

Лекции по органической химии для студ. 3 курса
Спец. «Химия» направление «фундаментальная и прикладная химия»

Лекция № 1. Карбоновые кислоты.

Общая характеристика.

Карбоновые (карбоксильные) **кислоты** - производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп.

По числу функциональных групп различают:

- монокарбоновые или одноосновные кислоты (1 COOH)
- дикарбоновые или двухосновные кислоты...

По строению углеводородного остатка- радикала различают:

- предельные
- непредельные
- ароматические

Строение карбоксильной группы.

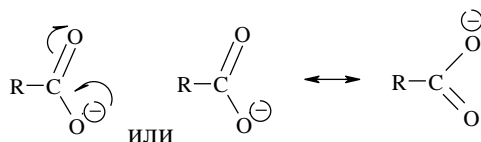
Хотя карбоксил и представляет собой группу, составленную из гидроксила и карбонила, но свойства его резко отличаются от известных уже нам свойств гидроксила спиртов и карбонила оксосоединений. Имеется два главных отличия.

Карбоновые кислоты относятся к ОН-кислотам Брэнстеда, и диссоциация карбоновых кислот в воде

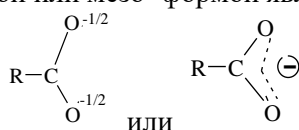


выражается уравнением:

Устойчивость карбоксилат-аниона (а значит и кислотные свойства) объясняют делокализацией отрицательного заряда на 2 атомах кислорода за счет p,π-сопряжения.



Это предельные (резонансные структуры), они по отдельности не существуют, между такими ставится обоюдоострая стрелка. Считается, что реальный анион является суперпозицией (наложением) предельных форм. Усредненной или мезо- формой является структура, приведенная ниже:



Константы диссоциации одноосновных предельных кислот в водном растворе при 25⁰С варьируют от 1,7 · 10⁻⁴ (муравьиная кислота) до ~ 1,8 · 10⁻⁵ (уксусная кислота и её гомологи). Сравнительно с сильными минеральными кислотами это – слабые кислоты, но все же их константы диссоциации гораздо выше, чем у воды, не говоря уже о спиртах.

Карбонильная группа в карбоксиле инертна, она не способна вступать в реакции, характерные для карбонильной группы альдегидов и кетонов, кроме реакций с литий- и магниорганическими соединениями.

Предельные одноосновные (монокрбоновые) кислоты.

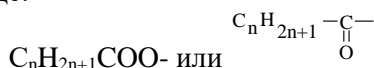
Производные алканов, содержащие одну карбоксильную группу.

Общая формула R-COOH или C_nH_{2n+1}COOH

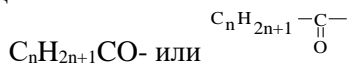
Формула	Заместит. номенклатура	тривиальное название	кислотный остаток	ацильный остаток; ацил
C _n H _{2n+1} COOH	-овая кислота	- кислота	C _n H _{2n+1} COO-	C _n H _{2n+1} CO-
HCOOH	метановая	муравьиная	формиат; метаноат	формил; метаноил
CH ₃ COOH	этановая	уксусная	ацетат; этаноат	ацетил; этаноил
CH ₃ CH ₂ COOH	пропановая	пропионовая	пропионат, пропаноат	пропионил
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	бутановая	масляная	бутират	бутирил
CH ₃ CH(CH ₃)COOH	метилпропановая	изомасляная	изобутират	изобутирил
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	пентановая	валериановая	валерат	валерил
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH	3-метилбутановая	изовалериановая	изовалерат	изовалерил
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	гексановая	капроновая	капронат	капроноил
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	гептановая	энантовая	энантоат	энантоил
C ₇ H ₁₅ COOH	октановая	каприловая	каприлат	каприлоил
C ₈ H ₁₇ COOH	нонановая	пеларгоновая	пеларгонат	пеларгоноил
C ₉ H ₁₉ COOH	декановая	каприновая	капринат	каприноил
C ₁₁ H ₂₃ COOH	додекановая	лауриновая	лаурат	лауроил
C ₁₃ H ₂₇ COOH	тетрадекановая	миристиновая	мирилат	миристоил
C ₁₅ H ₃₁ COOH	гексадекановая	пальмитиновая	пальмитат	пальмитоил
C ₁₇ H ₃₅ COOH	октадекановая	стеариновая	стеарат	стеароил
C ₂₀ H ₄₁ COOH	эйкозановая	арахиновая	арахинат	арахиноил

Кислоты, содержащие 10 и более атомов углерода называют ВЖК- высшие жирные кислоты.

Кислотный остаток образуется при удалении атома водорода из карбоксила и может быть представлен в виде:



Ацильный остаток образуется при удалении OH-группы из карбоксила и может быть представлен в виде:



Номенклатура:

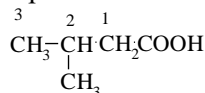
По засестительной номенклатуре ИЮПАК нумерацию углеродной цепи начинают с карбоксильной группы, это даёт окончание «овая кислота»:



3-метилбутановая к-та

2-метилбутановая к-та

если же нумерацию нельзя начать с карбоксильной группы, то цифрой 1 нумеруется атома углерода, следующий за карбоксильной группой и это даёт окончание «карбоновая кислота»:

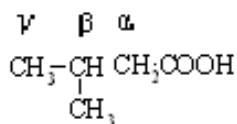


2-метилпропанкарбоновая к-та

При наличии старшей функциональной группы (катион) карбоксильная группа указывается приставкой «карбокси».

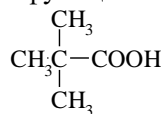
Едва ли чаще используются тривиальные названия карбоновых кислот- муравьиная, уксусная ...

Тогда используются буквы греческого алфавита, первый за карбоксильной группой атом обозначается буквой «альфа», следующий «бета» и т.д. Последний атом цепи, независимо от длины, обозначается как «омега»:



β- метилмасляная кислота

Радикало-функциональная, используется реже, например:



триметилуксусная к-та

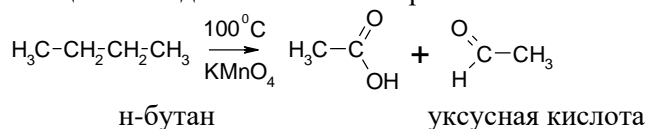
Для наименования кислотных и ацильных остатков чаще используют тривиальные названия (указаны в таблице.);

по заместительной номенклатуре для названия кислотных остатков окончание «овая кислота» меняют на «оат», например: этановая кислота- этаноат.; для ацильных остатков используют окончание «оил», например: этановая кислота- этаноил (см. таблица).

Способы получения карбоновых кислот.

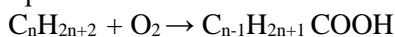
1. Способы, основанные на окислении.

а) При действии кислородом на алканы C_nH_{2n+2} при 100°C в присутствии солей марганца как катализатора (берут обычно $KMnO_4$), получается смесь кислот с более короткой цепью, образующихся за счет разрыва цепи вследствие окисления разных метиленовых звеньев. Например:

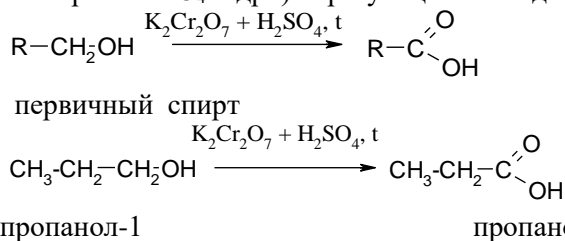


В промышленности используют пиролиз смеси низших алканов в присутствии ацетатов кобальта и марганца при 200°C и 40 атм.

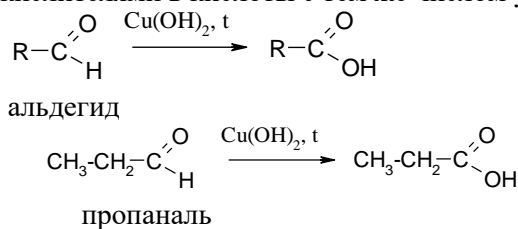
Жидкофазное окисление смеси парафинов ($C_{10}-C_{20}$) кислородом воздуха получают смесь высших жирных карбоновых кислот.



б) При окислении первичных спиртов сильными окислителями (хромовая смесь, хромовый ангидрид (CrO_3), растворы $KMnO_4$ и др.) образующийся альдегид легко окисляется дальше до карбоновой кислоты:

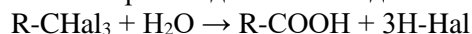


в) Альдегиды легко окисляются аммиачным раствором окиси серебра, комплексными соединениями двухвалентной меди в щелочной среде, например щелочной раствор гидроксида меди (II) или и более энергичными окислителями в кислоты с тем же числом углеродных атомов:

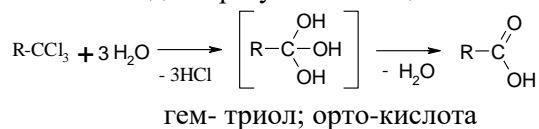


2. Способы, основанные на гидролизе.

а) Любые гем-тригалогенопроизводные т.е. соединения с группой $-C\text{Hal}_3$ гидролизуются по схеме:

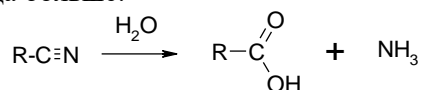


В этой реакции следовало бы ожидать, что в результате гидролиза образуется гем- триол (орто-кислота). Однако даже два гидроксила у одного углерода удерживаются лишь в исключительных случаях а три гидроксила – никогда. В результате отщепления воды от орто- кислоты образуются карбоновая кислота:

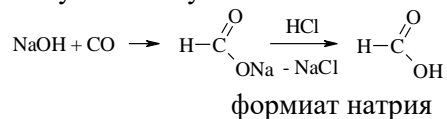


Например: $\text{CH}_3\text{-CCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + 3\text{HCl}$
 1,1,1-трихлорэтан

б) Гидролиз нитрилов проводят в жестких условиях- нагревание при 100°C в течение нескольких часов, образуются карбоновые кислоты. Сами нитрилы получают реакцией обмена из галогенопроизводных и цианида металла, т.е. можно перейти от галогенопроизводного к карбоновой кислоте, содержащей на 1 атом углерода больше:

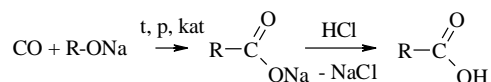


3. Реакция карбонилирования, при взаимодействии монооксида углерода под давлением 6 – 8 атм. при $120 - 130^\circ\text{C}$ с расплавом щелочи образуется соль муравьиной кислоты, подкислением которой выделяют свободную карбоновую кислоту:

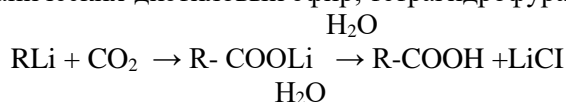


Это промышленный способ производства муравьиной кислоты.

Используя алкооляты металлов по этой схеме можно получить любую другую кислоту:



4. Металлоорганический синтез, при действии диоксида углерода (твердой углекислоты или «сухого льда») на металлоорганические соединения щелочных металлов, магния и алюминия получают соли кислот, содержащих на один атом углерода больше, чем алкильные группы взятых металлоорганических соединений. Реакции проводят в безводных (абсолютных) растворителях: для литийорганических соединений-гексан, бензол, эфир и др. в инертной атмосфере – азот, аргон; для магниорганических-диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ):



Это один из важнейших лабораторных путей синтеза карбоновых кислот.

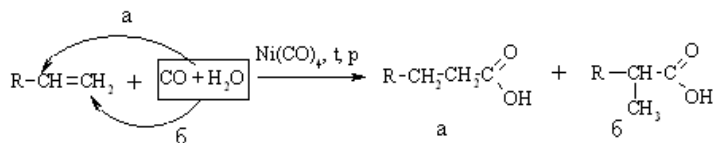


тетрагидрофуран (ТГФ)

5. Оксосинтез, синтез Реппе. Кислоты (начиная с пропионовой) в промышленности получают действием на алкены смеси монооксида углерода и воды в присутствии тетракарбонила никеля как катализатор:



Для гомологов этилена возможно образование смеси изомерных кислот:



например, если R= метил, то образуется смесь масляной и изомасляной кислот.

Физические свойства.

Низшие кислоты с числом атомов углерода до 3 – легкоподвижные бесцветные жидкости с характерным острым запахом; они смешиваются с водой в любых соотношениях. Большинство кислот $\text{C}_4 - \text{C}_9$ – маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость их в воде сильно уменьшается по мере возрастания молекулярных масс. Кислоты от C_{10} и выше – твердые вещества, нерастворимые в воде. Плотности муравьиной и уксусной кислот больше единицы, остальных – меньше единицы. Температура кипения кислот возрастает по мере увеличения молекулярной массы, при одном и том же числе углеродных атомов кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем кислоты изостроения.

Например, валериановая кислота $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$ кипит при 186°C , а изомерная ей триметилуксусная $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{COOH}$ кипит при $163,7^\circ\text{C}$. У кислот нормального строения наблюдается интересная закономерность: температура плавления кислот с четным числом углеродных атомов выше, чем

температура плавления соседних кислот с нечетным числом углеродных атомов. Это явление объясняют различным пространственным расположением метильной и карбоксильной групп относительно друг друга. В кислотах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного – по одну сторону.

Благодаря более симметричному строению молекулы кислот с четным числом углеродных атомов сильнее взаимодействуют между собой в кристаллической решетке и ее труднее разрушить при нагревании.

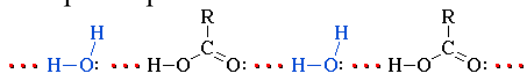
У кислот нормального строения наблюдается интересная закономерность: температура плавления кислот с четным числом углеродных атомов выше, чем температура плавления соседних кислот с нечетным числом углеродных атомов. Каприловая кислота $C_7H_{15}COOH$ плавится, например, при $16,2\text{ }^{\circ}C$, а рядом стоящие энантовая $C_6H_{13}COOH$ и пеларгоновая $C_8H_{17}COOH$ имеют соответственно т.пл. $-10,5$ и $12,5\text{ }^{\circ}C$. Это явление объясняют различным пространственным расположением метильной и карбоксильной групп относительно друг друга. В кислотах четного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечетного – по одну сторону.

Сравнение температур кипения кислот и спиртов с одинаковым числом углеродных атомов показывает, что кислоты кипят при значительно более высоких температурах, чем спирты. Например, температура кипения уксусной кислоты $118,5\text{ }^{\circ}C$, а этилового спирта $78,3\text{ }^{\circ}C$. Это можно объяснить тем, что молекулы кислот более ассоциированы. Об этом свидетельствуют также молекулярная масса и плотность паров некоторых кислот. Экспериментальное определение этих констант приводит к удвоенным величинам.

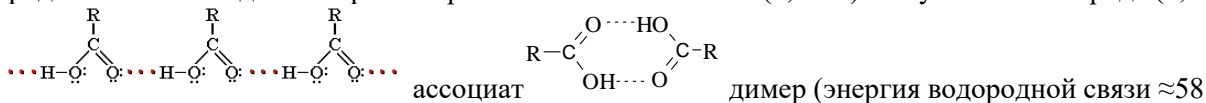
Безводная уксусная кислота при $+17^{\circ}C$ образует прозрачные кристаллы, отсюда название «*ледяная уксусная кислота*»

Карбоновые кислоты, как и все гидроксильные соединения, - ассоциированные жидкости и лишь в парах и водных растворах мономеры.

Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Однако, в отличие от спиртов, их ассоциация носит строго регулярный характер – они образуют димеры, в которых две молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, причем протоны водородной связи находятся на разных расстояниях от «своего» ($0,1\text{ нм}$) и «чужого» кислорода ($0,17\text{ нм}$):



КДж/моль)

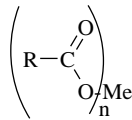
В парах ассоциат и димер распадаются на мономеры.

физические свойства предельных одноосновных

кислот

формула	название	Тпл., $^{\circ}C$	Ткип., $^{\circ}C$	pKa
HCOOH	муравьиная	8,4	100	3,77
CH ₃ COOH	уксусная	16,6	118	4,77
CH ₃ CH ₂ COOH	пропионовая	- 22	141	4,87
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	масляная	-8	164	$\approx 4,9$
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	валериановая	-34	187	$\approx 4,9$

Химические свойства карбоновых кислот.

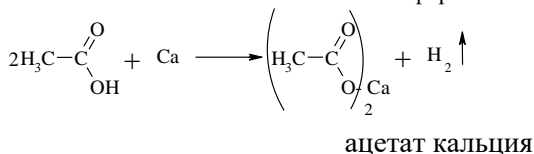
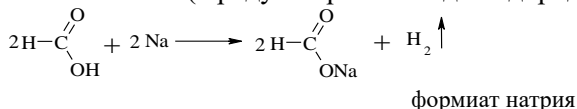


1. Соли карбоновых кислот

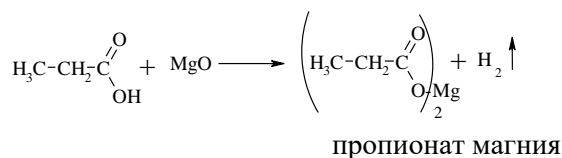
или $(R-COO)_nMe$, где n-валентность металла.

Соли образуются при взаимодействии карбоновых кислот:

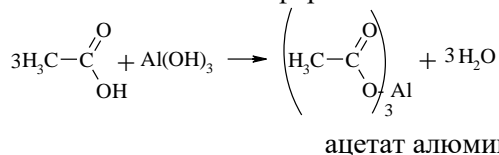
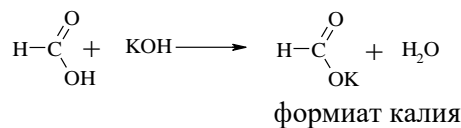
- с металлами (в ряду напряжений до водорода)



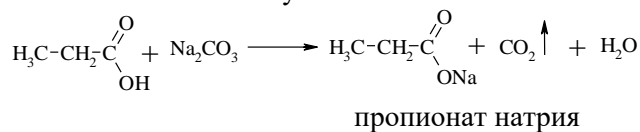
- с основными и амфотерными оксидами:



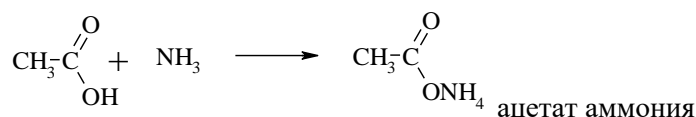
- с основаниями:



- с солями слабых летучих кислот:



- с аммиаком:



Названия солей приведены в таблице, по системе ИЮПАК, к названию алкана прибавляют окончание «оат», чаще используются старые названия.

Соли карбоновых кислот- бесцветные кристаллические вещества, соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Соли карбоновых солей называют «мылАми», см. далее реакция омыления, тема- сложные эфиры.

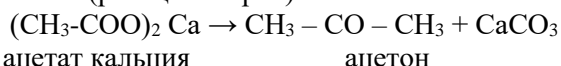
Натриевое и калиевое мыла используют в гигиене. Большинство мыл нерастворимы, многие используются в промышленности, например, пропитывая алюминиевым мылом плотную ткань получают непромокаемый брезент. Свинцовое, марганцевое и кобальтовое мыла применяют как сиккативы, добавки в олифу.

