

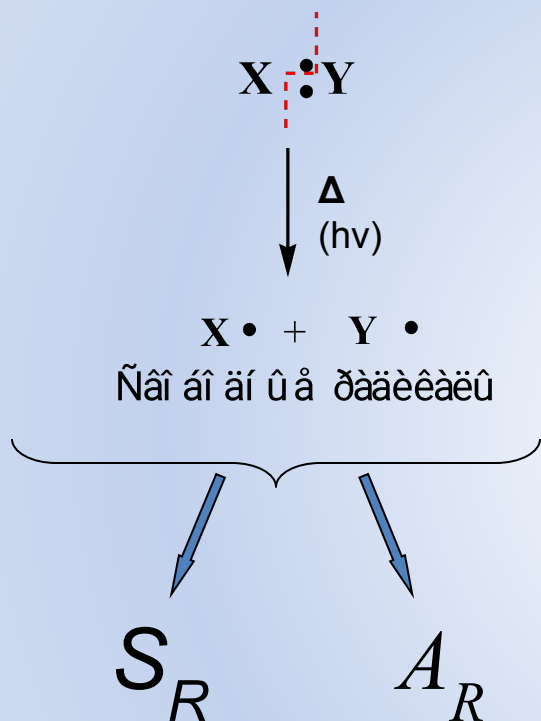
# Механизм реакции

- последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты

Зачем знать механизм?

