

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**(ФГБОУ ВО «АмГУ»)**

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**сборник учебно-методических материалов по специальности**

**18.02.12 – Технология аналитического контроля химических соединений**

Благовещенск 2024

*Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
факультета СПО  
Амурского государственного  
университета*

*Составитель: Т.А. Родина*

Органическая химия: сб. уч.-метод. материалов по специальности  
18.02.12 – Технология аналитического контроля химических соединений /  
Амур. гос. ун-т, Фак. сред. проф. образования; сост. Т.А. Родина. –  
Благовещенск: АмГУ, 2024. - 72 с.

Рассмотрен на заседании ЦМК технологических дисциплин 13.02.2024 г.,  
протокол № 6

© Амурский государственный университет, 2024

© ЦМК технологических дисциплин

© Т.А. Родина, составление

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение   | 4  |
| Краткое содержание теоретического материала  | 5  |
| Методические рекомендации к лабораторным и практическим занятиям                       | 56 |
| Методические указания для самостоятельной работы                                       | 68 |
| Методические рекомендации к текущему контролю  | 68 |
| Методические рекомендации к подготовке к коллоквиуму                                   | 70 |
| Методические рекомендации к проведению занятий с использованием активных форм обучения | 70 |

## ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов целостного естественнонаучного мировоззрения, развитие химического мышления, углубление, развитие и систематизация химических знаний, необходимых для освоения ряда изучаемых дисциплин и при решении практических вопросов в будущей практической деятельности.

Задачами дисциплины являются:

- овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями органической химии, углубление и систематизация химических знаний;
- формирование способности использовать химические знания для решения прикладных задач учебной и профессиональной деятельности;
- формирование навыков поиска научной информации в области органической химии, работы с профессиональной литературой;
- формирование знаний о вкладе органической химии в решении проблем устойчивого развития;
- формирование и развитие навыков планирования и проведения химического эксперимента, обработки экспериментальных данных и составление отчета о полученных экспериментальных результатах.

В процессе освоения дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие общекультурные и профессиональные компетенции:

- выбирать способы решения задач профессиональной деятельности, применительно к различным контекстам. (ОК-1);
- работать с химическими веществами и оборудованием с соблюдением отраслевых норм и экологической безопасности (ПК-1.4);
- проводить качественный и количественный анализ неорганических и органических веществ химическими и физико-химическими методами (ПК-2.2).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать: принципы классификации и номенклатуру органических соединений, понятия и законы органической химии, строение органических соединений, их природу и типы химической связи, взаимное влияние атомов в молекулах, изомерию, классификацию и механизмы органических реакций, свойства основных классов органических соединений; основные методы синтеза органических соединений, правила безопасной работы в лаборатории органической химии.

2) Уметь: выполнять основные химические операции, прогнозировать и определять свойства органических соединений по их структурным формулам; получать органические соединения; проводить качественный и органического соединения с использованием химических и физико-химических методов анализа; проводить расчет химической реакции.

3) Владеть: современной химической научной терминологией, экспериментальными методами синтеза, очистки, определения физико-химических свойств и установления структуры органических соединений; инструментарием для решения химических задач в своей предметной области, информацией о назначении и областях применения основных химических веществ и их соединений.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

|   |                   |  |
|---|-------------------|--|
| <b>Раздел 1.</b><br>Теоретические основы органической химии                 | Содержание лекции |  |
|   | 1.                | Предмет органической химии.              |
|   | 2.                | Теория строения органических соединений. |
|   | 3.                | Химическая связь в органической химии.   |
|   | 4.                | Теория направленных валентностей.        |
|   | 5.                | Теория электронных смещений.             |
|   | 6.                | Теория изомерии.                         |
|   | 7.                | Классификация органических соединений.   |
|   | 8.                | Номенклатура органических соединений.    |
| <b>Раздел 2.</b><br>Углеводороды  | Содержание лекции |  |
|   | 1.                | Предельные углеводороды.                 |
|   | 2.                | Этиленовые углеводороды.                 |
|   | 3.                | Диеновые углеводороды.                   |
|   | 4.                | Ацетиленовые углеводороды.               |
|   | 5.                | Алициклические углеводороды.             |
|   | 6.                | Ароматические углеводороды.              |
|   | 7.                | Многоядерные ароматические углеводороды. |
|   | 8.                | Природные источники углеводородов.       |
| <b>Раздел 3.</b><br>Галоген- и кислородсодержащие производные углеводородов | Содержание лекции |  |
|   | 1.                | Галогенопроизводные углеводородов.       |
|   | 2.                | Спирты.                                  |
|   | 3.                | Простые эфиры.                           |
|   | 4.                | Фенолы.                                  |
|   | 5.                | Альдегиды и кетоны.                      |
|   | 6.                | Карбоновые кислоты. Жиры.                |
|   | 7.                | Углеводы.                                |
| <b>Раздел 4.</b><br>Азот- и серосодержащие производные углеводородов        | Содержание лекции |  |
|   | 1.                | Амины жирного ряда.                      |
|   | 2.                | Аминокислоты. Белки.                     |
|   | 3.                | Ароматические амины.                     |
|   | 4.                | Нитросоединения.                         |
|   | 5.                | Гетероциклические соединения.            |
|   | 6.                | Серосодержащие соединения.               |

### **Предмет органической химии. Теоретические представления в органической химии**

Органическая химия – это химия соединений углерода. Органические соединения очень многообразны. В настоящее время известно более 30 миллионов органических веществ. Поэтому для изучения строения, свойств, методов получения органических соединений необходимо выделение отдельной отрасли науки. Причиной многообразия органических веществ являются уникальные свойства атома углерода – основного элемента всех органических соединений.

Углерод характеризуется высокой валентностью, способен образовывать связи разной кратности: простые, двойные, тройные. Связи характеризуются прочностью и, в то же время, подвижностью. Атомы углерода могут образовывать цепи – линейные и

разветвленные, а также образовывать циклы. Самыми простейшими органическими соединениями являются углеводороды, состоящие из атомов только двух элементов – углерода и водорода. Основные сырьевые источники углеводородов: каменный уголь, нефть, природный и попутный газы.

Фундаментальной теорией в органической химии является теория строения органических соединений А.М. Бутлерова (1861). В молекулах органических веществ существует определённая последовательность связывания атомов, которая называется химическим строением. Свойства веществ зависят от вида и количества атомов, а также от химического строения. Если молекулы веществ имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное химическое строение, то возникает явление изомерии, а вещества называются изомерами. В молекулах органических веществ существует взаимное влияние атомов друг на друга.

В органических соединениях углерод может находиться в трех валентных состояниях. Им соответствует тетраэдрическая, тригональная и диагональная гибридизация. Тетраэдрическая гибридизация характерна для предельных углеводородов, с одинарными связями. Тригональная гибридизация характерна для этиленовых углеводородов, в которых образуются двойные связи. Диагональная гибридизация характерна для ацетиленовых углеводородов с тройной связью. Каждый тип гибридизации характеризуется длиной, энергией углерод-углеродных связей.

Первое валентное состояние атома углерода,  $sp^3$ -гибридизация. В гибридизации участвуют одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали и образуются четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали. Гибридные орбитали расположены в пространстве под равными углами ( $109^{\circ}28'$ ) друг к другу и направлены к углам тетраэдра. Такая гибридизация называется тетраэдрической. В результате перекрывания  $sp^3$ -орбиталей атома углерода с  $s$ -орбиталями атомов водорода образуются  $C-H$  связи в молекуле метана. Перекрывание происходит по линии, соединяющей ядра, общая электронная плотность в результате оптимально близка к ядрам, следовательно, химическая связь обладает высокой прочностью. Такую связь называют  $\sigma$  (сигма) связью. Образование углерод-углеродных  $\sigma$ -связей, например, в этане  $C_2H_6$ , пропане  $C_3H_8$  и др. происходит в результате перекрывания гибридных  $sp^3$ -орбиталей, причем перекрывание происходит так же, как и в случае  $C-H$  связей, вдоль линии, соединяющей ядра. Простая ( $\sigma$ ) связь допускает свободное вращение связываемых групп атомов, поэтому углеродная цепь органических молекул может принимать различные формы – конформации. Наиболее часто молекула принимает энергетически более выгодную конформацию, когда силы отталкивания между одинаковыми атомами минимальны.

Второе валентное состояние атома углерода,  $sp^2$ -гибридизация. Двойная связь состоит из двух различных по способу образования связей и представляет собой комбинацию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. У атома углерода осуществляется  $sp^2$ -гибридизация валентных электронов:  $1s + 2p \rightarrow 3sp^2$ .  $C-H$  связь образуется в результате перекрывания  $sp^2$ -орбитали атома углерода с  $s$ -орбиталью атома водорода по линии, соединяющей ядра. Углерод-углеродная связь образуется перекрыванием гибридных  $sp^2$ -орбиталей. Угол между  $\sigma$ -связями равен  $120^{\circ}$ . У каждого атома углерода остается по одному  $p$ -электрону, не участвующему в гибридизации. Орбитали  $p$ -электронов расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\sigma$ -связей; оси  $p$ -орбиталей параллельны между собой. Перекрыванием негибридизованных  $p$ -орбиталей (боковое перекрывание, не по линии, соединяющей ядра, в отличие от образования  $\sigma$ -связей) образуется  $\pi$ -связь. Электронная плотность  $\pi$ -связи дальше от ядер, слабее удерживается ядрами, поэтому прочность (энергия разрыва)  $\pi$ -связи значительно меньше, чем у  $\sigma$ -связи. В химических реакциях  $\pi$ -связь значительно легче (в более мягких условиях) разрывается, чем  $\sigma$ -связь, поэтому соединения, содержащие двойную связь, склонны к реакциям присоединения различных реагентов. В этих реакциях происходит разрыв  $\pi$ -связи и образование более прочных  $\sigma$ -связей. В отличие от  $\sigma$ -связи двойная связь не допускает свободного вращения, поэтому

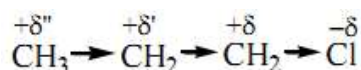
для соединений, содержащих двойную связь характерна пространственная цис-транс-изомерия.

Третье валентное состояние атома углерода,  $sp$ -гибридизация. Тройная связь представляет собой комбинацию одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей. У атома углерода, связанного с другими атомами тройной связью, осуществляется  $sp$ -гибридизация валентных электронов:  $1s + 1p \rightarrow 2sp$ .  $sp$ -Орбитали расположены под углом  $180^\circ$ . C–H связь образуется в результате перекрывания  $sp$ -орбитали атома углерода с  $s$ -орбиталью атома водорода, а углерод-углеродная связь образуется перекрыванием гибридных  $sp$ -орбиталей; перекрывание происходит по линии, соединяющей ядра атомов. У каждого атома углерода остается по два  $p$ -электрона, не участвующих в гибридизации. Орбитали  $p$ -электронов расположены в плоскостях, перпендикулярных плоскости  $\sigma$ -связей. Перекрыванием негибридизованных  $p$ -орбиталей образуются две  $\pi$ -связи,  $\pi$ - и  $\sigma$ -связи расположены в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Увеличение электронной плотности между атомами углерода тройной связи в сравнении с двойной углерод-углеродной связью усиливает электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами. Длина тройной связи меньше длины двойной углерод-углеродной связи. По этим причинам разрыв первой  $\pi$ -связи в молекуле ацетилена требует затраты большей энергии (происходит в более жестких условиях), чем в молекуле этилена.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ происходит по индукционному или мезомерному эффекту. Индуктивный эффект – это смещение электронной плотности по системе одинарных связей. Он зависит от электроотрицательности элементов и может быть положительный и отрицательный. Индуктивный эффект затухает по цепи.

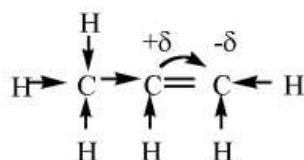
Мезомерный эффект – это смещение электронной плотности по системе кратных связей. Он может быть положительный, отрицательный и неполярный. Индукционный и мезомерный эффекты влияют на физико-химические свойства веществ.

Ковалентная связь неполярна, если связывает одинаковые атомы (H–H, Cl–Cl и др.). Если ковалентная связь образуется между различными по природе атомами, то электронная пара связи смещена к более электроотрицательному атому. Такая связь называется полярной. В органических молекулах в результате взаимного влияния смещение электронов одной связи индуцирует смещение электронов в соседних связях. В молекуле хлористого пропила



смещение электронной пары связи C–Cl к атому хлора приводит к образованию у атома хлора избыточной электронной плотности, что обозначают как  $-\delta$  (дельта), недостаток электронной плотности у атома углерода обозначают  $+\delta$ . Влияние атома хлора на смещение электронной плотности в углерод-углеродных связях уменьшается по мере удаления от атома хлора. Так,  $+\delta > +\delta' > +\delta''$ . Смещение электронов  $\sigma$ -связей называют в органической химии индукционным эффектом и обозначают как  $\pm J$  (Induction – индукция (англ.)). В молекуле хлористого пропила атом хлора обладает отрицательным индукционным эффектом  $-J_{\text{Cl}}$ .

Если  $\pi$ -связь находится в молекулах симметричного строения, таких как этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 2-бутен  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , то  $\pi$ -электронная плотность равномерно распределена между связуемыми атомами. В молекулах алкенов несимметричного строения мезомерный эффект приводит к смещению  $\pi$ -электронов, а так как  $\pi$ -электроны слабее связаны с ядрами, чем  $\sigma$ -электроны, то смещение их более значительно, чем смещение  $\sigma$ -электронов. Так, в молекуле пропилена  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ , полная структурная формула которого изображается как



смещение  $\sigma$ -электронов в связях С–Н приводит к более эффективному смещению  $\pi$ -электронов, что изображается вогнутой стрелкой.

Для органических соединений характерны два явления, редко встречающиеся или не встречающиеся среди неорганических соединений – изомерия и гомология. Гомология – явление существования длинных рядов органических соединений (гомологических рядов), обладающих однотипным химическим строением и сходными химическими свойствами. Каждый член гомологического ряда отличается от соседнего по составу на постоянную структурную единицу (гомологическую разность), чаще всего группу  $-\text{CH}_2-$ . Члены гомологического ряда называются гомологами. Например, гомологический ряд алканов. Общая формула для углеводородов этого ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n = 1, 2, 3$  и т.д. Члены этого ряда:  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$  и т.д.

Явление изомерии заключается в том, что при одинаковом качественном и количественном составе органические вещества могут иметь разное химическое строение. Например, этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  имеют одинаковую общую формулу  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , но разное химическое строение и, следовательно, разные химические и физические свойства. Этиловый спирт реагирует с органическими кислотами, легко окисляется. Этими свойствами не обладает диметиловый эфир, являясь малореакционноспособным веществом. Изомерия может быть пространственная и структурная. Структурная изомерия: углеродного скелета, положения кратной связи, положения функциональной группы. Пространственная изомерия подразделяется на геометрическую и оптическую. Геометрическая изомерия на примере 2-бутена. Физические и химические свойства геометрических изомеров. Оптическая изомерия. Понятие о хиральности. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода, энантиомеры (антиподы), рацематы. Проекционные формулы Фишера, знак вращения и конфигурация. Правила для определения относительной конфигурации. Физические и химические свойства оптических изомеров. Классификация органических реакций. По направлению: присоединение (А), замещение (S), отщепление (E), перегруппировка. По характеру реагирующих частиц: гомолитические (радикальные) и гетеролитические (нуклеофильные и электрофильные). Понятие о субстрате и реагенте, радикальных, нуклеофильных и электрофильных частицах. Понятие о моно-, би- и полимолекулярных реакциях.

**Радикальный механизм.** В этом случае при разрыве связи у каждого атома остается по одному электрону. Образуются радикалы – незаряженные частицы, имеющие неспаренный электрон. Такой разрыв связи называют гомолитическим. Реакции, протекающие по радикальному механизму, инициируются действием высоких температур, давления, ультрафиолетовым облучением и др. При осуществлении радикально-цепного механизма образование радикалов приводит к протеканию большого числа реакций, в которых происходит регенерация радикала.

**Ионный механизм.** В этом случае при гетеролитическом разрыве связи электронная пара остается у одного из атомов, образуются заряженные частицы – ионы:  $\text{A}\cdot\cdot\text{B} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$ . Эти реакции протекают чаще всего в присутствии различных катализаторов. В реакциях, протекающих по ионному механизму, одни реагенты являются электроноакцепторами. Это катионы или реагенты, содержащие атом с вакантной орбиталью. Такие реагенты называют электрофильными (от греч. «philos» – любящий что-либо, расположенный к чему-либо). Анионы или реагенты, содержащие атом с неподеленной электронной парой, называются электронодонорными или нуклеофильными (латинск. «nucleus» – ядро).

### Предельные углеводороды (алканы)



Алканами (или насыщенными, предельными углеводородами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеводородными атомами) его валентности насыщены водородом. В алканах все атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии (существуют только  $\sigma$ -связи). Общая формула гомологического ряда алканов  $C_nH_{2n+2}$ . Зная общую формулу, можно легко вывести формулу любого представителя гомологического ряда. Для названия предельных углеводородов используются тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура. Первые четыре представителя гомологического ряда имеют тривиальные названия (метан, этан, пропан, бутан). Названия последующих алканов производят от греческих числительных с добавлением суффикса –ан: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан. Суффикс –ан является систематическим для предельных углеводородов. При отрыве от молекулы алкана одного атома водорода образуются алкильные радикалы, названия которых образуются от названий соответствующих углеводородов путем замены суффикса –ан на –ил. Атомы углерода в молекуле углеводорода не равноценны по своему положению. В зависимости от количества связей с другими углеродными атомами они могут быть первичными, вторичными, третичными и четвертичными. Таким образом, углеводородные радикалы, содержащие свободную связь у первичного, вторичного или третичного атома углерода, являются соответственно первичными, вторичными или третичными.

Для названия разветвленных алканов по систематической номенклатуре (или номенклатуре ИЮПАК) вначале выбирают самую длинную цепь углеродных атомов, которая считается главной. Если существует несколько одинаковых по длине цепей, то главной является та, в которой больше разветвлений. Цепь нумеруют с того конца, где ближе расположен заместитель. Положение заместителя указывают цифрой, количество одинаковых заместителей обозначают приставками ди-, три-, тетра- и т.д. Заместители перечисляют в алфавитном порядке и добавляют название основной цепи.

Природными источниками предельных углеводородов являются нефть, природный и попутный газы. Алканы в промышленности получают крекингом фракций нефти. Крекинг – это термическое разложение углеводородов нефти без доступа кислорода. Среди лабораторных способов получения различают следующие:

- а) синтез без изменения углеродного скелета;
- б) синтез с уменьшением углеродного скелета;
- в) синтез с увеличением углеродного скелета.

Для алканов характерны реакции замещения (S) с разрывом связи C–H и реакции расщепления молекулы с разрывом как C–H, так и C–C-связей. Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Реакции замещения идут избирательно, наиболее легко – у третичного атома углерода. Под действием радикальных реагентов – таких как атомы галогенов, оксиды азота, кислород и т.д. – происходит гомолитический разрыв C–H-связей. Реакции замещения обычно идут по цепному радикальному механизму ( $S_R$ ), давая соответствующие продукты замещения. Особенностью радикальных реакций является образование смеси продуктов замещения – моно-, ди-, полизамещенных.

Окисление предельных углеводородов протекает также по радикально-цепному механизму. Процесс окисления высших алканов проводят при температуре 110–130 °C в присутствии катализатора (солей марганца). В этих условиях можно добиться получения только одного определенного продукта (с небольшими примесями). При обычных условиях и с использованием обычных окислителей (водный раствор перманганата калия) алканы не окисляются.

Крекинг и пиролиз алканов. Крекинг означает расщепление (cracking – англ.).

Пиролиз – это расщепление (разложение) при более высокой температуре (от греческих слов: *pyro* – огонь, *lysis* – разложение). Крекинг и пиролиз – это процессы распада алканов при высокой температуре в инертной атмосфере. Принято считать, что процессы крекинга осуществляются до 600 °С, а процессы пиролиза – выше 600 °С. До 350 °С алканы термически устойчивы, выше 1000 °С они разлагаются. Наиболее термически устойчив метан. Чем длиннее углерод-углеродная цепь алкана, тем меньше его термическая устойчивость. Процессы крекинга и пиролиза являются ведущими в нефтепереработке и нефтехимии. В нефтеперерабатывающей промышленности осуществляют каталитический крекинг газойля и мазута с использованием алюмосиликатных катализаторов. В этом процессе получают высокооктановый бензин. Пиролиз нефтяного сырья осуществляют в промышленности только термически. Термокаталитические варианты пиролиза исследованы в лабораторных условиях, но не используются в технологии из-за значительно меньшей экономичности в сравнении с термическими процессами. На старых установках пиролиз осуществляют при 790 °С, на современных – при 825 °С, 840 °С и давлении, близком к атмосферному. Целевыми продуктами пиролиза являются низшие олефины: этилен, пропилен. Кроме того, образуются 1,3-бутадиен (дивинил), ароматические углеводороды. Пиролизная смола используется для получения кокса. Пиролизу подвергают чаще всего легкие бензины. Процесс осуществляется по радикально-цепному механизму. Вторичные термические превращения алкенов приводят к образованию диеновых и ароматических углеводородов, которые при глубоких термических превращениях образуют высокомолекулярные продукты – смолу пиролиза.

#### Непредельные углеводороды (алкены, алкины)

Углеводороды, в молекулах которых, помимо  $\sigma$ -связей углерод-углерод и углерод-водород, имеются углерод-углеродные  $\pi$ -связи, называются непредельными, или ненасыщенными. **Алкенами** называют такие углеводороды, которые в открытой цепи содержат одну двойную связь. В таких молекулах углеродный атом затрачивает на соединение с соседним углеродным атомом две валентности с образованием двойной  $>C=C<$  связи, состоящей из одной  $\sigma$ -связи и одной  $\pi$ -связи. Алкены образуют гомологический ряд  $C_nH_{2n}$ . Родоначальником этого ряда является этилен:  $H_2C=CH_2$ .

По систематической номенклатуре названия алкенов образуются от систематических названий предельных углеводородов заменой суффикса –ан на суффикс –ен. Двойная связь входит в основную цепь; нумерация цепи производится с того края, где ближе располагается кратная связь; положение кратной связи указывается цифрой.

В промышленности этиленовые углеводороды получают крекингом фракций нефти или каталитическим дегидрированием предельных углеводородов; в лабораторных условиях – отщеплением галогенов или галогеноводородов от галогенопроизводных углеводородов, а также отщеплением воды от спиртов.

В алкенах атомы углерода находятся во втором валентном состоянии ( $sp^2$ -гибридизация). Из четырех орбиталей атома углерода гибридизованы только три, а одна оставшаяся  $2p$ -орбиталь остается негибридной. Эта орбиталь образует со второй  $2p$ -орбиталью другого атома углерода  $\pi$ -связь. Химическая активность алкенов связана с наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы. Двойная связь в молекуле алкенов образована  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями.  $\pi$ -Связь менее прочная и более реакционная, чем  $\sigma$ -связь, поэтому в определенных условиях  $\pi$ -связь обладает способностью разрываться. Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения; они легко окисляются и полимеризуются. Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер ( $A_E$ ), при этом двойная связь, являясь донором электронов, проявляет нуклеофильные свойства.

Непредельные углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи, называются **диеновыми** углеводородами. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Индивидуальные диеновые углеводороды называют, пользуясь принципами международной номенклатуры для алкенов, но количество

двойных связей указывают числительным ди-. Так образуется характерное для этих углеводородов окончание –диен. Положение двойных связей указывают цифрами. Для некоторых диеновых углеводородов сохраняются также тривиальные названия. В зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле диеновые углеводороды подразделяются на:

- кумулированные, в которых двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, например:  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  1,2-пропадиен;
- изолированные, в которых двойные связи разделены двумя или большим числом одинарных связей, например:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  1,5-гексадиен;
- сопряженные, в которых две двойные связи разделены одной простой связью. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Способы получения алкадиенов в большинстве случаев не отличаются от способов получения алкенов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды или в качестве исходного вещества применять соединение, уже содержащее двойную связь. Свойства диеновых углеводородов определяются их строением, взаимным расположением двойных связей в молекуле. Наибольшее значение имеют диены с сопряженными двойными связями. Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями обладают своеобразными свойствами: исключительно высокой реакционной способностью и значительной устойчивостью по сравнению с другими диенами. Эти соединения присоединяют реагент не только по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), но и к противоположным концам молекулы (1,4-присоединение). Очень важной в практическом отношении является способность диеновых углеводородов вступать в реакции полимеризации с образованием каучукоподобных продуктов. Такие реакции протекают под действием катализаторов, света и даже самопроизвольно. Образующиеся каучуки широко применяются в производстве промышленных товаров, в технике, в военном деле. Реакции полимеризации протекают с присоединением в 1,2- и 1,4-положения.

**Алкинами** называются углеводороды, в молекулах которых углеродные атомы затрачивают на соединение с соседним углеродным атомом три своих валентности, т.е. у одной пары углеродных атомов содержится, наряду с  $\sigma$ -связью, две  $\pi$ -связи (тройная связь). Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в  $sp$ -гибридном состоянии, и молекула алкина имеет линейную форму. Общая формула алкинов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Простейшим представителем является ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ . По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют от соответствующего предельного углеводорода заменой суффикса –ан на суффикс –ин. Цепь нумеруют с того края, где ближе тройная связь. Положение тройной связи указывают цифрой.

Наибольшее промышленное значение имеет ацетилен. В технике его получают пиролизом метана или действием воды на карбид кальция. Химическая активность алкинов обусловлена наличием кратной – тройной связи, поэтому для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения по тройной связи. Электронные облака  $\pi$ -связей в алкинах (2  $\pi$ -связи) рассредоточены в большем объеме по сравнению с алкенами (1  $\pi$ -связь), поэтому они менее прочны и, следовательно, более реакционноспособны. Все реакции присоединения, свойственные алкенам, наблюдаются и у алкинов и протекают даже несколько легче, но в целом реакционная способность алкенов и алкинов близка. У алкинов после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна  $\pi$ -связь, которая может вступить в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Механизм реакции присоединения к алкинам в общих чертах тот же, что и у алкенов – электрофильный ( $A_E$ ) и идет по той же схеме:  $\pi$ -комплекс  $\rightarrow$  ониевый ион  $\rightarrow$  продукт присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов). Так как атомы углерода в алкинах находятся в  $sp$ -гибридном состоянии, вследствие чего электронная плотность повышена в области связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ , то для алкинов более характерны реакции с нуклеофильными реагентами  $A_N$  (присоединение воды, спирта), чем с электрофильными.