Важнейшие свойства солей:

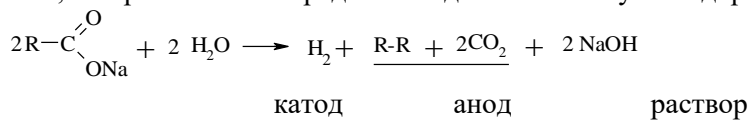
-При пиролизе солей щелочных металлов кислот в смеси со щелочью или натронной известью происходит декарбонирование и образование углеводородов (способ Дюма):



-При пиролизе кальциевых солей кислот в отсутствие щелочи идет образование кетона с частичным декарбонированием (реакция Пириа):



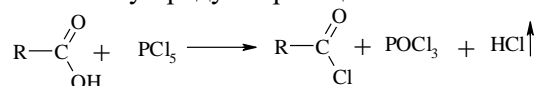
-При электролизе натриевых солей кислот на аноде тоже происходит декарбонирование аниона кислот, и образовавшиеся радикалы сдвигаются в углеводород (реакция Кольбе):

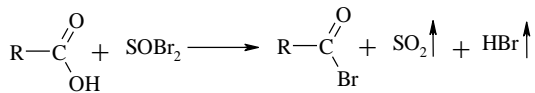


2. Галогеноангидриды карбоновых кислот ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Hal}$, -F, -Cl, -Br, -I).

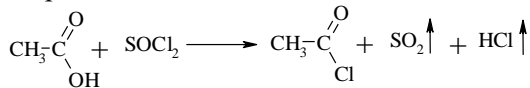
В основном используют хлорангидриды или ацилхлориды т.к. они более доступны.

Галогеноангидриды получают действием на карбоновые кислоты галогенидов фосфора (III, V) и тионилхлорида/бромид (SOCl₂, SOBr₂). Последние предпочтительнее, т.к. побочные продукты- газы, что облегчает очистку продукта реакции.





Например:

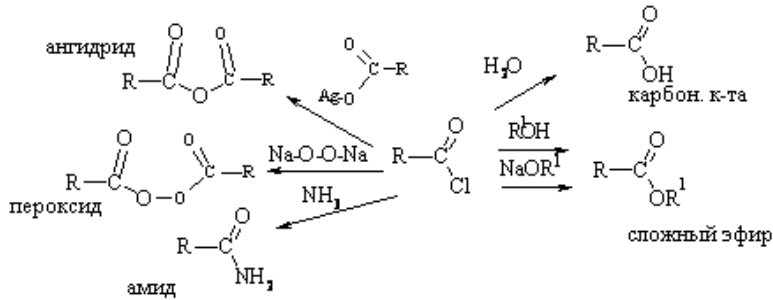


ацетилхлорид; этаноилхлорид

Названия галогеноангидридов образуют по кислоте и галогену, например- хлорангидрид уксусной кислоты. Но чаще их называют по радикалу- ацилу, добавляя к названию галогена окончание «ид», например- ацетилхлорид. По ИЮПАК в названии кислоты окончание «овая кислота» меняется на «оил». Например- этаноилхлорид

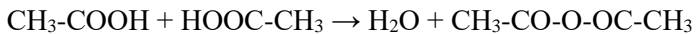
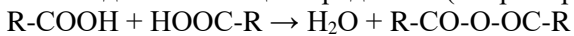
Низшие галогеноангидриды- жидкости с резким запахом, лакриматоры.

Реакции ацилирования. Галогеноангидриды при взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или «подвижный» водород, замещают их на ацильный остаток (реакции представлены схемой):



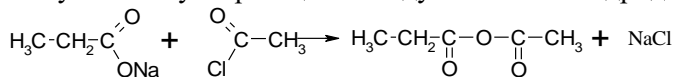
R, R¹ – радикалы, одинаковые или различные

3. Ангидриды карбоновых кислот ($\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}-\text{R}$ или $(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}$) образуются при нагревании карбоновых кислот с водоотнимающим средством (например, P₂O₅):



уксусный ангидрид

Для получения смешанных ангидридов этот способ малопригоден, т.к. образуется смесь продуктов, поэтому используют реакцию между галогеноангидридом кислоты и солью кислоты:



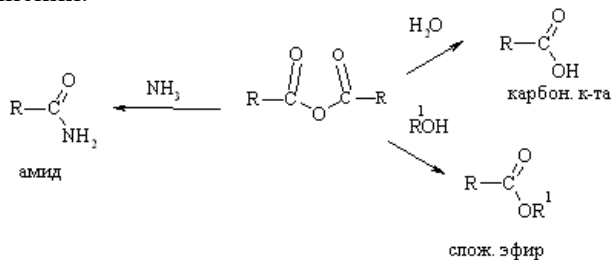
пропионат натрия

ацетилхлорид

смешанный ангидрид

пропионовой и уксусной кислот

Ангидриды являются важнейшими ацилирующими агентами и взаимодействуют со многими классами соединений.

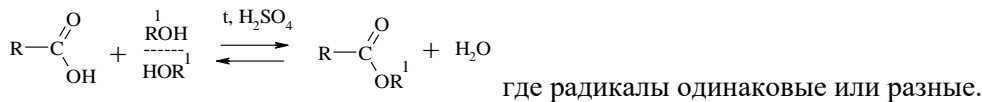


амид

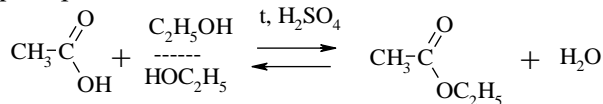
слож. эфир

4. Сложные эфиры ($\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}^1 \end{matrix}$ или $\text{R}-\text{COOR}^1$) где R, R¹- радикалы одинаковые или различные. Названия сложных эфиров можно образовать из названия радикала, входившего в спирт и названия кислотного остатка, например- этилацетат.

Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Реакция протекает обратимо, при нагревании и в присутствии катализатора- чаще серной кислоты.

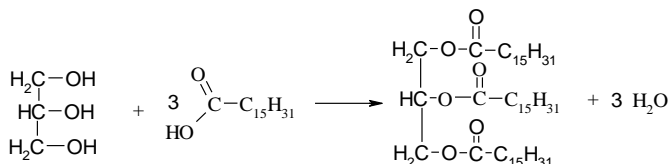


Например:



сложный эфир этанола и уксусной кислоты, этилацетат

Важное значение имеет реакция кислот с многоатомным спиртом, глицерином. Образуется сложный эфир, относящийся к **жирам** или **липидам**:

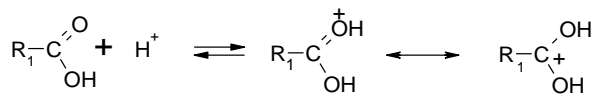


трипальмитин (сложный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты)

Реакция обратная этерификации называется гидролизом или омылением сложных эфиров. Необратимо она протекает в щелочной среде.

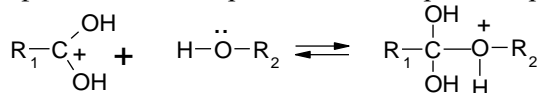
Механизм реакции этерификации:

- протонирование кислоты, образование карбокатиона:

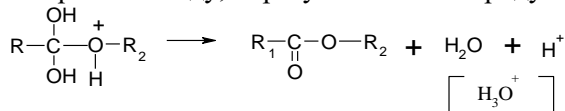


карбокатион (предельные структуры)

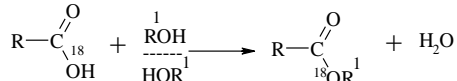
- нуклеофильная атака карбокатиона спиртом, образование оксониевого иона:



- оксониевый ион представляет собой нестабильный ион, содержащий гем-диольный фрагмент. Отщепляет протон и воду, образуя конечный продукт.



Исследование механизма реакции с помощью метода «меченых атомов»- тяжёлых изотопов, в данном случае, изотоп ^{18}O доказало, что кислота «отдаёт» OH-группу, а спирт- атом водорода:



В каком из продуктов содержится «меченый атом» определили методом масс- спектроскопии

Сложные эфиры- прозрачные жидкости с фруктовым запахом, малорастворимы в воде.

Запахи некоторых сложных эфиров:

HC_4O_2 - бутилформиат, запах вишни

HC_8O_2 — 2-фенилэтилформиат, запах хризантем.

HC_7O_2 — бензилформиат, запах жасмина

HC_5O_2 — изоамилацетат (изопентилацетат) запах бананов, «грушевая эссенция».

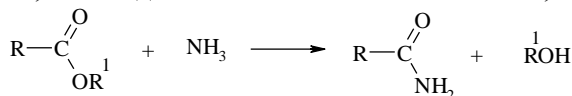
$HC_{17}O_2$ — н-октилацетат имеет запах апельсинов

HC_4O_2 — этилбутират, характерный запах ананасов, «ананасная эссенция»

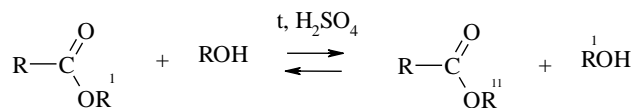
HC_7O_2 — изоамилбутират, напоминает по запаху грушу.

Химические свойства сложных эфиров:

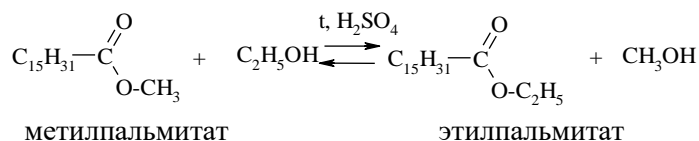
а) аммонолиз, взаимодействие с аммиаком и аминами, образование амидов:



) алкоголиз, взаимодействие с спиртом, образуются новый сложный эфир и новый спирт:

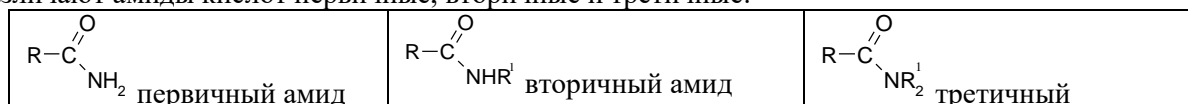


Реакция обратима, катализатор- кислоты. Равновесие можно сдвинуть вправо, если новый спирт более летучий:



5. Амиды кислот ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ или $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$)

Различают амиды кислот первичные, вторичные и третичные:



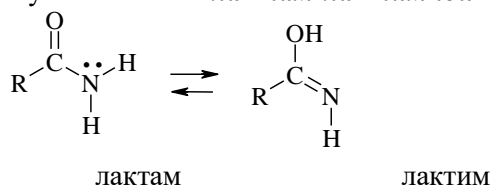
R, R¹- радикалы одинаковые или различные.

Далее по умолчанию амиды первичные.

Строение амидной группы:

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что амидная группа плоская, планарная.

p,π- сопряжение между н.э.п. азота и связью C=O приводит к частичному смещению н.э.п. на кислород, в предельном случае – явление *лактим-лактимной таутомерии* (аналог кето-енольной таутомерии):

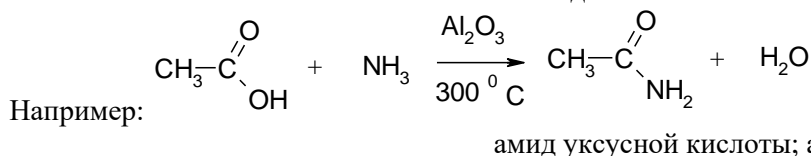
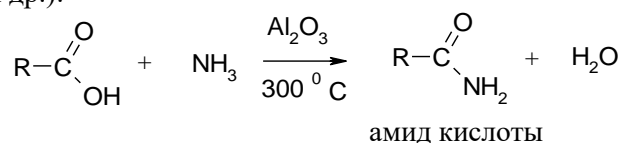


В реальности связь C-N- частично двойная, её длина ближе к связи C=N в иминах (0,127 нм.), чем связь C-N в аминах (0149 нм).

Названия амидов можно образовывать словами «амид такой-то кислоты» или к корню названия кислоты добавлять слово «амид». Например, амид уксусной кислоты или ацетамид.

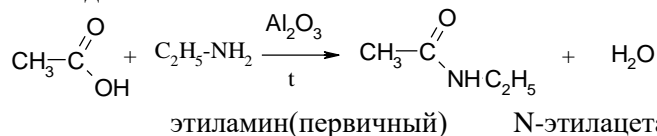
Способы получения амидов:

1. Амиды получают пропуская пары кислоты и аммиака над дегидратирующим агентом (P₂O₅, конц. H₂SO₄, Al₂O₃ и др.):



Вместо кислоты можно использовать ангидриды и галогеноангидриды, сложные эфиры.

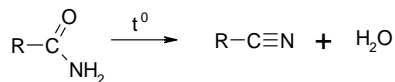
Если вместо аммиака использовать первичные или вторичные амины, то образуются вторичные и третичные амиды соответственно:



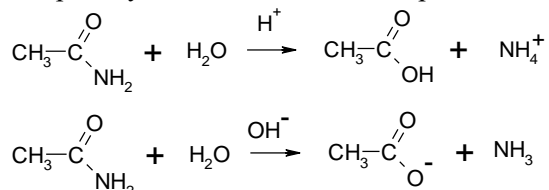
Физические свойства. Формамид- жидкость, остальные амиды- твердые вещества, растворимые в воде, обладают слабоосновными свойствами.

Химические свойства амидов:

-Дегидратация амидов при нагревании в присутствии водоотнимающих средств (P₂O₅ и др.) приводит к нитрилам кислот.



-Амиды гидролизуются до свободных карбоновых кислот или их солей в зависимости от реакции среды:



В упрощённом виде:



6. Нитрилы кислот или органические цианиды или органические цианиды (R-C≡N или R-CN).

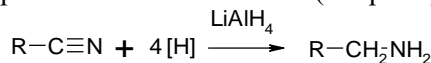
Нитрилы считаются предшественниками карбоновых кислот, поэтому названия составляют добавлением окончания «нитрил» к корню названия карбоновой кислоты, например, ацетонитрил, бутиронитрил. Можно также назвать как «нитрил такой-то кислоты».

Нитрилы получают дегидратацией амидов или аммониевых солей кислот. Также их получают реакцией обмена из галогенопроизводного и цианида металла (все эти реакции приведены выше).

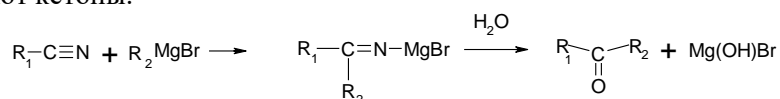
Химические свойства нитрилов:

-Нитрилы гидролизуются до свободных карбоновых кислот (этот способ получения кислот приводился выше).

-Нитрилы восстанавливаются(например, LiAlH₄) до первичных аминов:

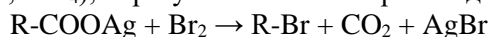


-Взаимодействием нитрилов с магниорганическими соединениями с последующим гидролизом получают кетоны:

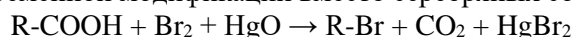


7. Декарбоксилирование, отщепление CO₂, может протекать различными путями:

а) Реакция Хундликера, нагревание (80°C) серебряных солей кислот с бромом в инертном растворителе (например, CCl₄), образуются галогенопроизводные, содержащие на 1 атом углерода меньше:



В современной модификации вместо серебряных солей используют смесь кислоты и оксида ртути (II):

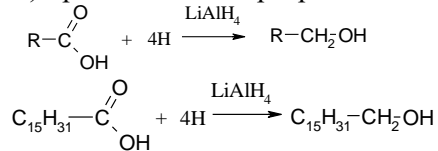


б) Пиролиз натриевых или калиевых солей карбоновых кислот со щелочами или натронной известью (способ Дюма), приводит к образованию алканов и ранее рассматривался в способах получения их.

в) Пиролиз кальциевых, бариевых или ториевых солей карбоновых кислот 350- 400°C, приводит к образованию альдегидов или кетонов и ранее рассматривался в способах получения их.

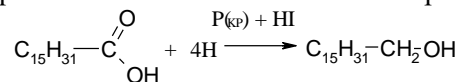
8. Восстановление карбоновых кислот и их производных.

а) Карбоновые кислоты действием алюмогидрида лития (LiAlH₄) в абсолютном растворителе (эфир, ТГФ) при кипячении превращают в первичные спирты:



пальмитиновая к-та цетиловый спирт

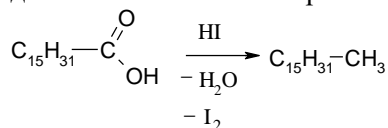
Более старый способ заключается в действии на кислоты смеси красного фосфора и иодоводородной кислоты, применяется в синтезе высших спиртов:



б) Восстановление сложных эфиров (чаще этиловых) по методу Буво- Блана, образуются первичные спирты. На эфир действуют металлическим натрием в абсолютном этаноле:



в) Карбоновые кислоты действием иодоводородной кислоты восстанавливаются в алканы с тем же числом атомов; данный метод применяется, в основном, для получения алканов, содержащих 10 и более атомов углерода из ВЖК- высших жирных кислот:

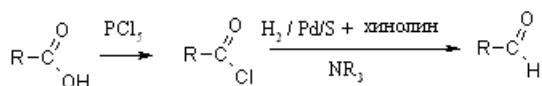


пальмитиновая к-та

цетан, гексадекан

Реакция используется как лабораторный способ получения алканов.

г) Карбоновые кислоты и некоторые их функциональные производные могут быть восстановлены в соответствующие альдегиды. Наиболее простой путь восстановления кислоты в альдегид – это **реакция Розенмунда**- каталитическое гидрирование хлорангидрида при 130⁰С, катализатор- палладий, нанесенный на сульфат бария, и «отравленный» серой и хинолином:



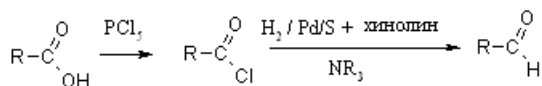
карбон.к-та

хлорангидрид

альдегид

Третичный амин NR₃ добавляют для связывания образующегося хлороводорода

Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот (реакция Розенмунда) - каталитическое гидрирование, катализатор- палладий, нанесенный на сульфат бария, и «отравленный» серой и хинолином при 130⁰С по схеме:



карбон.к-та

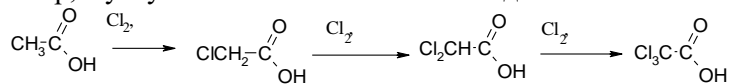
хлорангидрид

альдегид

Третичный амин NR₃ добавляют для связывания образующегося хлороводорода

8. Галогенирование. Карбоновые кислоты хлорируются и бромруются подобно алканам при облучении или в присутствии перекисных катализаторов, т.е. свободнорадикально.