# Механизмы разрыва ковалентной связи

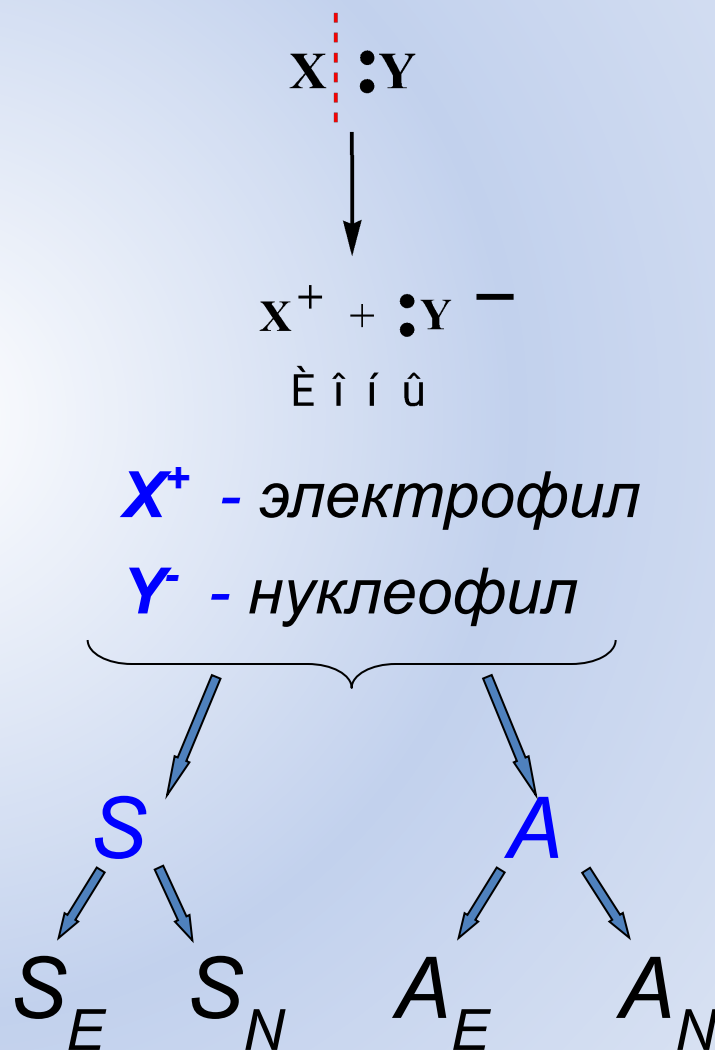
## Гомолитический



**S** – англ. *substitution* –  
замещение

**A** – англ. *addition* –  
присоединение

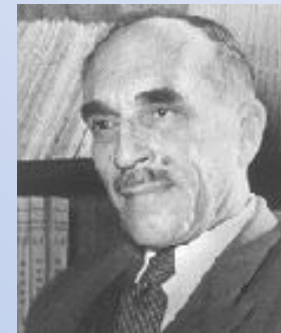
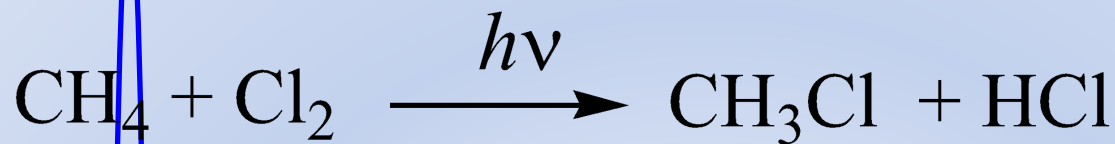
## Гетеролитический



# Радикальное замещение







Н.Н.  
Семенов  
(1896-1986)

**1956 г.** -

Н.Н. Семенов,  
С. Хиншельвуд

Нобелевская

премия по химии

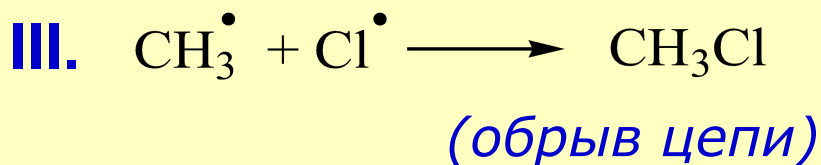
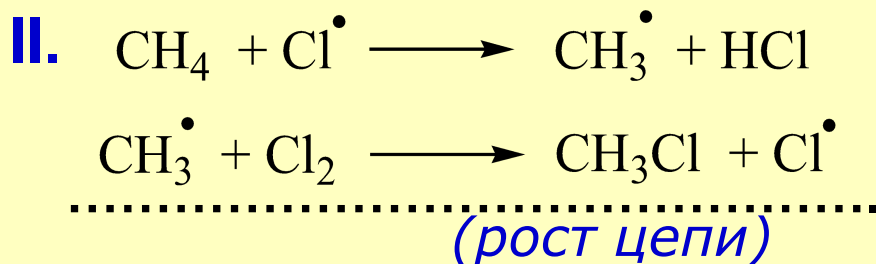
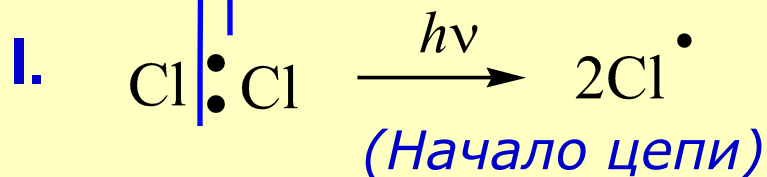
«за исследования  
в области механизма  
химических реакций»

