longrightarrow третичные спирты.



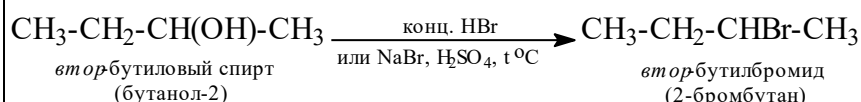
Химические свойства Разрыв связи C–OH.

1. Реакции с галогеноводородами

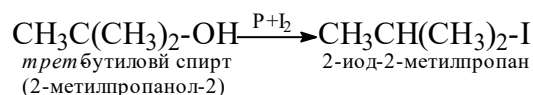
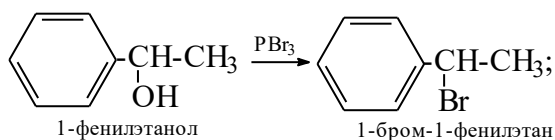


Реакционная способность спиртов:

аллиловый, бензиловый > третичный > вторичный > первичный



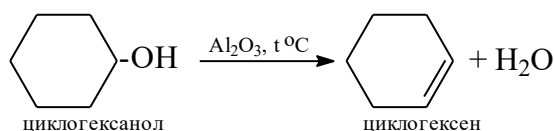
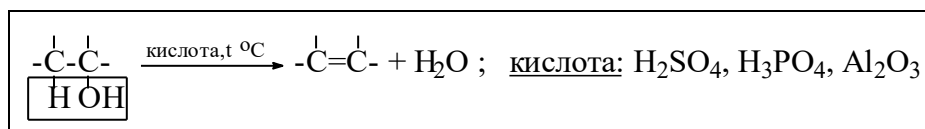
2. Реакция с тригалогенидами фосфора



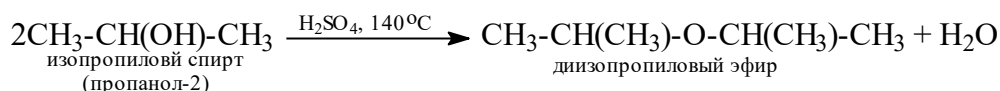
3. Внутримолекулярная дегидратация

Реакционная способность спиртов уменьшается в ряду:

третичный > вторичный > первичный



4. Межмолекулярная дегидратация

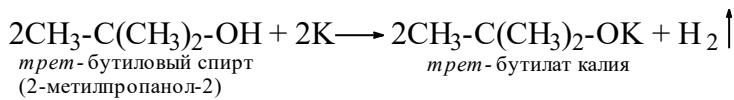
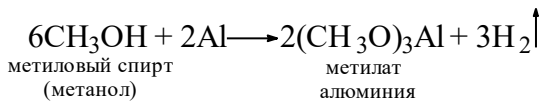


Разрыв связи O···H

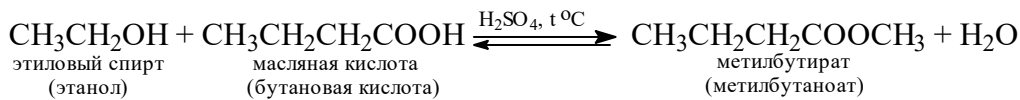
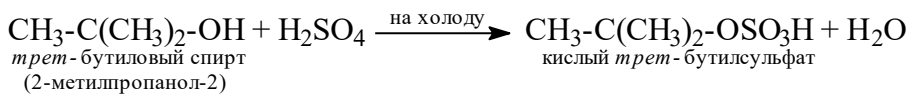
5. Кислотные свойства спиртов (реакции с активными металлами. (Na, K, Mg, Al и др.)

Кислотные свойства спиртов убывают в ряду:

CH₃OH > первичный > вторичный > третичный



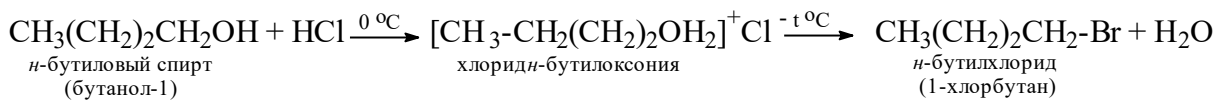
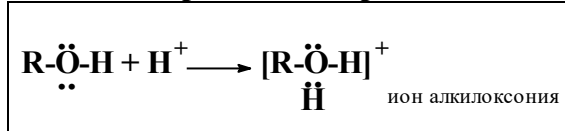
6. Образование сложных эфиров, реакция этерификации



7. Основные свойства, взаимодействие с сильными кислотами на холоду (0°C.)

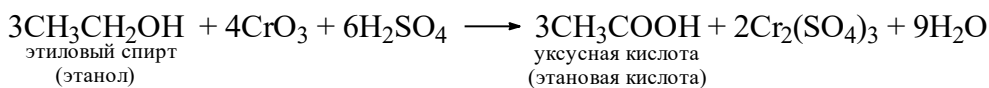
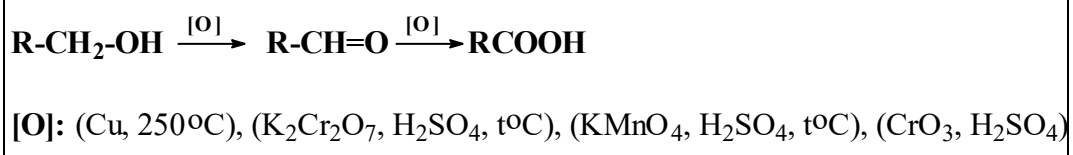
Основные свойства спиртов убывают в ряду:

третичные > вторичные > первичные > CH₃OH

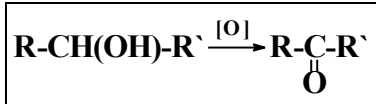


8. Окисление.

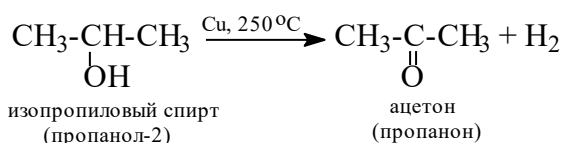
а) первичные спирты



б) вторичные спирты



[O]: (Cu, 250°C), (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, t°C), (KMnO₄, H₂SO₄, t°C), (CrO₃, H₂SO₄)

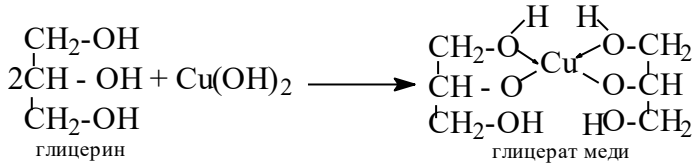


в) третичные спирты окисляются в более жестких условиях и с разрывом цепи.

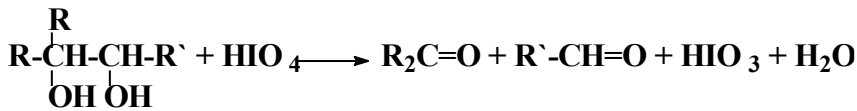
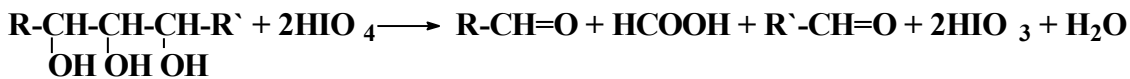
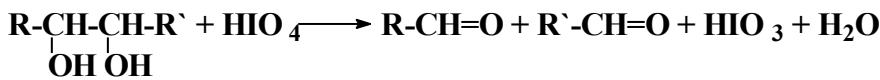
Благодаря взаимному влиянию гидроксильных групп, многоатомные спирты обладают более выраженными кислотными свойствами, например реагируют с гидросилами металлов (см. Анализ).

Анализ, качественные реакции

Свежеосажденная гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с многоатомными спиртами образует раствор ярко-синего цвета (комплексный гликолят меди)



Окисление иодной кислотой соединений содержащих две или большее число групп OH (или $=\text{O}$) у соседних атомов углерода протекает с расщеплением углерод-углеродной связи.



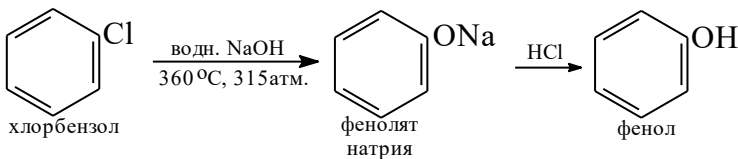
Реакция обычно происходит количественно, качественно окисление иодной кислоты можно обнаружить по образованию белого осадка AgIO_3 при добавлении нитрата серебра.

ФЕНОЛЫ $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$

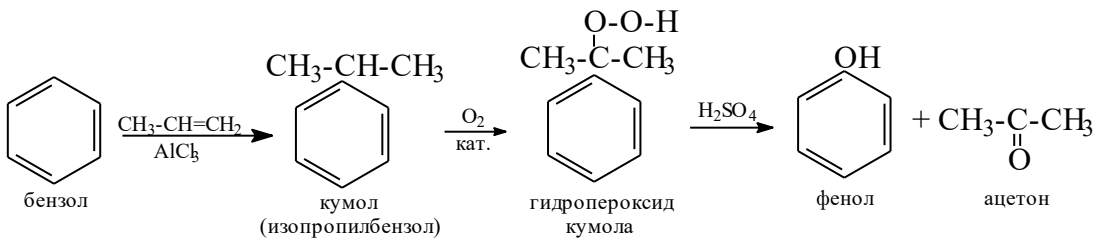
Получение

1. **Из каменноугольной смолы.** Получают фенол и крезолы.