Например, в уксусной кислоте можно последовательно заместить 1, 2 или 3 атома водорода по схеме:

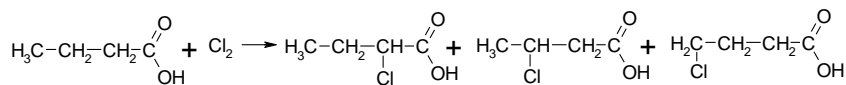


монохлоруксусная к-та

дихлоруксусная к-та

трихлоруксусная к-та (ТХУ)

В кислотах с длинной неразветвленной цепью замещение идет в различные положения, в основном, в β – положение. Например, при хлорировании масляной кислоты образуется смесь трех изомеров α-, β- и γ- хлормасляная кислота:

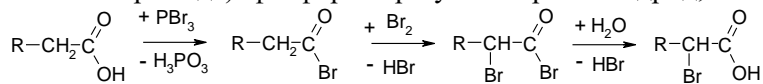


α- изомер

β- изомер

γ- изомер

По способу Гелля – Фольгарда – Зелинского кислоты бромруются только в α – положение. Бромирование кислоты ведут в присутствии трибромид фосфора или красного фосфора. При использовании трибромид (или пентабромид) фосфора образуются бромангидрид, который далее

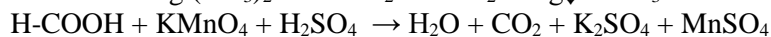
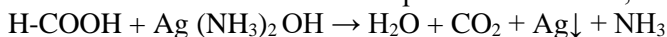


бромруется в α-положение:

бромангидрид

α-бромкарбоновая кислота

9. Особые свойства муравьиной кислоты. Она, в отличие от других кислот, легко окисляется даже такими слабыми окислителями как реактив Толленса, образуется угольная кислота:



Предельные дикарбоновые кислоты.

Производные алканов, содержащие две карбоксильные группы. Основные представители приведены ниже.

Формула	номенклатура ИЮПАК	тривиальное название	кислотный остаток
HOOC-COOH	этандиовая к-та	щавелевая к-та	оксалат
HOOC-CH ₂ -COOH	пропандиовая к-та	малоновая к-та	малонат
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	бутандиовая к-та	янтарная к-та	сукцинат
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	пентандиовая к-та	глутаровая к-та	глутарат
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	гександиовая к-та	адипиновая к-та	адипинат
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	гептандиовая к-та	пимелиновая к-та	пимелинат
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	октандиовая к-та	пробковая, субериновая к-та	суберинат
HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	нонандиовая к-та	азелаиновая к-та	азелаинат
HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	декандиовая к-та	себациновая к-та	себацинат

Если сравнить константы кислотности дикарбоновых кислот по первой ступени, то у щавелевой и малоновой они значительно выше чем у соответствующих монокрбоновых кислот с таким же числом атомов углерода

$$K_{a1} \text{ щавел.к-та} = 5,9 \cdot 10^{-2}$$

$$K_a \text{ уксусн.к-та} = 18,9 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{a1} \text{ малон.к-та} = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

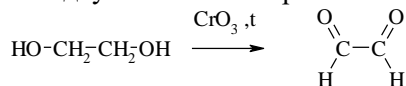
$$K_a \text{ пропион.к-та} = 1,9 \cdot 10^{-5}$$

Связано это с влиянием одной карбоксильной группы на другую, точнее с отрицательным индуктивным эффектом карбоксила. У янтарной кислоты и высших гомологов карбоксильные группы удалены друг от друга и влияния практически не оказывают. В то же время константы кислотности по второй ступени оказываются значительно ниже. Это объясняется тем, что отрицательный заряд образовавшегося аниона удерживает водород второго карбоксила от диссоциации:

$$K_{a2} \text{ щавел.к-та} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

Способы получения.

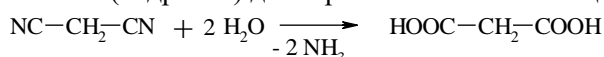
1. Окисление двухатомных спиртов- гликолей сильными окислителями



этиленгликоль

щавелевая кислота

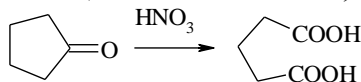
2. Омыление (гидролиз) динитрилов в кислой или щелочной среде



динитрил малоновой кислоты

малоновая кислота

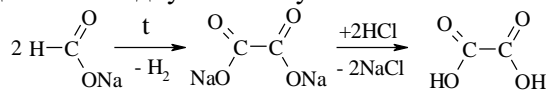
3. Окисление циклических кетонов, получают глутаровую кислоту и высшие гомологи



циклопентанон

глутаровая кислота

4. Щавелевую кислоту получают пиролизом формиата натрия (300-360°C). Образующийся оксалат подкисляют, выделяя свободную кислоту



формиат натрия

оксалат натрия

щавелевая кислота

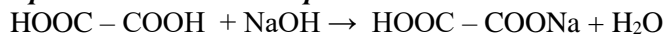
Физические свойства

Все дикарбоновые кислоты – твердые вещества. Низшие гомологи хорошо растворимы в воде, высшие с удлинением углеродной цепи растворяются хуже. Кислоты с четным количеством атомов углерода плавятся при более высокой температуре, чем кислоты с нечетным числом атомов углерода.

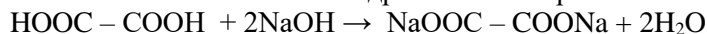
Химические свойства.

Химические свойства дикарбоновых кислот подобны свойствам монокарбоновых, с той лишь разницей, что в реакцию могут вступать одна или обе карбоксильные группы:

1. Образование кислых и средних солей:

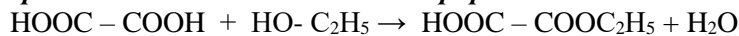


гидрооксалат натрия

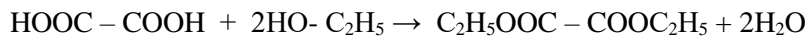


оксалат натрия

2. Образование неполных и полных эфиров:



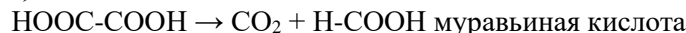
моноэтилоксалат



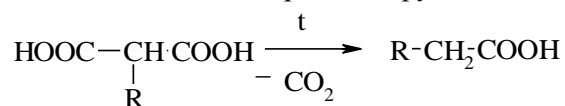
диэтилоксалат

Отличием является отношение дикарбоновых кислот к нагреванию:

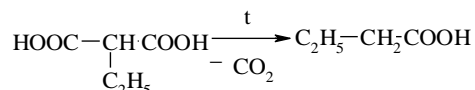
1. Щавелевая, малоновая и алкилмалоновые кислоты при нагревании декарбоксилируются:



алкилмалоновые кислоты декарбоксилируются до гомологов уксусной кислоты:

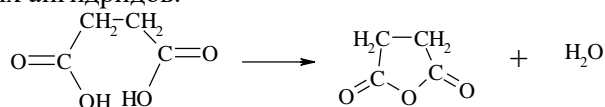


например:



этималоновая к-та масляная к-та

2. Янтарная и глутаровая кислоты при нагревании дегидратируются до соответствующих циклических ангидридов:



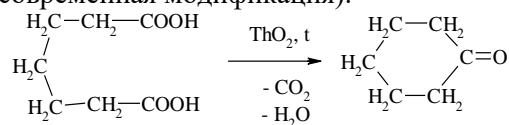
янтарная кислота

янтарный ангидрид

Объясняется это сближением карбоксильных групп, вследствие изгиба цепи. В препаративных целях янтарную кислоту нагревают с ацетилхлоридом, уксусным ангидридом или хлорокисью фосфора.

Аналогично, из глутаровой кислоты образуется глутаровый ангидрид - шестичленный цикл.

3. Адипиновая и пимелиновая кислоты и их гомологи декарбоксилируются-дегидратируются в циклические кетоны, содержащие на 1 атом углерода меньше, чем в исходной кислоте. Происходит при нагревании кальциевых, бариевых и ториевых солей этих кислот (способ Пириа) или нагревании на катализаторе (современная модификация).



пимелиновая кислота

циклогексанон

Для гомологов пимелиновой кислоты эта реакция протекает с низким выходом, поэтому значения не имеет.

Непредельные кислоты. Гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную группу (одну или несколько) и кратную связь. Важнейшие из них приведены ниже:

формула	номенклатура ИЮПАК	тривиальная номенклатура	кислотный остаток
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	пропеновая кислота	акриловая к-та	акрилат
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	пропиновая кислота	пропиоловая к-та	-
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	2-метилпропеновая кислота	метакриловая к-та	метакрилат
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	бутен-3-овая кислота	винилуксусная к-та	винилацетат
	<i>транс</i> -бутен-2-овая кислота	кротоновая к-та	кротонат
	<i>цис</i> -бутен-2-овая кислота	изокротоновая к-та	изокротонат
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	бутин-2-овая кислота	тетроловая к-та	-
	<i>цис</i> -бутендиовая кислота	малеиновая к-та	малеинат
	<i>транс</i> -бутендиовая кислота	фумаровая к-та	фумарат
	<i>транс-транс</i> -2,4-гексановая кислота	сорбиновая к-та	сорбинат

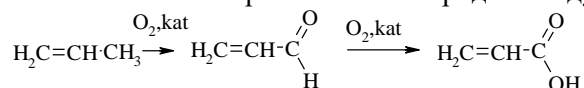
Рассмотрим способы получения и свойства наиболее важных непредельных кислот.

Акриловая кислота, пропеновая.

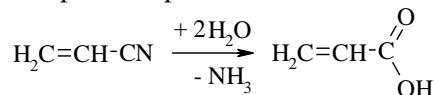
Жидкость с острым запахом, $T_{\text{кип.}}=140^{\circ}\text{C}$, малорастворима в воде.

Способы получения

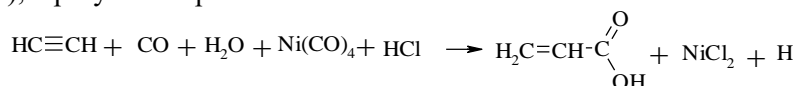
1. Каталитическое окисление пропилена кислородом воздуха, промежуточно образуется акролеин:



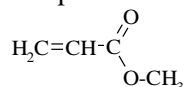
2. Гидролиз акрилонитрила



3. Из ацетилена, угарного газа и воды в присутствии хлороводорода и тетракарбонила никеля (способ Реппе), образуется акриловая кислота:

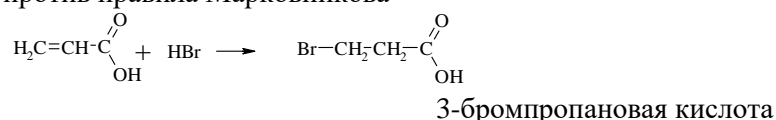


Если вместо воды использовать спирты образуются акрилаты- сложные эфиры акриловой кислоты, например, метилакрилат:

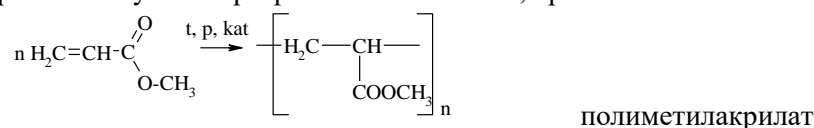


Химические свойства.

Непредельные кислоты образуют обычные производные кислот- соли, галогеноангидриды, сложные эфиры и т.д. За счет кратной связи они вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации. Вследствие взаимного влияния карбоксила (-I, -M-эффекты) и кратной связи реакции присоединения протекают против правила Марковникова

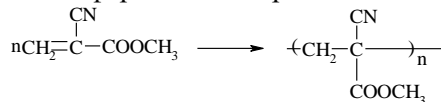


Важное значение имеет полимеризация акриловой кислоты и ее эфиров. Например, полимеризацией метилакрилата получают прозрачные пластмассы, оргстекло или плексиглас:



Оргстекло пропускает до 75% УФ-излучения, тогда как обычное стекло пропускает ≈2%. Кроме того, оргстекло легко размягчается при нагревании, принимая любые формы. Поэтому оргстекло широко используют в промышленности, сельском хозяйстве и в быту. Недостаток оргстекла со временем под воздействием света «старееет», мутнеет.

Из производных акриловой кислоты интерес представляют эфиры цианакриловой кислоты, например, метил-2-цианоакрилат, известный под названием «*суперклей*». Эфир быстро полимеризуется под действием влаги из атмосферы или поверхности:

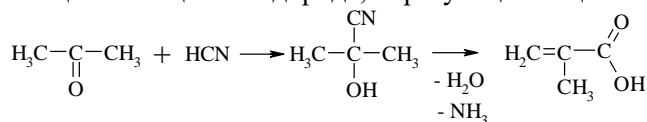


Метакриловая кислота, метилакриловая; метилпропеновая.

Твердое кристаллическое вещество, $T_{пл.}=16^{\circ}\text{C}$, малорастворимое в воде.

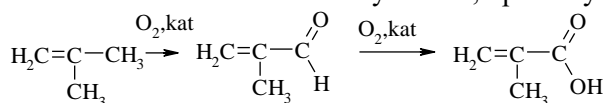
Способы получения.

1. Из ацетона и циановодорода, образующийся циангидрин дегидратируют и омыляют (гидролизуют)



циангидрин ацетона

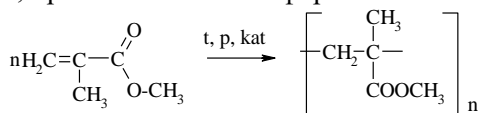
2. Каталитическое окисление изобутилена, промежуточно образуется метакриловый альдегид



метакриловый альдегид

Химические свойства.

Метакриловая кислота обладает практически теми же свойствами, что и акриловая: присоединение к двойной связи (против правила Марковникова), реакции этерификации, окисления и полимеризации. Последнее свойство имеет важное техническое значение. Метакриловая кислота и ее эфиры полимеризуются легче, чем этилен. Из метилового эфира метакриловой кислоты или метилметакрилата (ММА) получают прозрачную пластмассу, называемую «*оргстекло*» или «*плексиглас*». Оргстекло прочнее обычного оконного и, в отличие от него, пропускает УФ-лучи. Такое стекло при умеренном нагревании легко гнётся, принимая сложные формы.



метилметакрилат

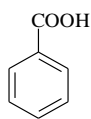
полиметилметакрилат

недостаток оргстекла- «старение», помутнение под действием кислорода воздуха и ультрафиолета.

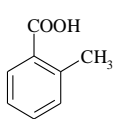
Ароматические одноосновные или монокарбоновые кислоты.

Содержат карбоксильную группу в кольце или боковой цепи.

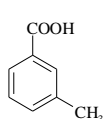
Основные представители



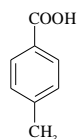
бензойная, бензолкарбоновая кислота



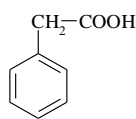
о-толуиловая к-та



м-толуиловая к-та



п-толуиловая к-та

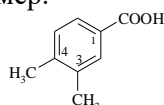


фенилуксусная к-та (пример с карбоксилем в боковой цепи)

кислотный остаток бензойной кислоты- бензоат

ацильный остаток бензойной кислоты- бензоил

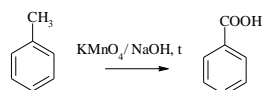
Родоначальной структурой для ароматических монокарбоновых кислот является обычно бензойная кислота, например:



3,4-диметилбензойная кислота

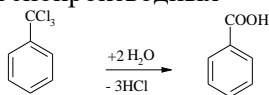
Способы получения (на примере бензойной кислоты).

1. Окисление гомологов бензола щелочным раствором перманганата калия или разбавленной азотной кислотой при нагревании



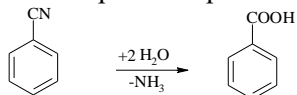
толуол

2. Гидролиз тригалогенопроизводных



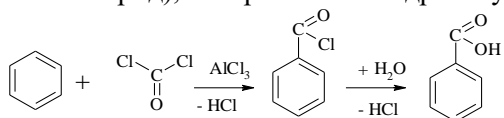
бензотрихлорид, α,α,α-трихлортолуол

3. Гидролиз нитрилов карбоновых кислот



бензонитрил, нитрил бензойной кислоты

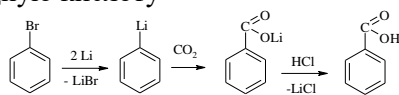
4. Ацилирование фосгеном в присутствии кислот Льюиса. Образуется галогеноангидрид кислоты (бензоилхлорид), который легко гидролизуется до свободной кислоты



фосген бензоилхлорид

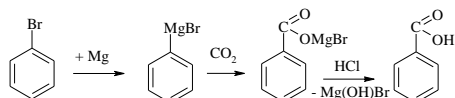
5. Металлоорганический синтез

а) Литийорганический, на хлор- или бромбензол в абсолютном растворителе (гексан, бензол...) под инертной атмосферой действуют избытком металлического лития. К образовавшемуся фениллитию сразу же добавляют измельченный «сухой лед» (твердый CO₂). Полученную соль лития подкисляют, выделяя свободную кислоту



бромбензол фениллитий бензоат лития

б) Магнийорганический. на хлор- или бромбензол в абсолютном эфире действуют металлическим магнием. К образовавшемуся фенилмагниибромиду (реактиву Гриньяра) сразу же добавляют измельченный «сухой лед» (твердый CO₂). Полученную смешанную соль подкисляют, выделяя свободную кислоту



фенилмагниибромид смешанная соль

Физические свойства.

Ароматические монокарбоновые кислоты- твердые кристаллические вещества, малорастворимые в воде. Бензойная кислота-бесцветное кристаллическое вещество, Tпл.=122⁰С, возгоняется, мало растворимо в воде, хорошо растворимо этаноле, эфире, горячем бензоле.

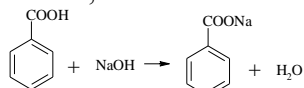
Химические свойства.

Сочетаются свойства карбоновых кислот и реакции электрофильного замещения в ароматическое ядро.

I. Реакции карбоксильной группы. Бензойная кислота как О-Н-кислота Брэнстеда сильнее уксусной в ≈3

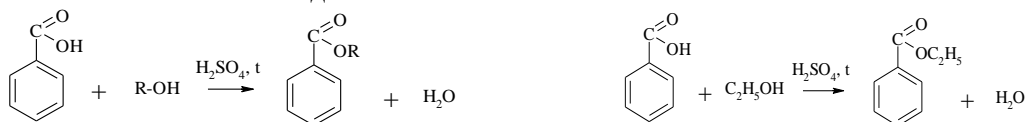
раза (pKa= 6,6·10⁻⁵), сказывается –I-эффект фенила.

1. Образование солей взаимодействием кислот с активными металлами, основными оксидами, основаниями, аммиаком. Соли бензойной кислоты называются бензоатами.

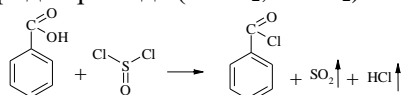


бензоат натрия

2. Образование сложных эфиров (этерификация) при взаимодействии кислот со спиртам в кислой среде или солей кислот с алкилгалогенидами

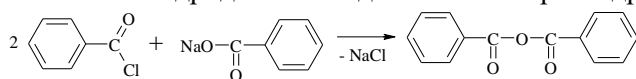


3. Образование галогеноангидридов действием хлоридов/бромидов фосфора (III, V) или тионилхлорида/бромиды (SOCl_2 , SOBr_2)



бензоилхлорид, хлорангидрид бензойной кислоты

4. Образование ангидридов взаимодействием хлорангидридов кислот с их солями

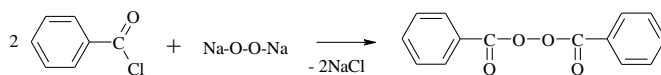


бензоилхлорид

бензоат натрия

бензойный ангидрид

5. Образование пероксидов, взаимодействием хлорангидридов кислот с пероксидами металлов, обычно натрия

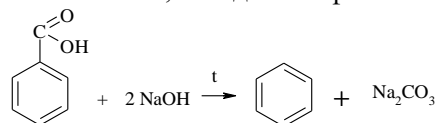


пероксид натрия

перекись бензоила (ПБ)

ПБ используется как инициатор в реакциях полимеризации.