Сl-Sl 242 кДж/моль

С-Н 435 кДж/моль

**S<sub>R</sub>**

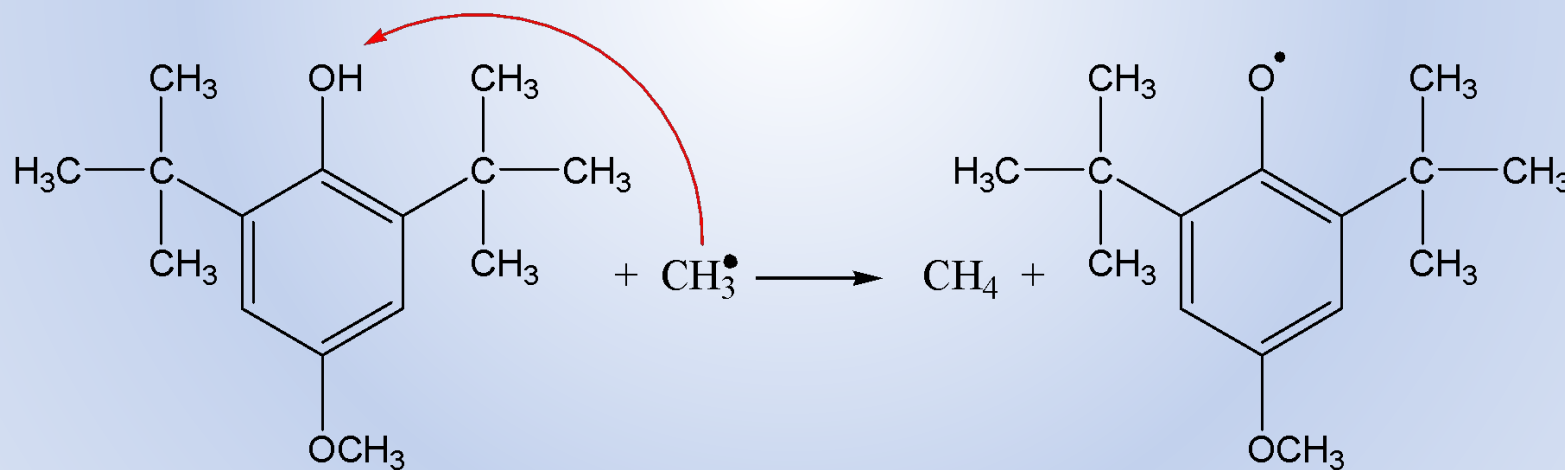
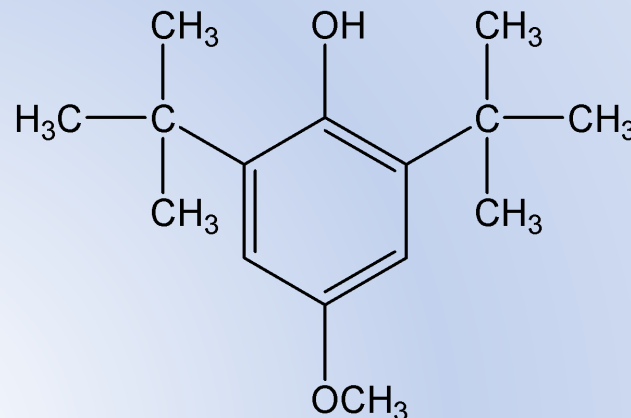
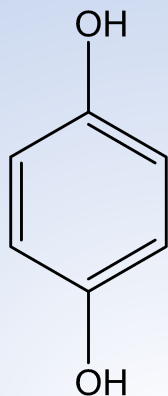
## Механизм реакции замещения



# Ингибиторы радикальных реакций

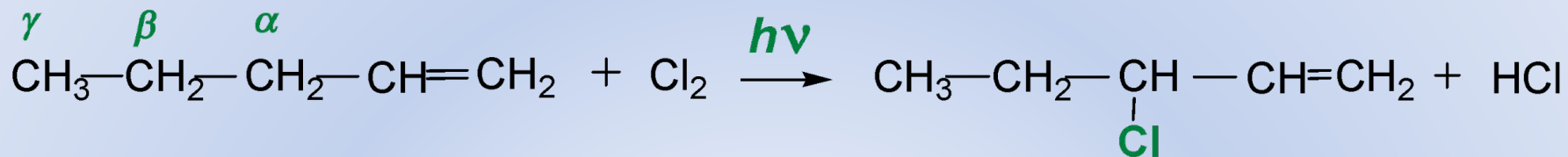
$J_2$

NO



(от лат. *inhibeo* -  
удерживаю)

