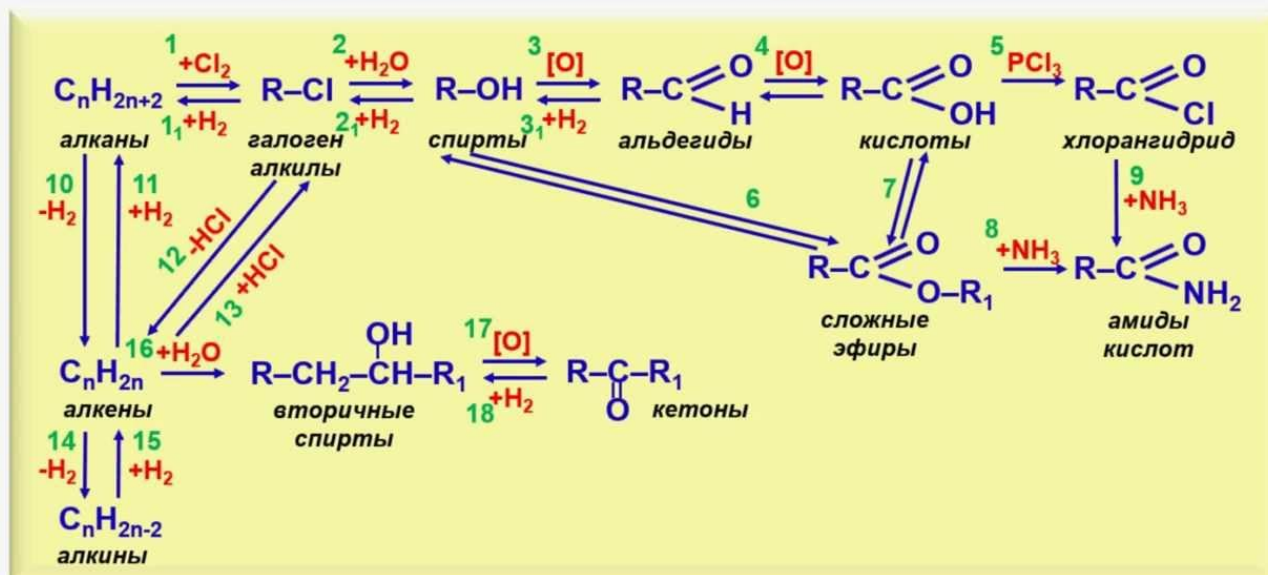


Типы органических реакций

<p>Присоединение присоединение атомов или групп по кратной связи</p>	<p>этаналь вода этаналь-гидрат</p>
<p>Элиминирование отщепление атомов или групп с образованием кратной связи</p>	
<p>Окисление отщепление электронов или восстановительных эквивалентов</p>	<p>этаналь-гидрат окислитель уксусная кислота восстановитель</p>
<p>Восстановление присоединение электронов или восстановительных эквивалентов</p>	
<p>Диссоциация перенос протона на основание (в данном случае на молекулу воды)</p>	<p>уксусная кислота вода ацетат-ион ион гидроксония</p>
<p>Протонирование перенос протона на молекулу кислоты (в данном случае ионом гидроксония H3O+)</p>	
<p>Замещение замена одной функциональной группы на другую (нуклеофильное или электрофильное замещение)</p>	<p>уксусная кислота кофермент А ацетил-СoА вода</p>