2. **Из хлорбензола**

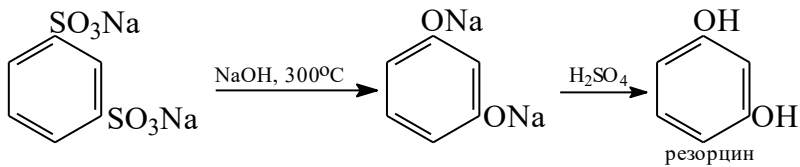


3. **Кумольный способ.**

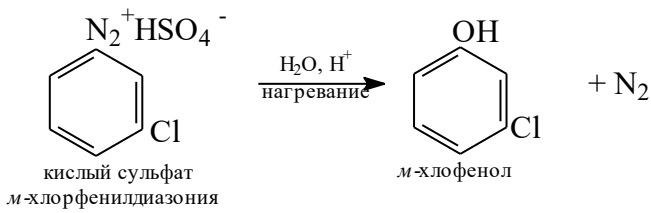
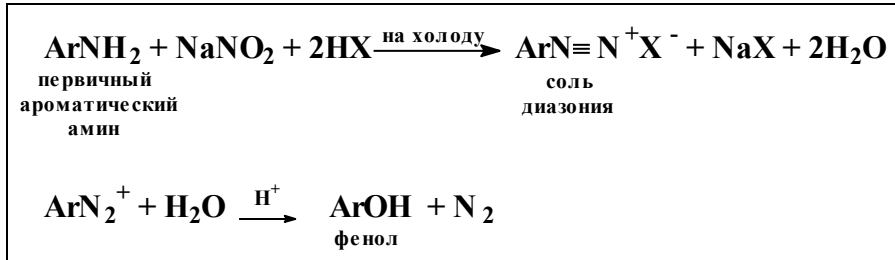


4. **Сплавление сульфонатов со щелочью**



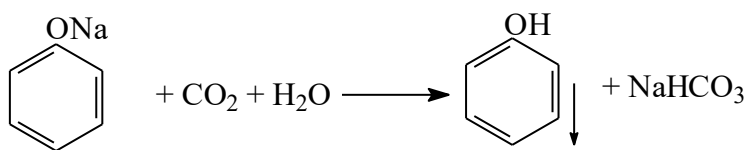
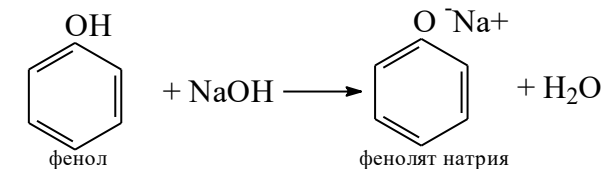
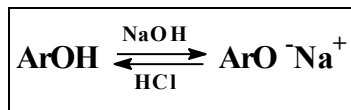


9. Гидролиз солей диазония.

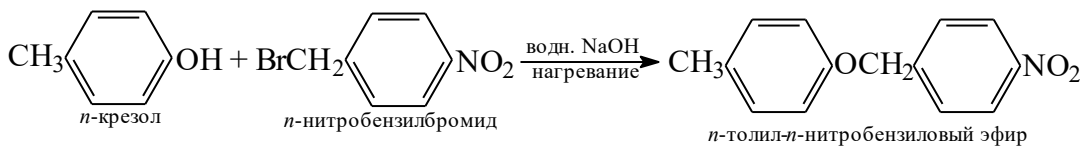
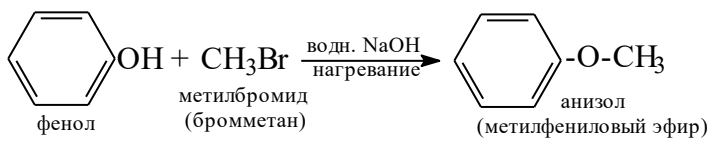
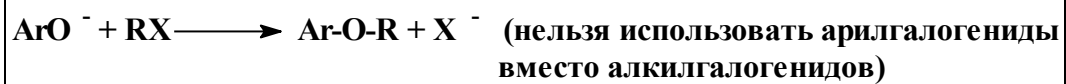


Химические свойства

1. Кислотность, образование солей

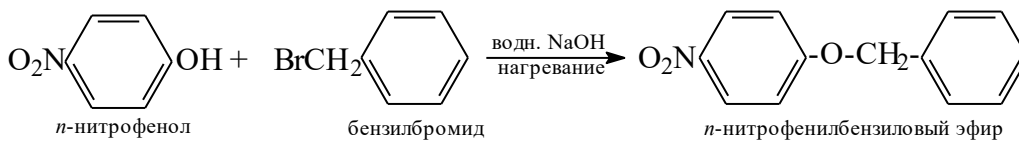
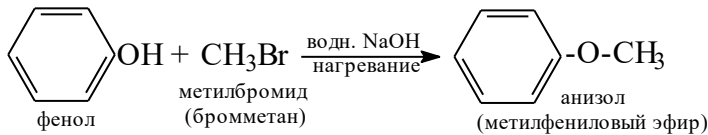
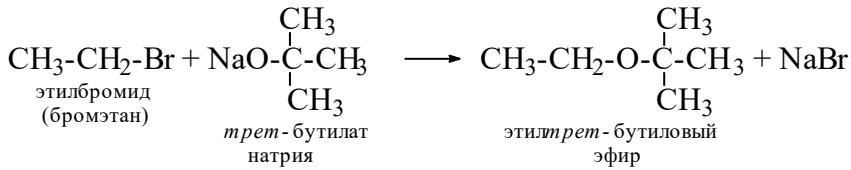


2. Образование простых эфиров, синтез Вильямсона



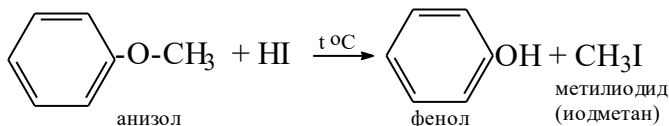
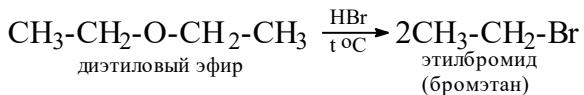
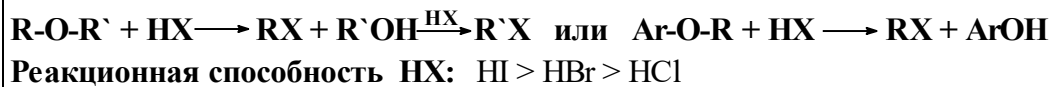
2. Синтез Вильямсона.

$R-X + NaO-R' \longrightarrow R-O-R' + NaX$ или $R-X + NaO-Ar \longrightarrow R-O-Ar + NaX$
 (Реакция обычно первичного алкилгалогенида с алколюлятом или фенолятом натрия, где R' - любой алкильный радикал).

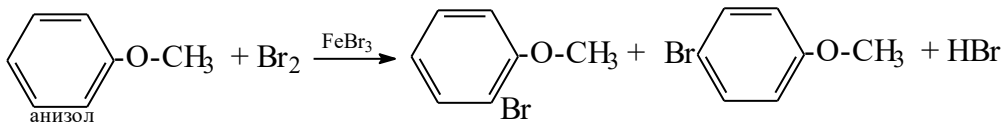


Химические свойства

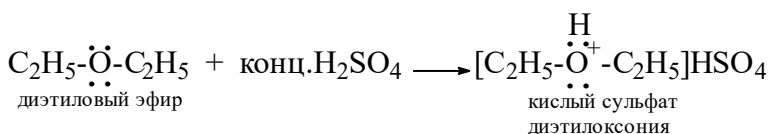
1. Расщепление кислотами



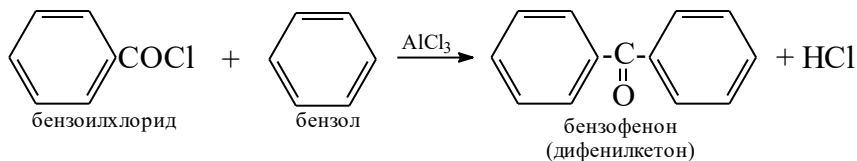
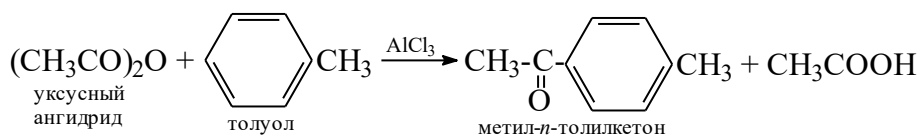
2. Электрофильное замещение в ароматических эфирах Алкоксигруппа ориентирует в *орто*-, *пара*-положения сильнее, чем $-R$, но намного слабее, чем $-OH$.



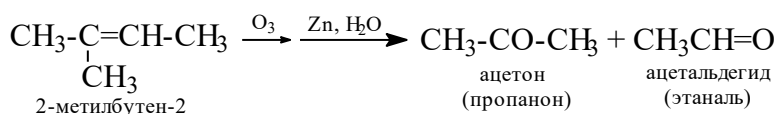
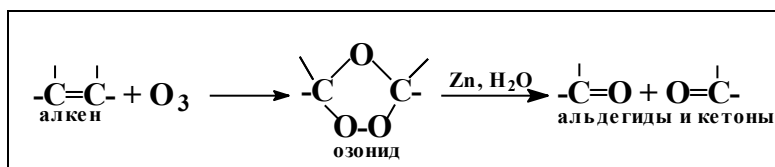
Анализ, качественные реакции



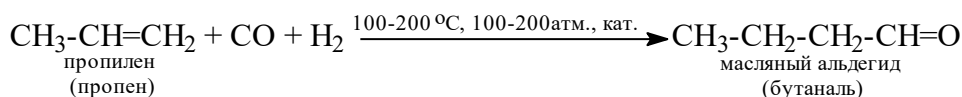
Отличаются от углеводородов по растворимости в холодной концентрированной серной кислоте, благодаря образованию оксониевых солей.