Другой особенностью алкинов является наличие у некоторых из них так называемого ацетиленового атома водорода ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ). Так как атом углерода в алкинах находится в состоянии  $sp$ -гибридизации, то  $\sigma$ -связь между атомом углерода и водорода образована  $s$ -орбиталью атома водорода и  $sp$ -орбиталью атома углерода. В орбитали  $sp$  по сравнению с орбиталями  $sp^2$  и  $sp^3$  доля  $s$ -орбитали значительно выше – соответственно 50, 33 и 25 %.  $s$ -Электроны находятся ближе к ядру, чем  $p$ -электроны, поэтому электроны  $sp$ -орбитали значительно прочнее связаны с ядром, чем электроны  $sp^2$ - и тем более  $sp^3$ -орбиталей. Вследствие этого электронная пара связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  сильно "оттянута" в сторону атома углерода ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ) и потому возможен гетеролитический разрыв этой связи с отщеплением протона и образованием карбаниона ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ ), т.е. проявление у незамещенных алкинов кислотных свойств. Ацетилен – более слабая "кислота", чем вода, но более сильная, чем аммиак. Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, возможны реакции замещения атома водорода на другие группы.

#### Алициклические углеводороды (нафтены)

Другие названия этого ряда углеводородов: циклопарафины, нафтенческие углеводороды. Общая формула гомологического ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Названия образуются от названия соответствующего алкана с добавлением приставок цикло. В ряду циклоалканов можно выделить 4 основных типа изомерии: по размеру цикла, по положению заместителей в кольце, по числу атомов углерода в боковых цепях, изомерия внутри боковой цепи.

Для циклоалканов, содержащих циклы  $\text{C}_3-\text{C}_4$ , можно в качестве лабораторного метода получения использовать внутримолекулярную реакцию Вюрца. Циклопентан, циклогексан, циклогептан и их гомологи в лабораторных условиях можно получать термическим разложением кальциевых или бариевых солей двухосновных карбоновых кислот с последующим гидрированием циклических кетонов. Для получения 8-членных и более высоких циклов используют ториевые (Th) соли карбоновых кислот. Циклогексан и его гомологи в промышленности получают гидрированием бензола и его гомологов. Природным источником нафтенческих углеводородов является нефть. В нефтях содержатся циклоалканы с 5 и 6-членными циклами, термодинамически наиболее устойчивыми, углеводороды с другими циклами в нефтях не обнаружены.

Циклопропан и циклобутан – газообразные вещества при нормальных условиях. Температуры кипения и плотности циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в углеводородах, органических растворителях.

Циклопропан, циклобутан и их гомологи термодинамически неустойчивы; в химических реакциях циклы легко размыкаются, присоединяя по месту разрыва различные реагенты. В некоторой степени химические свойства таких циклоалканов аналогичны химическим свойствам алкенов. Циклоалканы, содержащие в цикле 5 и более углеродных атомов, термодинамически устойчивы, наиболее термодинамически устойчивы циклогексан, циклопентан и их гомологи. Для таких циклоалканов характерны реакции замещения. Одной из первых теорий, которая попыталась объяснить различную устойчивость циклов, была теория напряжения, созданная А. Байером в 1885 году. Байер предполагал, что все циклы имеют плоское строение. Нормальный угол между валентностями атома углерода в алканах, согласно тетраэдрической модели, составляет  $109^\circ 28'$ . При замыкании углеродных цепей в циклы происходит отклонение каждой валентности атома углерода от угла  $109^\circ 28'$ . Это создает напряжение в цикле и его неустойчивость. Отклонение каждой валентности атома углерода от угла  $109^\circ 28'$  Байер принял за меру устойчивости цикла. Согласно теории Байера наиболее устойчив циклопентан, а циклобутан и циклогептан обладают одинаковой неустойчивостью. Теория Байера хорошо соответствовала неустойчивости малых циклов. В те времена не были синтезированы высшие циклы и трудность их получения связывали с возможной неустойчивостью. Позднее, когда были получены углеводороды, содержащие циклы  $\text{C}_8$  и

выше, то оказалось, что по устойчивости они близки к циклогептану, а трудность их получения связана с малой вероятностью встречи концевых атомов углерода. С развитием рентгеноструктурного и других методов анализа стало возможным измерение длин связей и валентных углов в молекулах углеводородов. Было показано, что предположение Байера о плоском строении молекул циклоалканов неверно. Только молекула циклопропана имеет плоское строение. Циклобутан и более высокие циклы имеют неплоское строение, существуют в виде конформаций различной устойчивости. Для циклогексана наиболее термодинамически устойчивы три конформации: «кресло», «ванна», «твист». Наиболее устойчива конформация «кресла». В молекуле циклопропана угол между валентностями атома углерода не равен  $60^\circ$  (как угол равностороннего треугольника), а составляет  $104^\circ$ . Образование углерод-углеродных связей происходит в результате перекрывания гибридных  $sp^3$ -орбиталей не по линии, соединяющей ядра атомов углерода, происходит искривление («выгибание») орбиталей. Углерод-углеродные связи в молекуле циклопропана называют «бананообразными» связями. Они значительно слабее обычных  $\sigma$ -углеродных-углеродных связей в алканах, так как электронная плотность связей дальше от ядер, слабее связана с ядрами. По прочности такие связи занимают промежуточное положение между  $\sigma$ - и  $\pi$ -углерод-углеродными связями. Это объясняет неустойчивость циклопропана, легкость размыкания цикла под действием химических реагентов. В молекуле циклобутана за счет неплоского строения значительно меньше «выгибание» орбиталей и больше устойчивость цикла. Циклопропан и циклобутан, подобно алкенам, вступают в реакции присоединения с разрывом цикла. В отличие от алкенов циклопропан и циклобутан не озонируются и практически не окисляются раствором перманганата калия.

Химические свойства остальных циклоалканов аналогичны свойствам алканов, для них наиболее характерны реакции замещения. Циклопентан, циклогексан и их гомологи устойчивы к каталитическому гидрированию (катализаторы: Ni, Pt, Pd) в отличие от циклопропана и циклобутана. Они сохраняют стабильность при сравнительно жестких условиях: давлении  $\sim 1,5$ – $2,5$  МПа и температуре  $150$ – $200^\circ\text{C}$ . Углеводороды, содержащие в цикле более 6 атомов углерода, при гидрировании могут изомеризоваться в более стабильные пяти- или шестичленные циклы. Фтор реагирует со взрывом, разрушением молекулы циклоалкана и образованием  $\text{CF}_4$  и  $\text{HF}$ . Иодирование практически не осуществляется. При хлорировании или бромировании при нагревании или ультрафиолетовом облучении образуются продукты замещения. С разбавленной азотной кислотой ( $\sim 10$ – $15\%$ ) при нагревании ( $140$ – $150^\circ\text{C}$ ) осуществляется реакция нитрования. Концентрированная азотная кислота при нагревании является не только нитрующим реагентом, в значительной степени осуществляется окисление. В присутствии хлорида алюминия при  $800^\circ\text{C}$  метилциклопентан на  $70\%$  изомеризуется в циклогексан.

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

К классу ароматических углеводородов относятся бензол, его полиядерные аналоги и их алкильные производные. Бензол,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , был получен впервые в 1825 году и спор о структуре и характере связей в этом соединении длился около тридцати лет. В 70-х гг. XIX в. было установлено, что все шесть атомов углерода (а также и все шесть атомов водорода) в бензольном кольце равноценны. В 1865 г. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу с чередующимися двойными связями. Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, стороны которого равны и составляют  $0,14$  нм. Это расстояние является средним значением между величинами  $0,154$  нм – длина одинарной связи и  $0,134$  нм – длина двойной связи. Энергия  $\text{C}-\text{C}$  – связи в молекуле бензола составляет  $490$  кДж/моль. Углеродные атомы и связанные с ним шесть атомов водорода лежат в одной плоскости. Углы, образованные связями  $\text{H}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$ , равны  $120^\circ$ . Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Гибридные орбитали образуют три  $\sigma$ -связи (две  $\text{C}-\text{C}$  и одну  $\text{C}-\text{H}$ ). Негибридные  $2p$ -орбитали всех атомов углерода, расположенные перпендикулярно

плоскости кольца, перекрываются между собой и образуют устойчивую замкнутую электронную систему. Дипольный момент молекулы бензола равен нулю. В результате такого равномерного перекрывания 2p-орбиталей всех шести углеродных атомов происходит выравнивание простых и двойных связей, т.е. в молекуле бензола отсутствуют классические двойные и одинарные связи. В такой молекуле достигается идеальное сопряжение  $\pi$ -связей. Это приводит к большой устойчивости бензольного кольца. Мерой устойчивости (энергией сопряжения) является величина 150,7 кДж/моль. На данную величину реальная молекула бензола отличается от структуры, выраженной формулой Кекуле. Таким образом, признаки ароматичности и химическая устойчивость ароматических соединений связываются с особенностями их строения.

Ароматичность – признак органических соединений, обладающих совокупностью следующих особых свойств: равномерное распределение  $\pi$ -электронной плотности в молекуле, наличие единой замкнутой системы  $\pi$ -электронов в молекуле. Это основной признак ароматичности; преимущественное вступление в реакции замещения, а не присоединения (несмотря на формальную насыщенность); высокая устойчивость к окислителям. Связь между углеродными атомами в молекуле бензола называется ароматической связью.

Общая формула гомологического ряда бензола  $C_nH_{2n-6}$ , при  $n = 6$ . Теория строения предусматривает существование только одного изомера с формулой  $C_6H_6$ , а также только одного его ближайшего гомолога с формулой  $C_7H_8$ . Изомерия в ароматическом ряду связана как с величиной и числом, так и с положением радикалов в кольце. Два радикала в ядре могут занимать три разных положения. При названии ароматических углеводородов их рассматривают как производные бензола. Положение заместителей можно указывать цифрами или, если заместителей только два, буквами: о- (орто-), м- (мета-) и п- (пара-), которые соответствуют положениям 1,2, 1,3 и 1,4. Правилами ИЮПАК допускается употребление тривиальных названий – толуол, ксилол, стирол – и их производных.

В промышленности ароматические углеводороды получают путем сухой перегонки каменного угля и из нефти. Синтетическим путем бензол может быть получен при каталитическом (Pt, Pd) дегидрировании циклогексана, а также тримеризацией ацетилена. Несмотря на формальную ненасыщенность, бензол проявляет химические свойства, характерные для предельных углеводородов, т.е. вступает в реакции замещения и устойчив в реакциях присоединения и окисления. Реакции замещения в ароматическом ряду протекают по электрофильному механизму, являющемуся полярным ступенчатым процессом. По механизму электрофильного замещения ( $S_E$ ) протекают реакции алкилирования, галогенирования, нитрования, сульфирования. При этом могут быть получены гомологи бензола и его функциональные производные.

#### Правила ориентации в бензольном кольце

Молекула бензола симметрична, и все шесть атомов углерода совершенно равноценны. Поэтому в реакциях электрофильного замещения электрофильная частица может атаковать с равной вероятностью любой из шести атомов углерода. Совсем по-другому идет замещение водорода в бензольном ядре, если там уже имеется заместитель. В соединениях такого типа нарушена симметрия  $\pi$ -электронного облака и электрофильная частица будет атаковать атом углерода, который имеет наибольшую электронную плотность. В зависимости от природы заместителя в монозамещенных ароматических углеводородах в реакциях замещения могут образовываться три типа дизамещенных продуктов.

На основании большого фактического материала, а также с помощью квантово-механических методов расчета можно предсказать, какое из доступных для замещения положений ядра будет замещаться предпочтительно. Сформулированы закономерности влияния заместителей на направление протекания реакций замещения (правила ориентации).

Различают две группы заместителей.

1. Заместители первого рода:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{R}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{Hal}$ . Все эти заместители обладают электронодонорными свойствами. Они смещают электронную плотность в

сторону кольца, т.е. обладают положительным мезомерным эффектом. В результате такого смещения электронная плотность бензольного кольца увеличивается, что облегчает протекание реакций электрофильного замещения. Поэтому такие заместители называются активирующими. Они ориентируют новый заместитель в орто- и пара- положения.

2. Вторая группа – заместители (ориентанты) второго рода:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}=\text{N}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{CHO}$ . Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т.е. обладают электроноакцепторными свойствами и проявляют отрицательный мезомерный эффект. Они дезактивируют бензольное кольцо, затрудняют реакции электрофильного замещения и ориентируют входящий заместитель в мета-положение.

Многоядерными называют ароматические углеводороды, содержащие в молекулах два или более бензольных ядер. Среди них различают: а) ароматические углеводороды с неконденсированными (изолированными) бензольными ядрами, в которых каждое ядро изолированно, т.е. не имеет общих с другими ядрами углеродных атомов; б) ароматические углеводороды с конденсированными бензольными ядрами; в них два или несколько ядер имеют общие углеродные атомы.

Углеводороды первого типа в свою очередь подразделяются на группы в зависимости от способа соединения друг с другом их бензольных ядер:

А) Углеводороды с непосредственно связанными бензольными ядрами. Простейший многоядерный ароматический углеводород содержит два непосредственно связанных друг с другом остатка бензола, т.е. два фенильных радикала, и называется дифенилом. Он имеет состав  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ , а строение его выражается формулой  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Б) Углеводороды с бензольными ядрами, связанными посредством углеродных атомов, не входящих в цикл. Такие углеводороды рассматривают как производные ациклических углеводородов, в которых водород замещен ароматическими радикалами. Простейший из них дифенилметан. Наибольшее значение имеют производные трифенилметана. Большую группу производных этого углеводорода представляют трифениламиновые красители и индикаторы: фенолфталеин, аурин, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый.

Простейшим ароматическим соединением с конденсированными ядрами является нафталин – углеводород, состав которого, как установил А.А. Воскресенский (1858), выражается формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Нафталин содержится в каменноугольной смоле, при перегонке которой отгоняется с фракциями, кипящими в пределах  $160-270\text{ }^\circ\text{C}$ . При охлаждении он выделяется в виде твердой кристаллической массы; его отжимают от жидких продуктов и подвергают очистке.

Плоская молекула нафталена содержит два конденсированных бензольных ядра, т.е. две ароматические циклические группировки, у которых два углеродных атома общие. Углеродные атомы молекулы нафталена нумеруют, так как в отличие от бензола, не все атомы углерода равноценны. Атомы 9 и 10, являющиеся общими для обоих ядер, занимают особое положение и не связаны с водородными атомами. Остальные углеродные атомы, как и в бензоле, содержат по одному атому водорода. Атомы 1, 4, 5 и 8 находятся в непосредственной связи с атомами 9 и 10, одинаковы по своему положению и называются  $\alpha$ -углеродными атомами ( $\alpha$ -положение в нафталеине). Углеродные атомы 2, 3, 6 и 7 удалены от атомов 9 и 10. Между собой они тоже одинаковы по положению, и их называют  $\beta$ -углеродными атомами ( $\beta$ -положение в нафталеине).

Электронная плотность в нафталеине распределена менее симметрично, чем в бензоле. Связи  $\text{C}_1-\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3-\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5-\text{C}_6$  и  $\text{C}_7-\text{C}_8$  имеют более двойной характер (длина связи  $0,138\text{ нм}$ , порядок связи  $1,72$ ), а связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4-\text{C}_9$ ,  $\text{C}_9-\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6-\text{C}_7$  и  $\text{C}_8-\text{C}_{10}$  более близки к одинарным (длина связи  $0,142\text{ нм}$ , порядок связи  $1,6$ ). Это свидетельствует о близости нафталена к непредельным соединениям. Поэтому говорят о квазиароматичности

нафталина. Энергия мезомерии нафталина составляет 250 кДж/моль, что меньше значения, рассчитанного исходя из энергии стабилизации бензола (2 x 150), и также свидетельствует о квазиароматических свойствах нафталина. От нафталина можно образовать два одновалентных радикала  $-C_{10}H_7$ , которые называют  $\alpha$ -нафтилом и  $\beta$ -нафтилом.

В чистом виде нафталин образует блестящие чешуйки с характерным запахом. Не растворяется в воде, растворим в органических растворителях. Обладает инсектицидным действием; на этом основано применение его как средства против моли при хранении шерстяных вещей, пушнины и т.д.

В реакциях нафталин и его производные проявляют, подобно бензолу, ароматические свойства. Для него более характерны реакции замещения. Но благодаря квазиароматичности нафталин легче, чем бензол, вступает в реакции присоединения и окисления. В реакциях электрофильного замещения наиболее легко замещаются атомы водорода в  $\alpha$ -положении, в то время как  $\beta$ -водородные атомы менее активны. При действии на нафталин галогенами в присутствии катализатора, а также в реакции нитрования получают  $\alpha$ -производные нафталина.  $\beta$ -Производные могут быть получены, но не прямым путем, а специальными методами. При действии на нафталин концентрированной серной кислоты (реакция сульфирования) сульфогруппа в зависимости от температурных условий может замещать водород как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положении; при 80 °С главным продуктом реакции является  $\alpha$ -нафталинсульфо-кислота, а при 160 °С –  $\beta$ -нафталинсульфо-кислота. Нафталин легче бензола вступает в реакции присоединения. Гидрирование может осуществляться путем химического восстановления активным водородом в момент выделения. При действии металлического натрия в этиловом спирте при кипячении сначала присоединяется два атома водорода в одном бензольном кольце в  $\alpha$ -положения с образованием 1,4-дигидронафталина. При более высокой температуре (металлический натрий с амиловым спиртом при кипячении) присоединяется четыре атома водорода в одном бензольном ядре с образованием тетрагидронафталина (тетралина). Гидрирование обоих бензольных колец возможно только в присутствии катализатора. В результате присоединения десяти атомов водорода образуется декагидронафталин – декалин. Тетралин и декалин применяются в технике как очень хорошие растворители для жиров и масел, для изготовления лаков, а также в качестве добавки к моторному топливу.

Нафталин окисляется гораздо легче, чем бензол. При окислении кислородом воздуха на катализаторе ( $V_2O_5$ ) одно из бензольных колец молекулы нафталина разрушается. Два атома углерода в  $\alpha$ -положении окисляются до карбоксильных групп с образованием фталевой кислоты. Этим способом в технике получают фталевый ангидрид, который образуется при нагревании фталевой кислоты.

Антрацен – ароматический углеводород состава  $C_{14}H_{10}$ . Содержится в каменноугольной смоле. В молекуле три конденсированных бензольных ядра. Чистый антрацен – бесцветное кристаллическое вещество. Не растворим в воде, растворяется при нагревании в бензоле. По химическим свойствам антрацен благодаря наличию в его молекуле трех конденсированных ядер еще больше отличается от бензола, чем нафталин. Наибольшую активность в реакциях проявляет центральное ядро антрацена, и реакции замещения и присоединения идут в первую очередь за счет мезо-положений. Почти весь добываемый из каменноугольной смолы антрацен путем окисления перерабатывается в антрахинон – исходное вещество для синтеза красителя ализарина и других антрахиноновых красителей.

В высших фракциях каменноугольной смолы, кроме нафталина и антрацена, содержатся и другие многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Так, изомером антрацена является фенантрен – углеводород состава  $C_{14}H_{10}$ , содержащий три конденсированных ядра и отличающийся от антрацена лишь расположением ядер. Углеводороды с четырьмя конденсированными ядрами – это пирен



и хризен. Установлено, что некоторые многоядерные ароматические соединения оказывают вредное действие на организм, вызывая злокачественные опухоли; они были названы канцерогенными веществами (от латинского слова cancer – рак). Примером могут служить бензпирен и дибензантрацен с пятью и шестью конденсированными ядрами соответственно.

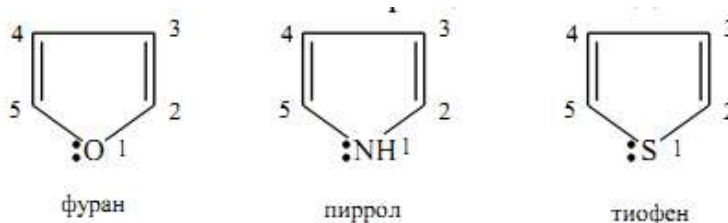
### Гетероциклические соединения

Определение, классификация гетероциклических соединений, их распространение в природе, значение. Пятичленные гетероциклы: пиррол, фуран, тиофен. Электронное строение, валентное состояние гетероатомов. Энергия мезомерии пятичленных гетероциклов. Взаимопревращения гетероциклов. Квазиароматические свойства гетероциклов. Реакции присоединения: гидрирование. Реакции электрофильного замещения. Мягкие нитрующие, ацилирующие и сульфорирующие средства. Сравнение реакционной способности бензола и пятичленных гетероциклов. Ацидофобность пиррола и фурана. Кислотные и основные свойства пиррола. Природные соединения, содержащие ядро пиррола.

Шестичленные гетероциклы. Пиридин, пиримидин. Биологически активные соединения, содержащие кольца пиридина и пиримидина: витамины, азотистые основания, алкалоиды.

Гетероциклическими называют циклические соединения, содержащие в циклах, кроме атомов углерода, один или несколько других атомов (гетероатомов), валентность которых больше или равна двум. Чаще всего роль гетероатомов выполняют атомы кислорода, азота и серы. К этому ряду веществ не относят циклические производные соединений открытого ряда: циклические ангидриды кислот, циклические амиды, циклические простые эфиры и др. Гетероциклические соединения распространены в природе, они входят в структуру сложных белков. Гетероциклические соединения входят в структуру важнейших лекарственных препаратов, различных красителей.

К пятичленным гетероциклам с одним гетероатомом относятся фуран, пиррол и тиофен:

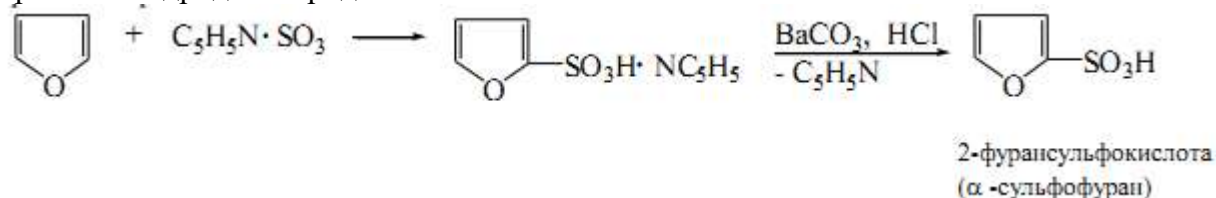


Положения 2, 5 обозначают  $\alpha$ , а положения 3, 4 –  $\beta$ . С помощью различных физико-химических методов анализа было установлено, что фуран, пиррол и тиофен имеют плоское циклическое строение, длины связей являются промежуточными между простыми и двойными связями. Изучение химических свойств показало, что для них характерны реакции электрофильного замещения. Таким образом, фуран, пиррол и тиофен являются ароматическими соединениями. У каждого гетероатома имеется неподеленная электронная пара, которая сопряжена с  $\pi$ -электронами двойных связей. В результате делокализации неподеленной электронной пары гетероатомов и четырех  $\pi$ -электронов атомов углерода образуется  $\pi$ -электронное облако из 6  $\pi$ -электронов (ароматический секстет  $\pi$ -электронов). Однако ароматичность фурана, пиррола и тиофена существенно отличается от ароматичности бензола. В молекуле бензола  $\pi$ -электронное облако идеально равномерно распределено по кольцу и электронную плотность у каждого атома углерода условно принимают за 1. В 5-членных гетероциклах ароматический секстет  $\pi$ -электронов распределяется на 5 атомов и электронная плотность у каждого атома больше 1. Гетероатомы (O, N, S) более электроотрицательны, чем атом углерода, поэтому  $\pi$ -электронное облако смещено к гетероатому. Наибольшая электронная плотность у гетероатома, в  $\alpha$ -положении больше, чем в  $\beta$ . В ряду фуран, пиррол, тиофен ароматический характер в наибольшей степени выражен у тиофена, а диеновый характер –

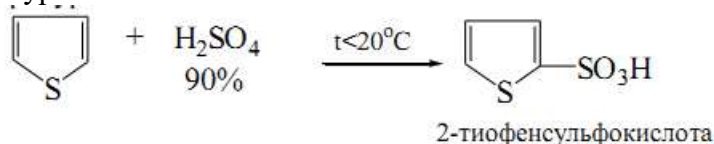
у фурана. Это объясняется тем, что в молекуле фурана, в сравнении с пирролом и тиофеном, наименьшая делокализация неподеленной электронной пары, так как атом кислорода более электроотрицателен, чем атомы азота и серы. Энергия сопряжения (энергия делокализации) молекулы тиофена составляет 130 кДж/моль (для молекулы бензола  $E = 150$  кДж/моль),  $E$  фурана = 92 кДж/моль, а  $E$  пиррола = 117 кДж/моль. В пятичленных гетероциклах у каждого гетероатома имеется неподеленная электронная пара и, согласно теории Льюиса, они могут проявлять основность. Однако в результате делокализации неподеленной электронной пары гетероатома в кольцо и образования ароматического секстета  $\pi$ -электронов основность практически отсутствует. В нефтях фуран, пиррол, тиофен и их гомологи относят к веществам нейтрального характера.

В сильноокислых средах (концентрированные  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ ) фуран, в меньшей степени пиррол и в небольшой степени тиофен могут присоединять протон за счет неподеленной электронной пары. Ароматичность при этом нарушается, образуется катион диенового строения, который легко вступает в реакции присоединения (полимеризацию), образуя высокомолекулярные соединения – смолы, (происходит осмоление). Таким образом, реакции электрофильного замещения для 5-членных гетероциклов нельзя осуществлять в сильно кислых средах.

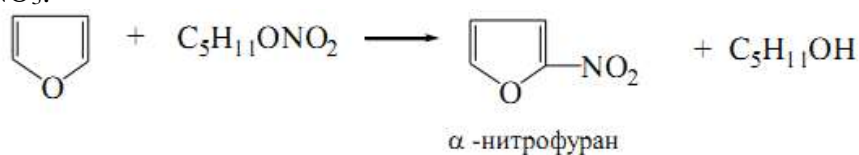
Сульфирование фурана и пиррола обычно осуществляют комплексным соединением серного ангидрида с пиридином.



Аналогично сульфируют пиррол. Тиофен можно сульфировать 90 %  $H_2SO_4$  при комнатной температуре:

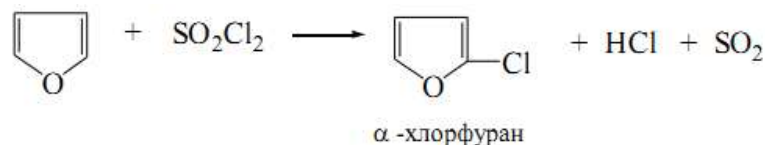


Для нитрования используют соединения нейтрального характера, содержащие нитрогруппу, например,  $C_5H_{11}ONO_2$  (амилнитрат) – сложный эфир амилового спирта  $C_5H_{11}OH$  и  $HNO_3$ :

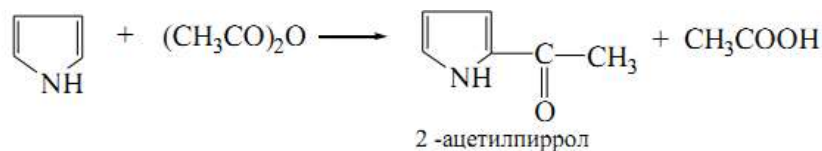


Аналогично нитруют пиррол. Тиофен можно нитровать растворами азотной кислоты в уксусной кислоте или уксусном ангидриде при температуре не выше  $20^\circ C$ .