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Реактив	Наблюдаемая реакция
Алканы	— Пламя	Обычно определяют путем исключения Низшие алканы горят голубоватым пламенем
Алкены C=C	1) Бромная вода 2) р-р KMnO_4 3) Горение	Обесцвечивание раствора Обесцвечивание раствора, выпадение бурого осадка MnO_2 Горят слегка желтоватым пламенем (частицы углерода)
Бензол	— Горение	Обычно определяют путем исключения Горит коптящим пламенем
Фенол	1) Бромная вода 2) р-р Na_2CO_3 3) FeCl_3	Обесцвечивание, выпадение белого осадка трибромфенола Выделение углекислого газа Фиолетовое окрашивание
Спирты	1) Na 2) Горение 3) Черная горячая прокаленная Cu-проволока	Выделение водорода Горят светлым голубоватым пламенем Восстановление красной окраски у прокаленной горячей медной проволоки
Многоатом- ные спирты	$\text{Cu}(\text{OH})_2 +$ NaOH	Синее окрашивание — образование глицератов и др.
Амины	1) Лакмус 2) HNaI	В водном растворе — синее окрашивание Образуют соли с галогеноводородами — после выпаривания твердый осадок
Анилин	1) Бромная вода 2) HNaI	Обесцвечивание бромной воды, выпадение осадка триброманилина После упаривания твердый осадок — соль гидрогалогенида анилина
Альдегиды	1) Ag_2O 2) $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Реакция серебряного зеркала Выпадение красного осадка Cu_2O
Карбоновые кислоты	Лакмус	Красное окрашивание ! <i>Муравьиная</i> — реакция серебряного зеркала ! <i>Олеиновая</i> — обесцвечивание бромной воды
Крахмал	Раствор I_2 в KI или спиртовой раствор иода	Синее окрашивание
Белки	конц. HNO_3	Желтое окрашивание, при добавлении щелочного раствора — оранжевое

СПИРТЫ

органические соединения, содержащие одну или несколько функциональных гидроксогрупп OH
 Для предельных одноатомных спиртов общая формула $C_nH_{2n+1}OH$

Физические свойства: спирты с числом атомов C < 15 — жидкости, далее — твердые вещества. В спиртах наблюдается значительная ассоциация молекул за счет образования водородных связей

Горение — светлым пламенем

Химические свойства определяются наличием OH-группы

Реакции с участием водородного атома группы OH

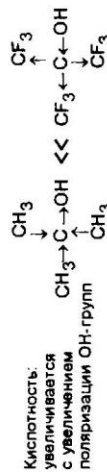
Т.к. O-H связь поляризована — некоторая кислотность



гидролиз

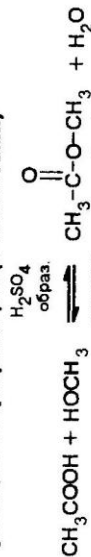


т.к. H₂O — более сильная кислота, чем спирт
 алколаты нельзя получить действием раствора щелочи на спирт



трет. бутанол перфторэт. — бутанол

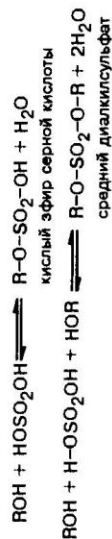
② **реакция этерификации (с кислотами)**



гидролиз сложный эфир

отличие от реакции нейтрализации

неорганические кислоты



Номенклатура

систематическая (номенклатура ИЮПАК)
 название углеводорода + ол (с указанием № атома С), диол, триол и т.д.

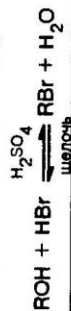
$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ — бутанол-2 (вторичный нормальный бутиловый спирт)



пропандиол-1,3

Некоторые спирты имеют исторические названия: C_2H_5OH — винный, $C_3H_5(OH)_3$ — глицерин

Отщепление OH-группы



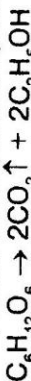
отдельные члены гомологического ряда

Метанол CH_3OH — особенность — дегидратация с образованием диметилового эфира CH_3-O-CH_3 .

Получение в промышленности: $CO + 2H_2 \xrightarrow{K_2O} CH_3OH$

Этанол C_2H_5OH — растворитель, сырье для бутандиена

Получение: ферментативное брожение сахаристых в-в:



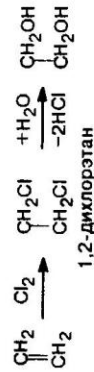
гидратация этилена: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_2H_5OH$

Этиленгликоль, глицерин — многоатомные спирты. Взаимное влияние OH-групп. Как следствие, увеличение подвижности атомов H — растворяют свежесаж. $Cu(OH)_2$

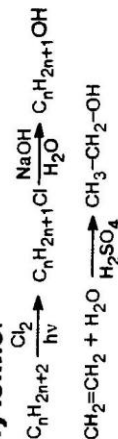
с получением синего раствора глицерата меди.