6. Озонолиз алкенов

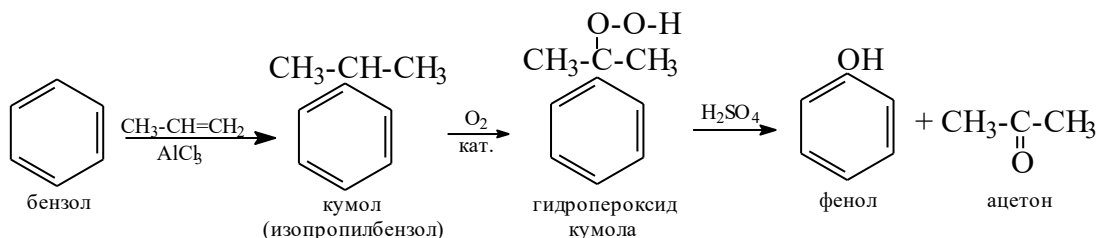


7. Оксосинтез



8. Ацетон

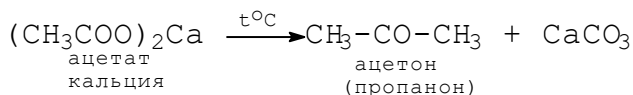
а) при кумольном способе получения фенола



б) Новый промышленный способ получения - прямое окисление пропилена в среде водного раствора солей Pd, Fe или Cu при 50-120°C и 5-10 МПа:



в) Старый промышленный метод получения - сухая перегонка ацетата кальция потерял значение

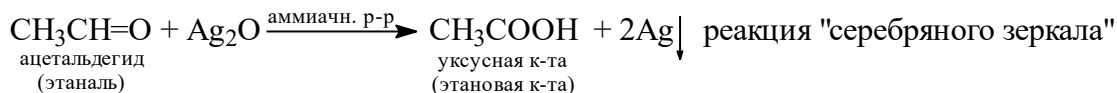


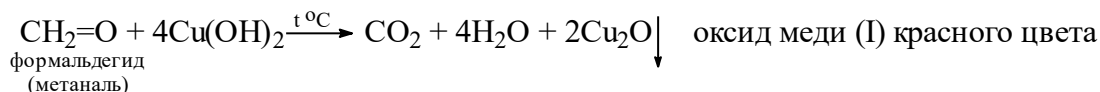
Химические свойства

1. Окисление

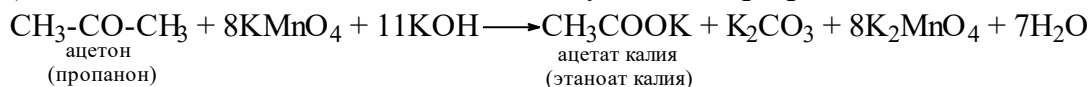
а) альдегиды окисляются чрезвычайно легко

[O]: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$

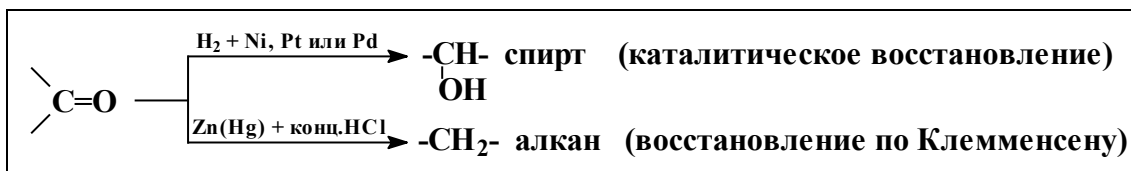




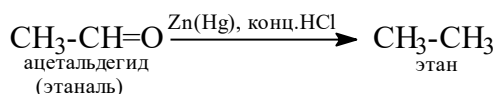
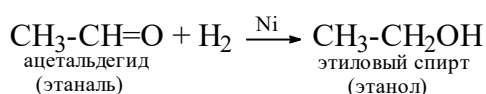
б) кетоны окисляются в более жестких условиях с разрывом цепи.



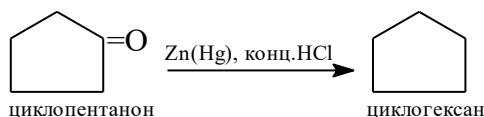
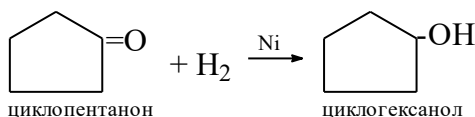
2. Восстановление



а) альдегидов:

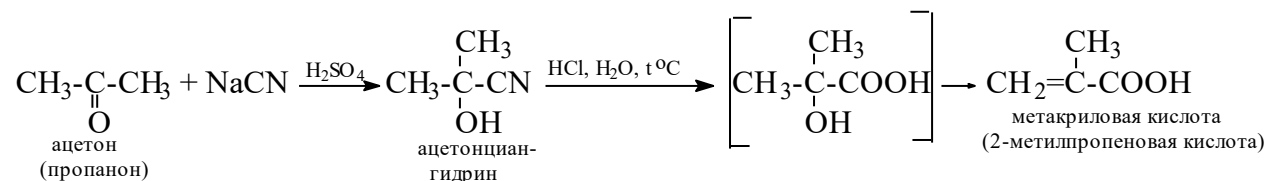
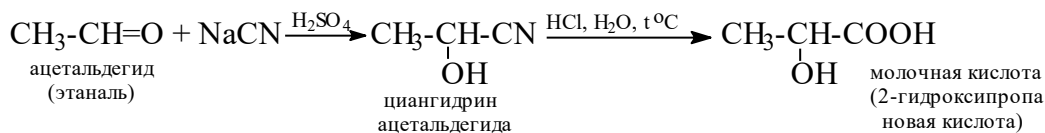
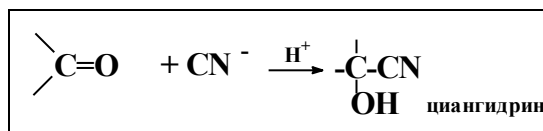


б) кетонов:

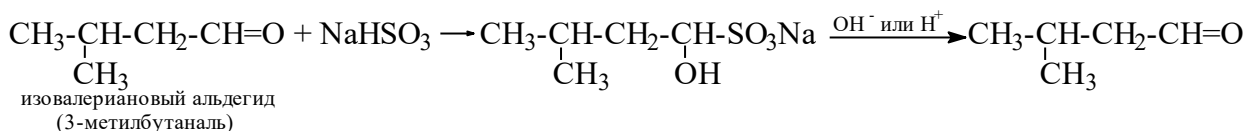
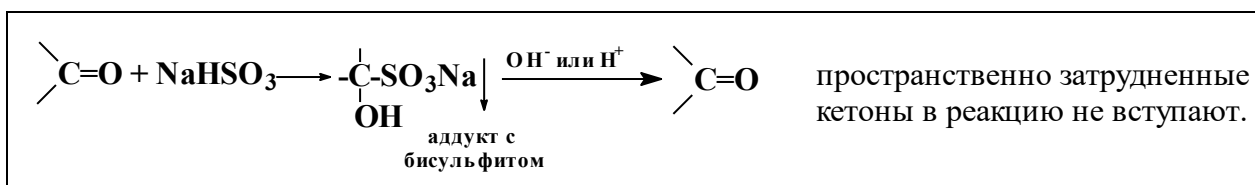


Реакции нуклеофильного присоединения

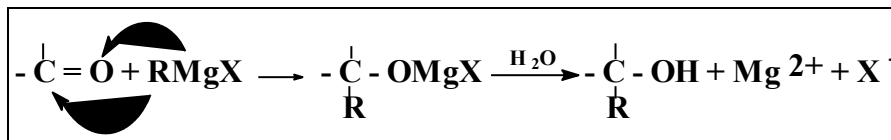
3. Присоединение синильной кислоты



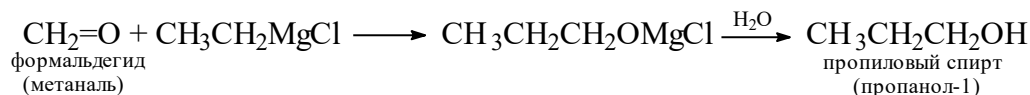
4. Присоединение бисульфита



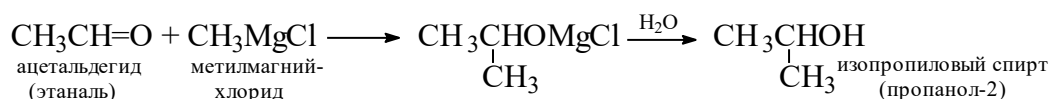
5. Присоединение реактивов Гриньяра



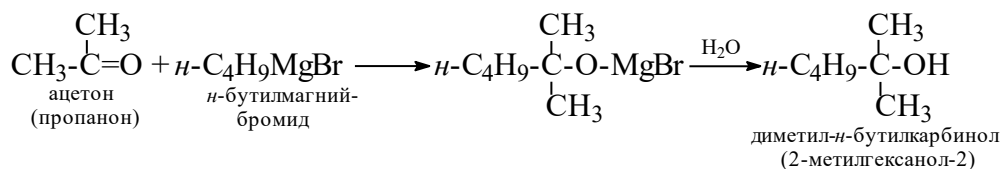
а) формальдегид → первичные спирты



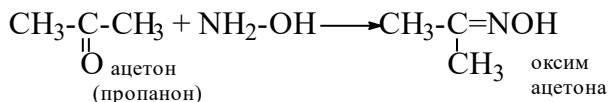
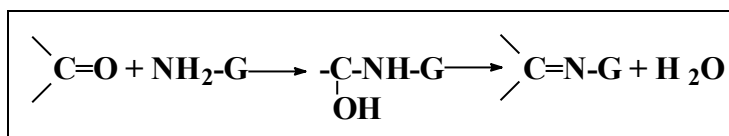
б) другие альдегиды → вторичные спирты