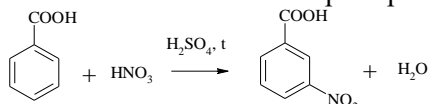
6. Декарбокислирование при нагревании с твердыми щелочами или натронной известью (по способу Дюма). Протекает легче, чем для алифатических кислот (способ получения аренов).



Таким способом Э.Митчеллих в 1834 г. впервые синтезировал бензол.

II. Реакции типа S_{E} (аром.)

Как известно, карбоксильная группа- заместитель II рода или м- ориентант, направляет новый заместитель в мета- положение. Например



м-нитробензойная кислота

Лекция № 2. Нитросоединения.

Производные углеводородов, содержащие нитрогруппу. Подразделяются на:

1. по числу нитро-групп:

- мононитросоединения
- динитросоединения

.....

По типу радикала:

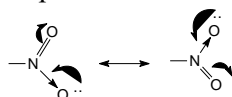
- предельные
- непредельные
- ароматические.

По типу атома углерода:

- первичные
- вторичные
- третичные

Строение нитрогруппы.

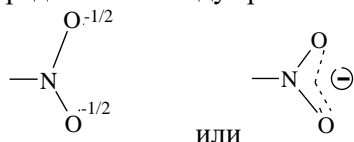
Как известно из курса общей химии, в нитрогруппе три связи ковалентные и одна связь донорно-акцепторная, точнее её разновидность, называемая *семиполярная* или *полуполярная*. Семиполярная связь обозначается прямой стрелкой.



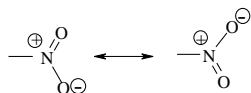
Предельные (границные) структуры

Из приведенной формулы следует неравноценность связи, хотя обе связи азот-кислород (N- O) одинаковы. Объясняют это делокализацией электронного заряда на обоих атомах кислорода за счет p,π-сопряжения (как в карбоксилат-анионе).

Структурой усредненной между граничными являются



Если по каким-либо причинам использование стрелок нецелесообразно, то используют другую форму записи нитрогруппы с зарядами на атомах, соединенных семиполярной связью



Нитрогруппа обладает отрицательными индукционными и мезомерными эффектами, т.е. является электроноакцепторной группой.

Предельные (алифатические) нитросоединения.

Общая формула – $C_nH_{2n+1}-NO_2$

Гомологический ряд

формула	Номенклатура ИЮПАК
CH_3-NO_2	нитрометан
$C_2H_5-NO_2$ или $CH_3-CH_2-NO_2$	нитроэтан
$C_3H_7-NO_2$ $\begin{array}{l} H_3C-CH_2-CH_2-NO_2 \\ H_3C-\underset{\substack{ \\ NO_2}}{CH}-CH_3 \end{array}$	1- нитропропан 2- нитропропан

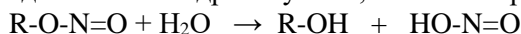
Номенклатура: нитрогруппа указывается только в префиксе (приставке). При наличии других групп нитрогруппа указывается в алфавитном порядке:

Изомерия:

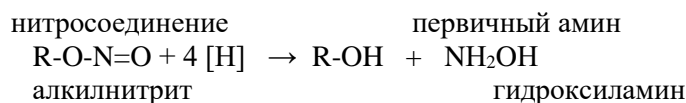
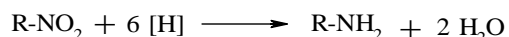
1. Изомерия строения углеродной цепи
2. Изомерия положения нитрогруппы.
3. Межклассовая изомерия, нитросоединения изомерны алкилнитритам или эфирам азотистой кислоты $R-O-N=O$

Отличия нитросоединений от алкилнитритов:

- а) Нитросоединения более полярны, имеют большие $t_{пл.}$ и $t_{к.}$
- б) Нитросоединения не гидролизуются, а алкилнитриты гидролизуются до спиртов и азотистой кислоты.



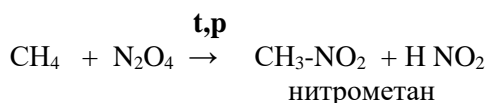
- в) Восстановление нитросоединений приводит к аминам, а восстановление алкилнитритов приводит к спиртам и гидроксилaminaм (используются в промышленности для получения гидроксилamina).



4. По типу атомов углерода, связанному с нитро-группой различают первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

Получение.

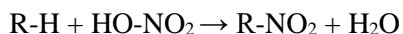
1. Нитрование по Хассу, парофазное нитрование, используют HNO_3 или тетроксидом азота (N_2O_4) при температуре 300- 500°C и под давлением. Наряду с нитрованием происходит окисление и деструкция цепи, образуется смесь продуктов. Поэтому применяется для низших алканов. В промышленности для получения нитрометана, используемого как растворитель, метан нитруют тетраксидом азота (N_2O_4) при 400°C.



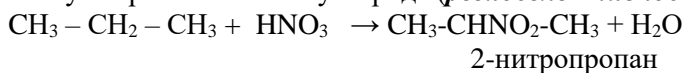
Нитрование по Коновалову разбавленной HNO_3 . Используют разбавленную (10-20%) HNO_3 при температуре менее 140°C и под давлением. Недосток метода- низкий выход продукта. Нитрующим агентом является оксид азота (IV), являющийся свободным радикалом-



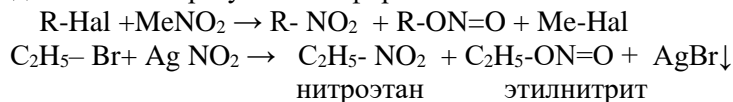
Общая схема:



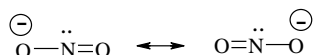
Скорость реакции и выходы невелики, замещение протекает преимущественно у третичного, в его отсутствие - у вторичного атома углерода (**региоселективность**):



2. Из галогенопроизводных реакцией обмена с нитритом натрия (**p-ция Майера**). При этом наряду с нитросоединениями образуются и эфиры азотной кислоты - алкилнитриты.

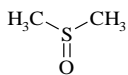
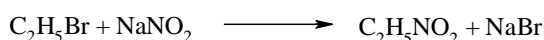


Связано это с амбидентностью или двойственной реакционной способностью нитрит-иона, имеющего 2 реакционных центра. Если реакция идет по азоту, образуется нитросоединение; если по кислороду - алкилнитрит.



Для того, чтобы уменьшить побочные процессы действуют нитритом натрия в системе ДМСО/вода

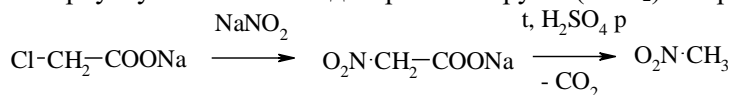
DMCO/ H₂O



ДМСО- диметилсульфоксид, апротонный диполярный растворитель

3. Для получения нитрометана в лаборатории используют способ Кольбе:

На натриевую соль хлоруксусной кислоты действуют раствором нитрита натрия, полученную натриевую соль нитроуксусной кислоты декарбоксилируют (-CO₂) нагреванием с кислотой

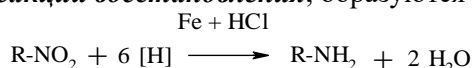


Физические свойства.

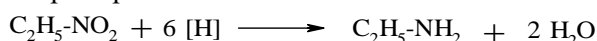
Нитросоединения- вещества с приятным запахом, малорастворимые в воде, токсичные. Например, нитрометан- бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, Tкип=+101⁰С, d=1,14г/см³, малорастворим в воде.

Химические свойства.

1. Реакции восстановления, образуются первичные амины:



например

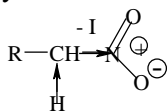


нитроэтан

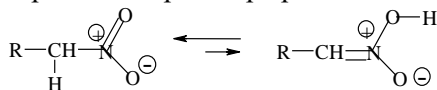
этиламин

Используют водород в присутствии катализатора (никель...). Также источником водорода является сероводород или сульфид аммония, смесь металла и кислоты (цинк и соляная кислота, железо и соляная кислота, металл и щелочь).

2. Взаимодействие со щелочами, характерно для первичных и вторичных нитросоединений, имеющих α -С-Н -связь. Водород этой связи поляризован (подвижен) вследствие отрицательного индуктивного эффекта нитрогруппы.



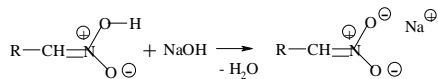
В результате образуется **аци-форма**, явление называется **нитро-аци-нитратаутомерия**. Аци-форма называется **нитроновой кислотой**. Аци-формы относят к **псевдокислотам**- они не изменяют окраски индикаторов, нейтральны. В растворе равновесие сминуто в сторону нитроформы.



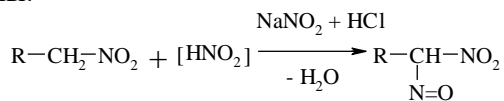
нитроформа

аци-нитроформа (нитроновая кислота)

В щелочи первичные и вторичные нитросоединения растворяются образуя соли нитроновых кислот



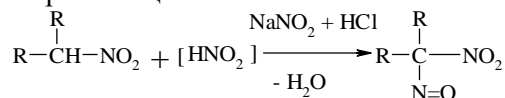
3. Отношение к азотистой кислоте. Первичные и вторичные нитросоединения с азотистой кислотой реагируют с образованием **нитроловых** и **псевдонитроловых** кислот различной окраски. Связано это так же с подвижностью водорода в α -положении вследствие сильного отрицательного индуктивного эффекта нитрогруппы.



первичное нитросоединение нитроловая кислота

Для нитроловых кислот возможна нитро-аци-нитротаутомерия, поэтому они реагируют с щелочами, образуя соли,

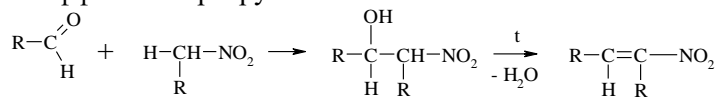
окрашенные в красный цвет:



вторичное нитросоединение псевдонитроловая кислота

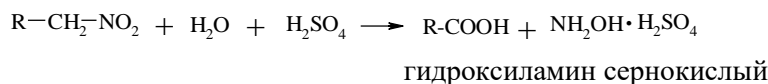
Псевдонитроловые кислоты не имеют α -C-H \Rightarrow не способны к нитро-аци-нитротаутомерии \Rightarrow не реагируют с щелочами.

4. Реакция Генри (Анри), конденсация первичных и вторичных нитросоединений с альдегидами (реже кетонами), образуются нитроспирты. При нагревания последних отщепляется вода, образуются α,β -непредельные нитросоединения. Эта реакция является аналогом альдольной конденсации, при этом альдегиды и кетоны выступают в роли карбонильной компоненты, а нитросоединения- метиленовой компоненты. Это связано с подвижностью водорода в α -положении вследствие сильного отрицательного индуктивного эффекта нитрогруппы



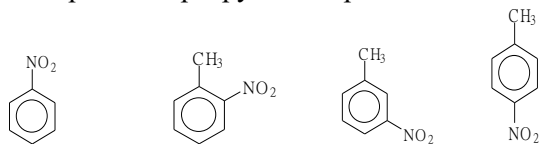
альдегид нитросоединение нитроспирт α,β -непредельное соединение
(карбонильная (метиленовая
компонента) компонента)

5. Первичные нитросоединения действием 85% серной кислоты расщепляются на карбоновые кислоты и гидроксиламин сернокислый (гидроксиламин гидросульфат). Это способ промышленного производства последнего.

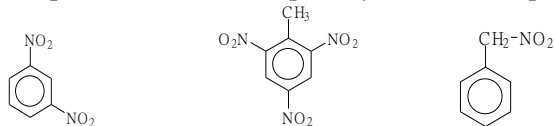


Ароматические нитросоединения.

Содержат нитрогруппы в ароматическом ядре или боковой цепи.



нитробензол о-нитротолуол м-нитротолуол п-нитротолуол



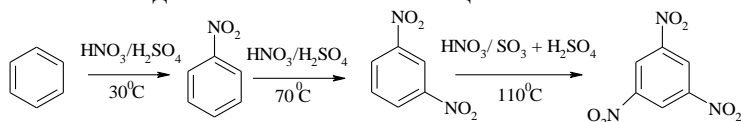
м-динитробензол 2,4,6-тринитротолуол, фенилнитрометан (нитрогруппа в
тротил, тол, ТНТ боковой цепи, подобен
алифатическим нитросоединениям)

Изомерия связана с положением замещений в ядре.

Получение

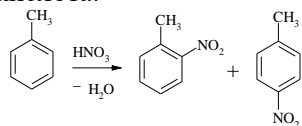
1. Прямое нитрование. Нитрование бензола производят не азотной кислотой, а нитрующей смесью азотной и серной кислот в соотношении один к двум. Роль серной кислоты заключается в генерации электрофила катиона нитрония (NO_2^+)

Вторая нитрогруппа вводится в более жестких условиях (нитрующая смесь при 70°C) и входит в м-положение. Для введения третьей нитрогруппы требуются еще более жесткие условия (олеум при 110°C). Она так же входит в м-положение. Общая схема:



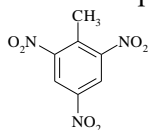
м-динитробензол 1,3,5-тринитробензол

Нитрование гомологов бензола. Реакция протекает легче, чем для бензола. Связано это с активирующим действием алкильных заместителей, о- и п-ориентантов. Нитрующим агентом является азотная кислота.



о-нитротолуол п-нитротолуол

Дальнейшее нитрование толуола приводит к 2,4,6-тринитротолуолу.

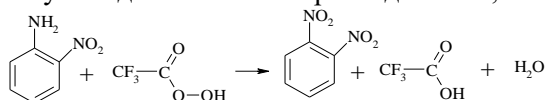


2,4,6-тринитротолуол, ТНТ, тол или тротил- наиболее массовое взрывчатое вещество,

плавится водяным паром, горит, взрывается детонацией от азидов свинца или гремучей ртути-фульмината ртути

2. Окисление аминогруппы трифторнадуксусной кислотой.

Метод используется для синтеза нитросоединений, которые нельзя получить прямым нитрованием



о-нитроанилин трифторнадуксусная кислота о-динитробензол

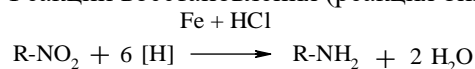
Физические свойства.

Ароматические нитросоединения- твердые вещества или жидкости, мало растворимы в воде, с характерным запахом, токсичны. Например, нитробензол- бесцветная или желтоватая жидкость с запахом горького миндаля, $T_{кип.} = +211^{\circ}\text{C}$, $d = 1,22 \text{ г/см}^3$, малорастворим в воде, токсичен.

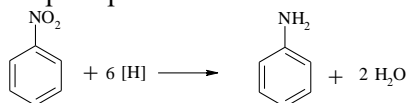
Химические свойства.

I. Реакции нитрогруппы

Реакции восстановления (реакция Зинина), образуются ароматические амины:



например

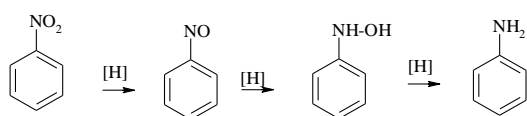


нитробензол анилин

Используют водород в присутствии катализатора (никель...). Также источником водорода является сероводород или сульфид аммония, смесь металла и кислоты (цинк и соляная кислота, железо и соляная кислота, металл и щелочь).

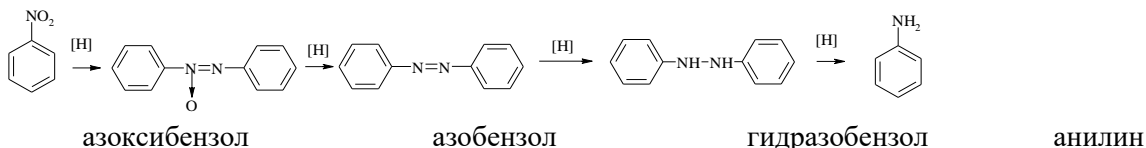
В зависимости от pH среды и типов восстановителя могут образовываться нитрозосоединения, фенилгидроксиламины, азокси- и азосоединения, гидразосоединения. Меняя восстановители и условия реакции, можно остановиться на любой стадии

1) среда кислая:



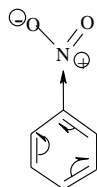
нитрозобензол фенилгидроксиламин анилин

2) среда щелочная:

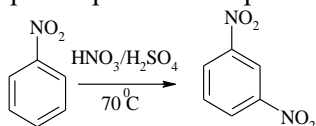


II. Реакции в ароматическое ядро

Нитрогруппа- дезактивирующий заместитель II рода, понижает π - электронную плотность ядра и реакции с ним протекают труднее, чем с бензолом. Кроме того NO_2 - группа за счет отрицательного мезомерного эффекта повышает электронную плотность ядра в мета-положении.



Например, при нитровании вторая нитро-группа вступает в мета- положение



Лекция № 3. Амины.

Амины- производные углеводородов, имеющие в своем составе одну или несколько аминогрупп.

Классификация

- Если считать амины производными аммиака, то различают следующие основные группы:
 - первичные амины (RNH_2)
 - вторичные амины (R_2NH)
 - третичные амины (R_3N)
 - четвертичные аммониевые основания и соли ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$)
- По строению радикалов различают предельные, непредельные и ароматические амины.
- По числу аминогрупп различают моно-, ди-, полиамины.

Предельные амины.

Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

Гомологический ряд аминов.

формула	ном-ра ИЮПАК	радикально-функциональная номенклатура
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	аминометан; метанамин	метиламин
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	N-метиламинометан	диметиламин
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	аминоэтан; этанамин	этиламин
$(\text{CH}_3)_2\text{-NH-CH}_3$	N,N- диметиламинометан	триметиламин
$\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5$	N-метиламиноэтан	метилэтиламин
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-аминопропан; пропанамин	н-пропиламин
$\text{H}_3\text{C-CH(CH}_3\text{)-NH}_2$	2-аминопропан	изопропиламин

Номенклатура: Номенклатура ИЮПАК чаще используется для первичных аминов, тогда в префиксе указывается «амино» или окончание «амин». Для вторичных и третичных перед названием радикалов указывают символ азота: N- или N,N-, например, N-метиламинометан.

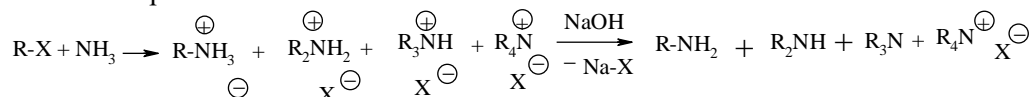
Для всех аминов чаще используется радикально-функциональная номенклатура. Их считают производными аммиака.