Аналогично с этиленгликолем

Получение: из галогенпроизводных



Получение:

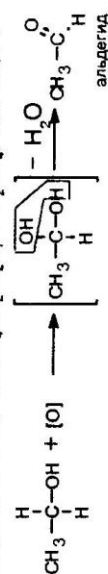


Реакции с участием OH-группы и H-атома

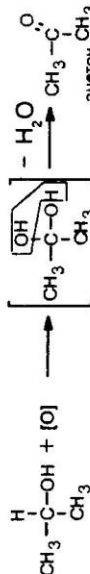
— соседнего или ближайшего

влияние -OH группы: повышение подвижности и реакционной способности H

① **окисление спиртов** (отщепление 2-х H и окисл. их в H₂O, увелич. % O) $KMnO_4, K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, кат. Cu, Pt



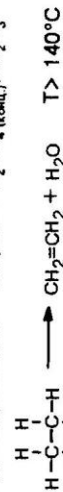
первичный → альдегид



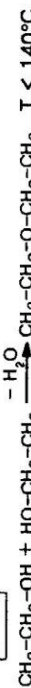
вторичный → кетон

третичный → окисляется с трудом — разрыв связи C-C

② **дегидратация** — нагрев + H_2SO_4 (конц.), Al_2O_3

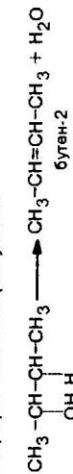


избыток спирта



простые эфиры также образуются

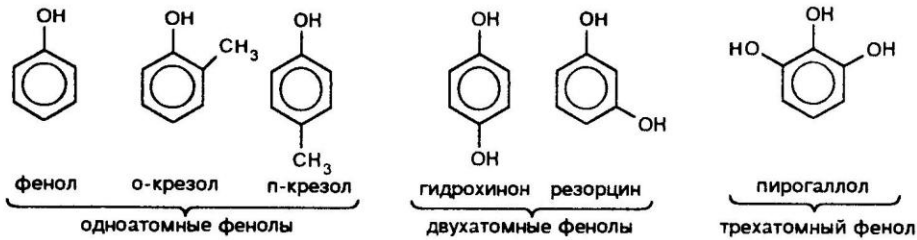
вторичные — отщепление H от атома с min H (правило Зайцева), но



третичные — в основном непредельные углеводороды, т.к. образование эфира затруднено стерическими причинами

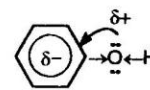
ФЕНОЛЫ

Производные ароматических углеводородов, у которых функциональная группа OH присоединена непосредственно к углеродному атому бензольного кольца



Физические свойства: простейший представитель — фенол. Бесцветное кристаллическое вещество ($T_{пл} = 42^\circ\text{C}$) с характерным запахом (карболовая кислота). Темнеет, окисляясь на воздухе. При комнатной температуре — малорастворим в H_2O . При 60°C — растворим в любых соотношениях. **Ядовит.**

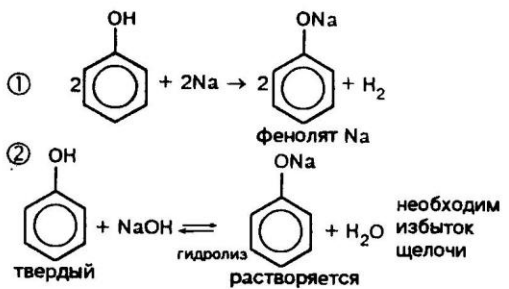
Строение: OH-группа связана с ароматическим радикалом (фенилом). π -Электроны бензольного ядра вовлекают неподеленные электроны атома кислорода OH-группы в свою систему



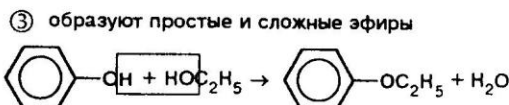
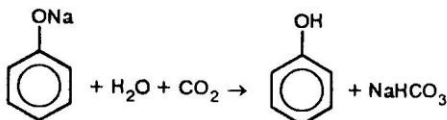
Реакции с участием OH-группы