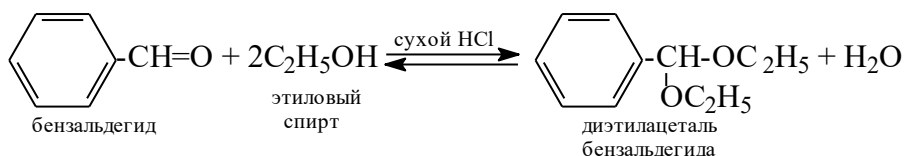
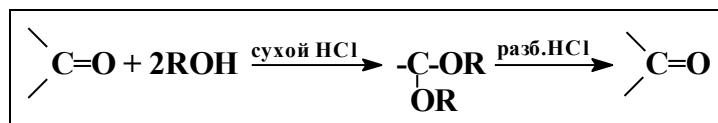
в) кетоны → третичные спирты



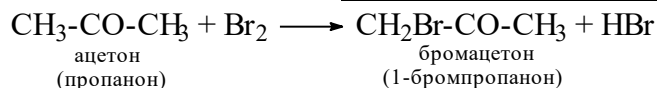
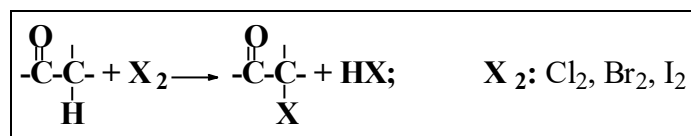
6. Присоединение производных аммиака



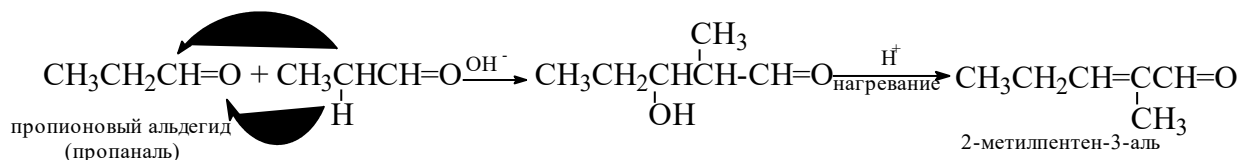
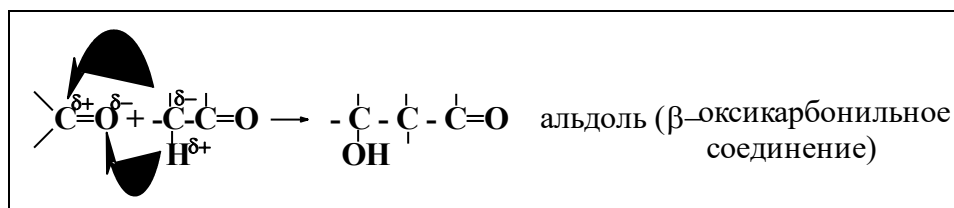
7. Присоединение спиртов. Образование ацеталей



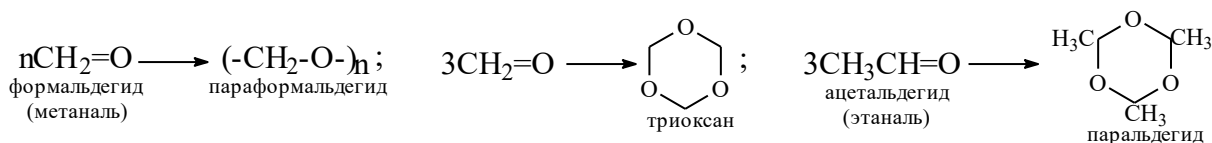
8. α-Галогенирование



9. Альдольная конденсация.



10. Полимеризация



Анализ, качественные реакции

При реакции с бисульфитом натрия (NaHSO_3) выпадает кристаллический осадок.

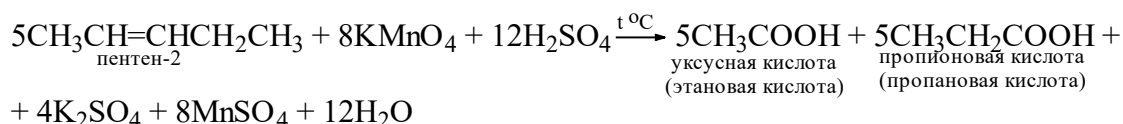
Алифатические альдегиды и кетоны, имеющие α -водородные атомы, **обесцвечивают раствор брома в четыреххлористом углероде**. От пробы на ненасыщенность эту реакцию отличает медленность протекания.

Для альдегидов характерна легкость окисления (реакция «серебряного зеркала» и реакция с гидроксидом меди (II)).

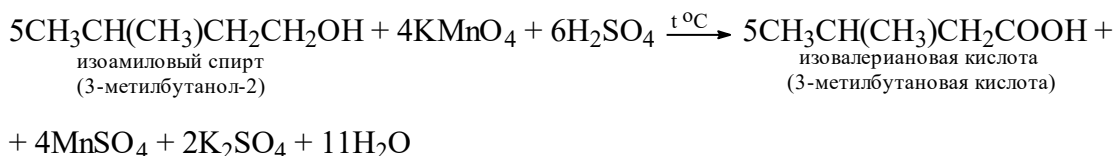
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, $R\text{-COOH}$ или $Ar\text{COOH}$.

Получение

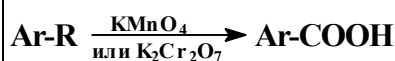
1. Деструктивное окисление алканов и алкенов

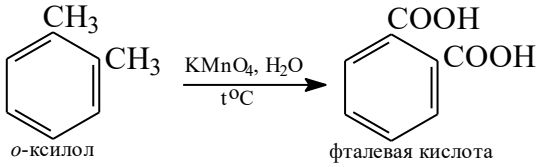
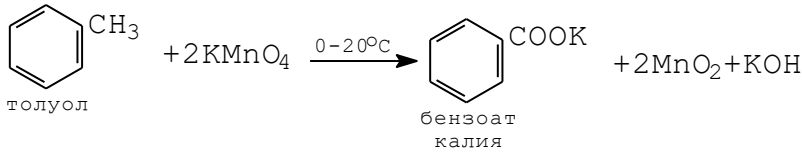


2. Окисление первичных спиртов

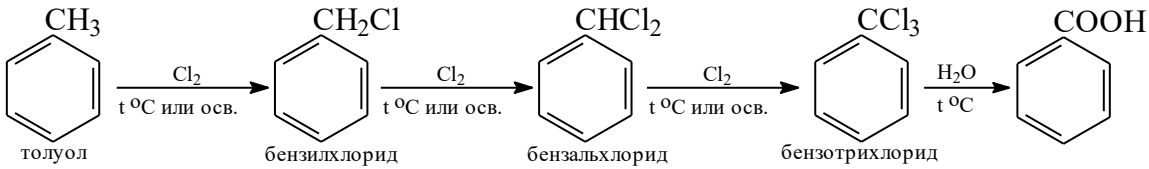


3. Окисление алкилбензолов

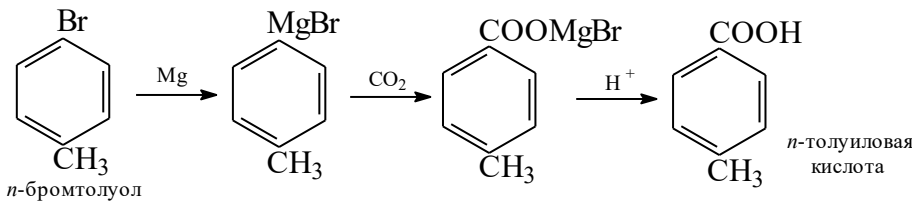
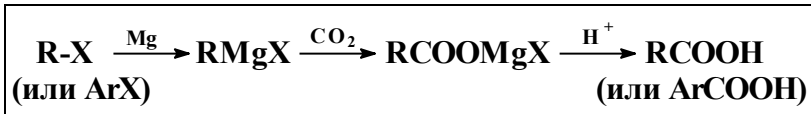




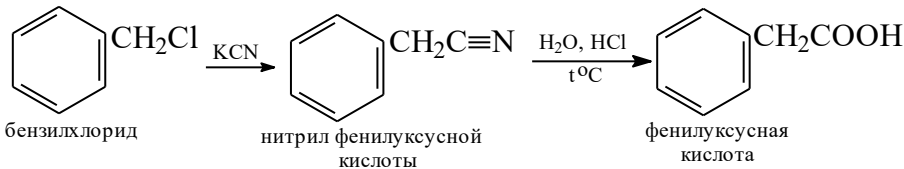
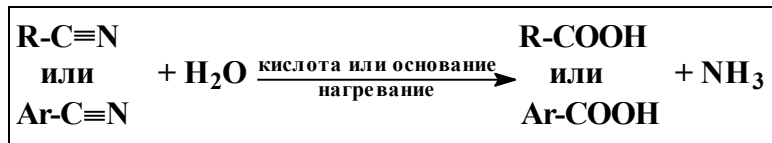
4. Гидролиз тригалогенидов



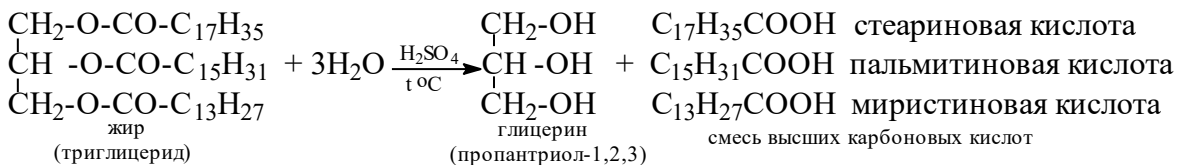
5. Карбоксилирование реактива Гриньяра



6. Гидролиз нитрилов



7. Гидролиз сложных эфиров. Обычно для получения высших карбоновых кислот из жиров

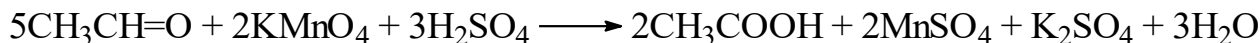


8. Муравьиная кислота

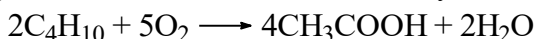


9. Уксусная кислота

- Каталитическое карбонилирование метанола в присутствии комплексных соединений Rh ($t^{\circ}\text{C}$, P)
- Уксуснокислое брожение этанола (пищевая уксусная кислота)
- Пиролиз древесины (наряду с метанолом и ацетоном)
- В лаборатории безводную уксусную кислоту получают перегонкой сухого CH_3COONa и H_2SO_4 .
- Окисление ацетальдегида, полученного по реакции Кучерова.