Изомерия:

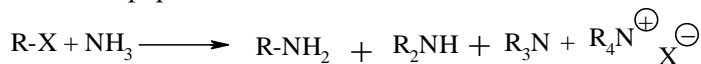
- Изомерия строения углеродной цепи, например, н-бутиламин и изобутиламин
- Изомерия положения аминогруппы, например, 1-аминопропан и 2-аминопропан

3. Метамерия-различие в составе радикалов, например: пропиламин, метилэтиламин и триметиламин.
Способы получения.

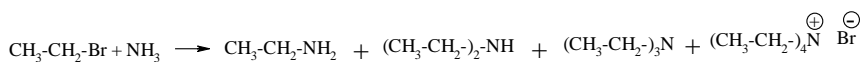
1. Алкилирование аммиака алкилгалогенидами (реакция Гофмана, 1849 г.) или диалкилсульфатами приводит к получению смеси первичных, вторичных, третичных и четвертичных аммониевых солей. Действием избытка аммиака или щелочи полученные соли превращают в свободные амины с четвертичными аммониевыми солями.



Упрощённая форма записи:



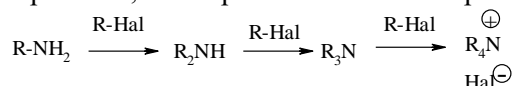
При избытке аммиака преобладают первичные и вторичные амины; при избытке алкилгалогенида преобладает смесь третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований.



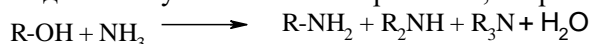
этилбромид этиламин диэтиламин триэтиламин тетраэтиламмонийбромид
 (первичный амин) (вторичный амин) (третичный амин) (четвертичное аммониевое основание)

Данный способ в последнее время имеет всё меньшее значение.

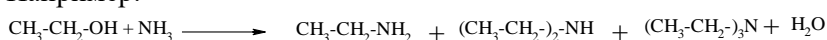
Алкилирование аминов алкилгалогенидами или диалкилсульфатами позволяет переходить от первичных аминов к вторичным; от вторичных аминов к третичным и далее к четвертичным аммониевым основаниям;



2. Алкилирование аммиака спиртами пропусканием их паров над катализатором (Al_2O_3 , $300^{\circ}C$), приводит к получению смеси первичных, вторичных, третичных аминов (промышленный способ)

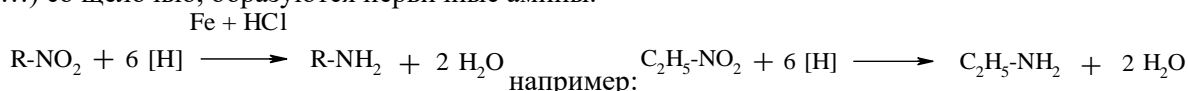


Например:



этанол

3. Восстановление нитросоединений. Каталитическое гидрирование или восстановление «водородом в момент выделения» полученным при взаимодействии металла (Fe, Zn...) с кислотой или металла (Al, Sn...) со щелочью, образуются первичные амины.

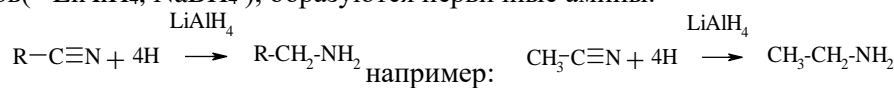


нитроэтан

этиламин

4. Восстановление нитрилов, амидов и других азотсодержащих производных.

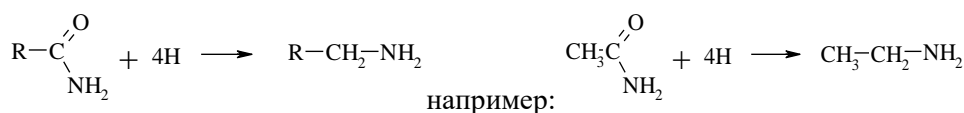
а) Восстановление нитрилов карбоновых кислот, каталитическое гидрирование или действие гидридов металлов ($LiAlH_4$, $NaBH_4$), образуются первичные амины:



ацетонитрил

этиламин

б) Восстановление амидов (первичных) карбоновых кислот, каталитическое гидрирование или действие гидридов металлов ($LiAlH_4$, $NaBH_4$), образуются первичные амины:

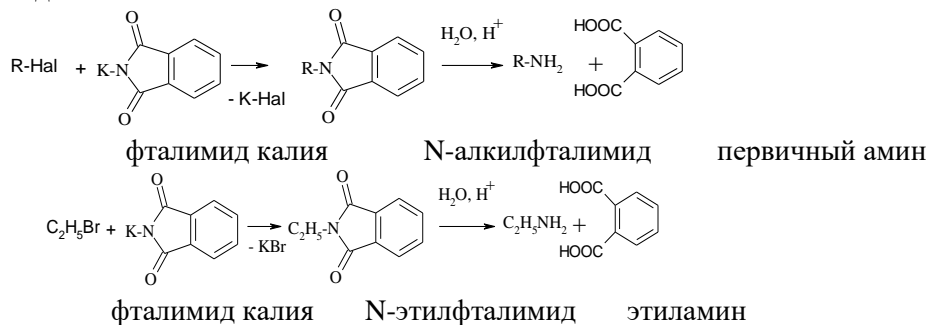


ацетамид

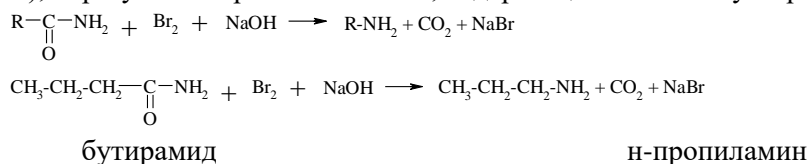
этиламин

При восстановлении вторичных и третичных амидов образуются вторичные и третичные амины:

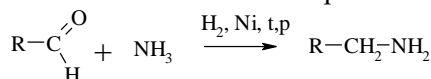
5. Синтез Габриэля(1887 г.), способ получения первичных аминов. Взаимодействие галогеноалканов с фталимидом калия в ДМФА при 100°C приводит к образованию N-алкилфталимида. Гидролизом последнего выделяют амин.



6. Расщепление амидов карбоновых кислот по Гофману действием щелочного раствора брома (NaOBr), образуются первичные амины, содержащие на 1 атом углерода меньше, чем в исходном амиде.



7. Восстановительное аминирование оксосоединений, на смесь оксосоединения и аммиака действуют водородом на никелевом катализаторе. Это промышленный способ получения первичных аминов:



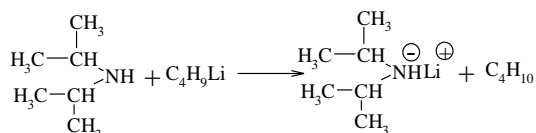
Физические свойства.

Метиламин, диэтиламин, триэтиламин- это газы, растворимые в воде, с характерным запахом. Другие гомологи – жидкости с запахом аммиака или селедочным рассолом. Высшие амины – твердые вещества без запаха, малорастворимы в воде.

Химические свойства.

1. Кислотно- основные свойства аминов.

Согласно теории Брэнстеда первичные и вторичные амины относятся к N-H- кислотам. Их pK_a находится в интервале 30-35 т.е. амины очень слабые кислоты (слабее только углеводороды). Первичные и вторичные амины взаимодействуют с сильными основаниями, например алкиллитиями в абсолютном эфире или ТГФ:

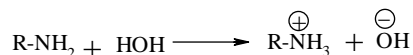


диизопропиламин диизопропиламид лития (LDA)

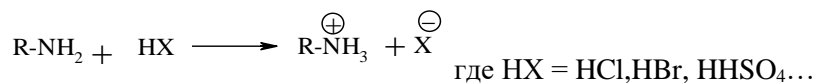
LDA- сильное основание, не проявляющее нуклеофильных свойств, применяется для отщепления протона от оксосоединений с образованием литиевых енолятов, рабочая температура -78°C.

Согласно теории Брэнстеда первичные, вторичные и третичные амины относятся к аммониевым основаниям. Амины по основным свойствам (pK_a = 10,5-12) сильнее аммиака (pK_a = 9,2), вследствие +I-эффекта алкильных групп

а). Взаимодействие с водой, образование замещенного гидроксида аммония.

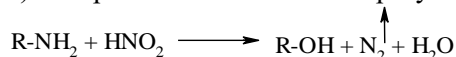


б). Взаимодействие первичных, вторичных, третичных аминов с кислотами (кроме азотистой), образование солей аммония:



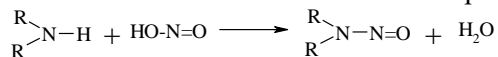
2. Взаимодействие с азотистой кислотой позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины.

а) С первичными аминами образуются, в основном, спирты и выделяется газообразный азот:



Но например, для метиламина основным продуктом является диметиловый эфир; для пропиламина-основной продукт- пропилен.

б) Вторичные амины с азотистой кислотой образуют N-нитрозоамины, окрашенные в желтый цвет.

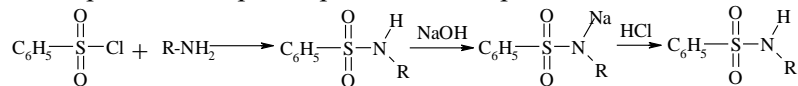


в) Третичные амины на холоду с азотистой кислотой не взаимодействуют.

3. Тест Хинсберга, взаимодействие аминов с бензолсульфохлоридом, позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. По сравнению с предыдущим методом тест Хинсберга более простой, надёжный и однозначный метод.

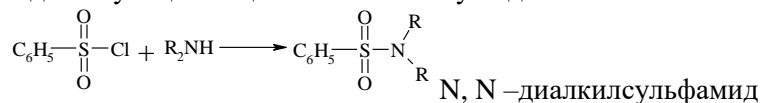
Смесь исследуемого амина и бензолсульфохлорида встряхивают с холодным раствором щёлочи и через 10-15 мин. подкисляют до кислой среды.

а) первичные амины образуют сульфамиды, содержащие «кислый» атом водорода, замещающийся на металл с образованием растворимой соли. При подкислении выпадает осадок N-алкилсульфамида:



бензолсульфохлорид N-алкилсульфамид Na-соль, р-рима в воде N-алкилсульфамид, нер-рим в воде

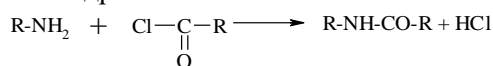
б) вторичный амин образует N, N –диалкилсульфамид, нерастворимый в воде и не взаимодействующий с щёлочью. Поэтому подкисление никаких внешних изменений не вызовет:



в) третичный амин с бензолсульфохлоридом не взаимодействует.

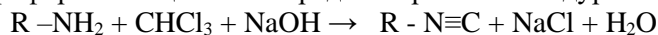
4. Реакция алкилирования аминов галогенопроизводными (реакция Гофмана) позволяет осуществить переход: первичные амины → вторичные амины → третичные амины → четвертичные аммониевые соли:

5. Реакция ацилирования. Взаимодействие первичных и вторичных аминов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот. Используется для защиты аминогруппы. Ацильная группа легко удаляется гидролизом:

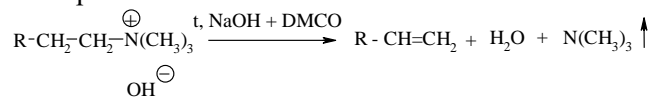


хлорангидрид N- ациламин
карбоновой кислоты

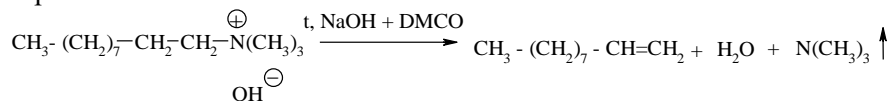
6. Карбиламинная проба, первичные амины, в отличие от вторичных и третичных, взаимодействуют с хлороформом в щелочной среде с образованием дурнопахнущих карбиламинов (изонитрилов):



7. Расщепление по Гофману четвертичных аммониевых оснований при нагревании в системе NaOH+ ДМСО с образованием терминального алкена, наименее разветвлённого (правило Гофмана). Чтобы избежать побочных реакций используют триметилалкиламмонии, тогда образуется только 1 алкен и газообразный триметиламин:



например:



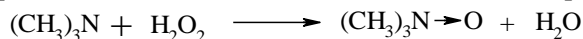
гидроксид триметил-н-дециламмония децен-1

8. Окисление.

а) Полное окисление, горение. Образуются углекислый газ, вода и азот. Например, горение метиламина:



б) Третичные амины мягкими окислителями, например H₂O₂, образуют N-оксиды, например:

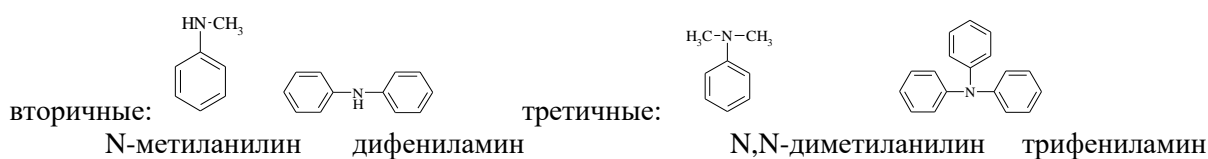
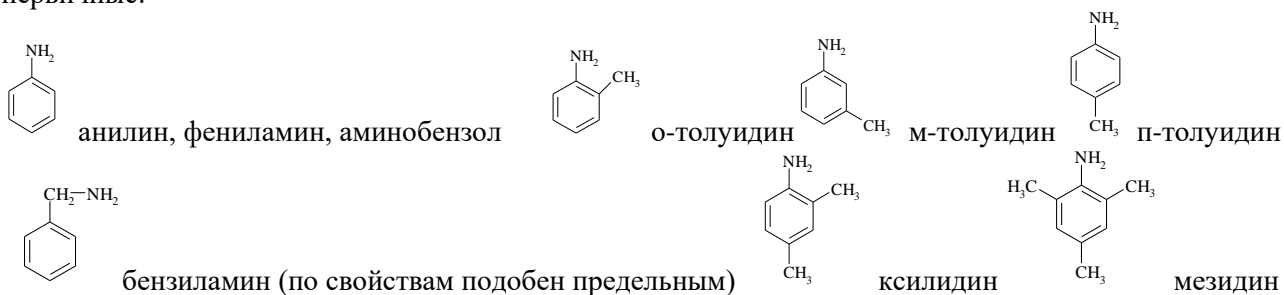


N-оксид триметиламина

Ароматические амины.

Содержат 1, 2 или несколько аминогрупп в ароматическом ядре. Подобно предельным, делятся на первичные, вторичные и третичные.

Основные представители первичные:

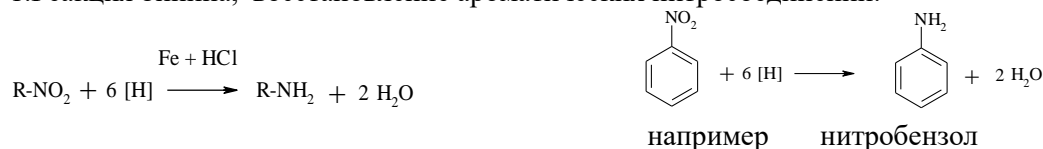


Анилины- общее название производных анилина, производных, содержащие заместители в ароматическом ядре.

Способы получения:

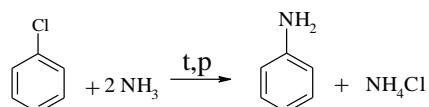
Первичные ароматические амины получают:

1. Реакция Зинина, восстановление ароматических нитросоединений:

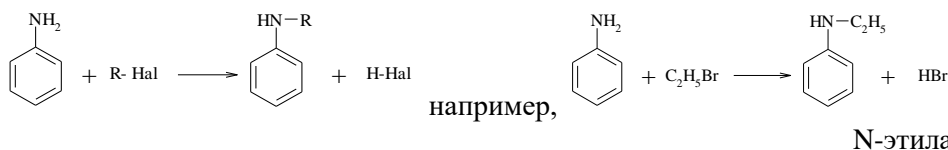


Используют водород в присутствии катализатора (никель...). Также источником водорода является сероводород или сульфид аммония, смесь металла и кислоты (цинк и соляная кислота, железо и соляная кислота, металл и щелочь).

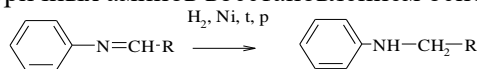
2. Аммонолиз арилгалогенидов, реакция с аммиаком протекает в жестких условиях- температура 180°C и давление:



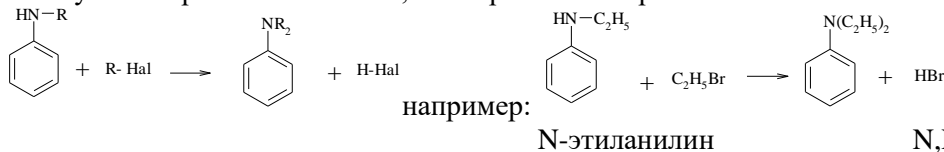
3. Получение вторичных аминов, акилирование первичных аминов алкилгалогенидами или спиртами:



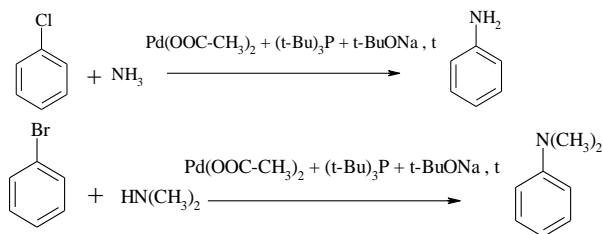
4. Получение вторичных аминов восстановлением оснований Шиффа или азометинов



5. Получение третичных аминов, акилирование вторичных аминов алкилгалогенидами или спиртами:



6. Реакция Бухвальда-Хартвига, получение любых аминов, взаимодействием арилгалогенидов с аммиаком, первичным или вторичным амином в присутствии комплексов палладия с фосфинами, например трис(трет-бутил)фосфином в присутствии сильного основания при 70-100°C:



Физические свойства

Жидкости или твердые вещества с характерным запахом, мало растворимы в воде, токсичны.

Анилин – бесцветная, маслянистая жидкость, темнеет на воздухе, токсичен. $T_{\text{кип.}}=182^\circ\text{C}$. Малорастворим в воде, раствор называется анилиновая вода.

Химические свойства (на примере анилина)

I. Реакции аминогруппы

1. Основные свойства. Ароматические амины более слабые основания, чем алифатические, аминогруппа в них вступает в

р, π- сопряжение с ядром, из-за чего понижается электронная плотность на азоте, т.е. его основность.

Ароматические амины взаимодействуют с кислотами (кроме азотистой), образуя растворимые в воде соли

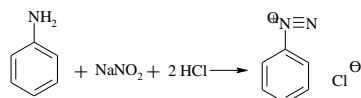


где X= Cl, Br, HSO₄ гидросульфат анилина, анилин

серноокислый

2. Взаимодействие с азотистой кислотой

а) первичные ароматические амины, в отличие от первичных алифатических, образуют устойчивые соли диазония:



хлорид фенилдиазония

б) вторичные ароматические амины, как и алифатические образуют N-нитрозосоединения, которые в кислой среде перегруппировываются с переходом нитрозогруппы в ядро в п-положение:



N-алкиланилин N-нитрозо-N-алкиланилин п-нитрозо-N-алкиланилин

N-метиланилин N-нитрозо-N-метиланилин п-нитрозо-N-метиланилин

в) третичные ароматические амины, в отличие от алифатических, реагируют с азотистой кислотой, нитрозогруппа вступает в ядро:



N,N-диалкиланилин

п-нитрозо-N,N- диалкиланилин

N,N-диметиланилин

п-нитрозо-N,N- диметиланилин

3. Алкилирование первичных ароматических аминов алкилгалогенидами или спиртами, образуются вторичные амины. Дальнейшее алкилирование приводит к третичным аминам.