Реакции с участием бензольного кольца

Возрастает полярность связи OH и подвижность атома H (т.е. кислотность) Фенол — более слабая кислота, чем H_2CO_3 или H_2S (не окрашивает лакмус в красный цвет), но более сильная, чем одноатомные спирты

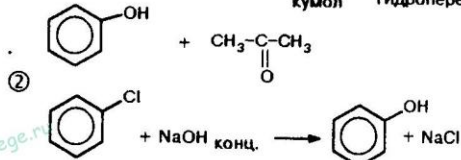
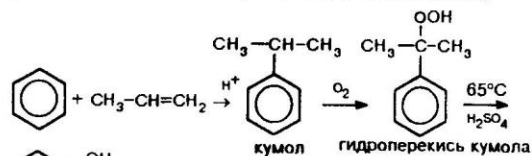


Феноляты разлагаются слабыми кислотами:

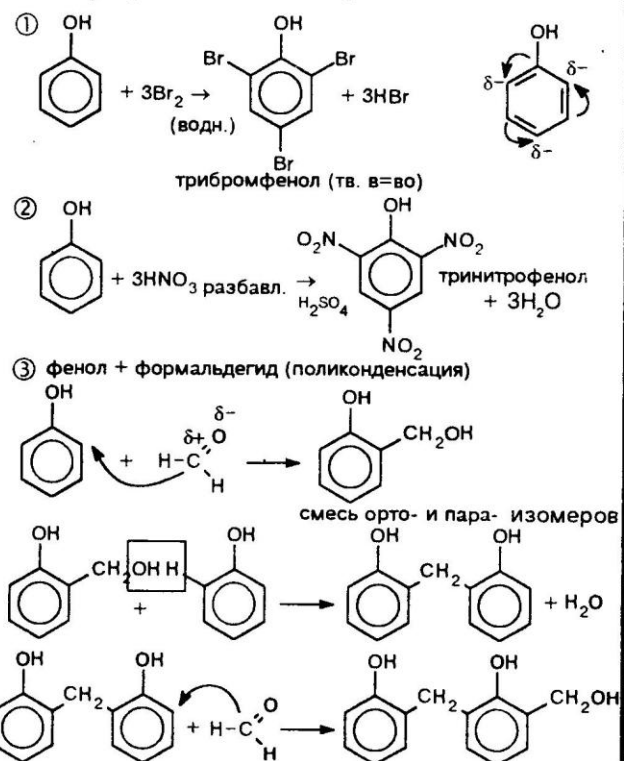


Получение:

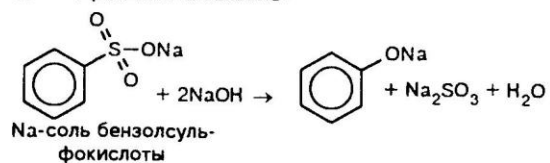
① кумольный способ (наряду с ацетоном)



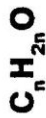
т.к. возрастает электронная плотность в кольце — облегчается атака кольца частицами, испытывающими недостаток электронной плотности — электрофилами — реакции электрофильного замещения:



③ «щелочное плавление»



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ



альдегид в переводе на русский — спирт, лишенный водорода

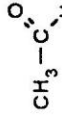
$C_n H_{2n+1} OH - 2H \rightarrow C_n H_{2n} O$ альдегиды
кетоны } изомерные соединения, также возможна изомерия углеродородного радикала

органические соединения, имеющие в своем составе карбонильную функцию

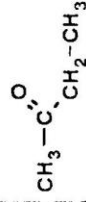
ональную группу $C=O$ (карбонил)

Номенклатура: исторически сложившиеся названия от соотв. кислот

альдегиды



кетоны



уксусный альдегид

названия радикалов + кетон

метилэтилкетон

этаналь

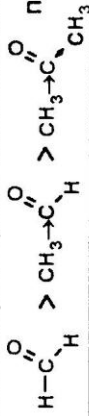
углеводород + «ОН»

бутанон-2

систематическая номенклатура ИЮПАК

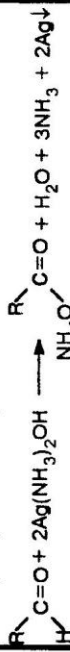
углеводород + «аль»

Строение: характерные химические свойства определяются наличием поляризованной двойной связи $C=O$. Для альдегидов характерны реакции присоединения к группе $C=O$ молекул воды, спиртов и др.