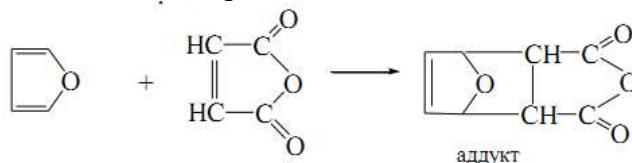
Хлорирование для фурана, пиррола и тиофена осуществляют хлористым сульфуром  $SO_2Cl_2$ :



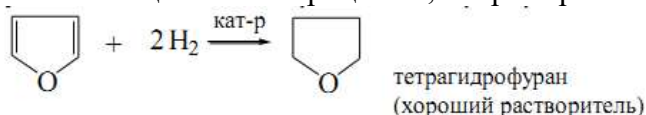
Бромирование осуществляют растворами брома в диоксане ( $t < 0^\circ C$ ). Алкилирование по Фриделю-Крафтсу-Густавсону осуществить не удастся из-за осмоления гетероциклов. Тиофен можно алкилировать алкенами в присутствии слабых кислот Льюиса ( $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$ ). Реакцию ацилирования фурана, пиррола и тиофена проводят, используя ангидриды кислот и слабые кислоты Льюиса ( $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$ ):



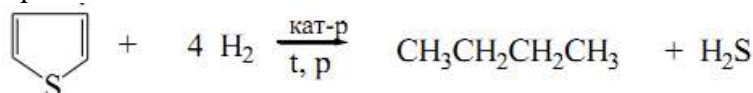
Диеновый характер в наибольшей степени выражен у фурана, он легко взаимодействует с малеиновым ангидридом:



Пиррол и тиофен не образуют подобные аддукты. При каталитическом гидрировании образуются насыщенные гетероциклы, например:

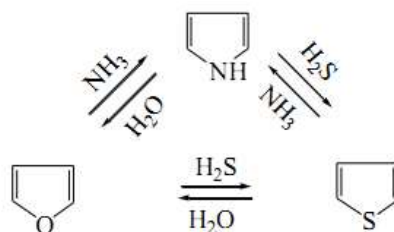


Каталитическое гидрирование тиофена в жестких условиях приводит к образованию бутана и сероводорода:



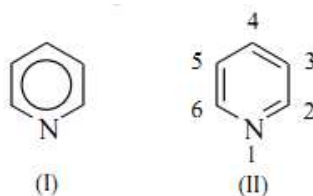
Эта реакция осуществляется в процессе гидроочистки нефтяных фракций. Фуран, пиррол, тиофен и их гомологи в незначительных количествах содержатся в нефтях. В нефтях также содержатся гибридные структуры 5-членных гетероциклов в сочетании с ароматическими и нафтеновыми кольцами. Пиррол и тиофен в небольших количествах содержатся в каменноугольной смоле. Производное фурана – 2-фуранкарбальдегид (фурфурол) образуется при гидролизе различного растительного сырья: отруби, солома, подсолнечная шелуха и др. В промышленности тиофен получают в процессе парофазной дегидроциклизации н-бутана в присутствии серы.

Взаимопревращения гетероциклов (реакция Ю.К. Юрьева). Катализатор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , температура  $\sim 400^\circ\text{C}$ .



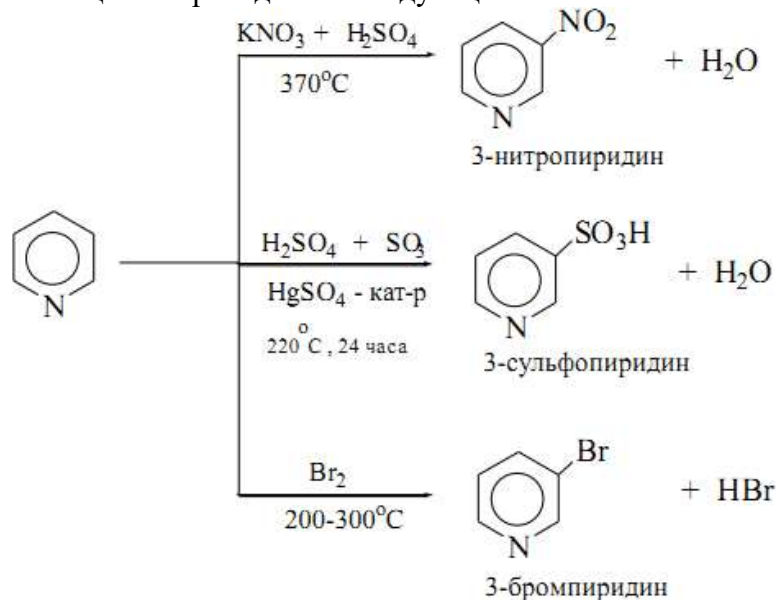
Температуры кипения 5-членных гетероциклов: у фурана  $32^\circ\text{C}$ , пиррола  $131^\circ\text{C}$ , тиофена  $84^\circ\text{C}$ . Повышенная температура кипения пиррола объясняется ассоциацией молекул за счет образования водородных связей. Фуран, пиррол и тиофен практически нерастворимы в воде. Тиофен и пиррол используются главным образом для получения лекарственных средств. Пиррольное кольцо входит в структуру гемина – пигмента крови и в структуру хлорофилла – пигмента растений. Гемин является составной частью гемоглобина, участвует в переносе кислорода к тканям. Хлорофилл является биокатализатором процесса фотосинтеза, в котором с использованием энергии солнечного света из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит образование углеводов и выделение  $\text{O}_2$ . Фурфурол (2-фуранкарбальдегид) используется для получения фурановых смол, устойчивых к агрессивным средам. В нефтепереработке фурфурол используется для селективной очистки масел от полициклических ароматических соединений.

К шестичленным гетероциклическим ароматическим соединениям с одним гетероатомом относится пиридин



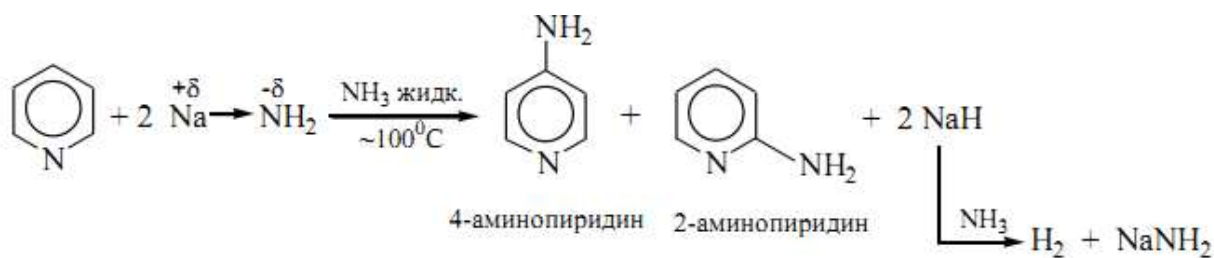
Положения 2, 6 обозначают  $\alpha$ ; 3, 5 –  $\beta$ ; 4 –  $\gamma$ . Пиридин – бесцветная жидкость, температура кипения 115 °С, очень токсичен. Пиридин обладает ароматическим характером. Молекула пиридина имеет плоское строение, длины углерод-углеродных связей одинаковы (0,139 нм), а длины связей углерод-азот составляют 0,137 нм (промежуточное значение между длиной простой связи C–N – 0,147 нм и двойной C=N – 0,128 нм). Энергия сопряжения молекулы пиридина составляет 138 кДж/моль. В молекуле пиридина ароматический секстет  $\pi$ -электронов образуется из 5р-электронов атомов углерода и одного р-электрона атома азота. Неподделенная электронная пара азота не участвует в образовании ароматического секстета. В отличие от пиррола в молекуле пиридина неподделенная электронная пара не делокализована в кольцо, поэтому у пиридина значительно выше основность, чем у пиррола. С сильными кислотами пиридин образует соли.

В молекуле пиридина в результате электроноакцепторности атома азота  $\pi$ -электронное облако смещено к атому азота. Наибольшим образом обеднены  $\alpha$  и  $\gamma$ -положения. Электрофильное замещение осуществляется в положения 3, 5. Реакции электрофильного замещения пиридина протекают в очень жестких условиях. Это объясняется не только обедненностью кольца электронной плотностью. В кислых средах происходит образование пиридиниевого катиона, затрудняющее электрофильную атаку. Электрофильное замещение для пиридина происходит при 200–300 °С, подобные реакции для других ароматических соединений осуществляются в более мягких условиях, поэтому часто в этих реакциях пиридин используется как растворитель. Некоторые реакции электрофильного замещения приведены в следующей схеме:

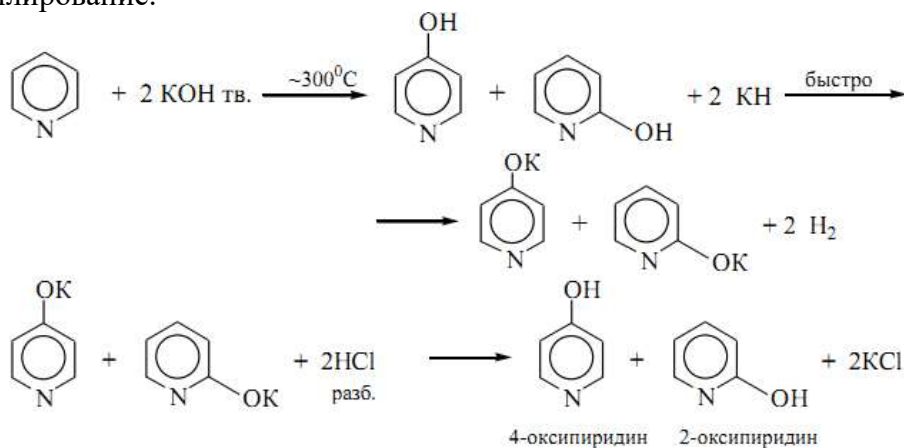


Смещение электронного облака к атому азота и обедненность кольца электронной плотностью дает возможность протекания для пиридина реакций нуклеофильного замещения. Примеры реакций нуклеофильного замещения.

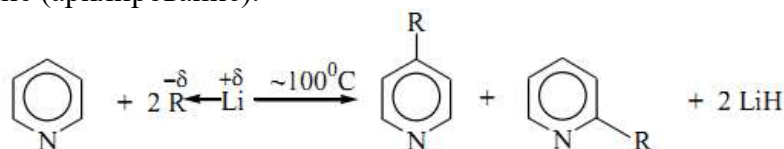
а) Аминирование.



б) Гидроксилирование.



в) Алкилирование (арилирование).



Реакции нуклеофильного замещения (а, б, в) преимущественно осуществляются в положение 2 молекулы пиридина. Пиридин и его гомологи в небольших количествах содержатся в нефтях, в каменноугольной смоле. Структура пиридина входит в структуру многих лекарственных веществ. Производное пиридина – амид никотиновой кислоты является витамином РР. Пиридиновое кольцо входит в структуру некоторых алкалоидов, сложных соединений, содержащихся в растениях, имеющих сильное физиологическое воздействие, таких как никотин.

Конденсированные гетероциклические ароматические соединения, содержащие атом азота. Индол (2,3-бензопиррол). Кристаллическое вещество, температура плавления 52 °С, температура кипения 253 °С. Индол содержится в небольших количествах в нефтях, в каменноугольной смоле. Как и пиррол является веществом нейтрального характера: неподеленная пара азота делокализована в кольцо и участвует в образовании ароматического секстета. Индол, подобно пирролу, не выдерживает действия концентрированных кислот, осмоляется, поэтому реакции электрофильного замещения осуществляют теми же реагентами, что и для пиррола, они протекают в положение 3 (влияние бензольного кольца за счет эффекта сопряжения).

Хинолин (2,3-бензопиридин). Жидкость желтоватого цвета, температура кипения 237 °С. Как и пиридин обладает основностью, с сильными кислотами образует соли. Для хинолина возможны реакции электрофильного замещения, которые легче идут по бензольному кольцу, и реакции нуклеофильного замещения по пиридиновому кольцу. Изохинолин (3,4-бензопиридин). Кристаллическое вещество, температура плавления 24 °С, температура кипения 242 °С. По химическим свойствам близок к хинолину. Как и хинолин, обладает основностью, с сильными концентрированными кислотами образует соли. Структура изохинолина входит в структуру папаверина, одного из алкалоидов, входящих в состав опия, обладающего сильным физиологическим действием. Хинолин и изохинолин содержатся в небольших количествах в нефтях, в каменноугольной смоле.

### Галогенопроизводные углеводов

Строение и классификация галогенопроизводных. Моногалогенопроизводные



алканов. Изомерия, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды. Электронное строение. Физические свойства. Получение галогеналканов: из алканов, спиртов, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения галогена. Взаимодействие с водными растворами щелочей, спиртами, аминами, солями синильной кислоты. Механизм реакций  $S_N1$  и  $S_N2$ . Правило Зайцева. Взаимодействие галогеналканов с металлами: натрием, цинком. Галогенопроизводные непредельных углеводородов. Винилхлорид, электронное строение. Причина низкой реакционной способности в реакциях  $S_N$ . Галогенопроизводные бензола и его гомологов. Строение арилгалогенидов. Получение. Условия галогенирования в ядро и в боковую цепь. Химические свойства. нуклеофильное замещение атома галогена. Сравнение химической активности галогена в кольце и в боковой цепи.

По углеводородному радикалу, связанному с галогеном, различают предельные галогенопроизводные (алкилгалогениды), непредельные (этиленовый, диеновый, ацетиленовый и другие типы непредельных радикалов), нафтеновые (циклоалкилгалогениды), ароматические. Это наиболее общий тип классификации галогенопроизводных. Внутри каждого вышенаписанного ряда различают галогенопроизводные по природе галогена: фтор-, хлор-, бром-, иодпроизводные; по числу атомов галогенов, содержащихся в молекуле: моно-, ди-, три- и т.д. полигалогидпроизводные.

Моногалогидпроизводные предельных углеводородов (алкилгалогениды) имеют общие формулы:  $C_nH_{2n+1}-Hal$ ,  $R-X$ , где  $Hal$  ( $X$ ): F, Cl, Br, I. В формуле алкилгалогенида по систематической номенклатуре (ИЮПАК) проводят нумерацию самой длинной и наиболее разветвленной цепи с того конца, ближе к которому атом галогена. Галоген называют как приставку, цифрой указывая его положение. Для простейших галогенопроизводных используется радикально-функциональная номенклатура. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным, третичным) связан атом галогена, различают первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные. В ряду галогенопроизводных изомерия связана со строением углеродного скелета и с положением галогена в углеродной цепи.

Получают галогенированием алканов, присоединением галогенов и галогеноводородов к алкенам и алкинам, замещением гидроксигруппы в спиртах на галоген при действии галогеноводородных кислот. По реакционной способности галогеноводороды располагаются в ряд:  $HI > HBr > HCl$ . Замещение гидроксигруппы легче всего происходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего в первичных. Иодистый водород не всегда можно использовать для получения иодпроизводных, так как благодаря восстановительным свойствам иодистого водорода иодистые алкилы могут превращаться в углеводороды. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген можно осуществить также с помощью галогенидов фосфора и серы.

Температуры кипения и плотности увеличиваются при переходе от фторпроизводных к иодпроизводным. Алкилгалогениды – это полярные вещества, практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях (этиловом спирте, диэтиловом эфире). Токсичны.

Алкилгалогениды являются реакционноспособными веществами и используются в органическом синтезе для получения различных функциональных производных. Связь  $R^{+\delta} \rightarrow Hal^{-\delta}$  сильно поляризована, поэтому для алкилгалогенидов наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ : S – substitution – замещение, N – nucleophilic – нуклеофильный). Скорость замещения атомов галогенов в алкилгалогенидах в значительной степени зависит от строения радикала, с которым связан атом галогена, а также от природы атома галогена, нуклеофильного реагента и растворителя. Реакции нуклеофильного замещения в зависимости от строения радикалов осуществляются по разным механизмам. Для первичных галогенопроизводных осуществляется одностадийный механизм нуклеофильного замещения. Реакции, протекающие по такому

механизму, называют реакциями нуклеофильного замещения 2-го порядка ( $S_N2$ ). В реакциях гидролиза, протекающих по этому механизму, скорость реакции пропорциональна концентрации гидроксильных ионов и концентрации галогеналкила. Бимолекулярный механизм не осуществляется для третичных галогенопроизводных, так как из-за стерических затруднений осложняется образование переходного состояния. По способности к замещению галогены располагаются в ряд  $I > Br > Cl$ . В реакциях нуклеофильного замещения в молекулы органических соединений с помощью алкилгалогенидов вводят алкильные радикалы, т.е. они являются алкилирующими реагентами.

Алкилгалогениды способны отщеплять галогеноводороды с образованием алкенов. Реакции отщепления (элиминирования) могут проходить по мономолекулярному  $E1$  и бимолекулярному  $E2$  механизмам. Реакции замещения типа  $S_N1$  обычно сопровождаются реакциями отщепления  $E1$ . Эти реакции конкурируют между собой: при гидролизе третичных галогеналкилов повышение температуры и концентрации щелочи увеличивает роль реакции элиминирования.

Ди- и полигалогенопроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или у разных атомов углерода. Галогенопроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются геминальными; если же атомы галогена находятся у рядом стоящих атомов углерода – вицинальными. Ди- и полихлориды можно выделить из продуктов хлорирования алканов. Геминальные дигалоидпроизводные образуются при действии пентагалогенидов фосфора на альдегиды и кетоны. Ди- и полигалогенопроизводные, как и моногалогеналкилы, вступают в различные реакции нуклеофильного замещения.

В технике используются как растворители хлористый метилен  $CH_2Cl_2$ , хлороформ  $CHCl_3$ , четыреххлористый углерод  $CCl_4$ . Большое применение в технике охлаждения получили полифторхлоруглеводороды (фреоны), такие как  $CF_2Cl_2$ ,  $CHF_2Cl$ ,  $CClF_2-CF_2Cl$  и др. Хлорированием *n*-парафинов  $C_{12}-C_{16}$  получают различные хлорпарафины, имеющие различное применение в зависимости от содержания хлора. Хлорпарафины с небольшим содержанием хлора (12–14 %) применяют для синтеза ПАВ, с содержанием хлора 40–50 % применяют в качестве пластификаторов и добавок к смазочным маслам, для пропитки тканей, чтобы придать гидрофобность и огнестойкость; хлорпарафины с содержанием ~70 % хлора применяются как добавка к пластмассам и каучукам для придания им огнестойкости.

В названиях непредельных галогенопроизводных по систематической номенклатуре атом галогена обозначается приставкой, а двойная связь – окончанием; начало нумерации главной цепи с того конца, ближе к которому двойная связь.

$CH_2=CH-CH_2Cl$  3-хлор-1-пропен (системат.), хлористый аллил или аллилхлорид (радикально-функциональная номенклатура).

Для непредельных галогенопроизводных, как и для алкилгалогенидов, характерны реакции нуклеофильного замещения. Реакционная способность непредельных галогенопроизводных зависит от взаимного расположения атома галогена и двойной связи, по этому признаку их можно разделить на 3 группы:

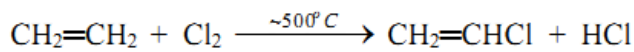
I группа – атом галогена находится при атоме углерода, связанном двойной связью, эту группу называют винилгалогенидами  $CH_2=CH-Hal$ .

II группа – атом галогена связан с атомом углерода в  $\alpha$ -положении относительно двойной связи, эту группу называют аллилгалогенидами.

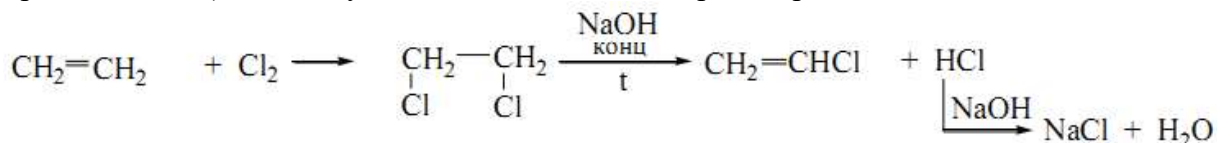
III группа – атом галогена удален от двойной связи на два и более атомов углерода. Третья группа непредельных галогенопроизводных по свойствам существенно не отличается от алкилгалогенидов, с одной стороны, и от алкенов – с другой, т.е. практически отсутствует взаимное влияние атома галогена и двойной связи из-за удаленности их друг от друга.

Из непредельных галогенопроизводных I группы в технологии широко применяются винилхлорид и хлоропрен. Винилхлорид получают в основном высокотемпературным

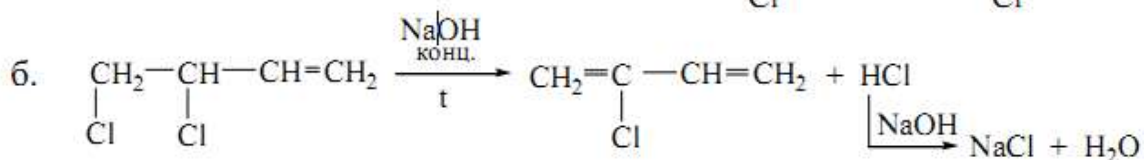
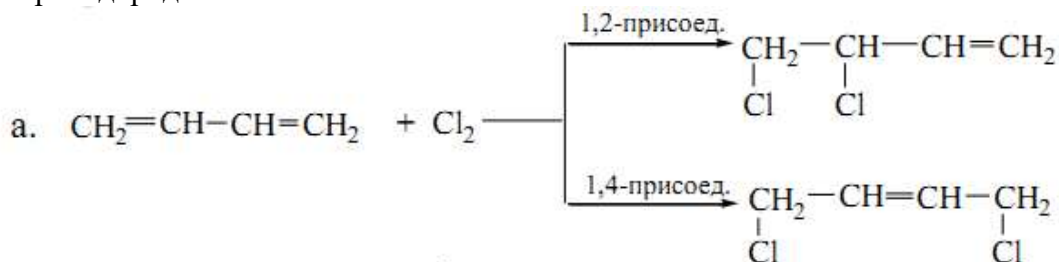
хлорированием этилена:



Используется также хлорирование этилена при низких температурах (реакция присоединения) с последующим отщеплением хлороводорода:

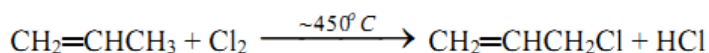


Хлоропрен получают хлорированием дивинила с последующим отщеплением хлороводорода:

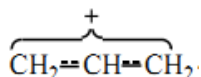


Винилгалогениды обладают большой инертностью в реакциях нуклеофильного замещения. Связь C–Hal в винилгалогенидах значительно прочнее, чем в алкилгалогенидах. Это объясняется следующим: у атома хлора (галогена) неподеленная электронная пара сопряжена с π-электронами. Это приводит к увеличению электронной плотности связи C–Cl; связь C–Cl укорачивается и упрочняется. Для винилгалогенидов многие реакции нуклеофильного замещения не осуществляются. Гидролиз при высоких температурах и давлении происходит в небольшой степени.

Из аллилгалогенидов в технологии широко используется хлористый аллил  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ . Его получают высокотемпературным хлорированием пропилена:



Аллилгалогениды в сравнении с алкилгалогенидами обладают повышенной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения. Гидролиз аллилхлорида можно осуществить в водном растворе соды при невысокой температуре. Для аллилгалогенидов значительно легче, чем для алкилгалогенидов, осуществляется как механизм  $\text{S}_{\text{N}}1$ , так и  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Аллильный катион обладает высокой стабильностью в результате сопряжения с π-электронами двойной связи. Происходит делокализация заряда:



Винилхлорид широко используется для получения поливинилхлорида, который применяют для изготовления упаковочной пленки, различных сантехнических деталей, технического волокна. Хлоропрен используется для получения синтетического каучука, который обладает высокой химической стойкостью. Аллилхлорид применяют при получении глицерина и аллилового спирта.

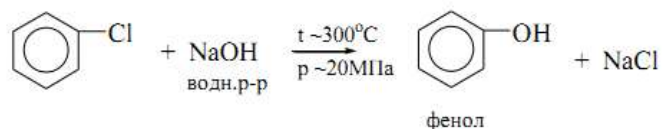
Ароматические галогенопроизводные по взаимному расположению бензольного кольца и атома углерода, связанного с атомом галогена, можно разделить на три группы. В I-ой группе – арилгалогенидах – атом галогена непосредственно связан с атомом углерода бензольного кольца.

II группа – бензилгалогениды: атом галогена связан с атомом углерода в α-положении к бензольному кольцу.

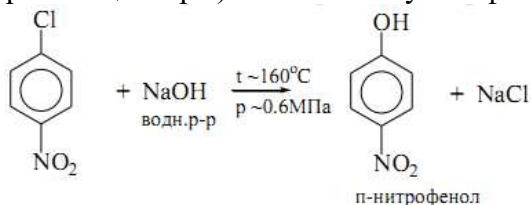


В III группе атом галогена удален от бензольного кольца на два и более атомов углерода. Эта группа по реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения галогена практически не отличается от алкилгалогенидов.

По реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения арилгалогениды сходны с винилгалогенидами: как и винилгалогениды, они очень инертны в реакциях этого типа. Это объясняется тем, что за счет эффекта сопряжения неподеленной электронной пары атома галогена с  $\pi$ -электронами бензольного кольца связь с C–Hal укорачивается и упрочняется. По этой причине осуществляются лишь немногие реакции нуклеофильного замещения в жестких условиях.

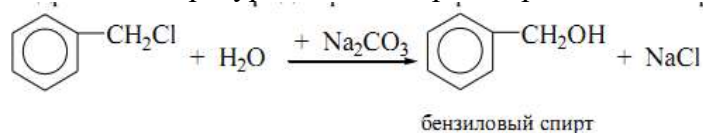


Заместители II рода (электроноакцепторы) облегчают нуклеофильное замещение:



Заместители I рода затрудняют нуклеофильное замещение. В реакциях электрофильного замещения, протекающих по бензольному кольцу, атом галогена является о-, п-ориентантом, затрудняющим замещение.

Бензилгалогениды по реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения близки к аллилгалогенидам. Реакции нуклеофильного замещения как по механизму  $S_N1$ , так и по механизму  $S_N2$  осуществляются легко. Гидролиз бензилхлорида протекает при невысокой температуре в содовом растворе:



Как и в случае аллилгалогенидов бензильный катион обладает высокой лабильностью, благодаря эффекту сопряжения с  $\pi$ -электронами бензольного кольца. Хлорбензол является промежуточным продуктом в производстве фенола, анилина, инсектицидов. Хлористый бензил используется для получения бензинового спирта, полупродукта парфюмерной промышленности.