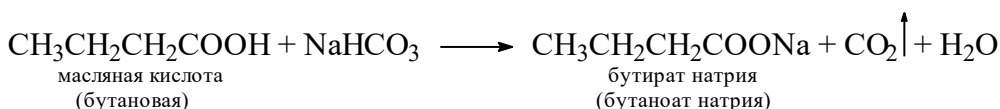
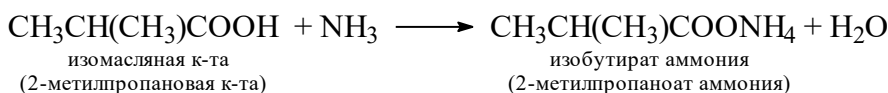
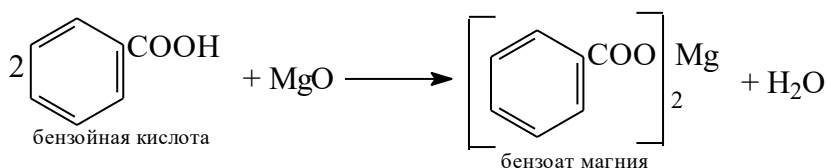
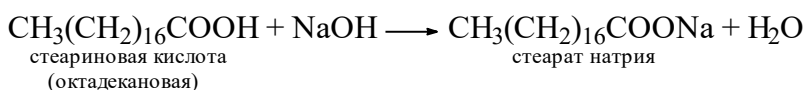
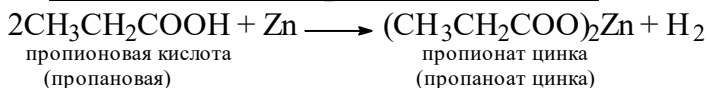


- Каталитическое окисление бутана.



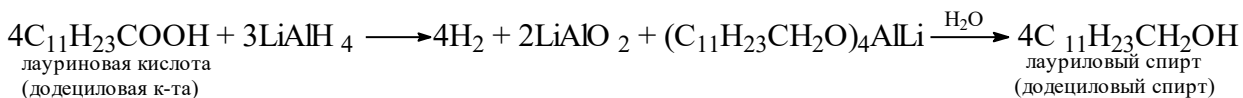
Химические свойства

1. Кислотность, образование солей

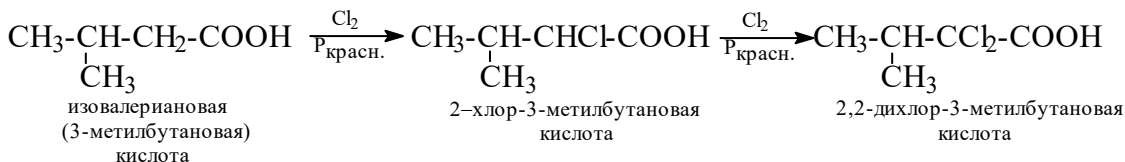


Выделение CO_2 при реакции с карбонатами и гидрокарбонатами – качественная реакция на карбоновые кислоты.

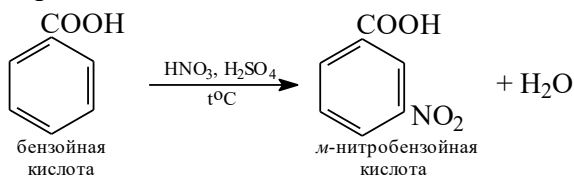
2. Восстановление в спирты



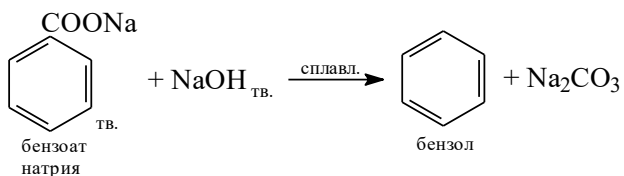
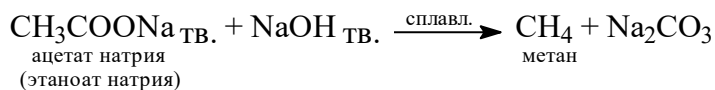
3. α -Галогенирование



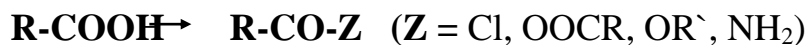
4. **S_E в кольце ароматических кислот.** (-COOH дезактивирует и *мета*-ориентирует в реакции S_E).



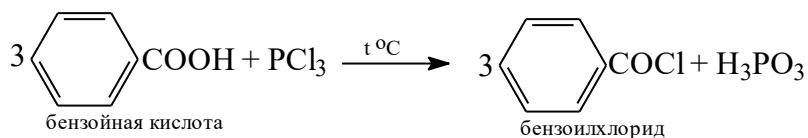
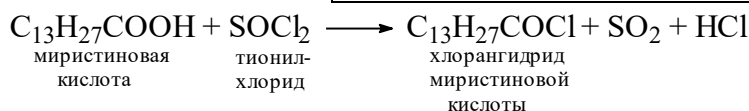
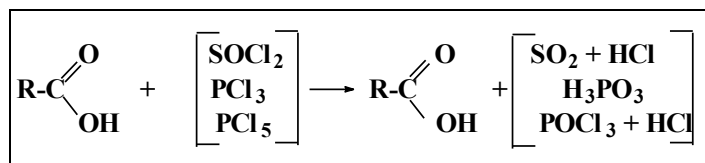
5. **Декарбоксилирование натриевых солей**



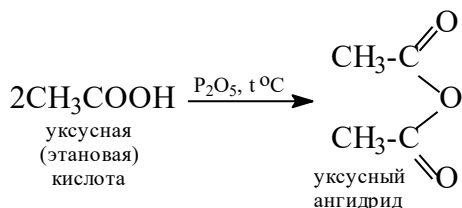
6. **Превращение в функциональные производные**



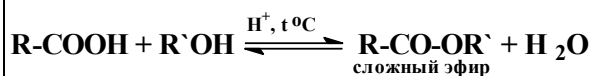
- а) *Превращение в хлорангидриды*

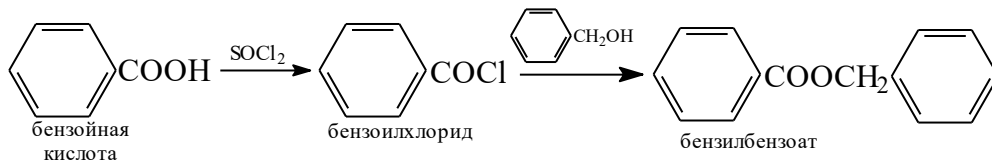
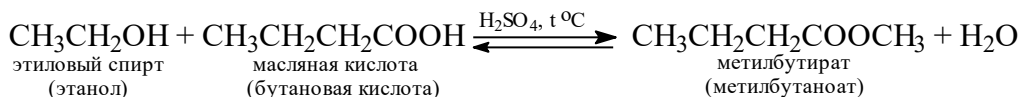


- б) *Превращение в ангидриды*

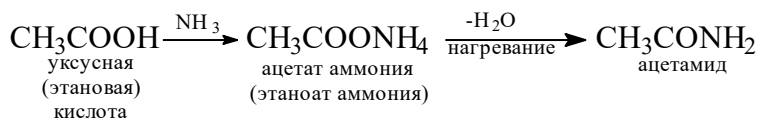


- в) *Превращение в сложные эфиры*

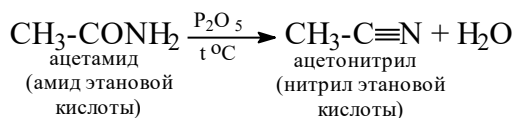
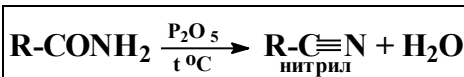




г) Превращение в амиды



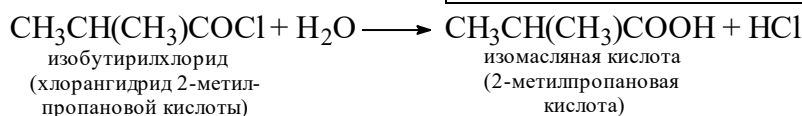
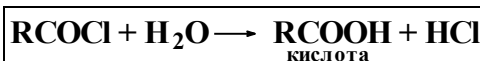
д) Превращение в нитрилы



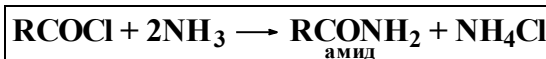
Химические свойства производных карбоновых кислот