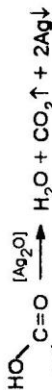


Окисление

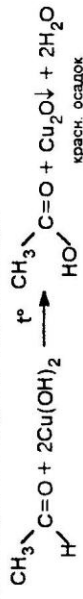
для альдегидов характерна реакция «серебряного зеркала»:



муравьиный альдегид окисляется до CO_2 :



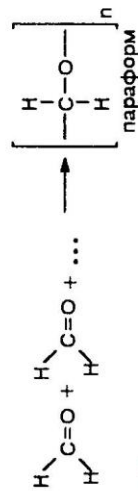
реакция с гидроксидом меди:



кетоны окисляются только сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), причем происходит разрыв $C-C$ связей:

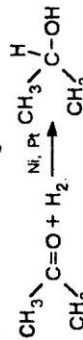


3. Полимеризация (только альдегиды):



Присоединение по $C=O$

1. Восстановление H_2



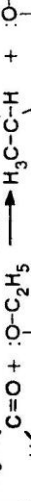
ацетон \rightarrow пропанол-2

альдегид \rightarrow вторичный спирт

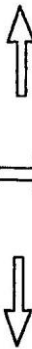
2. Присоединение спиртов (H^+ - кат.)



полуацеталь (полуацеталь)



ацеталь



Реакции с участием α -H-атома



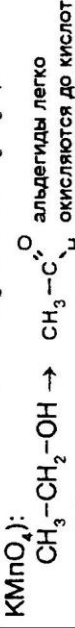
альдегиды легко окисляются до кислот

этанол \rightarrow кетон

вторичный спирт \rightarrow кетон

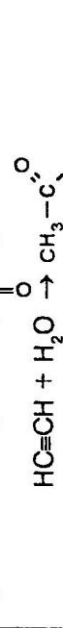
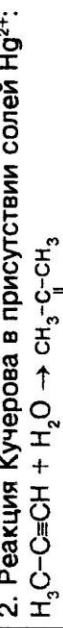
Получение:

1. Окисление спиртов (O_2 над $Cu, K_2Cr_2O_7, KMnO_4$):

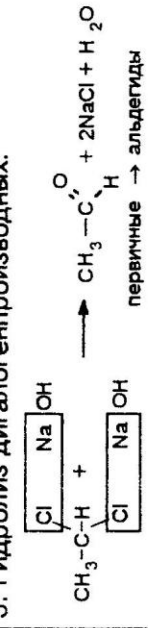


этанол \rightarrow альдегиды легко окисляются до кислот

2. Реакция Кучерова в присутствии солей Hg^{2+} :

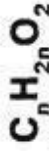


3. Гидролиз дигалогенпроизводных:



первичные \rightarrow альдегиды
вторичные \rightarrow кетоны

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



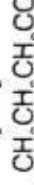
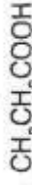
органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп: карбонил + гидроксил

предельные одноосновные кислоты

основность = число карбоксильных групп -COOH



Номенклатура исторические тривиальные названия пропионовая масляная



систематическая ИЮПАК углеводород + к-та

пропановая

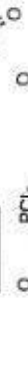
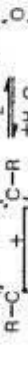
бутановая

Превращения карбоксильной группы

1. как кислоты

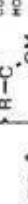


т.к. более сильные кислоты, чем H_2CO_3



функциональные производные

соли карбоновых к-т



Структура:

Взаимное влияние карбонила и гидроксигруппы:



Химические свойства определяются:

сдвиг электронов в С=О группе вызывает смещение электронов в ОН и поляризует связь -О-Н

В результате ↑

1. увеличение кислотности



2. Увеличение прочности С=О — связи.

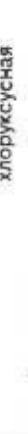
Отсутствие реакции присоединения.