### Гидроксильные производные

Одноатомные спирты алифатического ряда. Гомологический ряд, изомерия. Номенклатура: историческая, рациональная, карбинольная, систематическая. Первичные, вторичные и третичные спирты. Электронное строение этилового спирта. Физические свойства. Растворимость в воде. Межмолекулярная водородная связь в спиртах. Способы получения спиртов: гидролиз галогеналканов, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений. Получение спиртов гидролизом сложных эфиров и из аминов.

Многообразие химических свойств спиртов. Кислотно-основные свойства спиртов. Сравнение кислотных и основных свойств воды, первичных, вторичных и третичных спиртов. Взаимодействие с металлами. Нуклеофильное замещение гидроксогруппы. Взаимодействие с галогеноводородными кислотами, с галогенидами фосфора. Сложные эфиры минеральных кислот. Алкилирование спиртов, получение простых эфиров. Отщепление. Внутримолекулярная дегидратация, ориентация отщепления, правило Зайцева. Окисление спиртов. Действие окислителей на первичные, вторичные и третичные спирты.

Понятие о непредельных спиртах. Производные винилового спирта: винилацетат, поливиниловый спирт. Многоатомные спирты. Этиленгликоль, глицерин. Получение.

Химические свойства. Кислотно-основные свойства. Тринитрат глицерина. Глицерат меди. Полигликоли, их значение для синтеза моющих средств.

Разница в строении фенолов и ароматических спиртов. Электронное строение фенола. Взаимное влияние бензольного кольца и гидроксильной группы. Методы получения фенолов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в ядре: нитрование, галогенирование, алкилирование. Реакции гидроксильной группы: кислотные свойства, алкилирование, ацилирование, нуклеофильное замещение. Различие свойств фенолов и ароматических спиртов. Двухатомные и трехатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Пирогаллол. Использование фенолов в промышленности. Понятие о фенолформальдегидных смолах.

**Спирты** (алкоголи) – это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп –ОН. По строению углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические спирты. По числу гидроксильных групп в молекуле различают одно- и многоатомные спирты. Последние подразделяются на двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерины) и т.д. В зависимости от характера углеродного атома (первичный, вторичный, третичный), с которым связана гидроксильная группа, различают первичные, вторичные и третичные спирты.

Для названия спиртов используют тривиальную, рациональную (карбинольную), радикально-функциональную, систематическую номенклатуры. Некоторые спирты имеют тривиальное (исторически сложившееся) название. Например, простейший спирт  $\text{CH}_3\text{--OH}$  называют древесным спиртом, так как раньше его получали сухой перегонкой древесины. Этиловый спирт  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$  содержится в виноградном вине, отсюда его тривиальное название – винный спирт. Трехатомный спирт  $\text{HOCH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{OH}$  по тривиальной номенклатуре называют глицерином (греч. glykeros – сладкий). Традиционно тривиальными названиями называют многие высшие спирты. По карбинольной номенклатуре одноатомные спирты рассматриваются как производные метилового спирта, называемого карбинолом. Название спирта составляется из названий радикалов, связанных с ближайшим к гидроксилу углеродным атомом, и добавлением слова «карбинол». По рациональной номенклатуре спирты называют по радикалу, связанному с гидроксильной группой, добавляя слово «спирт». Двухатомные спирты, гидроксогруппы которых находятся у соседних атомов углерода, можно рассматривать как производные простейшего двухатомного спирта этиленгликоля. Для названия спиртов по систематической номенклатуре выбирают самую длинную углеводородную цепь, нумеруя с того конца, где ближе расположена гидроксогруппа. Спирт называют как производное соответствующего алкана с добавлением суффикса «ол» (для двухатомных спиртов – «диол», трехатомных – «триол»), положение гидроксогруппы указывают цифрой.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ . Систематическое название гомологического ряда – алканолы. Для предельных одноатомных спиртов характерна структурная изомерия, представленная двумя типами изомеров, отличающихся строением углеродного скелета или положением гидроксильной группы. В ряду спиртов встречаются пространственные (оптические) изомеры. Например, оптическая изомерия характерна для втор-бутилового спирта.

Спирты могут быть получены каталитическим присоединением воды к этиленовым углеводородам (гидратация алкенов). Реакция присоединения протекает по правилу В.В. Марковникова. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту. Одноатомные спирты также получают при щелочном гидролизе моногалогенопроизводных углеводородов при нагревании. При гидролизе полигалогенопроизводных углеводородов образуются многоатомные спирты. Еще одним способом получения спиртов является восстановление карбонильных соединений. В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов. Окислением этиленовых углеводородов в

водных растворах можно получить двухатомные спирты (реакция Вагнера). Этиленовые углеводороды окисляют также кислородом воздуха на серебряных катализаторах до органических окисей (эпоксидов), которые гидролизуются до гликолей. Гидролиз сложных эфиров в присутствии щелочных или кислых катализаторов также является одним из методов получения спиртов. Трехатомный спирт глицерин получают гидролизом природных жиров и масел (сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот).

Предельные одноатомные спирты от  $C_1$  до  $C_{12}$  – жидкости, высшие спирты от  $C_{13}$  до  $C_{20}$  – мазеобразные вещества, от  $C_{21}$  и выше – твердые тела. Низшие спирты имеют специфический (алкогольный) запах, спирты с  $C_4$  и  $C_5$  – сладковатый удушливый запах, а от  $C_6$  до  $C_{11}$  – неприятный запах. Высшие спирты запаха не имеют. Все спирты легче воды. Температура кипения спиртов нормального строения повышается с увеличением молекулярной массы. Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты изостроения. Температура кипения спиртов выше, чем у галогеналканов или углеводородов с тем же числом углеродных атомов. Это свойство обусловлено тем, что спирты являются ассоциированными жидкостями за счет возникновения водородных связей. Водородная связь имеет преимущественно электростатический характер. В молекулах спиртов наибольшей электроотрицательностью обладает атом кислорода, поэтому связь  $O-H$  сильно поляризована: общая пара электронов смещена к кислороду, который несет частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), а водород – частичный положительный ( $\delta^+$ ). Наличие этих зарядов обуславливает притяжение атома водорода одной молекулы и атома кислорода другой. Энергия водородной связи составляет 20-40 кДж/моль, что на порядок ниже энергии ковалентных связей ( $E_{H-O} = 429$  кДж/моль). Так как количество водородных связей значительно, они оказывают существенное влияние на физические свойства веществ. Вещества с водородными связями имеют высокие температуры плавления и кипения, хорошо растворимы в воде. Образование водородных связей между молекулами спирта и воды обеспечивает хорошую растворимость низших спиртов в воде. Метилловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой во всех отношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов падает. Это объясняется проявлением гидрофобных свойств углеводородного радикала. Высшие спирты в воде не растворимы. Многоатомные спирты лучше растворяются в воде, чем одноатомные. Увеличение числа гидроксогрупп в молекуле спирта приводит к усилению ассоциации, как между молекулами спирта, так и между спиртом и молекулами воды в водных растворах. Молекулы связаны между собой многочисленными водородными связями, поэтому многоатомные спирты кипят при более высоких температурах. Возрастает вязкость этих соединений: если этанол – легкоподвижная жидкость, то для этиленгликоля и глицерина характерна высокая вязкость. За счет нескольких гидроксогрупп многоатомные спирты имеют сладкий вкус.

Химические свойства спиртов определяются реакционной способностью гидроксильной группы и строением связанного с ней углеводородного радикала. В молекулах одноатомных спиртов атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, валентный угол  $C-O-H$  составляет  $110^\circ 25'$ . В молекулах спиртов наибольшей электроотрицательностью обладает атом кислорода, поэтому связь  $O-H$  сильно поляризована: пара электронов смещена к кислороду, который несет частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), а водород – частичный положительный ( $\delta^+$ ). Алкильные радикалы обладают электронодонорными свойствами, поэтому в спиртах под их влиянием электронная пара связи  $C-O$  смещается от атома углерода к атому кислорода, что уменьшает поляризацию связи  $O-H$ . Реакционная способность спиртов прежде всего определяется особенностями характеристик полярных связей  $O-H$  и  $C-O$ . У многоатомных спиртов сохраняются все свойства спиртового гидроксила. Отличия состоят в том, что в реакции участвует одна или более гидроксогрупп, в результате могут

получаться полные или неполные производные.

Спирты – вещества нейтральные, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства. Атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен замещаться на активный металл; спирты при этом проявляют кислые свойства. Металлические производные спиртов называются алкоголями; они являются нестойкими соединениями и при действии воды легко подвергаются гидролизу. Спирты обладают меньшей кислотностью, чем вода. Относительно более сильной кислотой является метанол, его кислотность сравнима с кислотностью воды. Понижение кислотных свойств спиртов происходит под влиянием алкильного радикала, который проявляет положительный индукционный эффект и противодействует поляризации связи О–Н. С увеличением размера и степени разветвленности алкильного радикала сила положительного индукционного эффекта возрастает. Поэтому кислотные свойства убывают при переходе от первичных к вторичным и далее – к третичным спиртам. У многоатомных спиртов кислотные свойства выражены сильнее, чем у одноатомных за счет большей подвижности атомов водорода соседних гидроксогрупп. Поэтому многоатомные спирты могут образовывать соли (гликоляты, глицераты) не только с активными металлами, но и с их оксидами, гидроксидами, а также с ионами тяжелых металлов. Образование солей с ионами меди(II) является качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную васильковую окраску.

Спирты проявляют и основные свойства, реагируя на холоду с сильными минеральными кислотами, образуя соли алкилоксония. Катион водорода неорганической кислоты присоединяется к атому кислорода спирта по донорно-акцепторному механизму. Основные свойства спиртов в ряду (первичные, вторичные, третичные) возрастают благодаря усилению положительного индукционного эффекта радикала, что способствует повышению электронной плотности на атоме кислорода и облегчает присоединение протона. Однако сильными основаниями спирты не являются и при взаимодействии их солей с минеральными кислотами они выделяются в свободном состоянии.

При действии на спирты концентрированных галогеноводородных кислот при нагревании или галогенидов фосфора ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ), гидроксильная группа спирта замещается на галоген.

Спирты взаимодействуют с органическими и кислородсодержащими минеральными кислотами с образованием сложных эфиров. Эту реакцию называют реакцией этерификации. Для многоатомных спиртов также характерна реакция этерификации. При взаимодействии глицерина со смесью азотной и серной кислот получают тринитрат глицерина (неправильно называемый нитроглицерином). Тринитрат глицерина составляет основу динамита (75 %). В малых дозах тринитрат глицерина обладает способностью расширять сосуды сердца, что широко применяется в медицине.

При действии водоотнимающих средств (нагревание с концентрированной серной кислотой) спирты теряют молекулу воды. В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и кислоты возможны два случая дегидратации. При нагревании (130–150 °С) избытка спирта с концентрированной серной кислотой протекает межмолекулярная дегидратация, путем выделения молекулы воды за счет гидроксильных групп двух молекул спирта. При этом образуется простой эфир. При нагревании этиленгликоля в присутствии серной кислоты происходит межмолекулярная дегидратация с образованием циклического простого эфира – диоксана, который известен как хороший растворитель. При более высоких температурах (150–170 °С) и избытке серной кислоты отщепление воды происходит внутримолекулярно, то есть за счет одной молекулы спирта, с образованием алкена. При пропускании паров первичных и вторичных спиртов над поверхностью нагретых (100–180 °С) мелкоизмельченных металлов (Cu, Ni, Pt, Pd) от спиртового атома углерода и гидроксильной группы отщепляются атомы водорода. При этом образуется газообразный водород и из первичного спирта – альдегид, а из

вторичного – кетон.

Кислород воздуха окисляет спирты только при высокой температуре. При этом они горят: низшие (метилловый, этиловый) – почти несветящим, высшие – более ярким коптящим пламенем. Возможно также умеренное окисление спиртов. Первичные спирты окисляются до альдегидов, при дальнейшем окислении – до карбоновых кислот. Окислителями служат кислые растворы перманганата или бихромата калия, хромовая кислота, концентрированная азотная кислота. Вторичные спирты окисляются в более жестких условиях до кетонов. При окислении первичных и вторичных спиртов продукты окисления (альдегиды, кетоны) имеют тот же углеродный скелет, что и исходные спирты. Третичные спирты окисляются трудно, с разрывом углеродной цепи и образованием смеси карбоновых кислот и кетонов. Продукты окисления содержат меньшее число углеродных атомов, чем исходный спирт.

Метилловый спирт широко применяется в производстве формальдегида, полимерных материалов, используется в качестве растворителя для лаков, красителей, как добавка к бензину (он обладает высоким октановым числом).

Этиловый спирт в больших количествах потребляется в производстве синтетических каучуков, этилового эфира, хлороформа, этилацетата, уксусной кислоты, а также фотопленки, пороха, пластмасс. В качестве растворителя этанол применяется в производстве фармацевтических, душистых (духи, одеколон, туалетная вода) и красящих веществ. Он является хорошим антисептическим средством. Этанол добавляют в бензин и дизельное топливо для увеличения энергетических характеристик и снижения вредных веществ в выхлопных газах. Значительное количество этанола используют для приготовления спиртных напитков.

Этиленгликоль применяется в производстве синтетического каучука, полиуретановых смол, синтетических волокон (лавсан), в качестве пленкообразующих веществ для лаков и красок, входит в состав антифризов (не замерзающих при низкой температуре жидкостей), печатных красок, взрывчатых веществ. Он находит применение в фармацевтической, парфюмерной, текстильной и табачной промышленности.

Глицерин используется в производстве взрывчатых веществ, лаков и смол (эпоксидные, глифталевые); это компонент эмульгаторов, антифризов, смазок, клеев, мыл, крема для обуви. Широко применяется в медицине, консервной, пищевой (добавки к ликерам, кондитерским изделиям, прохладительным напиткам), парфюмерно-косметической (для смягчения кожи, для предотвращения высыхания изделий), кожевенной, текстильной (для приготовления шпикты – клея для обработки основы тканей; аппретов – составов для окончательной обработки пряжи и тканей), полиграфической (компонент печатных красок для предохранения от высыхания) промышленности.

К высшим спиртам относятся спирты, которые в радикале содержат более десяти углеродных атомов. В свободном состоянии они практически не встречаются, а распространены в природе в виде сложных эфиров органических кислот – в восках, кашалотовом жире и жиропоте овечьей шерсти. Важнейшими из природных высших спиртов являются гераниол (главная составная часть розового масла)  $C_{10}H_{17}OH$ , лауриловый спирт  $C_{12}H_{25}OH$ , цетиловый спирт  $C_{16}H_{33}OH$  (его выделяют из спермацета, добываемого из черепных полостей кашалота), олеиловый спирт  $C_{18}H_{35}OH$ , стеариловый спирт  $C_{18}H_{37}OH$ , цериловый спирт  $C_{26}H_{53}OH$ , мирициловый спирт  $C_{31}H_{63}OH$ . Последние два спирта входят в состав пчелиного воска. Высшие спирты применяются во многих отраслях промышленности (горнорудной, текстильной, кожевенной, парфюмерной и др.). Важнейшие из них – пластификаторы ( $C_{16}$ – $C_{18}$ ), пеногасители ( $C_6$ – $C_{18}$ ), вещества для предотвращения испарения воды (например, из водоемов) ( $C_{10}$ – $C_{20}$ ), медицинские препараты ( $C_{18}$ – $C_{20}$ ), добавки к текстильным препаратам ( $C_{12}$ – $C_{20}$ ), смазочные масла, гидравлические жидкости, парфюмерно-косметическая продукция ( $C_{12}$ – $C_{18}$ ), антикоррозионные смазки ( $C_{16}$ – $C_{20}$ ), растворители ( $C_{16}$ – $C_{18}$ ). Но в основном высшие

спирты линейного строения применяются для производства поверхностно-активных веществ (ПАВ) – алкилсульфатов ( $R-CH_2-OSO_3Na$ ) – главной составной части синтетических моющих средств (СМС).

Если гидроксильная группа в молекуле спирта связана с непредельным радикалом, то такой

спирт называют непредельным, или ненасыщенным. Спирты, содержащие кратную связь, могут иметь различное строение. В первом случае гидроксогруппа может находиться непосредственно при углеродном атоме с двойной связью, а во втором – при углероде, не связанном двойной связью. Этиленовые спирты неустойчивы и в свободном состоянии не встречаются. Образовавшись, они сразу изомеризуются в более устойчивые соединения – альдегиды или кетоны.

Простые и сложные эфиры непредельных спиртов – устойчивые соединения. Эти эфиры можно получить взаимодействием ацетиленов со спиртами или карбоновыми кислотами. Виниловые эфиры легко полимеризуются, поэтому их применяют в качестве мономеров в производстве пластмасс. Поливиниловый спирт невозможно получить полимеризацией винилового спирта, поскольку последний неустойчив и в свободном виде не существует. Для получения поливинилового спирта подвергают гидролизу поливинилацетат. Поливиниловый спирт применяется для получения поливинилспиртовых волокон (винол, винилон, куралон). Интересны волокна на его основе, обладающие бактерицидными (биолан) и негорючими (фосрол) свойствами.

Непредельный спирт с гидроксогруппой при атоме углерода с простой связью – аллиловый спирт  $CH_2=CH-CH_2-OH$  – продукт устойчивый. Его химические свойства определяются наличием гидроксильной группы и двойной связи. При окислении по двойной связи он превращается в глицерин. Эфиры аллилового спирта используются в производстве пластмасс.

Непредельный спирт цис-3-гексенол-1  $C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-OH$  называют «спиртом листьев», так как при разбавлении он имеет запах листьев и свежей травы. Он содержится во многих фруктах, растениях и эфирных маслах. Применяют для составления парфюмерных композиций и как компонент пищевых эссенций.

Ароматические спирты – это гидроксильные производные ароматических углеводов, в которых гидроксогруппа связана с углеродом боковой цепи. По химическим свойствам ароматические спирты очень похожи на предельные алифатические спирты (реакции по гидроксогруппе); для них также характерны реакции электрофильного замещения в бензольном ядре (группа  $-R-OH$  является ориентантом I рода и направляет второй заместитель в орто- и пара-положения). Эфиры бензилового спирта с кислотами входят в состав эфирных масел многих цветов. Их получают синтетическим путем, применяют в парфюмерии. Так, бензилацетат  $C_6H_5-CH_2-O-C(O)CH_3$  имеет запах жасмина. Фенилэтиловый спирт – главная составная часть розового масла. Применяется в парфюмерии в качестве стабилизатора запахов (искусственное розовое масло).

**Простые эфиры** – это производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы на углеводородный радикал. Общая формула простых эфиров:  $R-O-R$  или  $R-O-R'$ . В первом случае оба радикала одинаковые, а во втором – разные. Простые эфиры с различными радикалами называются смешанными. Для простых эфиров характерен кислородный мостик  $-O-$  между двумя углеводородными радикалами. Для простых эфиров наиболее употребительны радикально-функциональная и систематическая номенклатуры. Радикально-функциональная номенклатура простых эфиров связана с названием углеводородных радикалов, соединенных с кислородным мостиком, и добавлением слова «эфир». Названия разных радикалов перечисляются в алфавитном порядке. По систематической номенклатуре простые эфиры называют как соответствующий углеводород (большой радикал), в котором атом водорода замещен алкоксильной группой ( $R-O-$ ) с указанием ее положения. Для простых эфиров характерны

два типа структурной изомерии: по строению углеродной цепи и по размеру углеводородного радикала. По общей формуле  $C_nH_{2n+2}O$  эфиры изомерны спиртам: Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем. Простые эфиры образуются в результате межмолекулярной дегидратации спиртов, которая протекает при нагревании (130–150 °С) в присутствии концентрированной серной кислоты. Другой способ – взаимодействие алкоголятов с галогенопроизводными. При этом образуется простой эфир и выделяется соль галогеноводородной кислоты. Данный метод был предложен Вильямсоном, он удобен для получения смешанных простых эфиров.

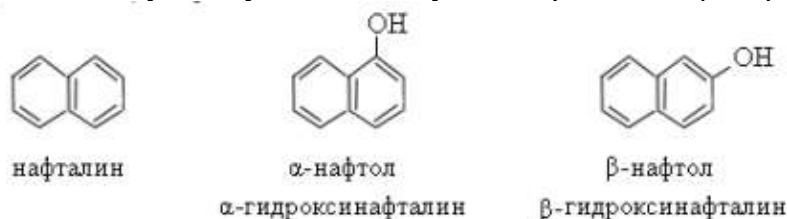
Два первых представителя простых эфиров (диметиловый и метилэтиловый) при обычных условиях – газы. Все остальные эфиры – летучие бесцветные жидкости, которые кипят при более низких температурах, чем соответствующие спирты. Это связано с отсутствием водородных связей между молекулами эфиров. Эфиры плохо растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях. Их плотность ниже 1. Они обладают характерным приятным запахом.

Простые эфиры – нейтральные и инертные соединения. Они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры на холоду не реагируют с металлическим натрием, хлоридом фосфора и большинством разбавленных минеральных кислот.

Химические превращения простых эфиров связаны главным образом с полярной связью С–О и присутствием атома кислорода с неподеленной электронной парой. Простые эфиры проявляют очень слабые основные свойства благодаря неподеленной электронной паре кислорода. При взаимодействии с сильными минеральными кислотами они образуют соли оксония. Это одно из важных свойств простых эфиров, которое имеет отношение к расщеплению связи С–О и обусловлено ее полярностью. Простые эфиры могут расщепляться концентрированными галогеноводородными кислотами. Простые эфиры могут расщепляться при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты. При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения.

Наиболее важным представителем простых эфиров является диэтиловый эфир  $C_2H_5-O-C_2H_5$ . Он применяется в качестве растворителя (животных и растительных жиров, природных и синтетических смол, алкалоидов), в производстве бездымного пороха, коллодия, искусственного шелка, как экстрагент для разделения плутония и продуктов его деления при получении и переработке ядерного горючего, при выделении урана из руд. В медицине его используют для наркоза, усиления сердечной деятельности, как анестезирующее средство.

**Фенолы** – это производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного ядра замещены на гидроксильную группу. Общая формула фенолов  $Ar-OH$ , где  $Ar$  – ароматический радикал. Простейший представитель класса – фенол. В зависимости от количества гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух-, трехатомные фенолы. Метильному гомологу фенола соответствуют три изомера. Метилфенолы обычно называются крезолами. К фенолам относятся также гидроксильные производные нафталина – нафтолы. В соответствии с особенностями строения нафталина они существуют в виде двух изомеров –  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтола:



Для названия фенолов часто используют тривиальные названия. Так, ближайшие гомологи фенола называют крезолами. По систематической номенклатуре (чаще для

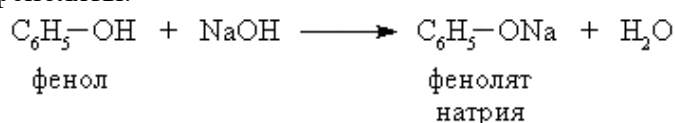
замещенных фенолов) фенолы называют как гидроксипроизводные соответствующего ароматического углеводорода с добавлением суффикса «ол». Атомы углерода в бензольном кольце принято обозначать цифрами от 1 до 6, начиная с атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Природным источником фенола и крезолов служит каменный уголь. Большую часть фенолов получают синтетическими способами.

Синтез на основе кумола (изопропилбензола) имеет промышленное значение и ценен тем, что позволяет одновременно получать два технически важных продукта (фенол и ацетон) из дешевого сырья (нефть, газы крекинга нефти). В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен. Кумол при окислении кислородом воздуха превращается в гидропероксид, который под действием водного раствора кислоты распадается с образованием фенола и ацетона. В основе промышленных методов получения фенолов также лежит реакция щелочного плавления солей ароматических сульфокислот. Соль ароматической сульфокислоты сплавляют с твердой щелочью при температуре 320–350 °С. При этом образуется фенол, который с избытком щелочи сразу образует фенолят, последний разлагают кислотой и выделяют фенол. В технике получают фенол гидролизом ароматических галогенопроизводных. Хлорбензол гидролизуется с образованием фенола действием концентрированной щелочи в жестких условиях (30 МПа, 350–400 °С, катализатор – порошкообразная медь). Одним из методов получения фенола является окислительное декарбоксилирование ароматических карбоновых кислот, которое протекает при температуре 200–300 °С в присутствии солей меди(II).

Фенолы – обычно кристаллические бесцветные вещества, но легко окисляются и могут быть окрашены за счет продуктов окисления, трудно растворимые в воде. С увеличением числа гидроксильных групп растворимость некоторых фенолов увеличивается, а также возрастают температуры плавления и кипения, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей. Фенолы являются антисептиками, ядовиты, при попадании на кожу вызывают ожоги.

По своему строению фенолы аналогичны спиртам. Однако гидроксогруппа и связанное с ней бензольное ядро оказывают сильное влияние друг на друга, что обуславливает специфичность свойств фенолов. Со стороны гидроксильного кислорода, как более электроотрицательного атома, на бензольное кольцо действует отрицательный индукционный эффект (-I), который невелик. В результате перекрывания π-электронного облака бензольного ядра и р-орбитали атома кислорода, несущей неподеленную электронную пару, возникает мезомерный эффект (р,π-сопряжение). Положительный мезомерный эффект в фенолах значительно сильнее противоположно направленного индукционного эффекта. Вследствие сопряжения связь С–О становится короче и прочнее. В то же время связь О–Н значительно ослабляется и становится более полярной. Атом водорода гидроксильной группы может отщепляться в виде протона с образованием фенолят-иона. В свою очередь реакционная способность бензольного ядра под влиянием гидроксильной группы в реакциях электрофильного замещения резко повышается по сравнению с незамещенным бензолом. Ядро обогащается электронной плотностью, избыток отрицательного заряда концентрируется в орто- и пара- положениях по отношению к гидроксильной группе, поэтому реакции S<sub>E</sub> типа протекают у фенолов гораздо легче. Фенолы обнаруживают высокую реакционную способность, проявляя два ряда свойств: по фенольной гидроксогруппе и ароматическому ядру.

Реакции фенольного гидроксила. Кислотные свойства фенолов. Фенолы реагируют со щелочами, образуя феноляты.

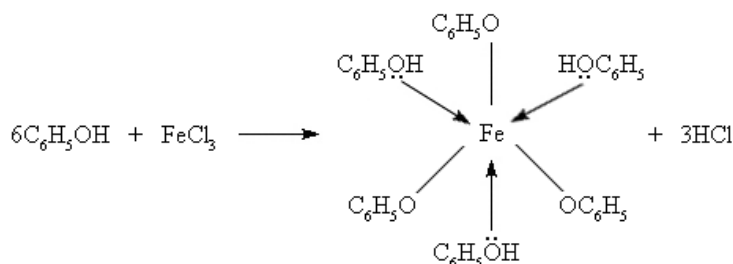


Феноляты являются аналогами алкоголятов спиртов. Алкоголяты – нестойкие соединения и нацело гидролизуются водой, тогда как феноляты более устойчивы к гидролизу. Из этого следует, что в фенолах, благодаря влиянию ароматического ядра,



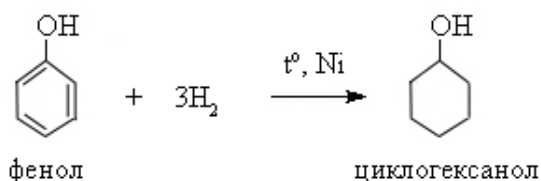
водород гидроксила подвижнее, чем в спиртах, и они обладают большими, чем спирты, кислыми свойствами. Однако фенолы – очень слабые кислоты. Они не окрашивают лакмус в красный цвет; даже такая слабая кислота как угольная вытесняет их из фенолятов. Кислотность фенолов зависит от характера заместителей в ядре. Электронодонорные заместители (например, аминогруппы) влияют незначительно. Введение в бензольное ядро электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы, галогены) приводит к увеличению кислотных свойств фенола. Например, тринитрофенол (пикриновая кислота) по силе приближается к соляной кислоте.