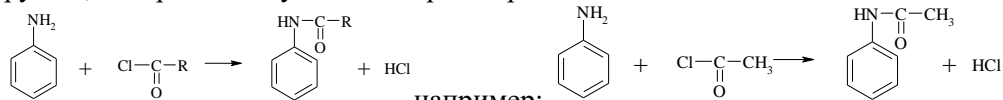
вторичный амин

наприме
ретичный амин

N-этиланилин

N,N-диэтиланилин

4. Ацилирование первичных и вторичных ароматических аминов действием ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот, образуются N-ациламины. Реакция используется как защита аминогруппы, которая легко удаляется при гидролизе.



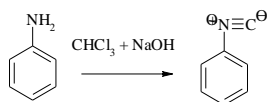
например: N-ациланилин

N-ацетиланилин, ацетанилид,

антифебрин

Антифебрин одно из первых жаропонижающих средств в медицине, токсичен.

4. Первичные ароматические амины, в отличие от вторичных и третичных, взаимодействуют с хлороформом в щелочной среде с образованием дурнопахнущих карбиламинов (изонитрилов).

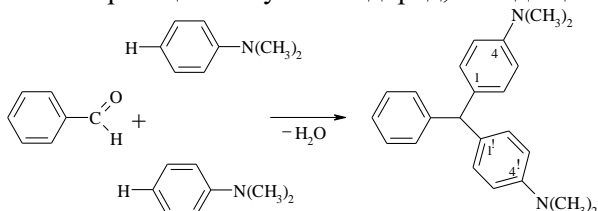


5. Конденсация с альдегидами протекает двояко:

а) первичные амины с альдегидами образуют азометины или основания Шиффа:



б) вторичные и третичные амины с альдегидами образуют производные дифенил- и трифенилметана. При этом в реакцию вступает водород, находящийся в пара-положении к аминогруппе:



бензальдегид NN-диметиланилин 4,4'-бис(N,N-диметиламино)трифенилметан

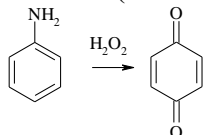
пояснения:

- При наличии нескольких циклов, один из них старший или взятый произвольно нумеруется цифрами от узлового атома; тогда во втором цикле для нумерации используют цифры со штрихом, в третьем- цифры с двумя штрихами и т.д.

- Если для 2 числительное «ди» использовалось, то повторно для 2 используют числительное «бис»; аналогично для 3 числительные «три» и «трис»; для 4 числительные «тетра» и «тетракис»

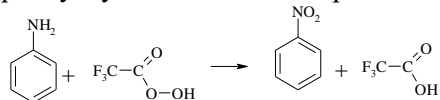
б. Реакции окисления:

а) мягкие окислители (H_2O_2 ...) окисляют анилин в п-бензохинон:



б) сильные окислители, например хромовая смесь при кипячении, окисляет анилин в краситель «чёрный анилиновый», имеющий сложное строение.

в) окисление аминогруппы в нитрогруппу действием сильных окислителей- KMnO_4 , трифторнадуксусной кислоты и др.:

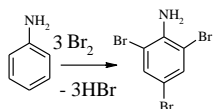


II) Реакции в ароматическое ядро.

Аминогруппа обладает активирующим действием, за счёт + М-эффекта повышает π -электронную плотность ядра, поэтому реакция типа S_{E} (аром.) анилин реагирует быстрее и в более мягких условиях, чем бензол.

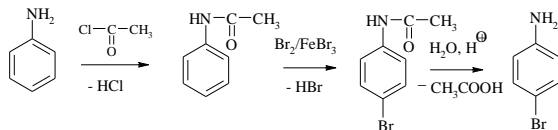
Аминогруппа относится к заместителям II рода, о- и п-ориентантам.

1. Галогенирование фенола действием растворов галогенов или галогенирующих средств идет с большой скоростью и преимущественно в орто- и пара-положение. Конечным ароматическим продуктом галогенирования в ядро являются тригалогеноанилины. Анилин, в отличие от бензола, взаимодействует с бромной водой, 2,4,6-трибромфенол образуется мгновенно, это белый осадок (качественная реакция на анилин).



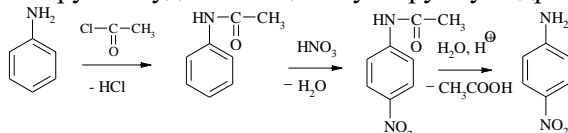
2,4,6-триброманилин

Для того, чтобы в ядро ввести один галоген т.е. понизить активность аминогруппы, её ацилируют, полученное N-ацильное производное галогенируют и удаляют ацильную группу гидролизом в кислой среде:



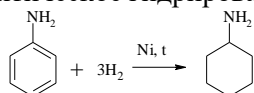
ацетанилид п-бромацетанилид п-броманилин

2. Нитрование. анилин с азотной кислотой взаимодействует очень энергично, в основном происходит окисление. Для того, чтобы понизить активность аминогруппы, её ацилируют, полученное N-ацильное производное нитруют и удаляют ацильную группу гидролизом в кислой среде:

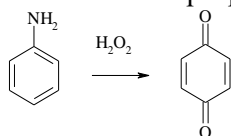


ацетанилид п-нитроацетанилид п-нитроанилин

3. Каталитическое гидрирование приводит к циклогексиламинам:



III. Окисление. Действие сильных окислителей приводит к образованию окрашенных соединений сложного состава. Например, из анилина действием хромовой смеси образуется краситель – анилиновый черный. Мягкие окислители превращают анилин и его производные в хиноны.



п-бензохинон

Лекция № 15. Диазо- и азосоединения.

Азосоединения содержат кратную связь -N=N- на обоих концах которой расположены заместители-органические радикалы



Диазосоединения содержат два атома азота, соединенных двойной или тройной связью, на одном конце которой имеется заместитель.

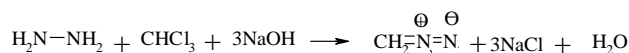


X- гидроксид, галогенид, гидросульфат и т.д.

Различают неустойчивые алифатические диазосоединения и устойчивые ароматические соединения

Алифатические диазосоединения

Простейший предстватель этого класса- диазометан был получен по схеме:

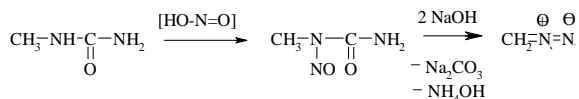


гидразин

хлороформ

диазометан

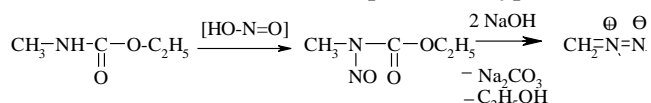
Обычно диазометан получают действием азотистой кислоты на N-метилметилмочевину или уретаны:



метилмочевина

нитрозометилмочевина

Способ Пехмана, 1894 г.Ю из нитрозометилуретана, получаемого из метилуретана по схеме:

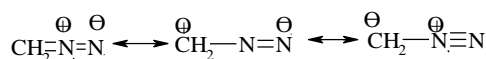


этилуретан

N-нитрозометилуретан

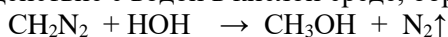
Диазометан- желто-зеленый газ, Tкип. = -24⁰C, растворим в эфире, очень ядовит.

Строение молекулы диазометана можно выразить следующими предельными структурами:

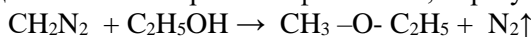


Диазометан вступает в реакции с соединениями, содержащими «подвижный водород»- вода, спирты, фенолы, кислоты и т.д., являясь метилирующим агентом (упрощенная формула диазометана- CH_2N_2).

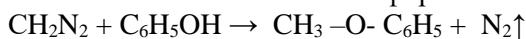
1. Взаимодействие с водой в кислой среде, образуется метанол



2. Взаимодействие со спиртами и фенолами, образуются метиловые эфиры (простые)

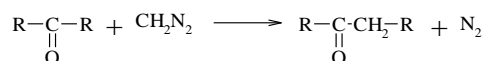


метилэтиловый эфир

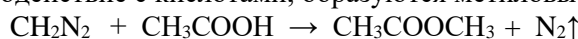


метилфениловый эфир, анизол

3. Взаимодействие с альдегидами и кетонами, образуются кетоны, цепь которых длиннее на 1 атом углерода

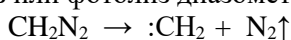


4. Взаимодействие с кислотами, образуются метиловые эфиры кислот



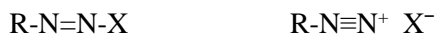
метилацетат

5. Пиролиз или фотолиз диазометана- способ получения карбена



Ароматические диазосоединения

Диазосоединения содержат два атома азота, соединенных двойной или тройной связью, на одном конце которой имеется заместитель.



X- гидроксид, галогенид, гидросульфат и т.д.

Ароматические диазосоединения подразделяются на ионностроенные соли диазония и диазосоединения с ковалентной связью. Тип связи зависит от нуклеофильности аниона, если анион обладает сильными нуклеофильными свойствами, например, хлорид..., то соединения имеют ионное строение. Если анион малонуклеофилен или ненуклеофилен, например, OH^- ..., то соединения имеют ковалентную связь. Изображаются следующим образом:

- ионностроенные соли диазония

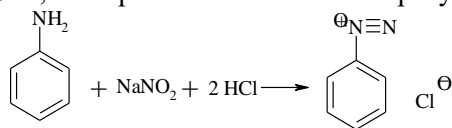


- диазосоединения с ковалентной связью

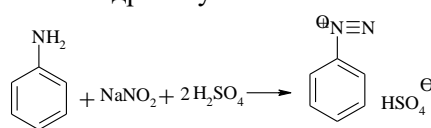


Получение солей диазония

Впервые соли диазония были получены Гриссом (1858г) действием на анилин смеси нитрита натрия и хлороводорода. Азотистую кислоту не используют в свободном виде, т.к. она не устойчива, ее получают непосредственно в ходе реакции диазотирования (in situ). Соляная кислота должна содержаться в большом избытке, более чем в два раза по сравнению с солью. Связано это с тем, что один эквивалент кислоты расходуется на образование азотистой кислоты, а избыток соляной кислоты идет на стабилизацию иона фенилдиазония и образование аниона. Реакция диазотирования обычно проводится на холоду, температура не выше 5°C , т.к. при повышенной температуре соли диазония гидролизуются:



хлорид фенилдиазония



гидросульфат

фенилдиазония

Соли диазония существуют только в виде растворов. В свободном виде они взрывоопасны. Так, сухой хлорид фенилдиазония взрывается даже при нажатии, хотя некоторые соли, например, тетрафторборат фенилдиазония устойчивы и в сухом виде. Поэтому соли диазония используют в момент получения.

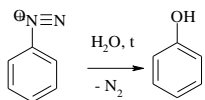
Химические свойства

Для диазосоединений характерны две группы реакций:

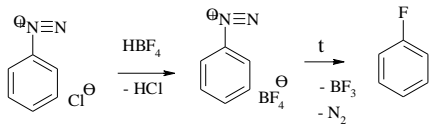
- с выделением азота
- без выделения азота

I. Реакции с выделением азота

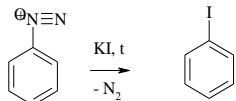
1. При нагревании водных растворов солей диазония они гидролизуются до фенолов (способ получения фенолов)



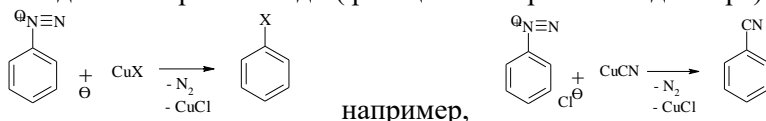
2. Замена диазогруппы на фтор (реакция Шимана), взаимодействие с борофтороводородной кислотой, образуется устойчивый тетрафтороборат диазония, нагреванием которого получают фторбензол (арилфториды)



3. Замена диазогруппы на иод взаимодействием с иодидом калия, получение иодбензола (арилиодидов)

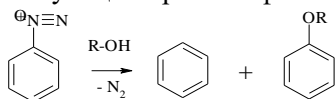


4. Замена диазогруппы на хлор, бром, нитро-, циано- или родано-группу, действием соответствующих солей одновалентной меди или порошка меди (реакция Гаттерман-Зандмейера).

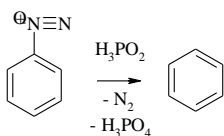


бензонитрил

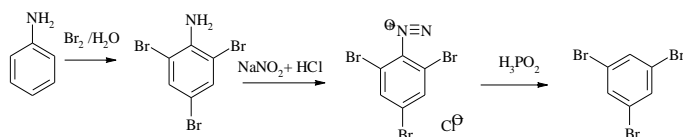
5. Реакции восстановления с замещением диазогруппы на водород используют для получения соединений, которые иным способом невозможно или трудно получить. Восстановители- спирты, при этом образуются соответствующие простые фенольные эфиры.



При использовании формальдегида в щелочной среде или фосфорноватистой кислоты побочных продуктов не образуется



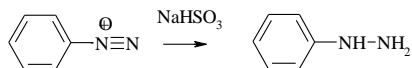
Например, синтез симметричного или 1,3,5 – трибромбензола, который прямым бромированием не получить.



анилин 2,4,6-триброманилин 2,4,6-тринитрофенилдиазонийхлорид 1,3,5-трибромбензол, симм- трибромбензол

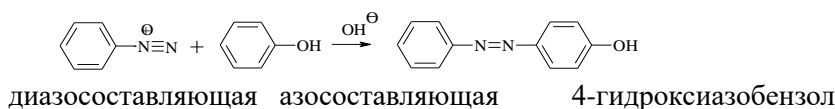
II. Реакции без выделения азота (реакции восстановления, окисления и азосочетания)

1. Восстановление солей диазония водородом, NaHSO₃ и др. приводит к образованию фенилгидразина и его производных

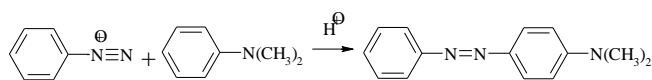


2.. Азосочетание- реакции между солью диазония и фенолами или ароматическими третичными аминами. Реакция протекает по типу S_E (аром), катион диазония выступает в роли электрофила и вступает в пара-положении к OH⁻ или аминогруппе. Образуется соединения содержащие систему сопряженных связей. Они окрашены и используются в роли красителей и индикаторов. Число азокрасителей, используемых современной промышленностью, составляет около 2 тысяч.

При этом соль диазония считают *диазосоставляющей*, а фенол или амин *азосоставляющей*. Если пара-положение в феноле или амине занято, то диазоний вступает в орто-положение. Азосочетание с фенолами проводят в щелочной среде, а с аминами- в кислой.



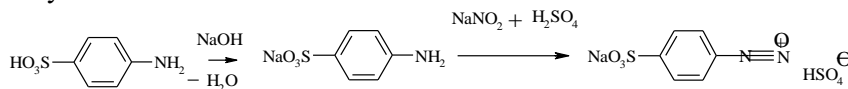
краситель анилиновый оранжевый



диазосоставляющая азосоставляющая 4-диметиламиноазобензол
(N,N-диметиланилин) краситель анилиновый жёлтый

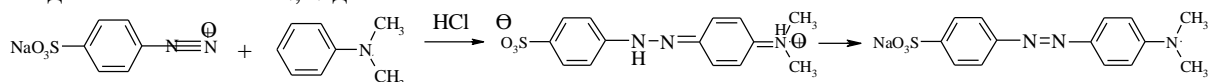
Синтез гелиантина (метилоранж).

Сульфаниловую кислоту нейтрализуют и диазотируют, получая диазотированную сульфаниловую кислоту:



сульфаниловая кислота диазотированная сульфаниловая кислота

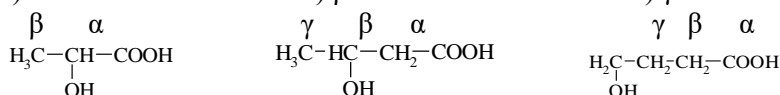
Последнюю сочетают с N,N-диметиланилином:



Лекция № 4. Гидроксикислоты (Оксикислоты)

Гетерофункциональные соединения, содержащие гидроксильную и карбоксильную группы. Таких групп может быть 1, 2 или несколько. В зависимости от взаимного расположения функциональных групп различают α -, β -, γ -... ω , например:

а) α -оксикислоты б) β -оксикислоты в) γ -оксикислоты.



молочная, α -оксипропионовая β -оксимасляная, БОМК γ -оксимасляная, ГОМК
формулы основных оксикислот приведены ниже.

формула	номенклатура ИЮПАК	Тривиальная и радикало-функциональная номенклатуры	Назв. соли, аниона
HO-CH ₂ -COOH	гидроксиэтановая	гликолевая, оксиуксусная	гликолят
CH ₃ -CH(OH)-COOH	2-гидроксипропановая	молочная, α -оксипропионовая	лактат
HO-CH ₂ -CH ₂ -COOH	3-гидроксипропановая	β -оксипропионовая	β -оксипропионат
CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-COOH	2-гидроксипропановая	α -оксимасляная	α -оксибутират
CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ -COOH	3-гидроксипропановая	β -оксимасляная, БОМК	β -оксибутират
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4-гидроксипропановая	γ -оксимасляная, ГОМК	γ -оксибутират
HOOC-CH(OH)-CH ₂ -COOH	2-гидроксипропановая	яблочная (малат)	малат
HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH	2,3-дигидроксипропановая	винная; виноградная*	тарtrat
HOOC-CH ₂ -C(OH)(COOH)-CH ₂ -COOH	2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая	лимонная	цитрат

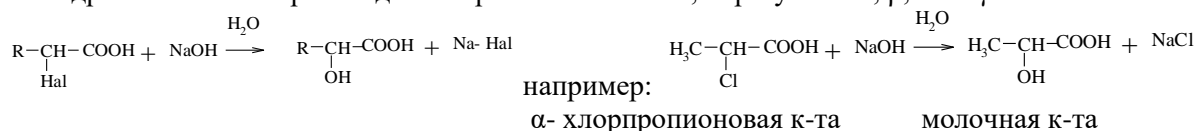
(* виноградная кислота- рацемическая смесь D- и L-винных кислот. Химические свойства всех трех стереоизомеров одинаковы, разница в физических свойствах)

Для оксикислот применяют понятия «основность» и «атомность». Основность означает число карбоксильных групп; атомность общее число гидроксильных групп, как спиртовые, так и карбоксильные. Например, лимонная кислота трехосновная и четырехатомная.

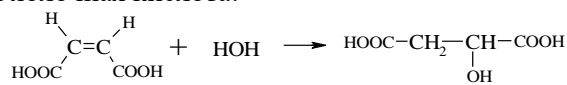
Способы получения.