Увеличение прочности С-ОН — невозможно заместить H/Na

Замещение Н- в α-положении



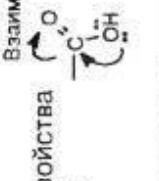
хлоруксусная



α-бромпропионовая

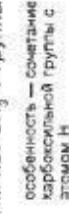


увеличение кислотности

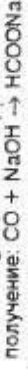


ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

① Муравьиная (метановая) кислота — бесцветная жидкость с острым запахом, хорошо растворима в H_2O , довольно сильная кислота, т.к. нет $CH_2 \rightarrow$ группы



особенность — сочетание карбоксильной группы с атомом Н



как альдегид

углеводород

получение: $CO + NaOH \rightarrow HCOONa$

Уксусная (этановая) кислота — безводная — кристаллич. в=во (ледяная к-та), $t_{\text{пл}} = 17^\circ C$, смешивается с водой в любых соотношениях



Получение: 1. $2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$

2. Уксуснокислое брожение (пищевой уксус)

③ Пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ — тв. в-ва, нерастворимые в H_2O . Смесь — стеарин. Входят в состав жиров.

④ Олеиновая $CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ способна присоединять H_2 , Br_2 и др.

⑤

фумаровая изомеры малеиновая

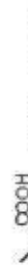


легко $-H_2O$

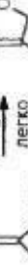
малеиновый ангидрид



акриловая к-т



малеиновый ангидрид



фумаровая изомеры

малеиновая



о-фталевая



м-фталевая

(изофталевая) к-та



терефталевая



ядровая

пропановая

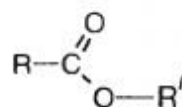
Получение:

1. окисление спиртов, альдегидов

2. окисление предельных углеводородов (80–120°C, NaOH, $MnCl_2$ — катализатор, крекинг)

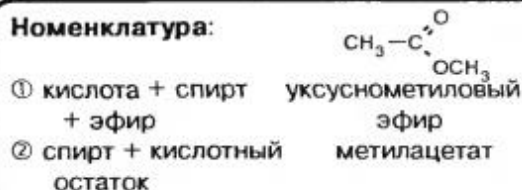
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

функциональные производные карбоновых кислот — продукты замещения OH-групп кислоты на остаток спирта OR'. Брутто-формула $C_n H_{2n} O_2$ такая же, как и у карбоновых кислот!

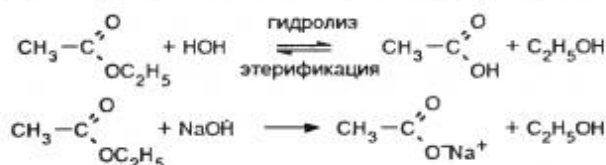


Физические свойства: летучие жидкости (отсутствие водородных связей), мало растворимы в воде, обладают приятным запахом

Номенклатура:

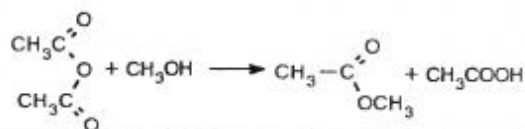


Химические свойства: наличие поляризованного атома кислорода активирует связь C—O—R, и она легко разрывается даже под действием воды. Расщепление сложных эфиров под действием воды называется гидролизом или омылением. Эта реакция обратна реакции этерификации. Реакция катализируется протонами H⁺ и гидроксид-ионами OH⁻. В присутствии щелочи реакция необратима (происходит омыление — образование соли карбоновой кислоты).



Получение: 1) реакция этерификации — кислота + спирт (преимущественно первичный). Реакция обратима, поэтому требуется избыток одного из реагентов или отгонка эфира

2) ангидрид орг. кислоты + спирт:



Сложные эфиры, образованные глицерином и высшими (жирными) карбоновыми кислотами, называют **глицеридами**.

Жиры: смесь этих эфиров

Животные жиры: твердые.

Образованы преимущественно

предельными кислотами

$C_{15}H_{31}COOH$ — пальмитиновой и

$C_{17}H_{33}COOH$ — стеариновой

Растительные жиры или масла: жидкие, образованы

преимущественно непредельными кислотами:

$C_{17}H_{33}COOH$ — олеиновой и

$C_{17}H_{31}COOH$ — линолевой

Если остаток глицерида связан с 3 остатками кислот, то

образуется триацилглицерин — тристеарин.