С  $\text{FeCl}_3$  в разбавленных водных или спиртовых растворах фенол образует комплексную соль, окрашенную в фиолетовый цвет. Эта реакция является качественной на фенол.

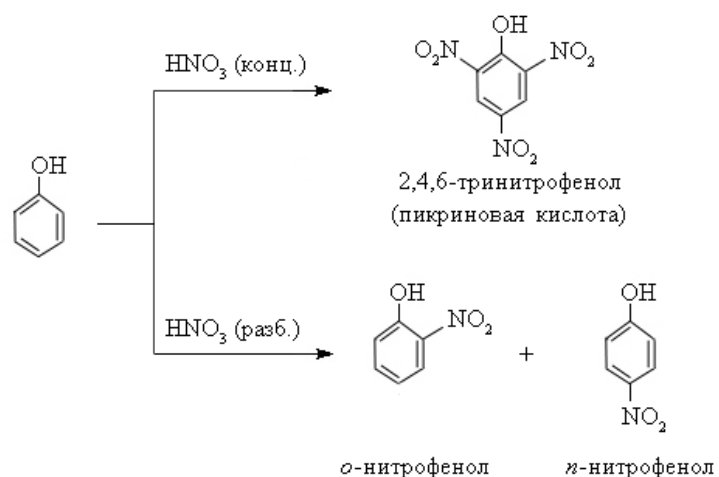


Для получения простых эфиров на феноляты действуют алкилгалогенидами или арилгалогенидами. В первом случае образуются смешанные – жирно-ароматические простые эфиры. При действии на фенолы галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот в щелочной среде образуются сложные эфиры. Введение в фенольный гидроксил кислотных (ацильных) остатков называют реакцией ацилирования фенолов.

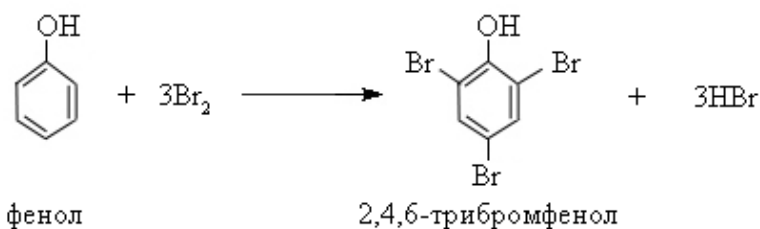
Реакции фенолов по ароматическому ядру. При каталитическом гидрировании фенола образуется циклогексанол.



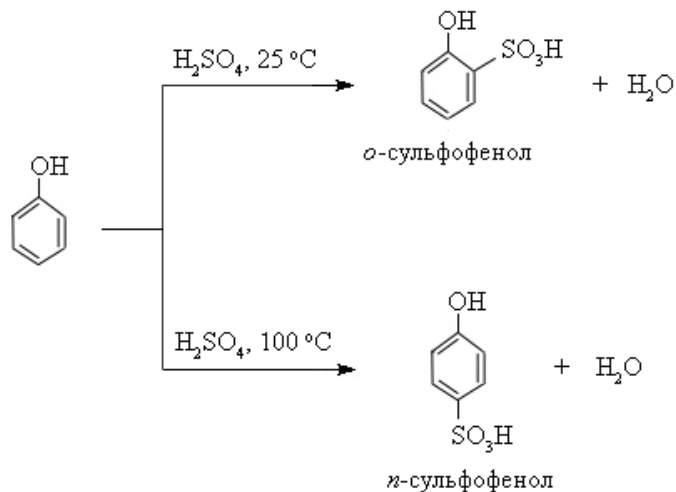
Циклогексанол при окислении превращается в циклогексанон или в адипиновую кислоту, которые применяются в производстве синтетических волокон – капрона и анида (найлона). Гидроксильная группа в феноле, являясь ориентантом I рода, приводит к повышению электронной плотности в орто- и пара-положениях бензольного кольца. Это значительно облегчает реакции электрофильного замещения. Большой практический интерес представляет нитрование фенолов. При действии на фенол разбавленной азотной кислоты образуется смесь о- и п-нитрофенолов. Если использовать концентрированную кислоту, конечным продуктом нитрования будет 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Пикриновая кислота и её аммонийные соли обладают взрывчатыми свойствами, не уступающими по силе тротилу.



Фенол легко бромруется при обычных условиях действием бромной воды. При этом замещение идет во все возможные (три) положения: наблюдается быстрое обесцвечивание бромной воды и выпадение белого осадка 2,4,6-tribромфенола. Эта реакция является качественной на фенолы.



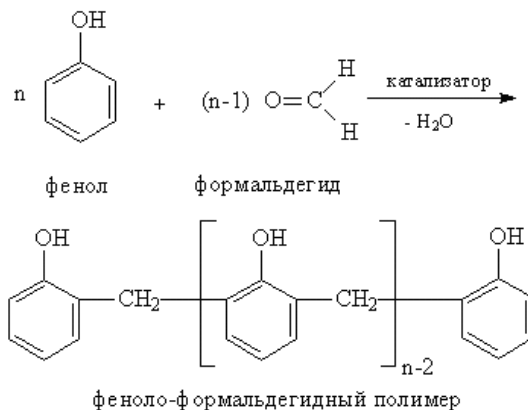
Фенол легко сульфируется при комнатной температуре концентрированной серной кислотой с образованием преимущественно *o*-изомера. При повышенной температуре (100 °C) в реакционной смеси накапливается *p*-изомер.



Повышенная электронная плотность в ядре фенола делает его чувствительным к воздействию окислителей. При действии хромовой смесью фенол окисляется до п-бензохинона.

Фенолоальдегидные полимеры синтезируются при поликонденсации фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол). Наибольшее практическое значение имеют фенолоформальдегидные полимеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом. Под влиянием катализаторов фенолы вступают в конденсацию с формальдегидом. Реакция протекает за счет атомов водорода фенола в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксогруппе и за счет атома кислорода карбонильной группы альдегида. Фенолоформальдегидные полимеры применяются для изготовления клеев, лаков, в производстве прессовочных порошков, пенопластов. Фенол в больших количествах используется для получения пластических

масс (конденсация с формальдегидом). На основе фенолформальдегидных смол готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества.



Фенол используют для синтеза  $\epsilon$ -капролактама, адипиновой кислоты, на основе которых получают синтетические волокна (капрон, анид). Фенол применяется в производстве анилина, лекарственных препаратов (салициловая кислота), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота), индикаторов (фенолфталеин), пестицидов. Фенол и его производные обладают бактерицидными свойствами, поэтому долгое время растворы фенола (карболовая кислота) использовались в качестве дезинфицирующего средства.

Крезолы применяются для получения пластических масс, азокрасителей, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, дезинфицирующих веществ. По мере усложнения алкильного радикала токсичность гомологов бензола уменьшается, а бактерицидная активность увеличивается. Так, бактерицидная активность крезола в два раза выше, чем фенола, а амил-м-крезола – в 250 раз.

Пирокатехин применяется в фотографии в качестве проявителя, для получения адреналина, как исходный продукт в органическом синтезе. Резорцин используется для получения красителей, резорцино-альдегидных смол, в производстве стабилизаторов и пластификаторов полимеров, антисептиков. Гидрохинон широко используется в фотографии как проявитель, в производстве красителей, лекарственных веществ, фотоматериалов, антиоксидантов для каучуков, пищевых продуктов. Пирогаллол применяют в производстве красителей для меха и волос, как восстановитель в органическом синтезе, проявляющее вещество в фотографии, поглощающее вещество в газоанализаторах, присадка к смазочным маслам. Флороглюцин используется как компонент светочувствительных бумаг и пленок, аналитический реагент для обнаружения пентоз, вулканизирующий агент для каучуков.

#### Альдегиды и кетоны

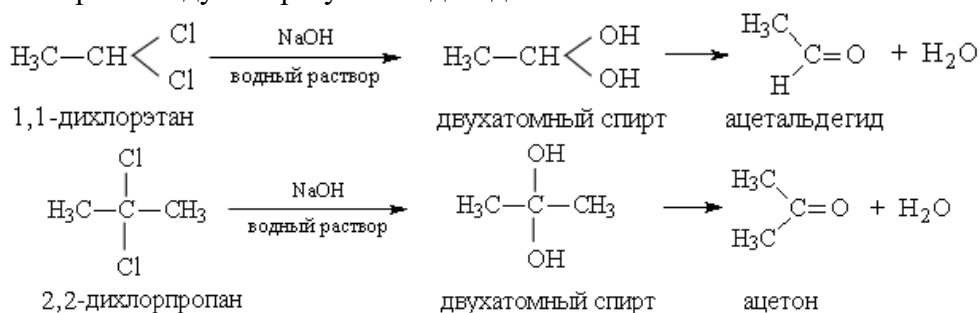
Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным соединениям – органическим веществам, в молекулах которых имеется группа  $>\text{C}=\text{O}$  (карбонил или оксогруппа). В альдегидах карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом  $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ . Функциональная группа  $-\text{CH}=\text{O}$  называется альдегидной. В кетонах карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами:  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ . Функциональная группа  $>\text{C}=\text{O}$  называется кето-группой. По строению углеродной цепи карбонильные соединения могут быть предельными, непредельными и ароматическими.

Для названия альдегидов и кетонов используют тривиальную, рациональную и систематическую номенклатуры. Для некоторых альдегидов часто используют тривиальные названия, сложившиеся исторически, которые образуются от тривиальных названий соответствующих карбоновых кислот. Положение заместителей указывают буквами греческого алфавита –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д. Систематические названия альдегидов образуются от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «аль».

Углеродную цепь нумеруют, начиная с карбонильного углерода, положение функциональных групп и различных заместителей указывают цифрами. По рациональной номенклатуре названия образуются от уксусного альдегида путем перечисления радикалов, замещающих атомы водорода в метильной группе. Таким образом, рациональные названия даются, начиная с третьего представителя гомологического ряда.

В отличие от альдегидной, кетонная группа  $>C=O$  может находиться также в середине углеводородной цепи, поэтому в систематической номенклатуре углеродную цепь нумеруют с того края, где ближе кето-группа. Название образуют от соответствующего углеводорода, добавляя суффикс «он», положение кето-группы и других заместителей указывают цифрами. При образовании рациональных названий перечисляют радикалы в порядке увеличения и добавляют слово «кетон». Для некоторых кетонов сохранились тривиальные названия.

Для карбонильных соединений характерна изомерия углеродного скелета, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия альдегидов с кетонами. Наиболее универсальный способ – окисление спиртов, при этом из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных – кетоны. Другой способ – каталитическая гидратация ацетиленовое промежуточное соединение – виниловый спирт. Если вместо ацетиленовое взять другой алкин, получится кетон. Ароматические кетоны, например, ацетофенон, получают каталитическим замещением ацетильной группой водорода в ароматическом ядре. Еще одним методом получения карбонильных соединений является пиролиз кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот. Пиролиз – это нагревание без доступа воздуха. Для синтеза могут быть использованы как соли одной кислоты, так и смешанные соли. Если в составе соли присутствует остаток муравьиной кислоты, то при пиролизе образуется альдегид, а если входят остатки других кислот, образуется кетон. При одинаковых радикалах образуются симметричные кетоны, при разных радикалах – несимметричные. Альдегиды и кетоны получают также гидролизом дигалогенопроизводных действием водного раствора щелочи. Если оба атома галогена находятся у первого углеродного атома, образуются альдегиды, а если у других – кетоны. Реакция гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильные группы у одного атома углерода. Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды или кетоны:



Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако более высокой, чем углеводороды.

Альдегиды и кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образует три  $\sigma$ -связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу.

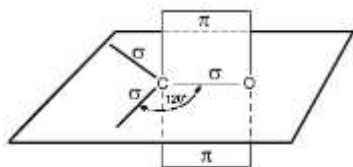


Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. состоит из  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, последняя из которых образована  $p$ -электронами атомов углерода и кислорода. Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности  $\pi$ -связи к атому

кислорода. В результате на атоме кислорода возникает частичный отрицательный ( $\delta^-$ ), а на атоме углерода – частичный положительный ( $\delta^+$ ) заряды.

Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

Во всех случаях кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, в частности из-за пространственных затруднений, создаваемых двумя органическими группами R; наиболее легко участвует в реакциях формальдегид  $H_2C=O$ .

Альдегиды и кетоны реагируют с синильной кислотой HCN, образуя оксинитрилы – соединения, содержащие у одного атома углерода OH– и CN-группу. Реакция позволяет увеличивать углеродную цепь (возникает новая связь C–C). При взаимодействии со спиртами альдегиды образуют полуацетали – соединения, содержащие одновременно алкокси- и гидроксигруппу у одного атома углерода. Полуацетали могут далее реагировать с еще одной молекулой спирта, образуя полные ацетали – соединения, где у одного атома углерода находятся одновременно две RO-группы. Реакцию катализируют кислоты и основания. В случае кетонов присоединение спиртов к двойной связи C=O затруднено. Присоединение гидросульфита натрия дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов и кетонов. Эти производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид. Это свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку  $CH_3$ . Точно так же (раскрывая двойную связь C=O) аммиак реагирует с альдегидами и кетонами. Продукты присоединения неустойчивы и конденсируются с выделением воды и образованием двойной связи C=N. Продуктами реакции являются имины. В случае взаимодействия формальдегида с аммиаком происходит циклизация трех промежуточных молекул, в результате получается каркасное соединение гексаметилентетрамин, используемое в медицине как препарат уротропин.

Для альдегидов и кетонов возможна конденсация, проходящая между двумя молекулами одного и того же соединения. При такой конденсации альдегидов двойная связь одной из молекул раскрывается, образуется соединение, содержащее одновременно альдегидную и OH-группу, называемое альдолом (альдегидоспирт). Протекающую конденсацию называют соответственно альдольной; эту реакцию катализируют основания. Полученный альдоль может далее конденсироваться с образованием двойной связи C=C и выделением конденсационной воды. В итоге получается ненасыщенный альдегид. Такую конденсацию называют кротоновой по названию первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов. Кетоны также способны участвовать в альдольной

конденсации, а вторая стадия – кротоновая конденсация – для них затруднена. В альдольной конденсации могут совместно участвовать молекулы различных альдегидов, а также одновременно альдегид и кетон; во всех случаях происходит удлинение углеродной цепи. Получившийся на последней стадии кротоновый альдегид, обладая всеми свойствами альдегидов, может далее участвовать в альдольной и кротоновой конденсации при взаимодействии с очередной порцией ацетальдегида, из которого он и был получен. Таким способом можно удлинять углеводородную цепь, получая соединения, в которых чередуются простые и двойные связи:  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ . Конденсация альдегидов и кетонов с фенолами идет с удалением карбонильного атома O (в виде воды), а метиленовая группа  $\text{CH}_2$  или замещенная метиленовая группа ( $\text{CHR}$  либо  $\text{CR}_2$ ) встраивается между двумя молекулами фенола. Наиболее широко эту реакцию применяют для получения фенолоформальдегидных смол.

Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием "бакелит" было впервые начато в 1909 г. Они используются в производстве различных пластмасс, которые в сочетании с разными наполнителями называются фенопластами. Фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении клеев и лаков, эмалей, красок, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

Полимеризация карбонильных соединений протекает с раскрытием двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  и свойственна в основном альдегидам. При упаривании в вакууме водных растворов формальдегида образуется смесь циклических соединений (в основном, триоксиметилена) и линейных продуктов с незначительной длиной цепи  $n = 8-12$  (параформ). Полимеризацией циклического продукта получают полиформальдегид – полимер с высокой прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами, используемый как конструкционный материал в машино- и приборостроении.

Альдегиды и кетоны представляют собой как бы промежуточные соединения между спиртами и карбоновыми кислотами: восстановление приводит к спиртам, а окисление – к карбоновым кислотам. При действии  $\text{H}_2$  (в присутствии катализатора Pt или Ni) либо других восстанавливающих реагентов, например,  $\text{LiAlH}_4$ , альдегиды восстанавливаются, образуя первичные спирты, а кетоны – вторичные спирты. Окисление альдегидов до карбоновых кислот проходит достаточно легко в присутствии  $\text{O}_2$  или при действии слабых окислителей – таких как аммиачный раствор гидроксида серебра. Эта реакция сопровождается образованием серебряного зеркала на внутренней поверхности пробирки, ее используют для качественного обнаружения альдегидной группы. Еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди(II) (реактивом Фелинга). При этом альдегид окисляется до кислоты, а гидроксид меди(II) (голубого цвета) восстанавливается до гидроксида меди(I) (желтого цвета), который разлагается на воду и оксид меди(I) (красного цвета).

Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида осуществляется до диоксида углерода –  $\text{CO}_2$ .

Дополнительным подтверждением того, что альдегиды занимают промежуточное положение между спиртами и кислотами, служит реакция самоокисления-самовосстановления, в результате которой из двух молекул альдегида получают спирт и карбоновую кислоту, т.е. одна молекула альдегида окисляется, а другая восстанавливается. Это реакция Канниццаро. В нее вступают альдегиды, не содержащие атомов водорода у  $\alpha$ -углеродного атома и не способные к альдольной конденсации. Реакция происходит в щелочной среде.

В присутствии алкоголятов алюминия в реакцию самоокисления-самовосстановления могут вступать альдегиды любого строения. При этом два полученных соединения – спирт и карбоновая кислота – далее реагируют между собой,

образуя сложный эфир. Это реакция Тищенко. В отличие от альдегидов кетоны более устойчивы к окислению. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди(II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.

Формальдегид  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  (его водный раствор называют формалином) используют как дубитель кожи и консервант биологических препаратов, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов. Кроме того, он используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для электротехники. Уксусный альдегид является исходным сырьем для получения в промышленном масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

Некоторые из альдегидов были сначала найдены в составе эфирных масел растений, а позже искусственно синтезированы. Алифатический альдегид  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{H})=\text{O}$  (тривиальное название – пеларгоновый альдегид) содержится в эфирных маслах цитрусовых растений, обладает запахом апельсина, его используют как пищевой ароматизатор. Бензальдегид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{O}$  с запахом горького миндаля содержится в миндальном масле и в эфирном масле эвкалипта. Синтетический бензальдегид используется в пищевых ароматических эссенциях и в парфюмерных композициях.

Ароматический альдегид ванилин содержится в плодах тропического растения ванили; сейчас чаще используется синтетический ванилин – широко известная ароматизирующая добавка в кондитерские изделия.

Широкое промышленное применение имеет простейший представитель кетонов – ацетон, который является ценным растворителем, используемым в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственного шелка, киноплёнки, бездымного пороха. Он служит также исходным сырьем при производстве метакриловой кислоты, метилметакрилата (производство небьющегося органического стекла), метилизобутилкетона и др. Ароматический кетон бензофенон  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$  с приятным запахом герани, используется в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла. Это вещество и его производные способны поглощать УФ-лучи, что определило их применение в кремах и лосьонах от загара, кроме того, некоторые производные бензофенона обладают противомикробной активностью и применяются в качестве консервантов. Способность альдегидов и кетонов участвовать в различных превращениях определила их основное применение в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных органических веществ: спиртов, карбоновых кислот и их ангидридов, лекарственных препаратов (уротропин), полимерных продуктов (фенолоформальдегидные смолы, полиформальдегид), в производстве всевозможных душистых веществ (на основе бензальдегида) и красителей.

### **Карбоновые кислоты и их производные**

Строение и классификация карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы. Взаимное влияние гидроксильной и карбонильной групп. Предельные монокарбоновые кислоты. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Методы синтеза: окисление спиртов и альдегидов; гидролиз тригалогенопроизводных и нитрилов; гидролиз жиров и масел. Физические свойства карбоновых кислот. Межмолекулярные водородные связи. Химические свойства. Кислотные свойства. Сравнение кислотных свойств минеральных кислот, органических кислот, воды и спиртов. Влияние строения радикала и заместителей в цепи на кислотные свойства карбоновых кислот. Соли. Использование солей карбоновых кислот для получения алканов, альдегидов и кетонов. Основные свойства карбоновых кислот. Влияние

карбокcильной группы на подвижность  $\alpha$ -водородного атома. Галогенирование кислот. Нуклеофильное замещение гидрокcильной группы. Функциональные производные карбоновых кислот. Хлорангидриды, ангидриды: получение, использование в качестве ацилирующих агентов. Сложные эфиры карбоновых кислот. Этерификация. Гидролиз сложных эфиров. Амиды, способы получения. Отдельные представители предельных монокарбоновых кислот: муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая кислоты. Непредельные кислоты жирного ряда. Номенклатура, изомерия. Акриловая, метакриловая, кротоновая, изокротоновая, винилуксусная кислоты. Геометрическая изомерия непредельных кислот. Реакции присоединения к  $\alpha, \beta$ -непредельным кислотам через стадию 1,4-присоединения. Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот. Непредельные высшие карбоновые кислоты: олеиновая, линолевая, линоленовая. Жиры. Строение триглицеридов. Высшие жирные предельные и непредельные кислоты, входящие в состав жиров. Гидролиз жиров. Гидрирование. Мыла, получение из жиров. Синтетические моющие средства. Дикарбоновые кислоты. Получение, свойства. Сравнение кислотных свойств одноосновных и двухосновных кислот. Отдельные представители: щавелевая, янтарная, глутаровая, адипиновая кислоты. Ароматические карбоновые кислоты. Получение бензойной кислоты. Химические свойства. Кислотные свойства, соли, сложные эфиры, декарбокcилирование. Реакции по бензольному кольцу. Дикарбоновые ароматические кислоты: фталевая, изофталевая, терефталевая кислоты. Использование диалкилфталатов в качестве репеллентов и пластификаторов. Глифталевые смолы. Полиэтилентерефталат.

Карбоновые кислоты – это органические соединения, производные углеводов, содержащие одну или несколько карбокcильных групп –COOH. Карбокcильная группа содержит две функциональные группы – карбонил  $>C=O$  и гидроксил –OH, непосредственно связанные друг с другом. Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

По числу карбокcильных групп кислоты подразделяются на:

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

По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные – например,  $CH_3CH_2CH_2COOH$ ;
- непредельные –  $CH_2=CHCH_2COOH$ ;
- ароматические –  $RC_6H_4COOH$ .

Для карбоновых кислот часто используют тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и др. Карбоновые кислоты с числом атомов углерода выше 6 называют высшими (жирными) кислотами. Название "жирные" эти кислоты получили потому, что большинство из них могут быть выделены из жиров. По рациональной номенклатуре названия образуются от уксусной кислоты, путем перечисления заместителей в метильной группе. Систематические названия предельных монокрбоновых кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -овая и слова кислота. Углеводородную цепь нумеруют, начиная с атома углерода карбокcильной группы. Названия непредельных карбоновых кислот образуются от соответствующего непредельного углеводорода (с окончанием –ен или –ин). Положение кратной связи указывается цифрой. Ароматические карбоновые кислоты называются от соответствующего ароматического углеводорода с окончанием карбоновая кислота. Также распространены тривиальные названия. Дикарбоновые кислоты содержат две карбокcильные группы в главной цепи. Поэтому систематические названия образуются путем прибавления к названию соответствующего углеводорода окончания -диовая и слова кислота. Отняв у карбоновой кислоты группу –OH, получают ацильный радикал  $RC(O)-$ . Названия ацильных радикалов образуют от названий соответствующих систематических или тривиальных названий карбоновых кислот, заменяя окончание на –ил.



Низшие представители гомологического ряда предельных одноосновных кислот при обычных условиях представляют собой летучие бесцветные жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный запах уксуса. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при 17 °С замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название "ледяная" уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда – вязкие, "маслообразные" жидкости; начиная с C<sub>10</sub>, – твердые вещества. Кислоты, содержащие 1-3 углеродных атома, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного радикала (C<sub>4</sub> – C<sub>10</sub>) растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются. Ненасыщенные кислоты при комнатной температуре – как правило, жидкости. Низшие их представители растворимы в воде и имеют острый, раздражающий запах. Все ароматические кислоты при комнатной температуре – кристаллические вещества, некоторые из них имеют слабый приятный запах. Ароматические кислоты, как и высшие жирные кислоты, растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, бензоле. Дикарбоновые кислоты – кристаллические вещества. Благодаря наличию двух карбоксильных групп они обладают лучшей растворимостью в воде, чем монокарбоновые кислоты.

В жидком состоянии и в неводных растворах молекулы монокарбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей. Это объясняет гораздо более высокие температуры кипения карбоновых кислот по сравнению со спиртами и альдегидами с тем же числом атомов углерода; температуры плавления и кипения с ростом молекулярной массы возрастают. При одной и той же длине углеводородного радикала температуры плавления (и кипения) зависят от наличия кратных связей – с ростом их числа соответствующие температуры уменьшаются.

У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии:

- изомерия углеродной цепи.
- изомерия положения кратной связи:
- геометрическая (цис-транс) изомерия:

Методы получения карбоновых кислот многочисленны.

1. Окислением первичных спиртов и альдегидов получают карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода. В качестве окислителей применяются KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuO.

2. Другой общий способ – гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода. При этом образуются спирты, содержащие три группы OH у одного атома углерода; такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты.

3. Важный метод синтеза карбоновых кислот – гидролиз их нитрилов, легко получаемых взаимодействием галогенопроизводных углеводородов с цианистым натрием или калием. Образующийся нитрил при нагревании с водой легко гидролизуется с образованием карбоновой кислоты. Это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь.

4. Окисление ненасыщенных углеводородов по месту двойной связи.

5. Окисление насыщенных углеводородов с разрывом углеродной цепи и образованием смеси продуктов, в том числе карбоновых кислот. Этим методом из 1 т парафина обычно получают около 350 кг карбоновых кислот.

6. Окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия с образованием бензойной кислоты.

7. Существуют специфические способы получения для отдельных кислот.

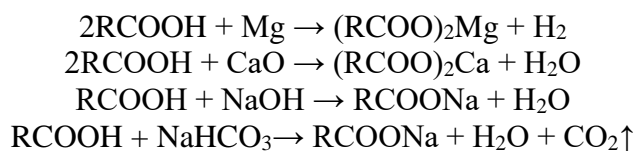
Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода(II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой. Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха.