Обычно из кислот введением гидроксигруппы или из спиртов введением карбоксильной группы.

1. Гидролиз галогенопроизводных карбоновых кислот, образуются α , β , или γ -оксикислоты:

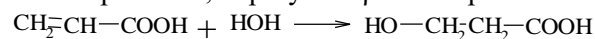


2. Гидратация непредельных кислот, например, при гидратации малеиновой или фумаровой кислот образуется яблочная кислота:

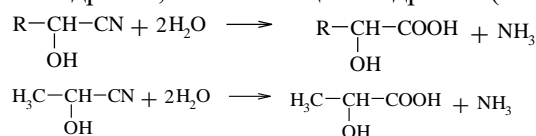


малеиновая кислота

из акриловой, образуется β -оксипропионовая (присоединение против правила Марковникова)



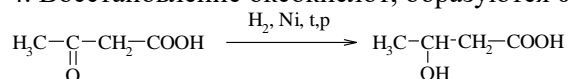
3. Гидролиз, омыление циангидринов (α -оксинитрилов), образуются α -оксикислоты



циангидрин ацетальдегида молочная к-та

4.

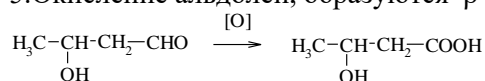
4. Восстановление оксокислот, образуются α , β , или γ -оксикислоты:



β -оксималяная к-та

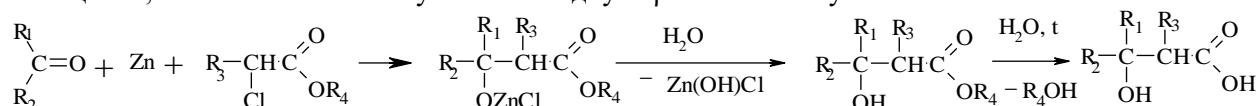
β -оксималяная к-та, БОМК

5. Окисление альдолей, образуются β -оксикислоты:

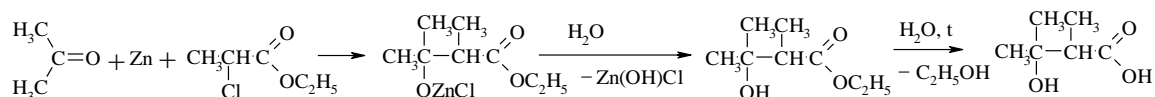


β -оксималяный альдегид β -оксималяная к-та, БОМК

6. Реакция Реформатского, взаимодействие кетонов с α -галогенпроизводными сложных эфиров в присутствии цинка, после омыления получают свободную β -оксикислоту:



Радикалы одинаковые или различные, например:



ацетон

этил(α -хлор)пропионат

3-гидрокси-2,3-диметилбутановая кислота

(β -окси - α , β -диметилмасляная)

Физические свойства.

Оксикислоты- жидкости или твердые вещества, в воде растворимы лучше, чем предельные кислоты с таким же числом атомов углерода.

Химические свойства.

Оксикислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем предельные кислоты с таким же числом атомов углерода. Это можно объяснить – I-эффектом гидроксила

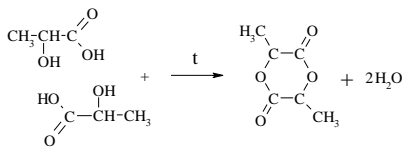
Оксикислоты сочетают в себе свойства:

- спиртов, т.е. образуют алкоголяты, замещают гидроксил на галоген, восстанавливаются HI и т.д.

- карбоновых кислот, т.е. образуют соли, сложные эфиры, амиды и т.д.

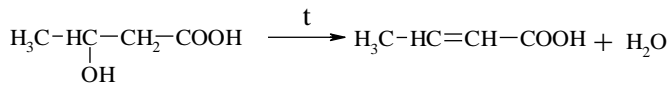
Различаются они поведением при нагревании:

1. α -оксикислоты образуют циклические сложные эфиры, называемые лактиды. Лактиды легко гидролизуются до исходных оксикислот.



молочная кислота

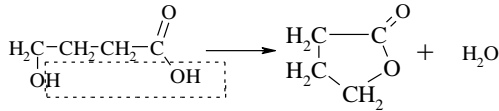
2. β-оксикислоты отщепляют воду, образуя α,β-непредельные кислоты:



БОМК

кетоновая кислота

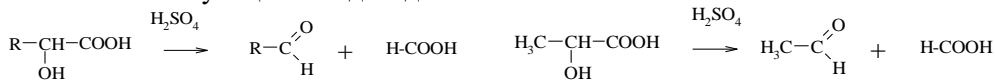
3. γ-оксикислоты образуют внутренние сложные эфиры, называемые лактонами. Лактоны легко гидролизуются до исходных оксикислот.



ГОМК

γ-бутиролактон

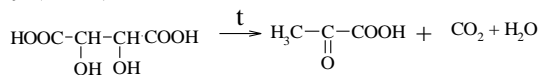
4. α-оксикислоты при нагревании с растворами минеральных кислот расщепляются до муравьиной кислоты и соответствующего альдегида:



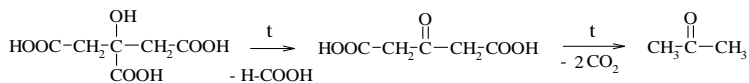
молочная к-та

ацетальдегид

5. Винная или виноградная кислота при нагревании отщепляет CO₂ и воду, образуя пировиноградную кислоту (ПВК)



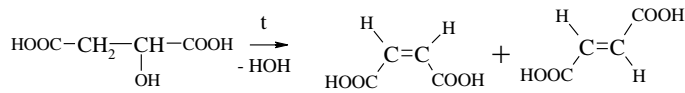
6. Лимонная кислота при нагревании первоначально расщепляется до ацетондикарбоновой. Последняя декарбоксилируется до ацетона



ацетондикарбоновая к-та

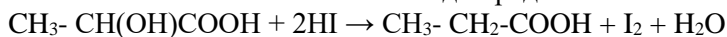
ацетон

7. Яблочная кислота при нагревании отщепляет воду, образуя смесь малеиновой (4%) и фумаровой (90%) кислот:

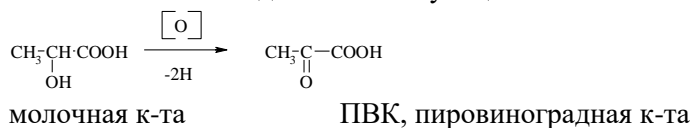


малеиновая фумаровая

8. Оксикислоты восстанавливаются HI до предельных кислот:



9. Оксикислоты окисляются до соответствующих оксокислот:

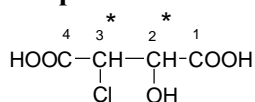


молочная к-та

ПВК, пировиноградная к-та

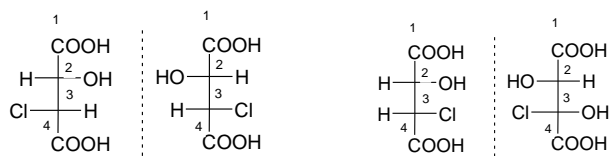
Оптическая активность соединений с несколькими хиральными центрами.

Хлоряблочная кислота



Как видно из формулы, молекула содержит 2 хиральных центра (C-2 и C-3), тогда число стереоизомеров равно 2²=4. При наличии в молекуле нескольких хиральных центров, их принадлежность к стереохимическому ряду- D- или L- определяется конфигурацией хирального центра с меньшим номером (правило «оксикислотный ключ»), в данном случае по C-2

Построим их проекционные формулы

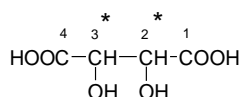


	I	II	III	IV
	D-(+)-хлоряблочная	L-(-)-хлоряблочная	D-(+)-алло-хлоряблочная	L-(-)-алло-хлоряблочная
[α]	+ 9,4 ⁰	- 9,4 ⁰	+ 31,3 ⁰	-31,3 ⁰
T пл.	167 ⁰ C	167 ⁰ C	173 ⁰ C	173 ⁰ C

Т.о. мы имеем две D-формы и две L-формы. Чтобы различать их, для формы в которой заместители при хиральных центрах расположены по одну сторону от вертикали используют приставку-«алло». Раньше для таких использовали приставку «эритро», а для другой пары изомеров приставку «трео»

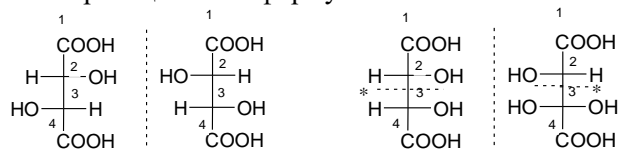
Структуры I и II, а также III и IV являются попарно энантиомерами, свойства их одинаковы, кроме знака вращения. Структуры I и III, а также II и IV не являются зеркальным отображением друг друга, они не энантиомерны. Такие пары стереоизомеров называют **диастереомерами**, они различаются не только знаком вращения, но и температурами плавления и кипения, растворимостью и т.д.

Винная кислота



Как видно из формулы, молекула содержит 2 хиральных центра (С-2 и С-3), тогда число стереоизомеров равно $2^2=4$

Построим их проекционные формулы



I	II	III	IV
D-(+)- винная	L-(-)- винная	мезо-винная	

Формулы I и II по конфигурации С-2 можно отнести соответственно к D- и L- ряду. Формулы III и IV- тождественны, т.к. согласно одному из правил Фишера, если формулу III повернуть на 180⁰, то она совпадет с формулой IV. Кроме того, в молекуле III (IV) есть плоскость симметрии, обозначенная (----*). Такие формы оптически неактивны, несмотря на наличие хиральных центров, их называют **мезо-формами**. Т. е. на самом деле у винной кислоты 3 стереоизомера- D- винная, L- винная и мезо-винная. Кроме того, есть рацемат винных кислот- виноградная кислота.

Структуры I и II являются попарно энантиомерами, свойства их одинаковы, кроме знака вращения. Структуры I и III, а также II и III не являются зеркальным отображением друг друга, они не энантиомерны. Такие пары стереоизомеров называют **диастереомерами**, они различаются не только знаком вращения, но и температурами плавления и кипения, растворимостью и т.д.

Свойства представлены ниже:

название	D(+)- винная	L(-)- винная	мезо- винная	виноградная
[α]	+ 12 ⁰	- 12 ⁰	0	0
T пл., ⁰ C	170	170	140	206
Растворимость г/100 г. Н ₂ О	139	139	125	20,6
Константа диссоциации по первой ступени, 10 ⁻³	1,17	1,17	0,77	1,1

Самостоятельно:

треонин (2-амино-3-гидроксибутановая кислота)
изолейцин (2-амино-3-метилбутановая кислота)

Лекция № 5. Оксокислоты

Гетерофункциональные соединения, содержащие карбонильную и карбоксильную группы. Таких групп может быть 1 или несколько. В зависимости от взаимного расположения функциональных групп различают: α-оксокислоты (ПВК), β-оксокислоты (ацетоуксусная) и другие.

В зависимости от вида карбонильной группы различают альдегидокислоты и кетокислоты (кетонокислоты).

формулы основных оксокислот приведены ниже.

формула	ном-ра ИЮПАК	тривиальная и радикало-функциональная номенклатуры	название кислотного остатка, аниона
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	оксоэтановая	глиоксиловая, глиоксалевая	глиоксилат
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	3-оксопропановая	формилуксусная	формилацетат
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2-оксопропановая	пировиноградная, ПВК	пируват
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	3-оксобутановая	ацетоуксусная	ацетоацетат
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	4-оксопентановая	левулиновая	левулинат
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2-оксопропандиовая	оксомалоновая, мезоксалева	оксомалонат
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2-оксобутандиовая	щавелевоуксусная, ЩУК, оксалилуксусная	оксалоацетат
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2-оксопентандиовая	α-оксоглутаровая, α-кетоглутаровая	α-кетоглутарат, α-КГ

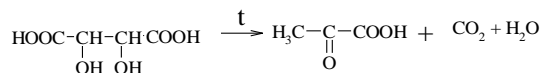
Рассмотрим способы получения и химические свойства некоторых оксокислот.

Пировиноградная кислота (ПВК).

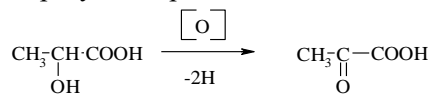
Пировиноградная кислота - бесцветная жидкость с запахом уксуса. $d = 1,267$; $T_{пл.} = 16^\circ\text{C}$, $T_{кип.} = 165^\circ\text{C}$ с разложением. Хорошо растворима в воде, этаноле, эфире, хуже - в ацетоне.

Получение пировиноградной кислоты:

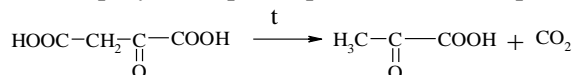
1. ПВК образуется пиролизом винной или виноградной кислоты (отсюда и название), происходит дегидратация-декарбосилирование:



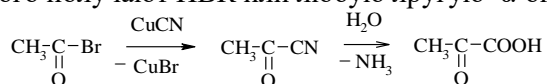
2. ПВК образуется при окислении молочной кислоты:



3. ПВК образуется при нагревании ЩУК, происходит декарбосилирование:



4. Из галогеноангидрида карбоновой кислоты реакцией обмена получают α-оксинитрил, гидролизом которого получают ПВК или любую другую α-оксокислоту:



ацетилбромид

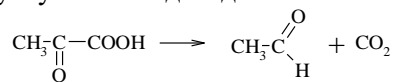
пирувонитрил

Химические свойства.

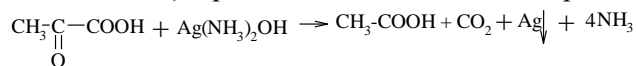
ПВК является более сильной кислотой, чем пропионовая кислота, $pK_a = 2,5$ т.е. в 500 раз сильнее уксусной кислоты.

ПВК, как представитель оксокислот вступает в реакции, характерные для кетонов и карбоновых кислот. Рассмотрим некоторые особые свойства ПВК.

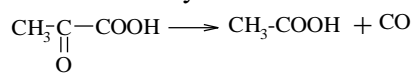
1. ПВК под действием разбавленной серной кислоты или дрожжей декарбоксилируется в ацетальдегид или уксусный альдегид:



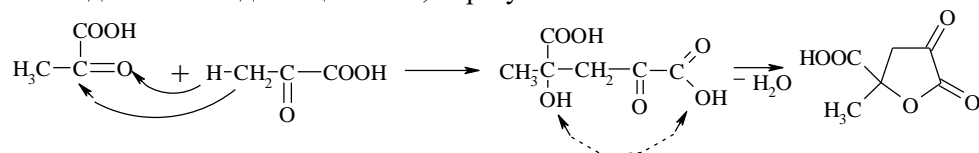
2. ПВК легко окисляется, даже такими слабыми окислителями как аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса), происходит окисление с декарбоксилированием:



3. Под действием концентрированной серной кислоты ПВК декарбонируется (-CO), методом «меченых атомов» установлено что отщепление происходит из карбоксильной группы:



4. Альдольная конденсация ПВК, образуется лактон:



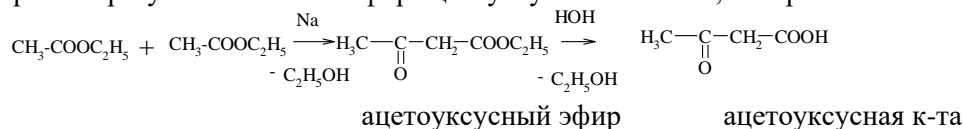
4-гидрокси-4-метил-2-оксопентандиовая кислота

Ацетоуксусная кислота.

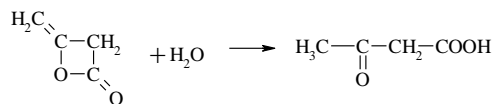
Ацетоуксусная кислота- бесцветная вязкая жидкость, разлагается при нагревании до 100⁰С , хорошо растворима в воде, этаноле, эфире.

Получение ацетоуксусной кислоты:

1. Сложноэфирная конденсация этилацетата (конденсация Кляйзена) в присутствии металлического натрия. Образуется этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, который омыляют до свободной кислоты:



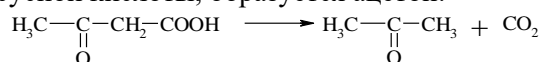
2. Гидролиз дикетена:



Химические свойства.

Ацетоуксусная кислота, как представитель оксокислот вступает в реакции, характерные для кетонов и карбоновых кислот.

Из особых свойств отметим декарбоксилирование, которое происходит при лёгком нагревании ацетоуксусной кислоты, образуется ацетон:



Лекция 6. № Гетероциклы.

Гетероциклы- соединения с замкнутой цепью, содержащие помимо С атомы других элементов- гетероатомы, чаще- N,O,S (правило «нос»). Широкое распространение гетероциклических соединений в природе (витамины, алкалоиды, пигменты и т.д.), их важная роль в биологических процессах и в промышленности красителей и лекарственных веществ, а также возможность получения из отходов сельского хозяйства и летучей части продуктов коксования угля обуславливают необходимость обстоятельного изучения этого класса соединений.

Классификация гетероциклов:

1. По размеру цикла- 3-членные, 4-членные, 5-членные, 6-членные и т.д.
2. По числу гетероатомов- с одним, двумя и несколькими гетероатомами, одинаковыми и различными
3. Содержащие 1 цикл- моноядерные или несколько циклов- многоядерные, причем циклы могут иметь общие стороны (конденсированные) или не иметь - изолированные
4. Насыщенные, ненасыщенные и ароматические

Номенклатура гетероциклов.

Для наименования гетероциклических систем в настоящее время используется следующая номенклатура (метод Ганча- Видмана). Название составляется как сложное слово и состоит из приставки, означающего тип гетероатома: O- окса; S- тиа;

N –аза и корня, отражающего размер цикла и степень его насыщенности:

Число атомов в цикле	циклы, содержащие азот		циклы, не содержащие азот	
	ненасыщенные	насыщенные	ненасыщенные	насыщенные
3	- ирин	- иридин	- ирен	- иран
4	- ет	- етидин	- ет	- етан
5	- ол	- олидин	- ол	- олан
6	- ин	*	- ин	- ан
7	- епин	*	- епин	- епан
8	- оцин	*	- оцин	- окан

(*)- обозначается приставкой **пергидро-** к названию соответствующего ненасыщенного соединения.

При наличии нескольких одинаковых гетероатомов используются умножающие приставки- ди, три, тетра...

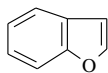
Нумерация гетероатомов в следующем порядке (O,S,N).

Если имеются группы NH и третичный азот, цифрой 1 обозначают NH, т.е. соблюдается такой порядок: O,S,NH,N:

Примеры:

 оксиран	 азирин	 тистан	 пергидроазепин	 оксолан	 диазол-1,3	 тиазол
---	--	--	--	---	---	--

Для соединений с конденсированными циклами обычно пользуются специальными названиями (кумарон, индол, акридин и т.д.)



кумарон, бензофуран)



индол, бензопиррол

В номенклатуре гетероциклов чаще используют тривиальные названия.



тетрагидро-фуран (ТГФ)



тетрагидротиофен тиофан



имидазол



этиленоксид

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.