Физические свойства: животные жиры — тв. в-ва без

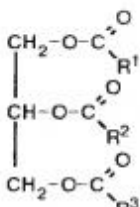
определенной т-ры плавления, растительные — жидкие.

Плотность большинства жиров меньше плотности воды.

Жиры нерастворимы в воде, они выступают как поверх-

ностноактивные вещества (ПАВ), образуя стойкие эмуль-

сии (молоко).



общая формула жиров

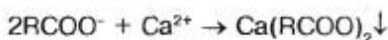
Мыла: соли высокомолекулярных карбоновых кислот (обычно стеариновой или пальмитиновой)

Na — твердые, например, $C_{17}H_{35}COONa$

K — жидкие, например, $C_{15}H_{31}COOK$.

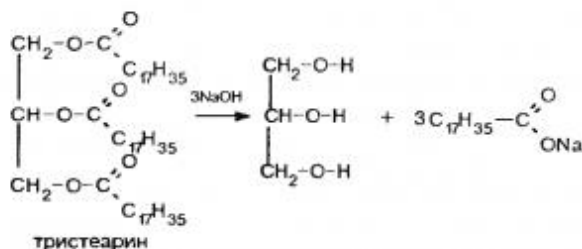
Моющие свойства связаны со строением молекул, с наличием неполярных и ионных групп.

Мыла не пенятся в жесткой воде, т.к. нерастворимы соли Ca:



Детергенты — синтетические моющие средства (СМС)

Химические свойства: 1) гидролиз жиров:



2) Гидрогенизация растительных жиров — их превращение в твердые (маргарин) за счет присоединения H₂ к двойным связям (Ni-катализатор, 160–200°C, 2–15 атм)

Предельные амины $\text{CH}_3\text{-NH}_2$		Ароматические амины $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$		
Физические свойства	Простейшие амины – газы, остальные низшие амины – жидкости. Имеют запах, схожий с запахом аммиака. Хорошо растворяются в воде. Первичные и вторичные амины образуют водородные связи, поэтому имеют высокие $T_{\text{кип}}$.	Анилин – бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде, $T_{\text{кип.}} = 184^\circ \text{C}$.		
Химические свойства	I. Основные свойства			
	Проявляются в способности присоединять H^+ за счет неподеленной пары $\bar{\text{e}}$ на атоме N и образовывать ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму.			
	1) + кислота		1) + кислота	
	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow [\text{CH}_3\text{-NH}_3]\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">хлорид метиламмония</p> $2\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{CH}_3\text{-NH}_3]_2\text{SO}_4$ <p style="text-align: center;">сульфат метиламмония</p>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3]\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">хлорид фениламмония</p> $2\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3]_2\text{SO}_4$ <p style="text-align: center;">сульфат фениламмония</p>		
2) + H_2O		2) + H_2O		
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{OH}] \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{-NH}_3]^+ + \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;">гидроксид метиламмония</p> <p>Раствор CH_3NH_2 изменяет окраску индикатора</p>	Практически не идет, так как основные свойства выражены очень слабо (влияние $-\text{C}_6\text{H}_5$ на $-\text{NH}_2$)			
II. Восстановительные свойства				
1) реакция горения				
$2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \frac{9}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$		$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \frac{31}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 12\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$		
III. Ароматические свойства – реакция замещения. $-\text{NH}_2$ – донор электронной плотности \Rightarrow замещение по положениям 2, 4, 6 (аналогично толуолу и фенолу)				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br-C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{-Br} + 3\text{HBr}$ <p style="text-align: center;">2, 4, 6-трибром-анилин</p>				

Список литературы

1. Миронович Л.М. Біоорганічна хімія – К.: Каравела, 2008. – 184 с.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.Н. Биорганическая химия. – М.: Медицина, 1985. – 528 с.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – К.: Вінниця, 2007. – 432 с.
4. Мардашко А.А., Миронович Л.М., Степанов Г.Ф. Биологическая и биорганическая химия. – К.: Каравелла, 2008. – 244 с.
5. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 1981. – 592 с.