8. Некоторые карбоновые кислоты получают из природных продуктов. Так, щелочным гидролизом (омылением) жиров получают соли высших жирных кислот (мыла) и глицерин.

Лимонную кислоту получают из ботвы хлопчатника и из стеблей махорки (после выделения из них никотина). Многие карбоновые кислоты получают сбраживанием углеводов в присутствии бактерий определённого вида (маслянокислое, молочнокислое, лимоннокислое и другие виды брожения).

Разнообразие химических свойств карбоновых кислот обусловлено особенностями электронного строения карбоксильной группы, которая сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Карбонильная группа присутствует в альдегидах и кетонах и обуславливает возможность протекания у этих соединений реакций нуклеофильного присоединения по связи C=O и реакций по  $\alpha$ -углеродному атому в радикале. Гидроксильная группа присутствует в спиртах и приводит к проявлению ими кислотных свойств. Взаимное влияние этих двух групп в составе карбоксильной группы изменяет их свойства. Поэтому для карбоновых кислот характерны иные химические реакции, нежели для спиртов и карбонильных соединений. В группе C=O атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода гидроксильной группы. При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, и связь O–H ослабляется. Дополнительная (по сравнению со спиртами) поляризация связи O–H приводит к усилению кислотных свойств. В свою очередь, группа OH уменьшает положительный заряд на группе C=O, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

Кислотные свойства проявляют соединения, способные отдавать катионы водорода. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы. Как правило, карбоновые кислоты слабее минеральных. Сила карбоновых кислот зависит от электрофильности радикала, связанного с карбоксилем. Введение электроотрицательных заместителей (например, NO<sub>2</sub>, CN, Cl) в положение, соседнее с карбоксильной группой, резко повышает кислотность. Это объясняется проявлением со стороны заместителей отрицательного индукционного эффекта. Например, хлоруксусная кислота ClCH<sub>2</sub>COOH сильнее уксусной кислоты CH<sub>3</sub>COOH в 80 раз, дихлоруксусная кислота Cl<sub>2</sub>CHCOOH – почти в 3000 раз, а трихлоруксусная кислота Cl<sub>3</sub>CCOOH – в 12600 раз. По мере удаления от карбоксила влияние заместителей ослабевает. В отличие от этого такие заместители как алкильные группы, обладающие электронодонорными свойствами и проявляющие положительный индукционный эффект, понижают кислотность. Поэтому в гомологическом ряду карбоновых кислот кислотные свойства уменьшаются. Самыми сильными кислотами являются муравьиная и уксусная кислоты. Высшие кислоты имеют очень слабые кислотные свойства. Кислотность непредельных кислот выше, чем предельных; влияние двойной связи тем сильнее, чем ближе она расположена к карбоксилу. Так, акриловая кислота CH<sub>2</sub>=CH–COOH в 4 раза сильнее пропионовой CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–COOH. Ароматические кислоты сильнее предельных алифатических. Дикарбоновые кислоты сильнее монокарбоновых, причём влияние одного карбоксила на другой тем больше, чем они ближе расположены друг к другу. Так щавелевая кислота HOOC–COOH сильнее малоновой HOOC–CH<sub>2</sub>–COOH, которая, в свою очередь, сильнее янтарной HOOC–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–COOH, и т.д. Кислотные свойства выражаются в способности карбоновых кислот к образованию солей. Так как кислотные свойства кислот выше, чем у спиртов, они способны реагировать не только с активными металлами, но и с основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:



Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из соответствующих солей:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

В результате замещения гидроксогруппы образуются функциональные производные карбоновых кислот. Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора(V) на кислоты. Ангидриды получают при нагревании кислот с водоотнимающими средствами. Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот применяют как ацилирующие агенты. Сложные эфиры образуются при действии на карбоновые кислоты спиртов в присутствии минеральных кислот. Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации (от лат. ether – эфир). Реакция этерификации обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют гидролизом сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (так как образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион  $\text{RCOO}^-$  не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом). Эта реакция называется омылением сложного эфира. Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ .

Амиды образуются при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком с последующим нагреванием образующихся аммонийных солей. Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды.

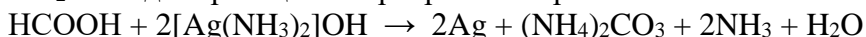
Функциональные производные низших кислот – летучие жидкости. Все они легко гидролизуются с образованием исходной кислоты. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи C–C при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



Эту реакцию используют для получения предельных углеводородов.

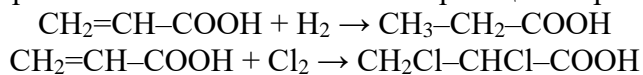
Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды. В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа. Муравьиная кислота – сильный восстановитель и легко окисляется до  $\text{CO}_2$ . Она дает реакцию "серебряного зеркала":

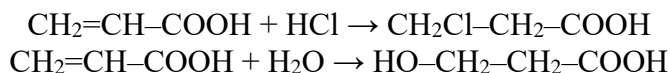


Муравьиная кислота неустойчива при действии концентрированной серной кислоты.

Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:

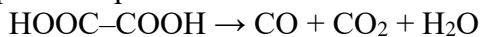


Реакции присоединения к  $\alpha,\beta$ -непредельным кислотам протекают против правила Марковникова:



Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям полимеризации.

Щавелевая кислота при нагревании разлагается:



Малоновая кислота отщепляет  $\text{CO}_2$ :



Остальные кислоты отщепляют воду и образуют ангидриды.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе в свободном состоянии и в

виде производных (главным образом сложных эфиров). Так, в летучем масле герани содержится пеларгоновая кислота, в лимонах – лимонная. В состав животных и растительных жиров и масел входят глицериды высших нормальных карбоновых кислот жирного ряда, из которых преобладают пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты.

Карбоновые кислоты, их производные, а также многочисленные соединения, содержащие наряду с карбоксильной иными функциональными группы, имеют большое биологическое значение и находят разнообразное практическое применение. Муравьиную и уксусную кислоты, например, применяют при крашении и печатании тканей; уксусную кислоту и уксусный ангидрид – в производстве ацетилцеллюлозы. Высшие жирные карбоновые кислоты широко применяют как сырьё для производства мыла, лаков и красок, поверхностно-активных веществ, как эмульгаторы в производстве каучуков, как пластификаторы в производстве резин и др. Адипиновая кислота – один из исходных продуктов в производстве полиамидного волокна (найлона), терефталевая – в производстве полиэфирного волокна (лавсана, терилена), полимерный нитрил акриловой кислоты (орлон) – как синтетическое волокно, близкое по свойствам к натуральной шерсти. Полимеры и сополимеры эфиров метакриловой кислоты используют как органическое стекло.

Жиры являются сложными эфирами, образованными высшими одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом – глицерином. Общее название таких соединений – триглицериды. В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров. Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов. В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой  $C_{15}H_{31}COOH$ , стеариновой  $C_{17}H_{35}COOH$ ) и ненасыщенных (олеиновой  $C_{17}H_{33}COOH$ , линолевой  $C_{17}H_{29}COOH$ ). Все жиры легче воды и в ней не растворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтане и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются маслами. Твердые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из триглицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие (подсолнечное, кукурузное, соевое масла, рыбий жир и др.) – из триглицеридов непредельных (жидких) кислот. Жидкие жиры превращаются в твердые путем реакции гидрогенизации. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров.

Реакция протекает при нагревании под давлением и в присутствии катализатора – мелко раздробленного никеля. Продукт гидрогенизации – твердый жир (искусственное сало), называется саломасом; из него производят мыла, стеарин и глицерин. Маргарин – пищевой жир – состоит из смеси гидрогенизованных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и некоторых других веществ (соли, сахара, витаминов и др.).

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются мыла – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов. Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров и вообще всех сложных эфиров называется также омылением. Мыло можно представить формулой  $C_{17}H_{35}COONa$ , где 17 атомов углерода с присоединенными к ним атомами водорода вытянуты в извилистую цепочку. В воде мыло диссоциирует на положительно заряженные ионы натрия и отрицательные стеарат-ионы. Углеводородная часть отрицательного иона не растворима в воде, т.е. обладает гидрофобными свойствами. Она растворима в жирах и маслах. Отрицательно

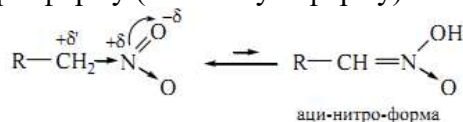
заряженная карбоксильная группа является гидрофильной, т.е. растворима в воде. Если на твердой поверхности имеется пленка жира, то при контакте с водой, содержащей мыло, жир с поверхности переходит в воду в виде мельчайших капель (образуется эмульсия жира в воде). Мыла склонны концентрироваться на поверхности раздела воды и жира: гидрофильная часть мыла обращена к воде, а гидрофобная – к жиру. Таким образом, моющая активность мыла обусловлена его способностью адсорбироваться на пограничной поверхности, т.е. обладать поверхностной активностью. Поскольку в мылах анион растворяется в жирах, их называют анионоактивными.

### **Азотсодержащие органические соединения**

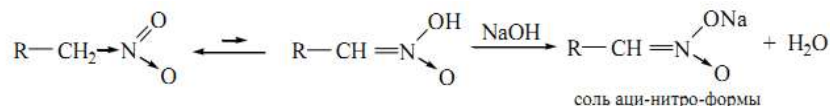
Электронное строение нитрогруппы. Номенклатура и физические свойства нитросоединений. Получение: нитрованием алканов, замещением галогена в галогеналканах. Таутомерия нитросоединений. Восстановление нитросоединений. Амины алифатического ряда. Изомерия. Номенклатура. Первичные, вторичные и третичные амины, их электронное строение. Получение аминов: из галогеноалканов, восстановлением нитросоединений и нитрилов. Химические свойства аминов. Кислотно-основные свойства, сопоставление со свойствами спиртов. Сравнение основных свойств аммиака, первичных, вторичных и третичных аминов. Реакции алкилирования и ацилирования аминов. Действие азотистой кислоты на первичные, вторичные и третичные амины. Диамины: гексаметилендиамин, его практическое значение. Аминокислоты, изомерия, номенклатура. Оптическая изомерия  $\alpha$ -аминокислот. Синтез аминокислот: аминирование галогенокислот; из альдегидов и кетонов; микробиологический синтез аминокислот; получение гидролизом белка. Химические свойства аминокислот. Амфотерность и образование биполярных ионов. Изоэлектрическая точка. Образование солей при взаимодействии с кислотами и основаниями. Комплексные соли с ионами меди(II). Реакции по карбоксильной группе: образование сложных эфиров, галогеноангидридов, амидов. Реакции по аминогруппе: ацилирование, алкилирование, взаимодействие с азотистой кислотой. Отношение к нагреванию аминокислот. Понятие о полипептидах. Полиамидные полимеры: капрон, энант. Природные полимеры – белки. Понятие о строении белков. Классификация, изомерия и номенклатура ароматических аминов. Получение анилина из нитробензола и хлорбензола. Получение вторичных и третичных аминов. Физические свойства и электронное строение анилина. Химические свойства ароматических аминов. Реакции аминогруппы: кислотно-основные свойства, сопоставление со свойствами алифатических аминов и аммиака. Влияние заместителей в кольце на основные свойства. Алкилирование, ацилирование, арилирование аминогрупп. Реакции с азотистой кислотой первичных, вторичных и третичных аминов. Получение солей диазония, условия их образования, применение. Реакции в ядре: галогенирование анилина, нитрование, сульфирование.

Нитросоединения содержат нитрогруппу  $-\text{NO}_2$ . По природе радикала, связанного с нитрогруппой, различают предельные, ароматические и др. нитросоединения; по числу функциональных групп – моно-, динитросоединения и др. Общая формула предельных мононитросоединений  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{NO}_2$ ,  $\text{R}-\text{NO}_2$ . Изомерны им алкилнитриты  $\text{RONO}$  – сложные эфиры азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$ . Нитросоединения называют по углеводороду, добавляя приставку нитро-, цифрой указывают положение нитрогруппы. Изомерия нитросоединений связана со строением углеродной цепи и с положением нитрогруппы. Различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения. Получают реакциями парофазного и итрофазного нитрования алканов и замещением галогена в галогенопроизводных алканов на нитрогруппу. Нитросоединения – полярные вещества, кипят при более высоких температурах, чем соответствующие спирты, они мало растворимы в воде, ядовиты. Таутомерия – это явление обратимой изомерии, чаще всего связано с переходом протона. В первичных и вторичных нитросоединениях в результате сильных электроакцепторных свойств нитрогруппы атом водорода в  $\alpha$ -положении становится подвижным, легко отщепляется в виде протона и присоединяется к атому

кислорода, образуя аци-нитро-форму (кислотную форму):

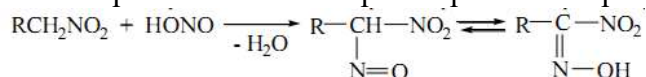


В отличие от нейтральных нитросоединений, не обладающих электропроводностью, их изомеры – аци-нитросоединения – довольно сильные кислоты. Поэтому равновесие всегда смещено в сторону истинных нитросоединений. Например, для нитрометана в воде при 20 °С константа таутомерного равновесия составляет 10-17. Способность к таутомерии проявляется при действии щелочей на нитросоединения: первичные и вторичные нитросоединения растворяются в щелочах с образованием солей аци-нитро-формы:

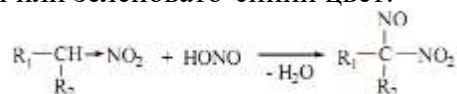


Нитросоединения относят к псевдокислотам. Псевдокислоты – это нейтральные вещества, реагирующие со щелочью с образованием солей. Соль имеет иную структуру, соответствующую структуре изомерной кислоты, в данном случае аци-нитро-формы. Нейтрализация нитросоединений щелочами происходит медленно, а нейтрализация истинных кислот происходит мгновенно.

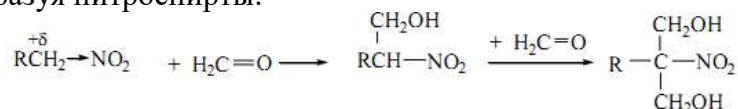
Нитросоединения вступают в реакцию гидрирования. В промышленности восстановление нитросоединений осуществляют водородом с никелевым катализатором при 150–200 °С и давлении ~1–5МПа. Этот метод используется для получения первичных алифатических аминов. Подвижность атомов водорода в α-положении первичных и вторичных нитросоединений проявляется в реакции с азотистой кислотой. Первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, образуя нитрозонитросоединения, а третичные не реагируют. В случае первичного нитросоединения образующееся нитрозонитро-соединение изомеризуется с перемещением протона из α-положения к нитрозогруппе, образуя алкилнитроловую кислоту. Щелочные соли нитроловых кислот в растворе имеют красный цвет:



В случае вторичных нитросоединений взаимодействие с азотистой кислотой завершается образованием нитрозонитросоединения – псевдонитрола. Псевдонитролы в растворах окрашены в синий или зеленовато-синий цвет:



Эта реакция позволяет различить первичные, вторичные и третичные нитросоединения. В слабощелочной среде нитросоединения вступают с альдегидами и кетонами в реакции конденсации, образуя нитроспирты:



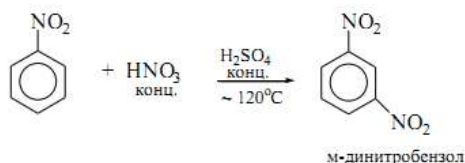
Нитрометан в реакции конденсации с формальдегидом образует три(оксиметил)нитрометан  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , полный азотнокислый эфир которого  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$  является сильным взрывчатым веществом. При восстановлении три(оксиметил)нитрометана получается аминоспирт  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , используемый для производства моющих средств и эмульгаторов. Мононитроалканы применяют в качестве растворителей для красителей, смол, каучуков и т.д. Кроме того, они используются как промежуточные продукты в синтезе разнообразных веществ.

Ароматические нитросоединения можно разделить на две группы: соединения, у которых нитрогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом, и соединения,

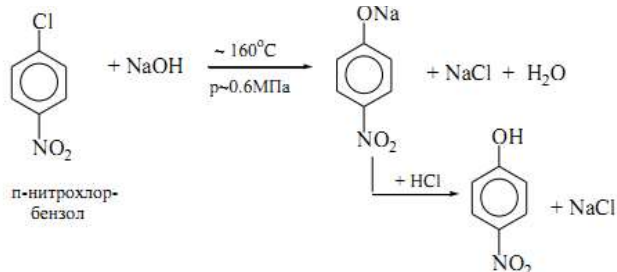
содержащие нитрогруппу в боковой цепи. По химическим свойствам и способам получения вторая группа ароматических нитросоединений имеет сходство с нитроалканами. В технологии большое применение находит первая группа ароматических нитросоединений, у которых нитрогруппа связана с бензольным кольцом. Нитрование ароматических углеводородов и их производных осуществляют нитрующей смесью концентрированных кислот:  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для нитрования фенолов используется разбавленная (~20 %) азотная кислота. Нитрование альдегидов осуществляют смесью нитратов щелочных металлов с концентрированной серной кислотой. Это позволяет снизить роль реакции окисления альдегидов азотной кислотой. Ароматические мононитросоединения – жидкие или твердые вещества. Нитросоединения кипят при высоких температурах. Это объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием, связанным с полярностью нитрогруппы. Нитросоединения нерастворимы в воде, обладают запахом горького миндаля, ядовиты.

Наиболее важным свойством ароматических нитросоединений является способность восстанавливаться в амины. Впервые нитробензол был восстановлен в анилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  в 1842 году Н.Н. Зининым. В качестве восстановителя Н.Н. Зинин использовал сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Это открытие имело большое значение в развитии химической технологии, особенно в области синтеза красителей, лекарственных препаратов. Для восстановления нитросоединений можно использовать различные реагенты: железо (опилки, стружки) или олово с соляной кислотой, сероводород и др. В современных технологических процессах восстановление нитросоединений осуществляют водородом в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов используют сульфиды никеля, молибдена, используется также медь, нанесенная на оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др. При каталитическом восстановлении, а также восстановлении в сильноокислой среде ( $\text{Fe} + \text{HCl}$ ) промежуточные продукты реакции выделить не удастся. В нейтральной, щелочной и слабокислой среде при восстановлении можно получить различные промежуточные продукты. В нейтральной или слабокислой среде ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и др.) можно выделить нитрозобензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  и фенилгидроксиламин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ .

Промежуточные продукты восстановления ароматических соединений применяются в органическом синтезе. В реакциях электрофильного замещения нитрогруппа затрудняет реакцию и направляет новый заместитель в мета-положение:

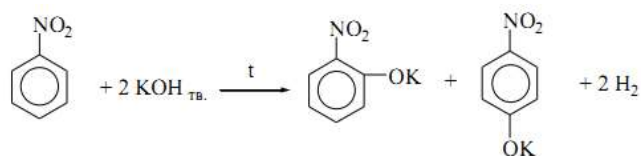


Бензол нитруется смесью концентрированных азотной и серной кислот при 60 °С. Благодаря сильному электроноакцепторному характеру нитрогруппа облегчает нуклеофильное замещение галогена в о- и п-положениях:



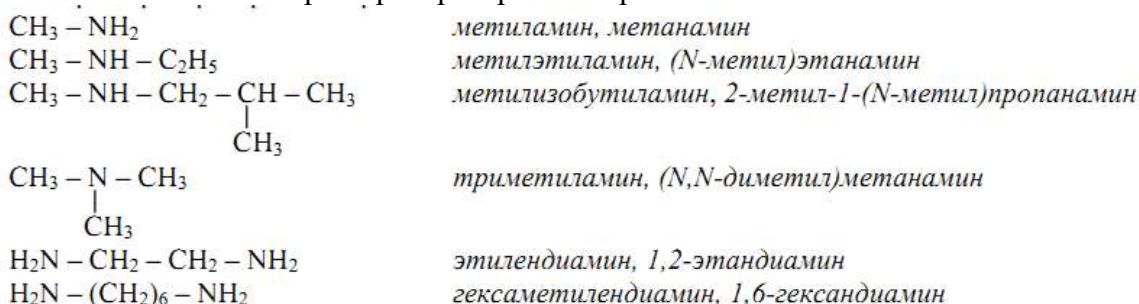
Гидролиз хлорбензола осуществляется в жестких условиях: при температуре ~300 °С и давлении ~20МПа. В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа направляет новые заместители в о- и п-положения:



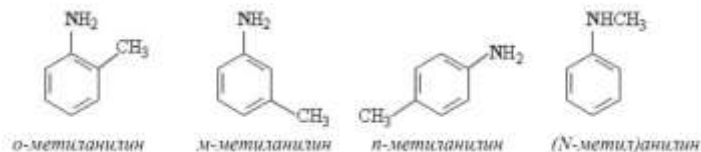


Нитробензол в основном применяется в производстве анилина, который широко используется для получения красителей и лекарственных препаратов. Нитротолуолы применяются для получения толуидинов – важных полупродуктов в производстве красителей.

Аминами называются органические производные аммиака, в котором один, два или все три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от строения углеводородного радикала амины бывают предельные, непредельные и ароматические. В зависимости от числа атомов водорода, замещенных в аммиаке на углеводородные радикалы, различают первичные, вторичные и третичные амины. Группа  $\text{NH}_2$  называется аминогруппой. Амины, содержащие две аминогруппы, называются диаминами. Аليفатические амины образуются, когда один или большее количество атомов водорода в аммиаке ( $\text{NH}_3$ ) заменяются одним, двумя или тремя алкильными или алкоксильными радикалами. Амины, содержащие только ароматические радикалы, называют чисто ароматическими. Если в молекуле амина одновременно присутствуют ароматические и аليفатические радикалы амины называют жирно-ароматическими. Амины могут быть названы с использованием рациональной и систематической номенклатуры. Рациональные названия образуются путем перечисления радикалов с добавлением окончания –амин. По систематической номенклатуре название образуется от названия соответствующего предельного или ароматического углеводорода с добавлением окончания –амин, положение аминогруппы указывается цифрой. Для ароматических аминов широко распространены тривиальные названия.



Изомерия аминов связана со строением углеродного скелета и положением аминогруппы. Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой. Изомерия ароматических аминов связана с положением заместителей в бензольном кольце и в аминогруппе.



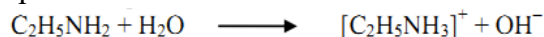
Метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, средние члены алифатического ряда – жидкости, высшие – твердые вещества. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих углеводородов. Низшие алифатические амины также образуют слабые водородные связи с водой и хорошо растворимы в воде. По мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие – не имеют запаха. Ароматические амины – токсичные жидкости или твердые вещества, со слабым, но своеобразным запахом. Растворимы в большинстве органических растворителей. Мало растворимы в воде; с увеличением числа аминогрупп растворимость в воде увеличивается.



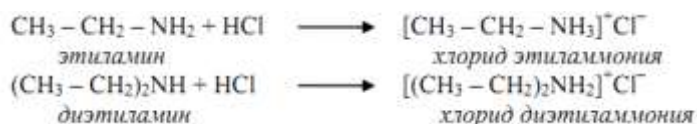
Для получения аминов применяют большое число восстановительных методов. В качестве восстановителей используют атомарный водород в момент выделения (например, при взаимодействии натрия с этиловым спиртом), алюмогидрид лития. Наиболее распространено каталитическое восстановление водородом (катализаторы – Ni, Pt, Pd). Восстановительные реакции приводят к образованию первичных аминов. Реакция восстановления нитросоединений имеет особое значение для получения ароматических аминов. Первичный ароматический амин, анилин, был впервые получен в XIX в. русским химиком-органиком Н.Н. Зининым, который использовал реакцию восстановления нитробензола сульфидом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В промышленности анилин получают каталитическим гидрированием нитробензола с использованием медного катализатора. Первичные, вторичные и третичные амины алифатические амины можно получить, проводя алкилирование (введение алкильного радикала) аммиака. При этом происходит постепенное замещение атомов водорода аммиака на радикалы и образуется смесь аминов. Реакцию открыл А. Гофман в 1850 г. На первой ступени реакции образуются соли алкиламмония, которые при взаимодействии с аммиаком образуют алкиламины. Их взаимодействие с галогеналканами приводит к получению диалкиламинов и, далее, триалкиламинов.

Замещение галогена на аминогруппу в ароматических галогенопроизводных происходит трудно. Атом галогена связан с бензольным ядром очень прочно, поэтому реакцию проводят в жестких условиях, при повышенной температуре (200–300 °С) и давлении и в присутствии катализаторов – меди и ее соединений. При реакциях ароматических галогенопроизводных и ароматических аминов в присутствии медного катализатора получают вторичные и третичные ароматические амины. Вторичные и третичные жирно-ароматические амины получают из первичных ариламинов алкилированием галогеналканами в присутствии аммиака. Алифатические амины, подобно аммиаку, образуют пирамидальную молекулу с атомом азота в вершине пирамиды. Атом азота находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании  $\sigma$ -связей N–C и N–H, на четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов. Валентные углы между связями в среднем равны 106–108°, т.е. близки к тетраэдрическому.

В ароматических аминах аминогруппа, содержащая неподеленную электронную пару, проявляет положительный мезомерный эффект, т.е. является в бензольном кольце заместителем I рода. За счет эдектронодонорных свойств аминогруппы электронная плотность бензольного кольца возрастает, особенно в положениях 2, 4 и 6. Как и аммиак, в водных растворах амины проявляют свойства оснований. В их растворах появляются гидроксид-ионы за счет образования алкиламмониевых оснований:



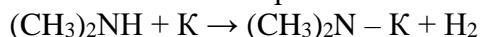
Щелочную реакцию растворов аминов можно обнаружить при помощи индикаторов. Все алифатические амины при взаимодействии с кислотами образуют соли алкиламмония. Соли представляют собой нелетучие твердые вещества без запаха, легко растворимые в воде.



Третичные амины присоединяют галогенопроизводные углеводородов с образованием тетраалкиламмониевых солей. Химическая связь в алкиламмониевых соединениях ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму. Алкиламмониевые соли растворимы в воде и в некоторых органических растворителях. При этом они диссоциируют на ионы. В результате водные и неводные растворы этих солей проводят электрический ток. Электронодонорные заместители (алкильные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, поэтому

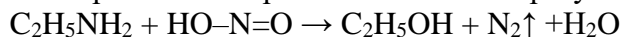
вторичные амины – более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. В водных растворах третичных аминов основность оказывается ниже, чем ожидается, по-видимому, из-за специфической сольватации амина молекулами воды. Однако в неводных растворителях третичные амины проявляют самые сильные основные свойства. Основные свойства ароматических аминов меньше, чем у аминов жирного ряда и аммиака. Это объясняется сопряжением неподеленной электронной пары атома азота с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца. Такое сопряжение понижает способность ароматических аминов связывать протон. Поэтому анилин не образует основания с водой и его растворы не изменяют цвет индикаторов. Основной характер анилина проявляется в способности образовывать соли фениламмония при взаимодействии с сильными кислотами. Соли ариламмония образуют бесцветные кристаллы растворимые в воде. Относительно малорастворимыми являются гидросульфаты ариламмония. Под действием щелочей соли анилина разлагаются с выделением свободного анилина. С увеличением числа ароматических радикалов основные свойства ариламинов уменьшаются.