Реакции хлорангидридов

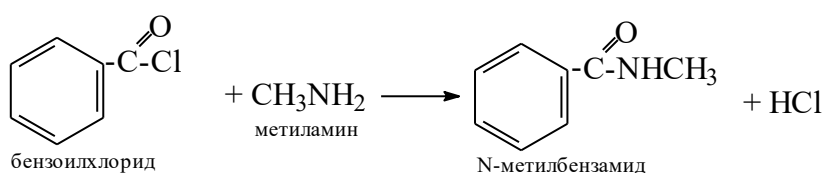
1. Превращение в кислоты, гидролиз

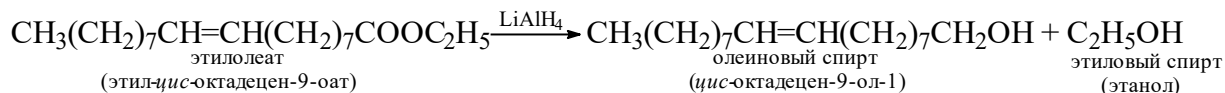
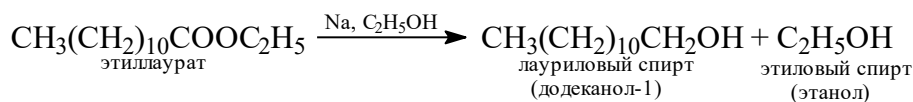


2. Превращение в амиды, аммонолиз



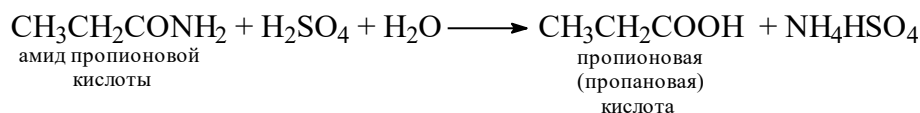
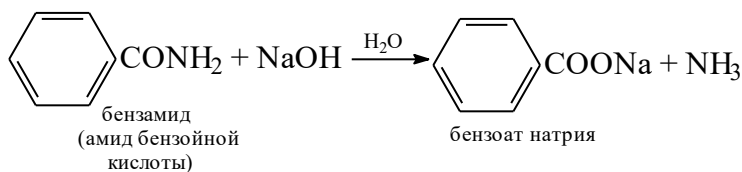
Получение замещенных амидов



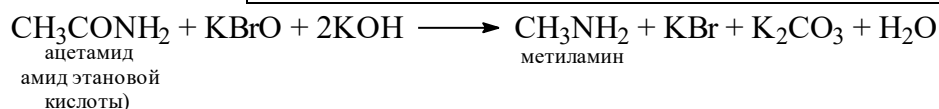
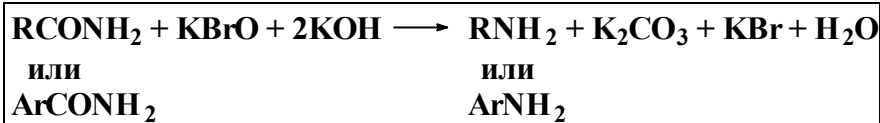


Реакции амидов

1. Гидролиз

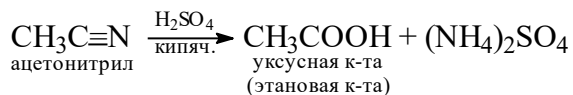
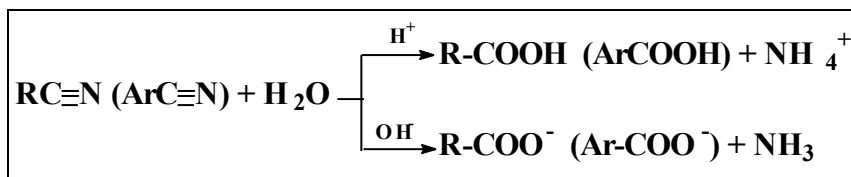


2. Гипобромитное расщепление амидов

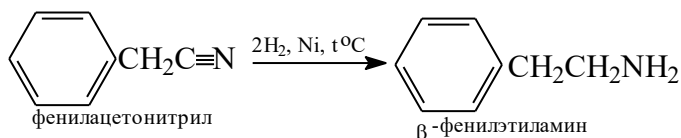
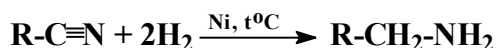


Реакции нитрилов

1. Гидролиз

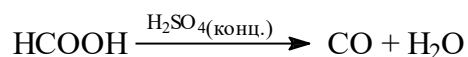


2. Восстановление, получение первичных аминов

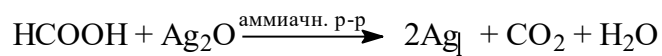


Особые свойства муравьиной кислоты.

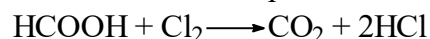
1. Разлагается серной кислотой.



2. Дает реакцию «серебряного зеркала»



3. Окисляется хлором.

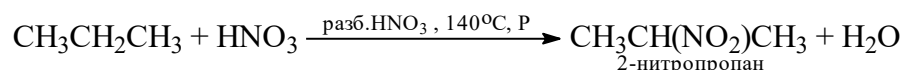
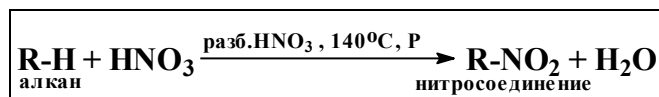


Анализ, качественные реакции

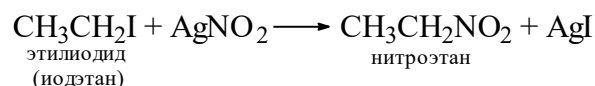
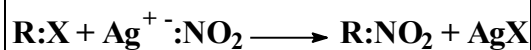
Карбоновые кислоты растворяются в водном растворе едкого натра и водном растворе гидрокарбоната натрия, причем последняя реакция идет с выделением углекислого газа.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ Получение

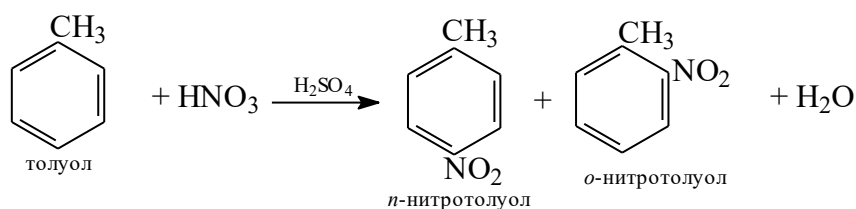
1. Прямое нитрование алканов (реакция Коновалова)



2. S_N у алкилгалогенидов. (Нагревание галогеналканов с нитритом серебра)

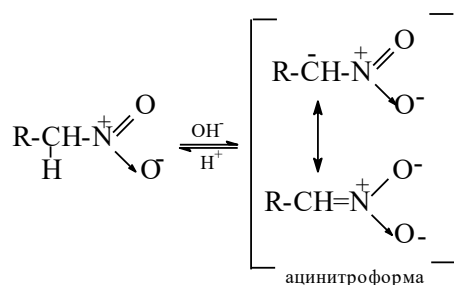


3. Нитрование аренов



Химические свойства

1. Кислотные свойства алифатических нитросоединений

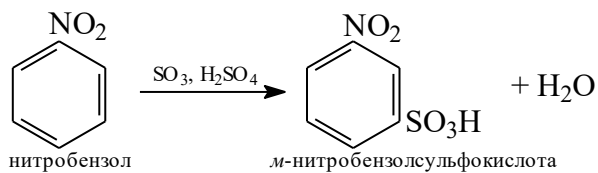


Первичные и вторичные нитросоединения растворяются в щелочах с образованием солей. Нитросоединения относят к *псевдокислотам*, которые будучи сами нейтральными, не обладая электропроводностью, образуют нейтральные соли щелочных металлов.

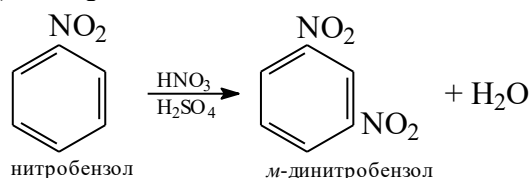
2. Реакции $S_E Ar$

Нитрогруппа дезактивирует ароматическое кольцо в реакциях S_E и является *мета*-ориентантом.

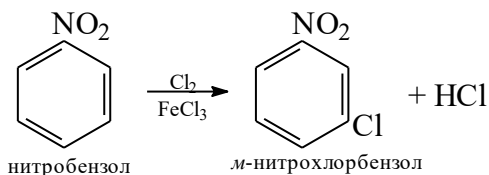
а) Сульфирование.



б) Нитрование.

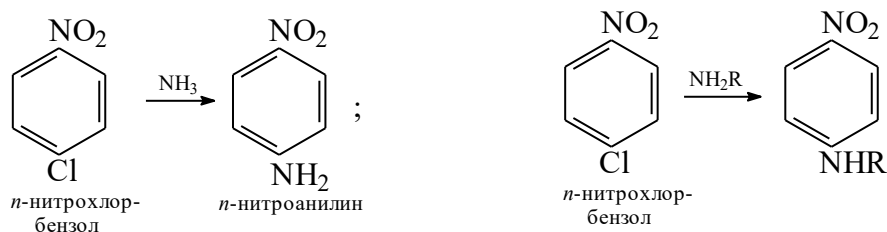


в) Галогенирование (с трудом)

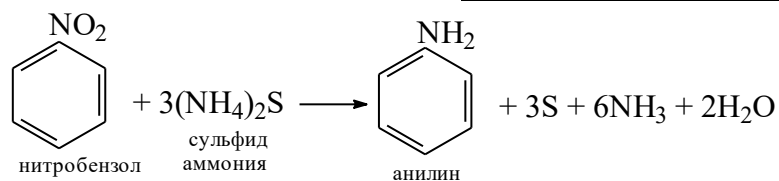
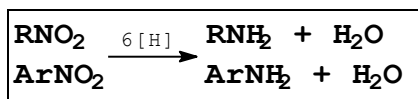


г) Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу не происходит.