Простейшие пятичленные гетероциклические соединения с ароматическим характером:



пиррол



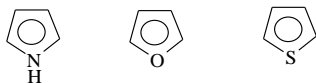
фуран



тиофен

В качестве примера пятичленного ароматического гетероцикла приведем пиррол. Молекула пиррола плоская, что свидетельствует о sp^2 -гибридизации атома азота. Три σ -связи азота лежат в плоскости кольца, а р-орбиталь, перпендикулярная плоскости, несет свободную пару электронов. Эта р-орбиталь атома азота взаимодействует с четырьмя π -орбиталями атомов углерода с образованием циклической π -электронной системы, состоящей из пяти р-орбиталей, но содержащей в общей сложности шесть электронов.

В результате сопряжения кольцо становится плоским, простые связи укорачиваются, в итоге все связи становятся одинаковыми, поэтому приведенные гетероциклы могут быть изображены, подобно бензолу формулами:

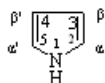


Е делок.. КДж/моль 80 110 120

Приведенные относятся к π - избыточным, т.к. число π -электронов больше числа атомов; такие соединения в реакции типа S_E (аром.) более активны, чем бензол.

Пиррол, азол.

Пятичленный моноядерный ароматический гетероцикл с одним гетероатомом- азотом.

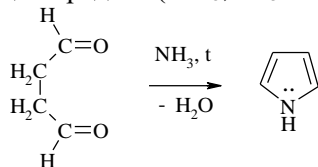


C_4H_5N или

Пиррол- бесцветная жидкость с сладковатым запахом, быстро темнеет на воздухе, $T_{кип}=130^{\circ}C$, малорастворим в воде.

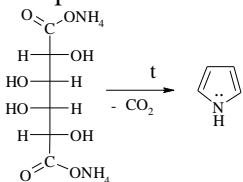
Способы получения пиррола.

1. Дегидратационная циклизация 1,4-диоксосоединений аммиаком (*р-ция Паалы-Кнорра*) в присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5, CH_3COCl)

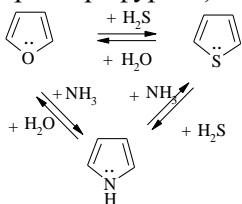


янтарный диальдегид

2. Пиролиз аммониевой соли слизиной кислоты:



3. Ю.К.Юрьев открыл реакцию взаимопревращения пятичленных гетероциклов, ароматических и гидрированных, над дегидратирующим катализатором (Al_2O_3) при $400^{\circ}C$ в токе H_2S, NH_3 или H_2O соответственно. Однако с хорошим выходом идут только превращения фурана и фуранидина (тетрагидрофурана):

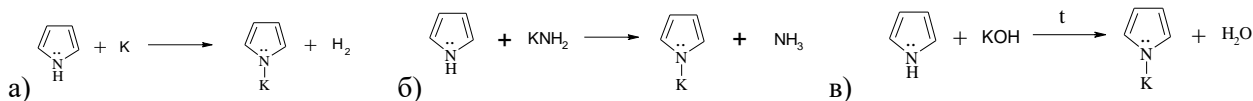


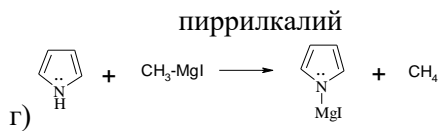
Химические свойства пиррола.

1. Кислотно – основные превращения.

Пиррол при действии кислот легко протонируется по α -углеродному атому, утрачивая при этом ароматические свойства, поскольку в реакции солеобразования принимают участие электроны, входящие в ароматический секстет. Образуется красная смола, нерастворимая в кислотах и щелочах. Это свойство называется «*ацидофобность*» («кислотобоязнь»). Поэтому при нитровании, сульфировании и подобных реакциях нельзя использовать сильные кислоты. Пиррол является более слабой кислотой, чем метанол, $pK_a \approx 16,5$.

Он реагирует с калием, амидом калия, при сплавлении с гидроксидом калия и реактивами Гриньяра.:



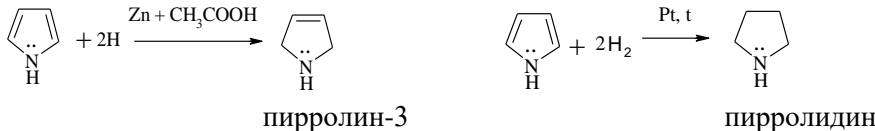


пиррилмагнийид

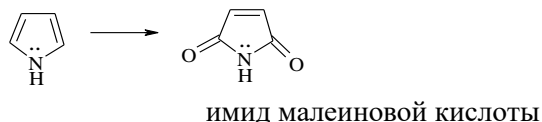
Соли других металлов получают в жидком аммиаке.

Азот пиррола полностью лишен основных свойств.

2. **Восстановление.** При действии цинком в уксусной кислоте («водород в момент выделения») образуется 2,5-дигидропиррол (пирролин-3), что указывает на его частично «диеновый» характер. При каталитическом гидрировании образуется 2,3,4,5-тетрагидропиррол (пирролидин):



3. **Окисление.** В условиях, исключающих раскрытие кольца (в нейтральной или слабощелочной среде), пиррол окисляется в имид малеиновой кислоты:

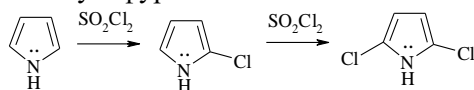


4. Реакции замещения.

Пиррол вступает в обычные для ароматических соединений реакции электрофильного замещения, причем легче, чем бензол, гетероатом играет роль заместителя первого рода. Замещение во всех случаях происходит в первую очередь в α -положение и только если это положение занято в β -положение.

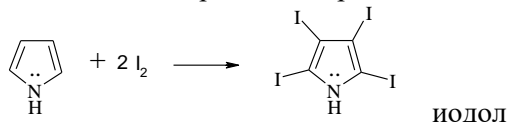
а) Галогенирование. Галогенирование пиррола приводит сначала к образованию 2-, затем 2,5-замещенных.

Возможно замещение и всех атомов водорода. Хлорирование обычно осуществляется с помощью хлористого сульфурила.

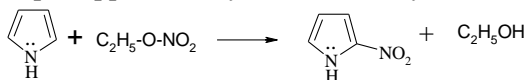


2-хлорпиррол, α -хлорпиррол 2,5-дихлорпиррол, α, α' -дихлорпиррол

Бромирование и иодирование, приводит к тетрабром- и тетраиодпирролу (антисептик иодол)..



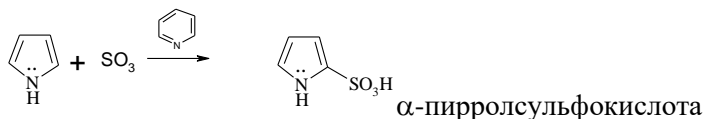
б) Нитрование. Поскольку пиррол «ацидофобен», осуществить нитрование кислотой нельзя, и α -нитропиррол получают, действуя на пиррол этилнитратом или ацетилнитратом.



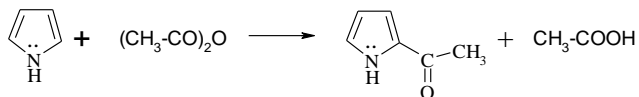
этилнитрат α -нитропиррол

в) Сульфирование пиридинсульфотриоксидом- комплексом SO_3 с пиридином в пиридине (метод сульфирования «ацидофобных» соединений):

. Во всех случаях начальными продуктами реакции является α -сульфо кислоты, связанные с пиридином.

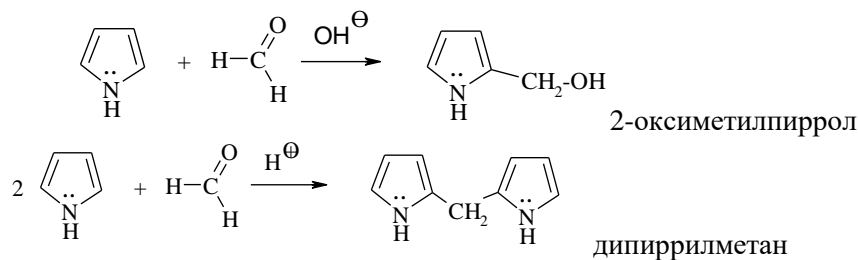


г) Ацилирование пиррола осуществляется ангидридами кислот под влиянием мягко действующих катализаторов, таких, как хлориды цинк или олова.

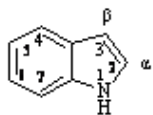


уксусный ангидрид α -ацетилпиррол

5. Реакции конденсации пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. В щелочной среде формальдегид оксиметилирует пиррол, а в кислой среде реакция заходит дальше 2 моль пиррола сшиваются метиленовым мостом α -положение с образованием дипиррилметана (пиррометина).



Индол; бензопиррол

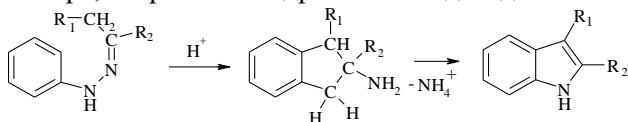


Конденсированный гетероцикл из остатков бензола и пиррола.

Индол- бесцветное, кристаллическое вещество с неприятным запахом, $T_{\text{пл.}} = 52^\circ\text{C}$. Растворим в горячей воде, бензоле, этаноле, эфире

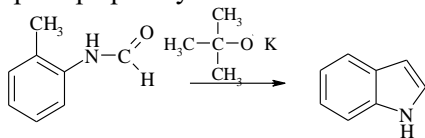
Способы получения:

1. Реакция Фишера, нагревание гидразонов альдегидов и кетонов с хлоридом цинка или серной кислотой



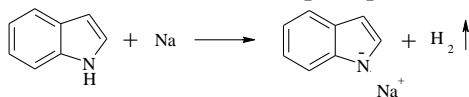
Где R_1 и $R_2 = \text{H}$, алкил- метил, этил...

2. Конденсация N-формил-о-толуидина и других замещенных анилина под действием сильных оснований, например трет-бутилата калия



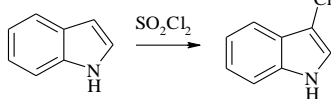
Химические свойства.

1. Кислотно-основные свойства. Индол, подобно пирролу, не проявляет основных свойств ($pK_{\text{BH}^+} = -2,4$) и является слабой N-H- кислотой. Например, щелочные металлы замещают водород

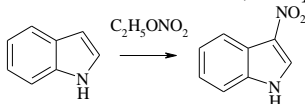


2. Реакции электрофильного замещения (S_E) протекают, в основном, в положение 3- (β -); если оно занято, то в положение 2.

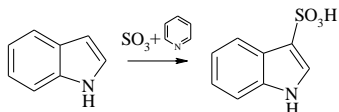
а) Хлорирование сульфурилхлоридом, образуется 3- хлориндол



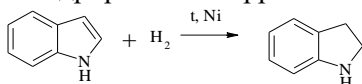
б) Нитрование мягкими агентами, например этилнитратом, образуется 3- нитроиндол



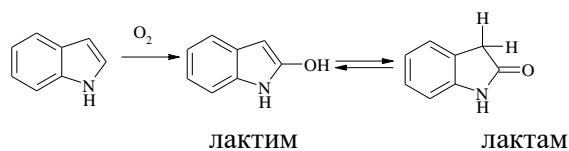
в) Сульфирование действием пиридинсульфотриоксида, образуется 3-индолсульфо кислота



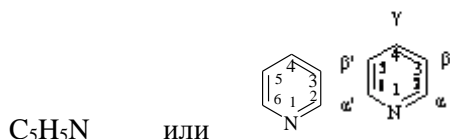
4. Каталитическое гидрирование пиррольного цикла, образуется 2,3-дигидроиндол



5. Окисление в α - индоксил, существующий в виде двух таутомерных форм- лактамной и лактимной



Пиридин, азин.

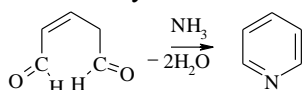


Бесцветная прозрачная жидкость с неприятным запахом, $T_{кип.} = 115^{\circ}C$, хорошо растворима в воде, этаноле, эфире, токсична.

Ароматичность пиридина. Молекула плоская, есть круговое сопряжение (тип π, π), число π -электронов равно 6, что соответствует правилу при $n=1$. π -электронная плотность смещена к более электроотрицательному азоту, на атомах С понижена. Такие системы относятся к π -дефицитным.

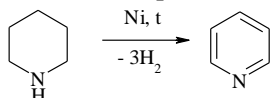
Способы получения:

1. Каменноугольная смола- основной источник пиридина и некоторых его производных.
2. Конденсация глутаконового альдегида с аммиаком:



3. Реакция Ганча

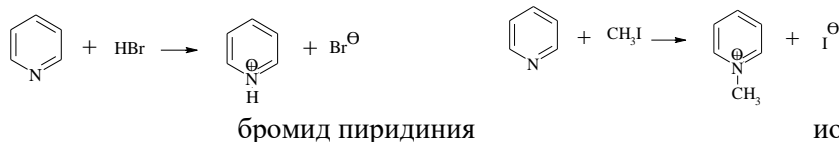
4. Дегидрирование пиперидина:



Для получения гомологов и производных пиридина используют реакцию Ганча.

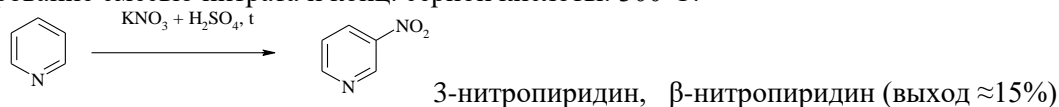
Химические свойства:

I. Основные свойства. Пиридин, по теории Брэнстеда, относится к аммониевым основаниям. $pK_{BH^+} \sim 5$, что сравнимо с анилином. т.е. слабое основание. Пиридин образует соли пиридиния, взаимодействуя с галогеноводородами и алкилгалогенидами:

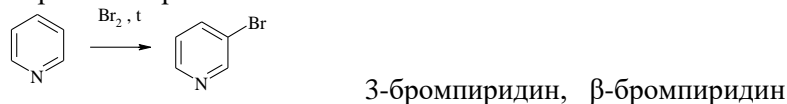


II. Реакции типа S_E протекают труднее, чем в бензоле (π -дефицит), замещение преимущественно в положение 3 или β :

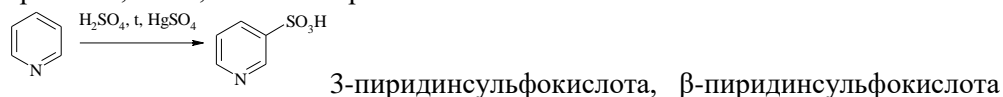
1. Нитрование смесью нитрата и конц. серной кислоты. $300^{\circ}C$:



2. Галогенирование при $300^{\circ}C$:

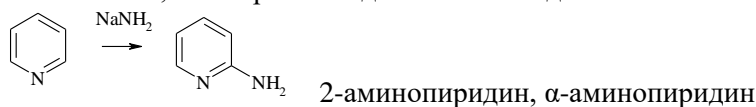


3. Сульфирование, $220^{\circ}C$, катализатор:

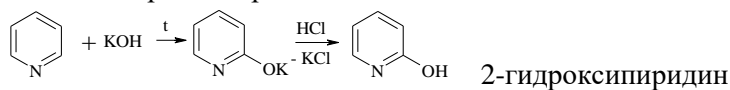


III. Реакции типа S_N , протекают в положения 2 или 4 (α или γ):

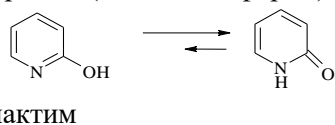
1. Реакция Чичибабина, аминирование действием амидов в абсолютных углеводородах при $120^{\circ}C$:



2. Гидроксирование пиридина гидроксидом калия при 320°C, образующуюся соль подкисляют, выделяя свободный 2-гидроксипиридин:

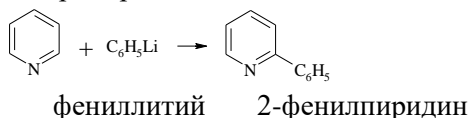


2-гидроксипиридин (лактимная форма) таутомеризуется в пиридон-2 (лактаминная форма)

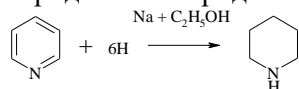


Лактаминная форма преобладает, несмотря на некоторую потерю ароматичности. Объясняется это большим сродством азота к протону.

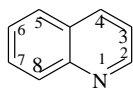
3. Алкилирование или арилирование действием металлоорганических соединений, например:



IV. Восстановление водородом «в момент выделения» или каталитическое гидрирование приводит к образованию гексагидропиридина-пиперидина:



Хинолин; бензопиридин

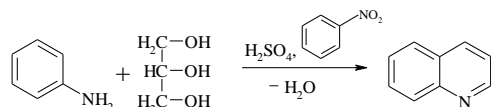


Конденсированный гетероцикл из остатков бензола и пиридина.

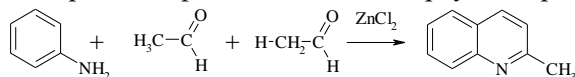
Хинолин- бесцветная жидкость с характерным запахом, $T_{\text{кип.}} = 238^\circ\text{C}$, растворим в этаноле, эфире, ацетоне, малорастворим в воде.

Способы получения.

1. Синтез Скраупа, нагревание анилина с глицерином, серной кислотой и нитробензолом. Серная кислота дегидратирует глицерин в акролеин, который и присоединяется к анилину. Нитробензол окисляет продукт конденсации в хинолин.

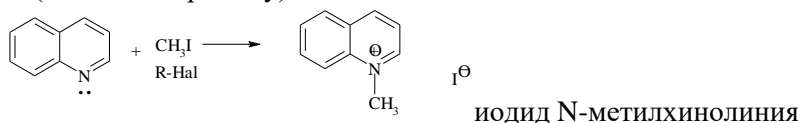


2. Синтез Дебнера-Миллера, модификация синтеза Скраупа, образуется 2-метилхинолин, хинальдин



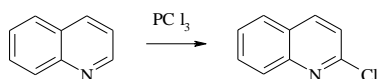
Химические свойства.

1. Основные свойства (подобно пиридину)

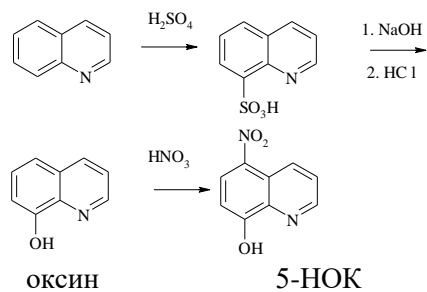


2. Реакции электрофильного замещения (S_E) протекают частью в пиридиновый, частью- в бензольный цикл

а) хлорирование, бромирование галогенидами фосфора (III) в положение 2



б). Сульфированием хинолина получают хинолин-8-сульфо кислоту. Щелочным плавлением последнюю превращают в 8-оксихинолин (оксин), используемый в аналитической химии. Оксин нитруют в 5-нитро-8-оксихинолин (5-НОК), лекарственный препарат



3. Окисление раствором перманганата калия с разрывом бензольного цикла, образуется 2,3-пиридиндикарбоновая или хинальдиновая кислота.