Амины, имеющие, по крайней мере, один атом водорода у атома азота, обладают слабыми кислотными свойствами. Поскольку связь N–H диссоциирует на протон и анион легче, чем связь C–H, но труднее, чем связь O–H, амины являются более слабыми кислотами, чем спирты, но более сильными, чем углеводороды. Кислотность проявляется в реакциях аминов с активными металлами с образованием амидов.

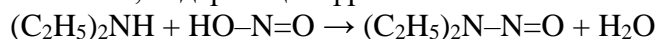


В ряду: аммиак – первичный амин – вторичный амин – третичный амин кислотные свойства уменьшаются.

Реакция алкилирования (введение алкильного радикала) осуществляется при взаимодействии с галогенопроизводными алканов и приводит к образованию вторичных и третичных аминов. Этот процесс рассмотрен в методах получения аминов. Реакция с азотистой кислотой позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. Первичные и вторичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой HO–N=O, однако реагируют они различным образом. Из первичных аминов образуются первичные спирты:



В результате взаимодействия наблюдается выделение пузырьков газа азота. Поэтому реакция с азотистой кислотой является качественной на первичные амины. Вторичные амины образуют с азотистой кислотой обладающие характерным запахом желтые, трудно растворимые N–нитрозоамины, содержащие фрагмент >N–N=O:



Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют.

Первичные, вторичные и третичные ароматические амины также образуют при взаимодействии с азотистой кислотой разные продукты. Первичные ароматические амины вступают в реакцию при низкой температуре (около 0 °C) с образованием диазосоединений. Эта реакция отличает первичные ароматические амины от первичных алифатических аминов. Вторичные ароматические амины под действием HNO<sub>2</sub> превращаются в N-нитрозосоединения. Третичные ароматические амины при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в пара-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета). Особые свойства ароматических аминов обусловлены наличием в их молекулах ароматического ядра. Так, анилин легко взаимодействует в растворах с бромной водой, при этом происходит замещение атомов водорода в бензольном ядре, находящихся в орто- и пара-положениях к аминогруппе. Образующийся триброманилин выпадает в виде белого осадка (это качественная реакция на анилин). Анилин сульфурится при нагревании с серной кислотой. Продуктом реакции является сульфаниловая кислота (п-сульфоанилин) – важнейший промежуточный продукт при синтезе красителей и лекарственных препаратов. Нитрование анилина азотной кислотой без защиты

аминогруппы невозможно – азотная кислота слишком сильный окислитель и взаимодействует с анилином с взрывом. Однако защита аминогруппы путем ее ацилирования (превращения в ацетанилид) дает возможность получить нитроанилины. При этом преимущественно образуются пара-изомеры. Окисление анилина осуществляется легко и приводит к образованию различных окрашенных продуктов. Под влиянием хлорной извести из анилина образуются продукты, окрашенные в фиолетовый цвет, а хромовая смесь окисляет анилин до «черного анилина», применяющегося в качестве красителя.

Алифатические амины применяются в химической, фармацевтической, текстильной промышленности, в металлургии, при производстве резины, пластмасс, красителей и косметики. Эти вещества используются в качестве промежуточных продуктов, растворителей, ускорителей вулканизации каучука, катализаторов, эмульгаторов, синтетических смазочно-охлаждающих жидкостей, антикоррозийных добавок и флотационных реагентов. Некоторые из них нашли применение в производстве пестицидов. В фотографии триэтиламин и метиламин используется как ускоряющие добавки для проявителей. Этиламин используется в качестве стабилизатора каучукового латекса и как промежуточный продукт при производстве красителей, а бутиламин применяется в производстве каучука, в фармацевтической и лакокрасочной промышленности. Диэтиламин служит антикоррозийной добавкой в металлургии и растворителем в нефтяной промышленности. В дубильной и кожевенной промышленности гексаметилентетрамин используется как дубильный стабилизатор, а метиламин, этаноламин и диизопропаноламин – как средства смягчения кожи и шкур. 2,2-Диметиламиноэтанол используется для контроля кислотности воды в котлах. Триэтаноламин, изопропаноламин, циклогексиламин и дициклогексиламин используются в составах для сухой чистки. Триэтаноламин нашел широкое применение в промышленности для производства поверхностно-активных веществ, воска, политуры, гербицидов и охлаждающих масел. Он также используется для регенерации сероводорода из высокосернистого природного газа и сернистой нефти. Этилендиамин используется для получения красителей, ускорителей вулканизации каучука, фунгицидов, синтетического воска, фармацевтических препаратов, смол, инсектицидов и увлажнителей. Диметиламин и изобутаноламин находят применение в резиновой промышленности как ускорители вулканизации. Диметиламин также используется в дубильной промышленности и в производстве детергентов. Низшие алифатические амины входят в состав тканей организмов и поэтому содержатся во многих пищевых продуктах, особенно в рыбе, которой они придают характерный запах. Поскольку амины относятся к основаниям и способны образовывать щелочные растворы, их брызги при попадании в глаза или на кожу могут наносить повреждения. Некоторые алифатические амины могут в естественных условиях вступать в реакцию с нитратами или нитритами, образуя азотистые соединения, многие из которых являются сильными канцерогенами.

Алифатические диамины – исходные соединения для получения полиамидов, например, нейлона, широко применяемого для изготовления волокон, полимерных пленок, а также узлов и деталей в машиностроении (полиамидные зубчатые передачи). Основная масса анилина используется для производства красителей. Кроме того, анилин является исходным продуктом для синтеза многих лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, аниноформальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ. Дифениламин – исходное соединение в производстве антиоксидантов для полимеров; ингибитор коррозии сталей; промежуточный продукт при получении красителей, инсектицидов.

**Аминокислотами** называются азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы  $-NH_2$  и карбоксильные группы  $-COOH$ . Аминокислоты являются соединениями со смешанными функциями, так как содержат функциональные группы различной природы. Однако главной является карбоксильная

группа, поэтому согласно правилам ИЮПАК названия аминокислот производят от названия соответствующей карбоновой кислоты, добавляя приставку «амино-». Положение аминогруппы указывают цифрой, нумеруя цепь от атома углерода карбоксильной группы. Ввиду широкого распространения аминокислот в природе очень часто применяются тривиальные названия. В этом случае положение аминогруппы указывают буквами греческого алфавита.

Изомерия аминокислот может быть связана как со строением углеродного скелета, так и с положением аминогруппы, в зависимости от которого различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и другие аминокислоты. Для аминокислот также характерна оптическая изомерия. Так, все  $\alpha$ -аминокислоты за исключением глицина содержат асимметричный атом углерода, являются оптически активными веществами и существуют в виде двух энантиомеров. За редким исключением природные  $\alpha$ -аминокислоты относятся к L-ряду и имеют положительное вращение.  $\alpha$ -Аминокислоты, входящие в состав белков, получают путем их гидролиза, а также микробиологическим способом. Известны также синтетические способы получения аминокислот.

1. Аминирование галогензамещенных кислот.
2. Присоединение аммиака к непредельным кислотам. В случае  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот присоединение аммиака происходит против правила Марковникова.

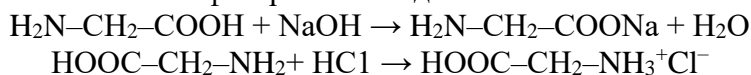
Аминокислоты – белые кристаллические вещества с высокими (выше 250 °С) температурами плавления, плавление сопровождается разложением вещества. Многие из них обладают сладким вкусом. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения.

Химические свойства аминокислот определяются присутствием функциональных групп с различными свойствами: карбоксильной группы, обладающей кислотными свойствами, и аминогруппы, обладающей основными свойствами. В водном растворе аминокислот карбоксильная группа диссоциирует с отщеплением катиона водорода, который может присоединиться к аминогруппе, поэтому реакция среды близка к нейтральной. При этом образуется внутренняя соль, которая представляет собой биполярный ион или цвиттер-ион. Цвиттер-ион (биполярный ион) (от нем. *zwitter* – гибрид) – молекула, которая, являясь в целом электронейтральной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды, локализованные на разных атомах. Цвиттер-ионы относятся к полярным агентам и, как правило, обладают хорошей растворимостью в воде и слабой – в большинстве органических растворителей. В сильноокислой среде карбоксильная группа полностью недиссоциирована, а аминогруппа протонирована. Наоборот, в сильнощелочной среде аминогруппа находится в виде свободного основания, а карбоксильная группа – в виде карбоксилат-аниона. В кристаллическом же состоянии аминокислоты существуют в виде цвиттер-иона (или бетаина), где протон с карбоксильной группы перенесен на аминогруппу. Бетаин, получивший свое название от свеклы (*Beta vulgaris*), в соке которой он содержится, дал название классу соединений, которые являются внутренними солями, содержащими анион и катион в составе одной молекулы.

Если через водный раствор аминокислоты пропускать электрический ток, то в зависимости от рН среды молекулы аминокислоты будут двигаться либо к аноду, либо к катоду в соответствии с их степенью протонирования-депротонирования. Если величина рН такова, что аминокислота существует преимущественно в виде цвиттер-иона, а концентрации протонированной и депротонированной форм равны, то она не будет перемещаться ни к аноду, ни к катоду. Это не обязательно должно происходить при рН = 7, поскольку константа диссоциации карбоксильной группы чаще всего не совпадает с константой протонирования аминогруппы. Такое значение рН среды является характеристичным для каждой аминокислоты и называется ее изоэлектрической точкой (рI). Разделение и анализ смесей аминокислот, основанный на способности аминокислот перемещаться в электрическом поле, называется электрофорезом.

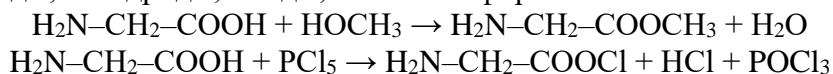
### 1. Кислотно-основные свойства.

Аминокислоты реагируют с образованием солей, как с основаниями, так и с кислотами, т. е. они являются амфотерными соединениями:



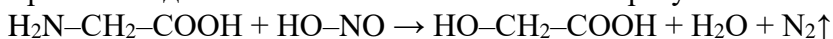
### 2. Реакции по карбоксильной группе.

Как карбоновые кислоты аминокислоты образуют различные производные: галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры:



### 3. Реакции по аминогруппе.

Аналогично аминам аминокислоты вступают в реакции алкилирования и ацилирования. При взаимодействии с азотистой кислотой образуются оксикислоты:



Эта реакция, сопровождающаяся выделением азота, лежит в основе количественного определения аминогрупп в аминокислотах, а также в белках и продуктах их распада.

### 4. Образование комплексных соединений.

Аминокислоты образуют окрашенные внутрикомплексные соли при взаимодействии с соединениями меди. Связь между атомами меди и азота образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота.

### 5. Отношение к нагреванию.

$\alpha$ -Аминокислоты при нагревании отщепляют воду и превращаются в циклические дикетопиперазины. При нагревании  $\alpha$ -аминокислот можно получить амиды, образующиеся при взаимодействии функциональных групп двух молекул. Связь между атомами углерода и азота называется амидной или пептидной связью, а группа атомов  $-\text{CO}-\text{NH}-$  называется амидной или пептидной группой. Соединение, образующееся при взаимодействии двух аминокислот, получило название дипептида. При взаимодействии дипептида с еще одной молекулой аминокислоты образуется трипептид и далее – высокомолекулярный полиамид или полипептид. Для получения пептидов разработаны специальные методы. Природные полипептиды являются белками.  $\beta$ -Аминокислоты при нагревании отщепляют аммиак и превращаются в  $\alpha, \beta$ -непредельные кислоты. При нагревании  $\gamma$ - и  $\delta$ -аминокислот легко образуются циклические амиды – лактамы. Аминокислоты необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Для этой цели успешно используются также искусственно выделенные или синтезированные аминокислоты.  $\alpha$ -Аминокислоты являются основным компонентом синтетической пищи. Многие аминокислоты служат для подкормки животных. Некоторые из аминокислот применяются в медицинских целях, в лечении некоторых нервно-психических заболеваний ( $\gamma$ -аминомасляная кислота, глутаминовая кислота) и снижения нервного напряжения у здоровых людей (глицин). Аминокислоты могут оказывать множественные эффекты на разные функциональные системы и органы человека, стимулируя или угнетая их деятельность. Глутаминовая кислота широко применяется в пищевой промышленности. Это самая распространенная в мире приправа (после соли), которая добавляется для улучшения вкуса почти всех пищевых концентратов и консервов. Некоторые производные аминокислот (лактамы) используются для производства синтетических волокон, например, капрона, энанта.

**Белки** представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Наличие двух функциональных групп в составе молекулы аминокислоты – аминогруппы и карбоксильной группы – обуславливает возможность их межмолекулярного

взаимодействия. В результате таких последовательных взаимодействий образуется полипептидная цепь, построенная из различных аминокислот. Таким образом, белки являются природными полипептидами.

Строение полипептидной цепи одинаково для всего многообразия белков. Неразветвленная цепь состоит из чередующихся метиновых (СН) и пептидных (СО–NH) групп. Цепи различаются боковыми радикалами, связанными с метиновой группой, и характеризующими ту или иную аминокислоту. Белки имеют большую молекулярную массу ( $10^4$ – $10^7$ ) и растворяются в воде с образованием коллоидных растворов. Многие белки растворимы в растворах солей, в кислотах, почти все белки растворимы в щелочах и все нерастворимы в органических растворителях. В состав белков входит не более 30 разных  $\alpha$ -аминокислот, 20 из них встречаются чаще других. При образовании молекулы белка  $\alpha$ -аминокислоты могут соединяться в различной последовательности. Возможно огромное количество различных комбинаций. Из 20  $\alpha$ -аминокислот можно образовать более  $10^{18}$  изомеров белковой молекулы, что свидетельствует о существовании неограниченного количества различных белковых цепей. Каждый белок является индивидуальным веществом определенного строения и массы. Вещества белковой природы, имеющие относительно меньшую молекулярную массу и меньшую степень пространственной организации макромолекулы, называются полипептидами. Условно считают, что полипептиды содержат в молекуле до 100 (соответствует молекулярной массе до 10000), а белки – свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 10000 до нескольких миллионов). Но провести резкую границу между белками и полипептидами трудно.

По составу белки делятся на две большие группы: простые белки, или протеины, и сложные белки, или протеиды. Протеины состоят только из остатков аминокислот. В состав протеидов, кроме аминокислот, входят небелковые соединения, называемые простетическими группами – углеводы, фосфорная кислота, липиды и др. Как и аминокислоты белки относятся к оптически активным соединениям, большинство из них характеризуется левым вращением. Для белков характерны четыре уровня пространственной организации, которые принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами. Первичная структура белка – специфическая аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования  $\alpha$ -аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Первичная структура определяет уникальность белка. Вторичная структура белка – конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Существует два вида вторичной структуры –  $\alpha$ -спираль и  $\beta$ -структура. На один виток  $\alpha$ -спирали приходится по 3,6–3,7 остатков аминокислот. Расстояние между витками 0,54 нм.  $\beta$ -Структура имеет вид складчатого слоя, в котором полипептидные цепи уложены параллельно друг другу. Благодаря вторичной структуре белок является компактным. Третичная структура белка – трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет ионных взаимодействий и дисульфидных мостиков – S–S– между цистеиновыми остатками. При образовании третичной структуры образуются клубки – глобулы или нитевидные структуры – фибриллы. Четвертичная структура белка – структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между боковыми группами. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина. Утрата белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции, называется денатурацией. С точки зрения структуры белка – это разрушение вторичной и третичной структур белка, обусловленное воздействием кислот, щелочей, тяжелых металлов, нагревания, радиации и т.д. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой и необратимой. Обратимую денатурацию вызывают, например, этанол, растворы некоторых солей. В водном растворе коагулированный белок

восстанавливает свою структуру (ренатурация). Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц. Под действием кислот, щелочей или ферментов происходит разрыв пептидных связей, в результате чего образуются  $\alpha$ -аминокислоты, из которых был составлен белок. При этом происходит разрушение первичной структуры белка.

Качественные реакции на белки:

- Биуретовая реакция – фиолетовое окрашивание при действии солей меди(II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.
- Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).
- Реакция Милона – выпадение красно-коричневого осадка при кипячении раствора белка с раствором нитрата ртути в смеси азотистой и азотной кислот. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.
- Нингидриновая реакция – появление синего окрашивания при кипячении с водным раствором нингидрина. Это реакция на  $\alpha$ -аминокислоты.
- При нагревании белков со щелочью в присутствии солей свинца выпадает черный осадок сульфида свинца, что свидетельствует о присутствии серосодержащих аминокислот.

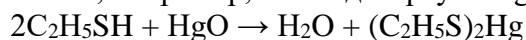
Белки играют важную роль в живой природе. Ни один из живых организмов не обходится без белков. Они выполняют в организмах многочисленные функции. Белки применяются в медицине, пищевой промышленности. Многие белки – натуральные шелк, шерсть, кожа находят применение в текстильной и кожевенной промышленности.

#### Серосодержащие органические соединения

Общая формула алкантиолов (меркаптанов)  $C_nH_{2n+1}-SH$  ( $R-SH$ ), а тиоэфиров (сульфидов)  $RSR_1$ .  $CH_3SH$  – метантиол (системат.), метилмеркаптан (радикально-функц. номенклатура). Для сульфидов используется радикально-функциональная, систематическая и заменительная номенклатура:

Меркаптаны кипят при более низких температурах, чем соответствующие спирты: атом серы является менее электроотрицательным, чем атом кислорода, поэтому в тиоспиртах уменьшается межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей. Меркаптаны плохо растворимы в воде.

Кислотность меркаптанов значительно выше, чем спиртов. В отличие от спиртов, меркаптаны легко взаимодействуют со щелочами, образуя тиоляты (меркаптиды)  $RSNa$ . Высокая кислотность меркаптанов в сравнении со спиртами позволяет им реагировать с гидроксидами тяжелых металлов, например, с оксидом ртути  $HgO$ :



Взаимодействие алкантиолов с гидроксидом ртути объясняет возникновение названия меркаптаны: латинск. “mercurius” – ртуть, “captans” – захватывающий.

Окисление меркаптанов, в отличие от спиртов, происходит не по атому углерода, а по атому серы. Низшие меркаптаны (этилмеркаптан, изоамилмеркаптан), обладая очень неприятными запахами, используются для одорации бытового газа. Природный газ практически не имеет запаха и добавление незначительного количества изоамилмеркаптана позволяет легко заметить утечку в газопроводах.

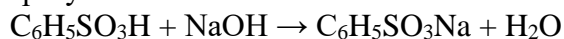
Сульфиды – жидкости, температура кипения их близка к температуре кипения меркаптанов с той же молекулярной массой. Сульфиды нерастворимы в воде и имеют эфирный запах. Тиоэфиры – нейтральные вещества. Меркаптаны и сульфиды в небольших количествах содержатся в нефтях. Как и другие сернистые соединения, они являются нежелательными компонентами для нефтепереработки и удаляются в процессе гидроочистки.

Сульфокислоты. Функциональной группой этого класса соединений является сульфогруппа –  $SO_3H$ . Сульфокислоты классифицируются по природе радикала,

связанного с сульфогруппой (предельные сульфокислоты, ароматические и др.), а также по числу сульфогрупп (моно-, дисульфокислоты и др.). Ароматические сульфокислоты получают при взаимодействии ароматических углеводородов и их производных с концентрированной серной кислотой. Это типичная реакция электрофильного замещения. В отличие от других реакций электрофильного замещения реакция сульфирования обратима, накопление воды ведет к десульфированию. Это объясняется тем, что энергетический барьер образования  $\sigma$ -комплекса при сульфировании значительно ниже, чем в других реакциях электрофильного замещения (нитрование, галогенирование и др.).

Ароматические сульфокислоты – кристаллические вещества, гигроскопичны, хорошо растворимы в воде, что затрудняет их выделение. Хорошая растворимость сульфокислот имеет важное значение при использовании их для получения красителей. Еще лучше растворимы в воде соли щелочных металлов сульфокислот. Химические свойства можно разделить на три группы реакций: реакции образования функциональных производных; реакции замещения сульфогруппы; реакции, протекающие по бензольному кольцу.

Сульфокислоты являются сильными кислотами: при взаимодействии со щелочами и основаниями они легко образуют соли:



Ароматические сульфокислоты широко используются для получения красителей и лекарственных препаратов. Сульфокислоты используются также для получения ионообменных смол (сульфокатионитов). Так, при поликонденсации фенола с формальдегидом добавляют некоторое количество *p*-сульфофенола; полученная полимерная смола содержит в структуре сульфогруппы, в которых протон способен замещаться на металл. Пропуская через катиониты жесткую воду, содержащую катионы кальция, магния, можно очистить ее от этих катионов. Сульфокатиониты применяют как катализаторы гидратации алкенов (получение спиртов) и других процессов.

Алкансульфокислоты получают косвенными методами в процессах сульфохлорирования и сульфоокисления. На алканы концентрированная серная кислота практически не действует. При нагревании с дымящей серной кислотой (100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + *n* %  $\text{SO}_3$ ) в небольшой степени сульфируются изоалканы. Алкансульфокислоты образуют все функциональные производные, характерные для ароматических сульфокислот: соли, хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Соли алкансульфокислот, содержащие 12–18 атомов углерода, используются как моющие средства, ПАВ, эмульгаторы. Однако моющие и поверхностно-активные свойства алкилсульфонатов уступают алкилсульфатам и алкиларилсульфатам, по этой причине на долю алкилсульфонатов приходится ~3–5 % от общего производства анионоактивных ПАВ.

### **Методические рекомендации к лабораторным и практическим занятиям**

**Лабораторные занятия** – это учебные занятия, в ходе которых обучающиеся по заданию и под руководством преподавателя осуществляют учебно-исследовательскую работу. Ведущей целью лабораторных работ является экспериментальное подтверждение и проверка теоретических положений и формирование учебных и профессиональных практических умений. Основная задача лабораторных занятий – приобретение опыта проведения эксперимента; умений и навыков эксплуатации лабораторного оборудования и технических средств; формирование навыков обработки результатов проведенных исследований; анализ и обсуждение полученных результатов, формулирование выводов.

Подготовка к выполнению лабораторной/практической работы включает изучение основного материала по теме работы, ознакомление с реактивами, посудой, оборудованием, требованиями техники безопасности, оформление макета требуемой части лабораторной работы, выполнение предварительных расчетов при необходимости.

К защите лабораторной работы необходимо оформить отчет согласно предъявляемым требованиям, ответить на вопросы, предлагаемые в лабораторном



практикуме для самоконтроля. Отчеты ко всем проделанным лабораторным работам оформляются в отдельной тетради последовательно. Каждая лабораторная работа начинается с названия темы и номера и оформляется с нового листа. Далее описывается практическая часть (название опыта и его номер; уравнение химической реакции; полученные результаты или наблюдения). При необходимости в практической части зарисовывают схему установки или прибора данного опыта, составляют таблицу полученных результатов. В заключении формулируются выводы по конкретному опыту; выводы о проделанной работе (анализируются полученные результаты).

Обучающийся должен знать, что кроме навыков работы с реактивами, посудой и оборудованием, подготовка к выполнению работы помогает ему формировать свойства личности, необходимые в будущей практической работе: точность, аккуратность, методичность и пунктуальность.

#### **Темы лабораторных работ:**

1. Техника безопасности. Методы и приемы работы с органическими веществами
2. Предельные углеводороды
3. Этиленовые углеводороды
4. Ацетиленовые углеводороды
5. Ароматические углеводороды
6. Галогенопроизводные углеводородов
7. Спирты. Простые эфиры
8. Фенолы
9. Альдегиды и кетоны
10. Карбоновые кислоты
11. Сложные эфиры
12. Амины жирного ряда
13. Аминокислоты. Белки
14. Ароматические амины

**Практические занятия** занимают важное место при изучении химических дисциплин. Практические занятия проводятся с целью выработки практических умений и приобретения навыков в решении задач, отработки упражнений, выполнения расчетов, при работе с нормативными документами, инструктивными материалами, справочниками. Практические занятия являются продолжением лабораторных работ и являются формой контроля за усвоением изученного материала.

#### **Темы практических работ:**

1. Классификация и изомерия органических соединений
2. Номенклатура органических соединений
3. Коллоквиум «Теоретические основы органической химии»
4. Углеводороды
5. Решение задач. Вывод формулы органического вещества
6. Генетическая связь углеводородов
7. Спирты
8. Альдегиды и кетоны
9. Карбоновые кислоты
10. Генетическая связь кислородпроизводных углеводородов
11. Генетическая связь азотпроизводных углеводородов

#### **Техника безопасности. Методы и приемы работы с органическими веществами**

Цель работы: изучить правила поведения и техники безопасности при работе в лаборатории органической химии; теоретические основы методов и приемов выполнения химического эксперимента.

Задание: получить сведения о требованиях безопасности при работе с органическими веществами, химической посудой и оборудованием; о правилах поведения в лаборатории

и содержании рабочего места; о приемах безопасной работы при нагревании, получении жидких и газообразных веществ.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- общие правила поведения и работы в химической лаборатории;
- основы техники безопасности при работе с химическими реактивами;
- общие сведения и химической посуде и оборудовании.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- правила поведения, содержания рабочего места и работы в лаборатории органической химии;
- особенности работы с органическими веществами;
- правила техники безопасности в лаборатории органической химии;
- методы получения газообразных и жидких веществ, правила работы с химической посудой, оборудованием, нагревательными приборами.

Уметь:

- собирать установки для получения газообразных и жидких веществ;
- проводить нагревание на спиртовке, плитке, водяной и песочной бане;
- пользоваться химической посудой и оборудованием.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила безопасной работы со щелочными металлами, концентрированными кислотами и щелочами;
- назвать общие правила поведения в лаборатории и содержания рабочего места;
- перечислить действия при попадании на кожу концентрированных кислот, концентрированных щелочей, при возникновении возгорания;
- назвать правила нагревания на спиртовке, плитке, водяной и песочной бане;
- объяснить устройство установки для получения газообразных и жидких веществ и правила безопасной работы с ней.

### **Предмет органической химии. Теоретические основы органической химии**

Цель работы: изучить теоретические основы органической химии: законы, правила, теории.

Задание: получить сведения об основных теоретических представлениях в органической химии, классификации и номенклатуре органических соединений, классификации органических реакций и реагентов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- электронное строение атома углерода;
- основы теории гибридизации атомных орбиталей;
- общие сведения о типах химической связи и свойствах ковалентной связи.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова;
- три валентных состояния атома углерода;
- основы теории электронных смещений;
- понятие об изомерии органических веществ и видах изомерии;
- классификацию органических реакций и реагентов;
- классификацию органических веществ и правила их номенклатуры.