3. $S_N Ar$ (Обычно галогена в результате активирующего влияния нитрогруппы в реакциях нуклеофильного замещения).



4. Восстановление нитросоединений, реакция Зинина

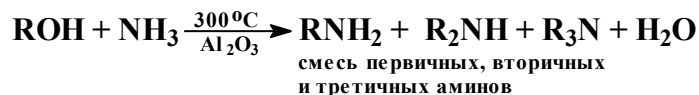


(Или каталитическое восстановление водородом на катализаторе – H_2/Ni , $t^\circ\text{C}$, P)

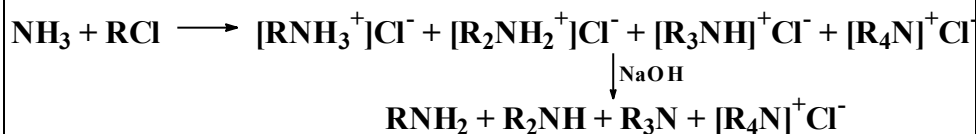
АМИНЫ

Получение

1. Из спиртов.

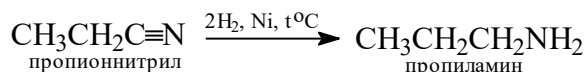
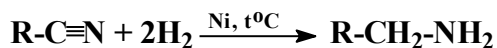


2. Алкилирование аммиака.

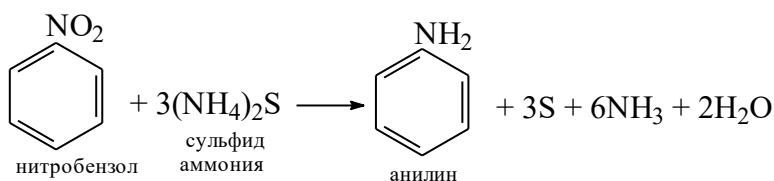
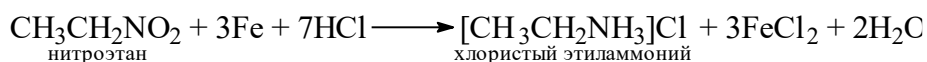
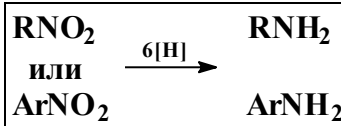


Получается смесь первичных, вторичных, третичных аминов и четвертичной аммониевой соли.

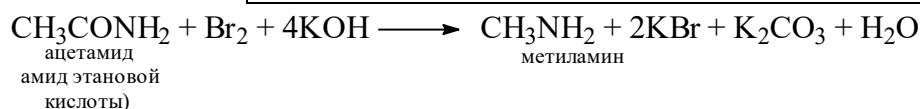
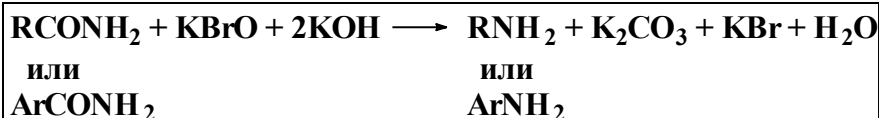
3. Восстановление нитрилов.



4. Восстановление нитросоединений (химическое или каталитические).

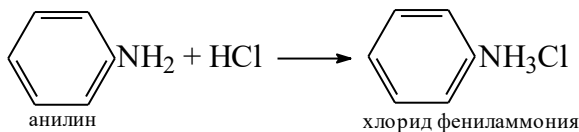
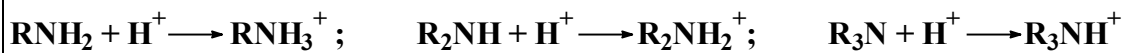


5. Гипобромитное расщепление амидов (реакция Гофмана)

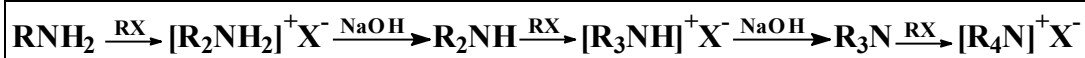


Химические свойства

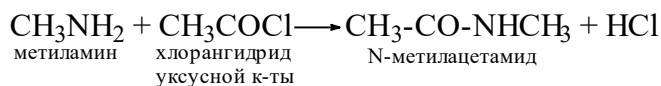
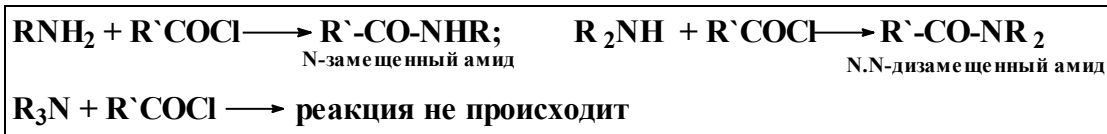
1. Основность, образование солей



2. Алкилирование

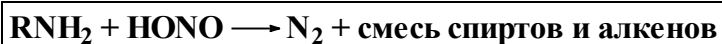


3. Ацилирование (превращение в амиды)



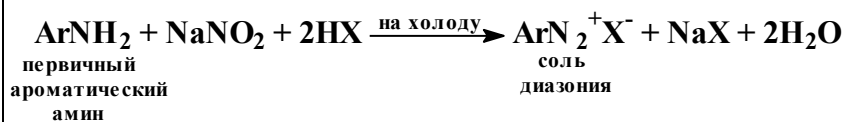
4. Взаимодействие с азотистой кислотой. (NaNO₂ + HCl)

а) Первичные алифатические амины.

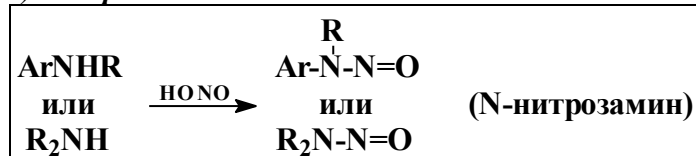


Азот выделяется количественно.

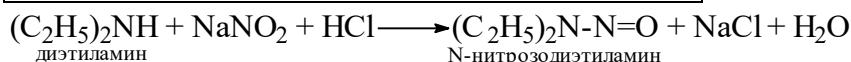
б) Первичные ароматические амины.



в) Вторичные амины



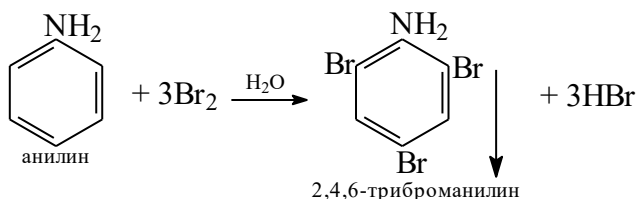
N-нитрозоамины обычно окрашены в желтый цвет, представляют собой нейтральные соединения, в отличие от исходных аминов, нерастворимые в разбавленных водных минеральных кислотах.



г) Третичные алифатические амины с азотистой кислотой на холоду не взаимодействуют.

5. Замещение в кольцо ароматических аминов

$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ и $-\text{NR}_2$ сильно активируют кольцо и направляют в *орто*- и *пара*-положения в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду ($\text{S}_\text{E} \text{Ar}$)



Поскольку бромирование анилина происходит количественно, образующийся триброманилин плохо растворим в воде и выпадает в осадок, эту реакцию используют для обнаружения анилина.

Анализ, качественные реакции

Амины характеризуются по их основности. Нерастворимое в воде соединение, которое растворяется в холодной разбавленной соляной кислоте, или растворимое в воде соединение, раствор которого окрашивает лакмус в синий цвет, почти наверняка будет амином. Реакция аминов с азотистой кислотой помогает определить класс амина.

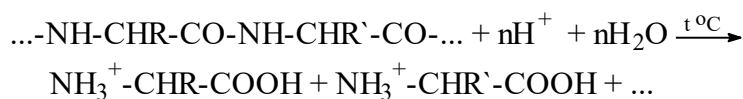
Анилин при реакции с бромной водой образует осадок триброманилина. При взаимодействии с хлорной известью $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ появляется характерное фиолетовое окрашивание (черный анилин).

АМИНОКИСЛОТЫ

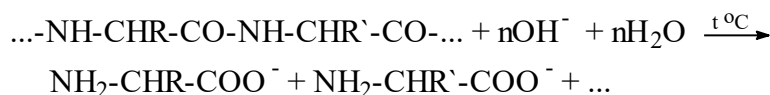
Получение

1. Гидролиз белков. Дает смесь аминокислот, которую потом трудно разделить

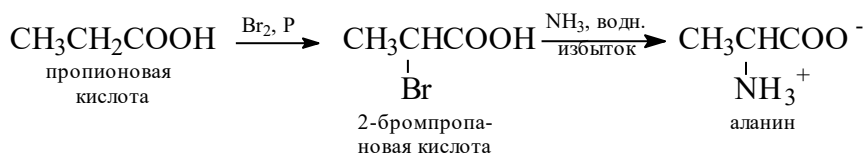
а) Кислый гидролиз



б) Щелочной гидролиз



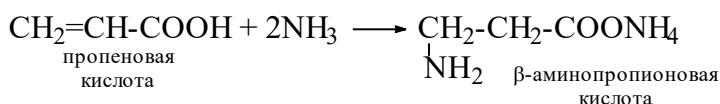
2. Аминирование α -галогенокислот



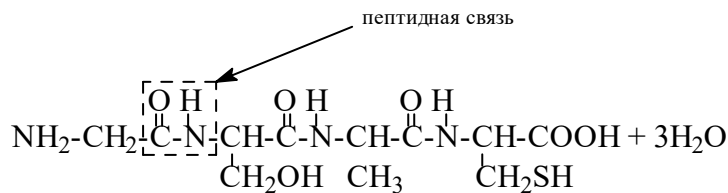
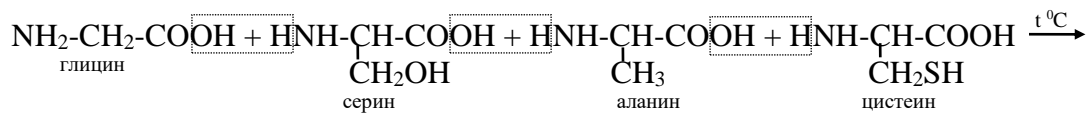
3. Штреккера реакции (1850г.) - получение α -аминокислот из альдегидов и кетонов действием NH_3 и HCN с последующим гидролизом образующихся α -аминитрилов. Классический вариант реакции Штреккера: к карбонильному соединению добавляют NH_3 , а затем HCN . Реакции идут при умеренной температуре 20-50°C в растворителе, например эфире или бензоле.