Уметь:

- записывать структурные формулы органических веществ;
- определять тип гибридизации и валентное состояние атомов углерода в соединениях;
- определять типы заместителей в соединениях;
- определять знак индукционного и мезомерного эффекта, показывать смещение электронной плотности;

- записывать формулы изомеров, определять типы изомерии;
- определять тип химической реакции в соответствие с разными признаками классификации;
- определять типы реагентов;
- уметь называть органические соединения по международной, рациональной и тривиальной номенклатурам.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать основные положения теории химического строения;
- написать структурную формулу соединения по названию и назвать по другой номенклатуре;
- определить механизм органической реакции;
- определить тип органического реагента;
- назвать характеристики связей в молекулах, содержащих атом углерода в первом, втором, третьем валентном состоянии;
- написать формулы структурных, геометрических, конформационных, оптических изомеров; определить принадлежность оптических изомеров к стерическому ряду;
- показать смещение электронной плотности в соединении, определить тип электронного эффекта и его знак.

### **Алканы (Предельные углеводороды)**

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алканов, их физические и химические свойства.

Задание: получить метан и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алканов в реакциях присоединения и окисления; выявить особенности протекания реакций замещения у алканов; установить взаимосвязь химического поведения алканов и их электронного строения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций, механизм радикального замещения;
- номенклатура алканов: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения алканов в лаборатории;
- химические свойства алканов.

Уметь:

- получать предельные углеводороды в лабораторных условиях;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами предельных углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть предельные углеводороды в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- методами получения газообразных веществ;
- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры алканов;
- объяснить электронное строение алканов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи);
- охарактеризовать химические свойства алканов и сделать вывод о причинах их низкой реакционной способности.

### **Алкены (Этиленовые углеводороды)**

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкенов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на двойную связь.

Задание: получить этилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкенов в реакциях присоединения и окисления; установить

взаимосвязь химического поведения алкенов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкенов и алканов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций, реакции окисления и присоединения;
- правило Зайцева, правило Марковникова;
- номенклатура алкенов: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения алкенов в лаборатории;
- химические свойства алкенов;
- качественные реакции на двойную связь.

Уметь:

- получать этиленовые углеводороды в лабораторных условиях;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами этиленовых углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть этиленовые углеводороды в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- методами получения газообразных веществ;
- методами распознавания этиленовых углеводородов;
- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры алкенов;
- объяснить электронное строение алкенов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи);
- охарактеризовать химические свойства алкенов и сделать вывод о причинах их высокой реакционной способности;
- сравнить химическую активность алкенов и алканов.

### **Алкины (ацетиленовые углеводороды)**

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкинов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на тройную связь.

Задание: получить ацетилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкинов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкинов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия;
- типы органических реакций, реакции присоединения, окисления, замещения;
- номенклатура алкинов: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- методы получения алкинов в лаборатории;
- химические свойства алкинов;
- качественные реакции на тройную связь.

Уметь:

- получать ацетиленовые углеводороды в лабораторных условиях;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами ацетиленовых углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть ацетиленовые углеводороды в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- методами получения газообразных веществ;
- приемами нагревания;
- методами распознавания ацетиленовых углеводородов.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры алкинов;
- объяснить электронное строение алкинов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи);
- охарактеризовать химические свойства алкинов и сделать вывод о причинах их высокой реакционной способности;
- сравнить химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

### **Арены (Ароматические углеводороды)**

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

Задание: охарактеризовать физические свойства бензола и толуола; исследовать химическую активность аренов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах; сравнить химическую активность аренов, алкинов, алкенов и алканов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, ароматичность;
- типы органических реакций, механизм реакции электрофильного замещения;
- типы заместителей в бензольном кольце и правила ориентации;
- номенклатура аренов: тривиальная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- влияние заместителей на электронное строение и направление протекания реакций замещения в бензольном кольце;
- условия протекания химических реакций в бензольном кольце и в боковой цепи.

Уметь:

- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами ароматических углеводородов;
- прогнозировать направление протекания реакций замещения в ароматических углеводородах;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть бензол и его гомологи в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила систематической номенклатуры аренов;
- объяснить электронное строение аренов (тип гибридизации, тип химической связи, прочность связи, кратность связи, энергия сопряжения);
- охарактеризовать химические свойства бензола и его гомологов;
- назвать типы заместителей в бензольном кольце, объяснить их влияние на распределение электронной плотности и реакционную способность бензольного кольца с позиций теории электронных смещений;
- объяснить направление протекания реакций замещения в бензольном кольце;
- сравнить химическую активность аренов, непредельных и предельных углеводородов.

### **Галогенопроизводные углеводородов**

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; изучить качественные реакции на галогенопроизводные.

Задание: охарактеризовать физические свойства галогенопроизводных предельных

углеводородов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения галогенопроизводных углеводородов и их электронного строения; сравнить химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом и находящегося в боковой цепи.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект;
- типы органических реакций, механизм реакции нуклеофильного замещения;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения галогенопроизводных;
- влияние строения радикала на подвижность атома галогена;
- условия протекания реакций замещения галогена в бензольном кольце и углеводородной цепи;
- качественные реакции.

Уметь:

- получать бромэтан в лаборатории;
- устанавливать взаимосвязь между строением и свойствами галогенопроизводных углеводородов;
- прогнозировать направление протекания реакций замещения и отщепления в галогенопроизводных углеводородов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение галогенов в составе галогенопроизводных;
- называть галогенопроизводные в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- навыками получения жидких органических веществ;
- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной систематической номенклатуры галогенопроизводных углеводородов;
- объяснить электронное строение галогенопроизводных, взаимное влияние углеводородного радикала и галогена;
- охарактеризовать химические свойства галогенопроизводных, объяснить их высокую химическую активность;
- назвать способы качественного определения галогенов в составе галогенопроизводных углеводородов;
- объяснить низкую химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом, в реакциях замещения.

## **Спирты**

Цель работы: изучить физические и химические свойства предельных одноатомных и многоатомных спиртов; изучить качественную реакцию на многоатомные спирты.

Задание: охарактеризовать физические свойства одноатомных спиртов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения спиртов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения одноатомных и многоатомных спиртов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, водородные связи, кислотные свойства;
- типы органических реакций, замещение, окисление;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, карбинольная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

**Знать:**

- условия протекания реакций замещения водорода в гидроксогруппе;
- качественную реакцию на многоатомные спирты.

**Уметь:**

- объяснять влияние строения радикала на растворимость спиртов;
- сравнивать кислотно-основные свойства одноатомных, многоатомных спиртов и воды;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение многоатомных спиртов;
- называть спирты в соответствии с правилами номенклатуры.

**Владеть:**

приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

**Вопросы к защите лабораторной работы:**

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры спиртов;
- объяснить электронное строение спиртов (тип гибридизации, тип химической связи, полярность связи);
- объяснить способность спиртов к образованию водородных связей;
- охарактеризовать гидрофильные и гидрофобные свойства спиртов, их зависимость от строения радикала и атомности;
- охарактеризовать многообразие химических свойств спиртов;
- охарактеризовать кислотные свойства спиртов, сравнить их со свойствами воды;
- назвать отличия в химическом поведении одноатомных и многоатомных спиртов.

**Простые эфиры**

**Цель работы:** изучить методы получения, физические и химические свойства простых эфиров.

**Задание:** получить диэтиловый эфир и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность простых эфиров в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения простых эфиров и электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых эфиров и спиртов.

**Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:**

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, дегидратирующие агенты;
- типы органических реакций, замещение, отщепление, этерификация;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

**Знать:**

- лабораторные методы получения простых эфиров;
- условия протекания реакции этерификации.

**Уметь:**

- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть простые эфиры в соответствии с правилами номенклатуры.

**Владеть:**

приемами нагревания, перегонки, экстракции, работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

**Вопросы к защите лабораторной работы:**

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры простых эфиров;
- назвать способы получения простых эфиров, указать условия проведения реакции этерификации;
- объяснить роль концентрированной серной кислоты в реакции этерификации;
- охарактеризовать химические свойства простых эфиров, сравнить их со свойствами спиртов.

## Фенолы

Цель работы: изучить физические и химические свойства одноатомных и многоатомных фенолов; сравнить химическое поведение спиртов и фенолов.

Задание: охарактеризовать физические свойства фенолов; исследовать химическую активность фенолов в реакциях замещения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения фенолов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения фенолов и спиртов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект,

мезомерный эффект, водородные связи, кислотные свойства;

типы органических реакций, замещение, окисление;

номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

качественную реакцию на фенолы.

Уметь:

объяснять влияние гидроксогруппы на направление реакций замещения в бензольном кольце;

сравнивать кислотно-основные свойства фенолов, спиртов и воды;

записывать уравнения происходящих реакций;

проводить качественное определение фенолов;

называть фенолы в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

приемами работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

назвать правила рациональной и систематической номенклатуры фенолов;

объяснить электронное строение фенолов, взаимное влияние гидроксогруппы и бензольного кольца;

объяснить способность фенолов к образованию водородных связей;

сравнить протекание реакций замещения в бензольном кольце фенолов и аренов, объяснить скорость и направление реакций в фенолах с позиций теории электронных смещений;

охарактеризовать кислотные свойства фенолов, сравнить их со свойствами спиртов и воды;

сравнить химическое поведение фенолов и спиртов.

## Альдегиды, кетоны

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбонильных соединений; сравнить химическое поведение альдегидов и кетонов; изучить качественные реакции на альдегидную группу.

Задание: получить уксусный альдегид и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения карбонильных соединений и их электронного строения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект;

типы органических реакций, присоединение, окисление, конденсация;

номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

лабораторные методы получения альдегидов и кетонов;



- качественные реакции на альдегидную группу.

Уметь:

- получать уксусный альдегид в лаборатории;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение альдегидов;
- называть альдегиды и кетоны в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, перегонки, работы с концентрированными кислотами, щелочными металлами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры альдегидов и кетонов;
- объяснить электронное строение карбонильной группы;
- охарактеризовать типы химических реакций для альдегидов и кетонов;
- назвать качественные реакции на альдегидную группу и указать признаки протекания реакций;
- назвать сходство и отличия в химическом поведении альдегидов и кетонов.

**Карбоновые кислоты и их производные**

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбоновых кислот; сравнить химическое поведение карбоновых и минеральных кислот.

Задание: исследовать химическую активность карбоновых кислот в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения карбоновых кислот и их электронного строения; сравнить кислотные свойства спиртов, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот и минеральных кислот.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, водородные связи, кислотные свойства, водородный показатель;
- типы органических реакций, замещение, этерификация;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- функциональные производные карбоновых кислот.

Уметь:

- объяснять влияние строения радикала и количества карбоксильных групп на растворимость карбоновых кислот;
- сравнивать кислотно-основные свойства карбоновых кислот, минеральных кислот, спиртов и воды;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть карбоновые кислоты в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, перегонки, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры карбоновых кислот;
- объяснить электронное строение карбоксильной группы;
- объяснить способность карбоновых кислот к образованию водородных связей;
- охарактеризовать гидрофильные и гидрофобные свойства карбоновых кислот, их зависимость от строения радикала и основности;
- охарактеризовать многообразие химических свойств карбоновых кислот;
- охарактеризовать кислотные свойства карбоновых кислот, сравнить их со свойствами минеральных кислот, спиртов и воды;
- назвать особенности в химическом поведении одноосновных и многоосновных кислот.

**Сложные эфиры**

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства сложных

эфиров.

Задание: получить сложные эфиры и охарактеризовать их физические свойства; исследовать их химическую активность в реакциях гидролиза; установить взаимосвязь химического поведения сложных эфиров и электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых и сложных эфиров.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- классы органических соединений: спирты одноатомные и многоатомные, карбоновые кислоты;
- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, дегидратирующие агенты, жиры, мыла;
- типы органических реакций, этерификация, гидролиз;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения сложных эфиров;
- условия протекания реакции этерификации;
- условия протекания реакции гидролиза эфира.

Уметь:

- получать сложный эфир в лаборатории;
- проводить реакцию щелочного гидролиза сложного эфира;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть сложные эфиры в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, фильтрования, высаливания, работы с концентрированными кислотами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры сложных эфиров;
- назвать условия проведения реакции этерификации, объяснить роль катализатора;
- назвать условия протекания реакции гидролиза;
- дать понятие жирам, объяснить зависимость свойств жиров от строения образующих их карбоновых кислот;
- дать понятие мылам, объяснить гидрофильные и гидрофобные свойства мыла, его моющую и пенообразующую способность.

#### **Амины жирного ряда**

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства аминов жирного ряда, выявить отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных аминов.

Задание: получить первичные амины различными методами; исследовать основные свойства аминов; установить взаимосвязь химического поведения аминов и их строения; провести качественную реакцию на первичные амины.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, основность;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Знать:

- лабораторные методы получения аминов;
- качественную реакцию на первичные амины.

Уметь:

- получать газообразные амины в лаборатории;
- сравнивать кислотно-основные свойства аминов и аммиака;
- записывать уравнения происходящих реакций;

- проводить качественное определение первичных аминов;
- называть амины в соответствии с правилами номенклатуры.

**Владеть:**

- приемами нагревания, получения газообразных веществ, работы со щелочными металлами.

**Вопросы к защите лабораторной работы:**

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры аминов;
- объяснить электронное строение аминов (тип гибридизации, тип химической связи, полярность связи);
- назвать методы получения аминов;
- охарактеризовать основные и кислотные свойства аминов, сравнить их со свойствами аммиака;
- назвать отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных аминов.

**Аминокислоты. Белки**

**Цель работы:** изучить химические свойства аминокислот, как бифункциональных соединений; изучить качественные реакции на аминокислоты и белки.

**Задание:** исследовать основные и кислотные свойства аминокислот; установить взаимосвязь химического поведения аминокислот и их строения; провести качественные реакции на аминокислоты и белки.

**Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:**

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, водородные связи, пептидная связь, денатурация, кислотно-основные свойства, амфотерность, водородный показатель, диссоциация;
- типы органических реакций, комплексообразование, замещение;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

**Знать:**

- структуру белковой молекулы;
- качественные реакции на аминокислоты;
- качественные реакции на белки.

**Уметь:**

- объяснять амфотерные свойства аминокислот;
- сравнивать свойства аминокислот, карбоновых кислот и аминов;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- проводить качественное определение аминокислот и белков;
- называть аминокислоты в соответствии с правилами номенклатуры.

**Владеть:**

- приемами нагревания.

**Вопросы к защите лабораторной работы:**

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры аминокислот;
- назвать качественные реакции на аминокислоты;
- охарактеризовать основные и кислотные свойства аминокислот, сравнить их со свойствами аминов и карбоновых кислот;
- назвать качественные реакции на белки;
- дать характеристику первичной, вторичной, третичной, четвертичной структуры белковой молекулы;
- дать характеристику понятий: пептидная связь, пептидная группа, полипептид, денатурация обратимая и необратимая.

**Ароматические амины**

**Цель работы:** изучить физические и химические свойства ароматических аминов, выявить отличия в химическом поведении ароматических и жирных аминов.

**Задание:** исследовать химические свойства ароматических аминов по аминогруппе и

бензольному кольцу; установить взаимосвязь химического поведения ароматических аминов и их строения; сравнить химическое поведение ароматических и жирных аминов, ароматических аминов и ароматических углеводов.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятия: гомологический ряд, изомерия, функциональная группа, индукционный эффект, мезомерный эффект, основность;
- типы органических реакций, замещение, окисление;
- номенклатура: тривиальная, рациональная, систематическая.

В результате выполнения лабораторной работы студент должен:

Уметь:

- сравнивать кислотно-основные свойства ароматических аминов, жирных аминов и аммиака;
- объяснять взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца;
- записывать уравнения происходящих реакций;
- называть ароматические амины в соответствии с правилами номенклатуры.

Владеть:

- приемами нагревания, работы с концентрированными кислотами и щелочами.

Вопросы к защите лабораторной работы:

- назвать правила рациональной и систематической номенклатуры ароматических аминов;
- объяснить электронное строение ароматических аминов, объяснить взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца;
- охарактеризовать основные и кислотные свойства ароматических аминов, сравнить их со свойствами аммиака и аминов жирного ряда;
- объяснить условия и направление протекания реакций замещения в бензольном кольце ароматических аминов, сравнить их с ароматическими углеводородами;
- назвать отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных ароматических аминов.

### **Методические указания для самостоятельной работы**

Для успешного усвоения материала обучающийся должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа обучающихся выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведённое для этого время. Условием эффективности самостоятельной работы обучающихся является ее систематическое выполнение.

Целью самостоятельной работы по учебной дисциплине является закрепление полученных теоретических и практических знаний по дисциплине, выработка навыков самостоятельной работы и умения применять полученные знания. Самостоятельная работа направлена на углубление и закрепление знаний и умений, комплекса профессиональных компетенций, повышение творческого потенциала. Самостоятельная работа заключается в проработке тем лекционного материала, поиске и анализе литературы из учебников, учебно-методических пособий и электронных источников информации по заданной проблеме, изучении тем, вынесенных на самостоятельную проработку, подготовке к лабораторным работам, выполнению творческих индивидуальных работ.

Формой итогового контроля по дисциплине является экзамен. Обучающиеся получают допуск к экзамену только после выполнения всех видов самостоятельной работы предусмотренных рабочей программой дисциплины.

### **Методические рекомендации к текущему контролю**

Текущий контроль позволяет оценить степень освоения учебного материала и проводится для оценки результатов изучения тем/разделов учебной дисциплины. Текущий контроль проводится в виде тематического контроля по итогам изучения отдельных тем курса; и в виде рубежного контроля – по итогам изучения раздела или нескольких разделов курса. В качестве оценочных средств используются: собеседование; тестирование; практические занятия, лабораторные работы и их защита, индивидуальные домашние задания.

Устный опрос — метод контроля, позволяющий не только опрашивать и контролировать знания обучающихся, но и сразу же поправлять, повторять и закреплять знания, умения и навыки.

Устный опрос позволяет поддерживать контакт с обучающимися, корректировать их мысли; развивает устную речь (монологическую, диалогическую); развивает навыки выступления перед аудиторией.

Принято выделять два вида устного опроса:

- фронтальный (охватывает сразу несколько обучающихся);
- индивидуальный (позволяет сконцентрировать внимание на одном обучающемся).

Выполнение ИДЗ является важным элементом учебного процесса, направленным на систематизацию, закрепление и расширение полученных теоретических и практических знаний и навыков; развитие навыков самостоятельной работы.

К индивидуальной работы относятся творческие и индивидуальные учебно-опытные задания: выполнение расчетно-аналитических работ; исследование практических ситуаций; подготовка реферативных материалов на актуальные темы с элементами научного исследования и его презентация; решение задач; решение тестовых заданий; выполнение в индивидуальном порядке упражнений разного уровня сложности; поиск в компьютерных сетях дополнительного учебного материала к предложенным преподавателем темам.

Тестирование как форма оценки знаний занимает важное место и требует серьезного к себе отношения. Цель тестирований в ходе учебного процесса студентов состоит не только в систематическом контроле знаний дат, имен, событий, явлений, но и в развитии умения студентов выделять, анализировать и обобщать наиболее существенные связи, признаки и принципы разных исторических явлений и процессов. Одновременно тесты способствуют развитию творческого мышления, умению самостоятельно локализовать и соотносить исторические явления и процессы во времени и пространстве.

Как и любая другая форма подготовки к контролю знаний, тестирование имеет ряд особенностей, знание которых помогает успешно выполнить тест. Можно дать следующие методические рекомендации:

- Прежде всего, следует внимательно изучить структуру теста, оценить объем времени, выделяемого на данный тест, увидеть, какого типа задания в нем содержатся. Это поможет настроиться на работу.

- Лучше начинать отвечать на те вопросы, в правильности решения которых нет сомнений, пока не останавливаясь на тех, которые могут вызвать долгие раздумья. Это позволит успокоиться и сосредоточиться на выполнении более трудных вопросов.

- Очень важно всегда внимательно читать задания до конца, не пытаясь понять условия «по первым словам» или выполнив подобные задания в предыдущих тестированиях. Такая спешка нередко приводит к досадным ошибкам в самых легких вопросах.

- Если Вы не знаете ответа на вопрос или не уверены в правильности, следует пропустить его и отметить, чтобы потом к нему вернуться.

- Психологи также советуют думать только о текущем задании. Как правило, задания в тестах не связаны друг с другом непосредственно, поэтому необходимо концентрироваться на данном вопросе и находить решения, подходящие именно к нему. Кроме того, выполнение этой рекомендации даст еще один психологический эффект –

позволит забыть о неудаче в ответе на предыдущий вопрос, если таковая имела место.

- Многие задания можно быстрее решить, если не искать сразу правильный вариант ответа, а последовательно исключать те, которые явно не подходят. Метод исключения позволяет в итоге сконцентрировать внимание на одном-двух вероятных вариантах.

- Рассчитывать выполнение заданий нужно всегда так, чтобы осталось время на проверку и доработку (примерно 1/3-1/4 запланированного времени). Тогда вероятность описок сводится к нулю и имеется время, чтобы набрать максимум баллов на легких заданиях и сосредоточиться на решении более трудных, которые вначале пришлось пропустить.

- Процесс угадывания правильных ответов желательно свести к минимуму, так как это чревато тем, что студент забудет о главном: умении использовать имеющиеся накопленные в учебном процессе знания, и будет надеяться на удачу. Если уверенности в правильности ответа нет, но интуитивно появляется предпочтение, то психологи рекомендуют доверять интуиции, которая считается проявлением глубинных знаний и опыта, находящихся на уровне подсознания.

При подготовке к тесту не следует просто заучивать, необходимо понять логику изложенного материала. Этому немало способствует составление развернутого плана, таблиц, схем, внимательное изучение исторических карт. Большую помощь оказывают опубликованные сборники тестов, Интернет-тренажеры, позволяющие, во-первых, закрепить знания, во-вторых, приобрести соответствующие психологические навыки саморегуляции и самоконтроля. Именно такие навыки не только повышают эффективность подготовки, позволяют более успешно вести себя во время экзамена, но и вообще способствуют развитию навыков мыслительной работы.

### **Методические рекомендации к подготовке к коллоквиуму**

Коллоквиумом называется собеседование преподавателя и студента по заранее определенным контрольным вопросам. Целью коллоквиума является формирование у студента навыков анализа теоретических проблем на основе самостоятельного изучения учебной и научной литературы. На коллоквиум выносятся крупные, проблемные, нередко спорные теоретические вопросы. От обучающегося требуется:

- владение изученным в ходе учебного процесса материалом, относящимся к рассматриваемой проблеме;
- знание разных точек зрения, высказанных в научной литературе по соответствующей проблеме, умение сопоставлять их между собой;
- наличие собственного мнения по обсуждаемым вопросам и умение его аргументировать.

Коллоквиум - это не только форма контроля, но и метод углубления, закрепления знаний студентов, так как в ходе собеседования преподаватель разъясняет сложные вопросы, возникающие у студента в процессе изучения данного источника. Однако коллоквиум не консультация и не экзамен. Его задача добиться глубокого изучения отобранного материала, пробудить у студента стремление к чтению дополнительной социологической литературы.

#### *Подготовка к коллоквиуму.*

Подготовка к коллоквиуму начинается с установочной консультации преподавателя, на которой он разъясняет развернутую тематику проблемы, рекомендует литературу для изучения и объясняет процедуру проведения коллоквиума. Как правило, на самостоятельную подготовку к коллоквиуму студенту отводится 3-4 недели. Методические указания состоят из рекомендаций по изучению источников и литературы, вопросов для самопроверки и кратких конспектов ответа с перечислением основных фактов и событий, относящихся к пунктам плана каждой темы. Это должно помочь студентам целенаправленно организовать работу по овладению материалом и его запоминанию. При подготовке к коллоквиуму следует, прежде всего, просмотреть

конспекты лекций и практических занятий и отметить в них имеющиеся вопросы коллоквиума. Если какие-то вопросы вынесены преподавателем на самостоятельное изучение, следует обратиться к учебной литературе, рекомендованной преподавателем в качестве источника сведений.

Коллоквиум проводится в форме индивидуальной беседы преподавателя с каждым студентом или беседы в небольших группах (2-3 человека). Обычно преподаватель задает несколько кратких конкретных вопросов, позволяющих выяснить степень добросовестности работы с литературой, проверяет конспект. Далее более подробно обсуждается какая-либо сторона проблемы, что позволяет оценить уровень понимания. По итогам коллоквиума выставляется дифференцированная оценка по пятибалльной системе.

### **Методические рекомендации к проведению занятий с использованием активных форм**

Федеральный государственный образовательный стандарт среднего профессионального образования (ФГОС СПО) одним из требований к условиям реализации основных образовательных программ обязывает использовать в учебном процессе активные и интерактивные формы проведения занятий в сочетании с внеаудиторной работой с целью формирования и развития профессиональных навыков обучающихся.

Внедрение активных и интерактивных форм обучения – одно из важнейших направлений совершенствования подготовки обучающихся.

Активные методы обучения – формы обучения, направленные на развитие у обучаемых самостоятельного мышления и способности квалифицированно решать нестандартные профессиональные задачи. Цель обучения – развивать мышление обучаемых, вовлечение их в решение проблем, расширение и углубление знаний и одновременное развитие практических навыков и умения мыслить, размышлять, осмысливать свои действия.

Активное обучение направлено на:

- повышение эффективности образовательного процесса, достижение высоких результатов;
- усиление мотивации к изучению дисциплины;
- формирование и развитие профессиональных навыков обучающихся;
- формирование коммуникативных навыков;
- развитие навыков анализа и рефлексивных проявлений;
- развитие навыков владения современными техническими средствами и технологиями восприятия и обработки информации;
- формирование и развитие умения самостоятельно находить информацию и определять ее достоверность;
- сокращение доли аудиторной работы и увеличение объема самостоятельной работы студентов.

Интерактивные формы применяются при проведении аудиторных занятий, при самостоятельной работе обучающихся и других видах учебных занятий, а также при повышении квалификации.

| Типы занятий<br>Методы/формы | Лабораторное занятие  | Практическое занятие                                 |
|------------------------------|---|--|
| Методы проблемного обучения  |   | Коллоквиум «Теоретические основы органической химии» |
| Поисковый метод              | Обнаружение функциональных групп в органических соединениях |  |

**Проблемное обучение** - организованный педагогом способ активного взаимодействия субъекта с проблемно-представленным содержанием обучения, в ходе которого он приобщается к объективным противоречиям научного знания и способам их решения, учится мыслить, творчески усваивать знания.

**Поисковый метод** один из активных методов обучения, заключающийся в том, что изложение учебного материала преподносится как проблема, требующая от обучаемых самостоятельного разрешения или «открытия», которое нужно сделать им самим. Поисковый метод обеспечивает вовлечение учащихся в процесс самостоятельного приобретения знаний, сбора и исследования информации.