4. β -Аминокислоты (Присоединение NH_3 к α,β -непредельным кислотам)

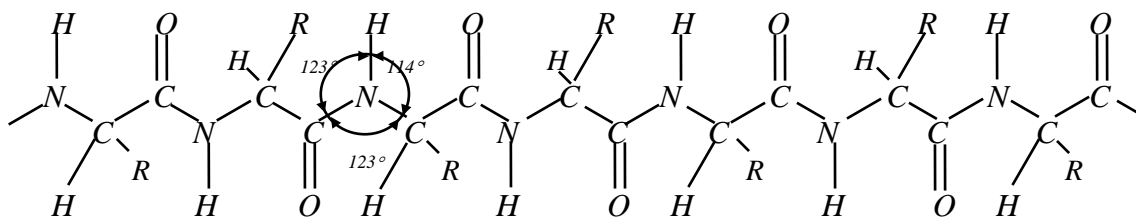


г) аминокислоты могут образовывать полипептиды (реакция поликонденсации).



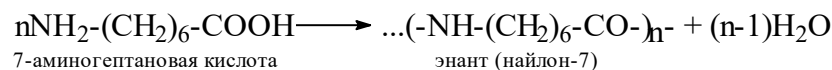
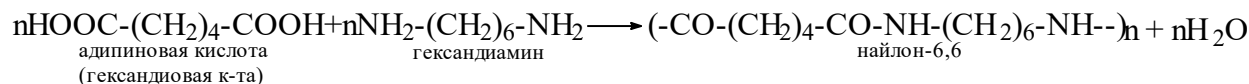
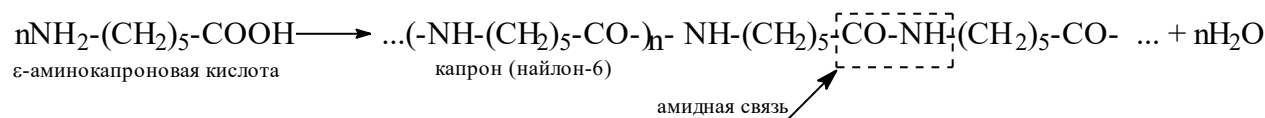
Gly-S er-Ala-Cys (Глицилсерилаланилцистеин)

Строение полипептидной цепи



Геометрия пептидной связи. Связь углерод-азот носит в значительной степени двосвязанный характер. Пептидная группа и связанные с ней атомы лежат в одной плоскости.

д) образование полиамидных волокон



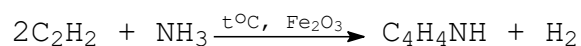
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПИРРОЛ

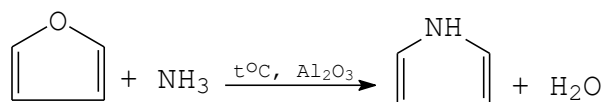
В отличие от аминов, электронная пара азота входит в ароматическую систему, поэтому основными свойствами пиррол практически не обладает. На воздухе быстро окисляется и темнеет.

Получение

1. Пиррол содержится в небольшом количестве в каменноугольном дегте.
2. Пиррол образуется при пропускании ацетилена и аммиака через слабо раскалённые трубки



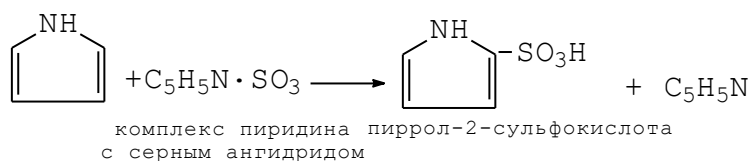
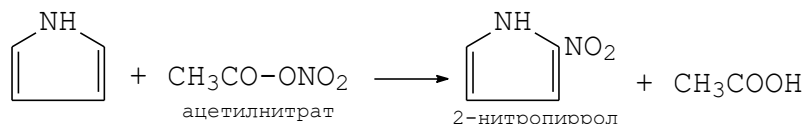
3. Или аммонолизом фурана и тиофена (реакция Юрьева)



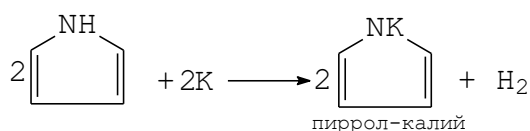
Химические реакции

Ароматические свойства пиррола выражены очень слабо. Он легко окисляется. Уже кислород воздуха окисляет пиррол, и он темнеет. К кислотам пиррол очень чувствителен. Сильные кислоты могут вытянуть электронную пару азота из ароматической системы, при этом происходит быстрая полимеризация пиррола и в конце концов образуется красное аморфное вещество, нерастворимое ни в кислотах ни в щелочах, называемое красным пирролом.

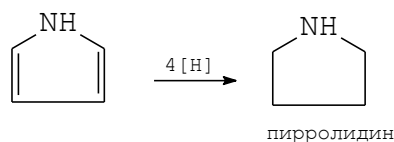
1. **S_E**. Поскольку пиррол отличается «ацидофобностью», для проведения реакций S_E используют реагенты, не содержащие кислот



2. Кислотные свойства пиррола



3. Восстановление (например, H₂)

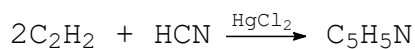


Пирролидин сильно щелочная жидкость, обладает всеми свойствами вторичных аминов

ПИРИДИН

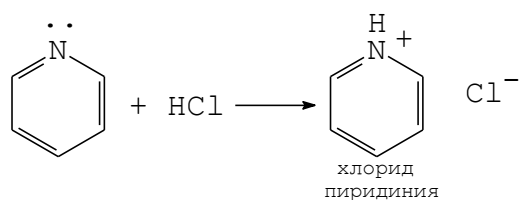
Получение

1. Пиридин и его гомологи находятся в каменноугольной смоле, а также образуются при сухой перегонке дерева и торфа. Извлекаются кислотами.
2. Пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена

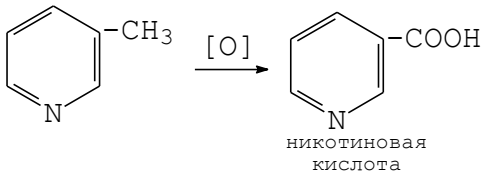


Химические реакции

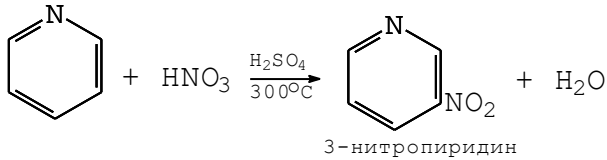
1. Основность, образование солей



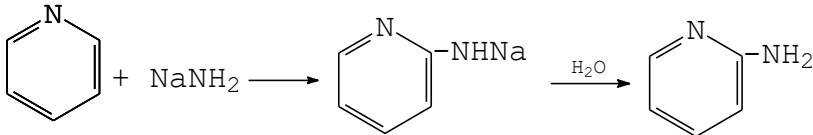
2. Кольцо пиридина не менее стойко к действию **окислителей**, чем кольцо бензола. Гомологи пиридина при окислении боковых цепей дают соответствующие карбоновые кислоты



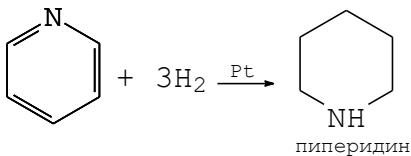
3. **SE.** Значительно труднее, чем бензол сульфуруется, нитруется и бромруется. Атом азота ведет себя, как заместитель в того рода, поэтому при замещении получают *мета*-изомеры.



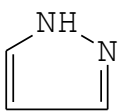
4. **SN.** электронная плотность в кольце понижена, особенно в *орто*- и *пара*-положениях. Пиридин может реагировать с сухим едким кали при температурах выше 400°C или амидом натрия, образуя смесь *орто*- и *пара*-аминопиридинов (реакция Чичибабина)



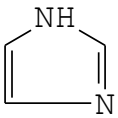
5. Восстановление



Имидазол и пиразол амфотерны. Один атом азота в них пиридинового типа и способен принимать протон, другой атом – пиррольного типа может отдавать протон, проявляя таким образом кислотные свойства.



Пиразол – кристаллическое вещество. Более ароматичен, чем пиррол. Устойчив к окислителям. Нитруется, сульфуруется и бромруется. Гомологи окисляются в пиразол-карбоновые кислоты. С кислотами пиразол дает прочные соли.



Имидазол – кристаллическое вещество. Довольно сильное основание. Встречается в продуктах распада белков.