# Радикальное замещение в алкенах



Львов

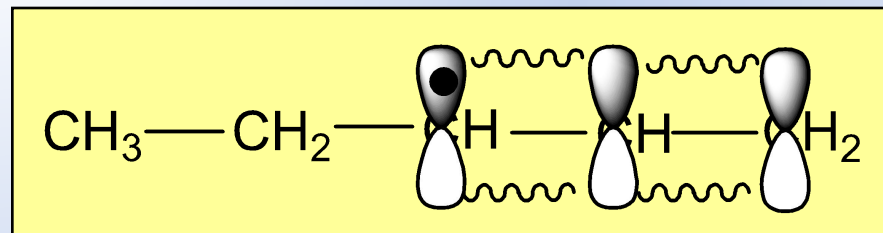
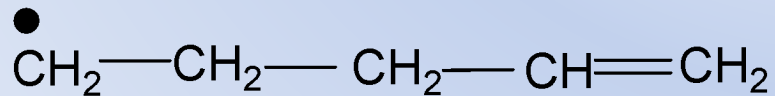
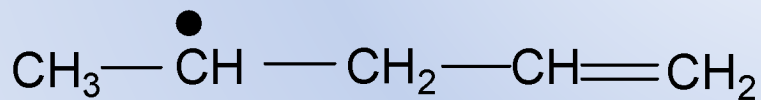
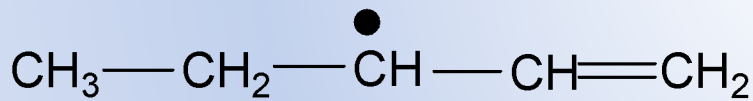
Михаил Дмитриевич

(1848–1899)

Ученик А.М.Бутлерова.

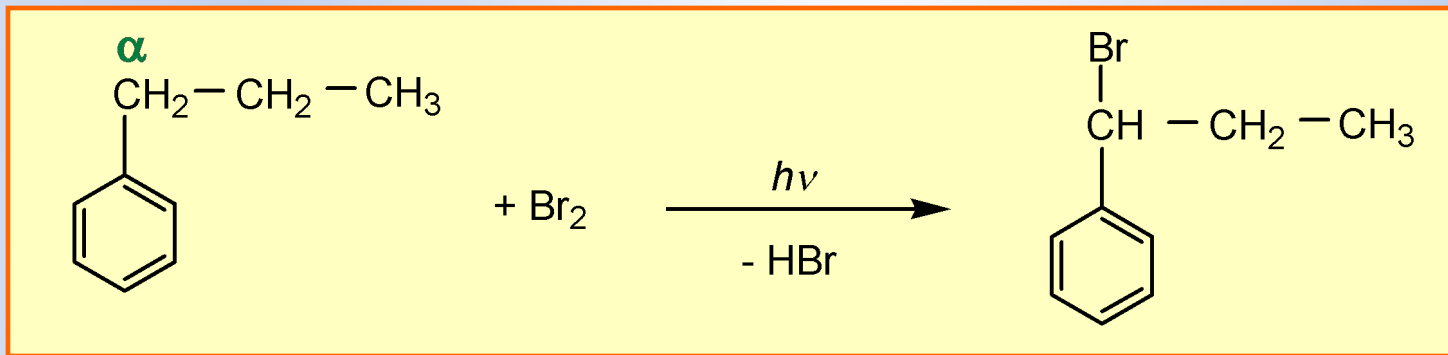
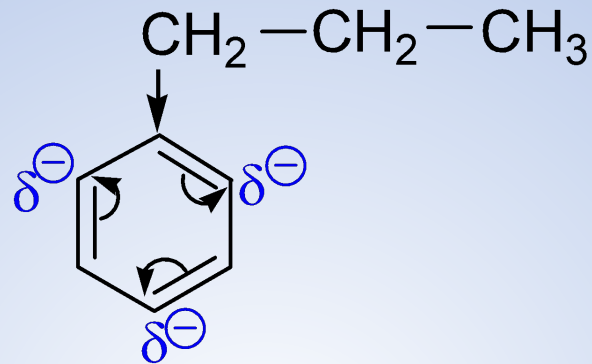
(реакция Львова)

**S<sub>R</sub>**

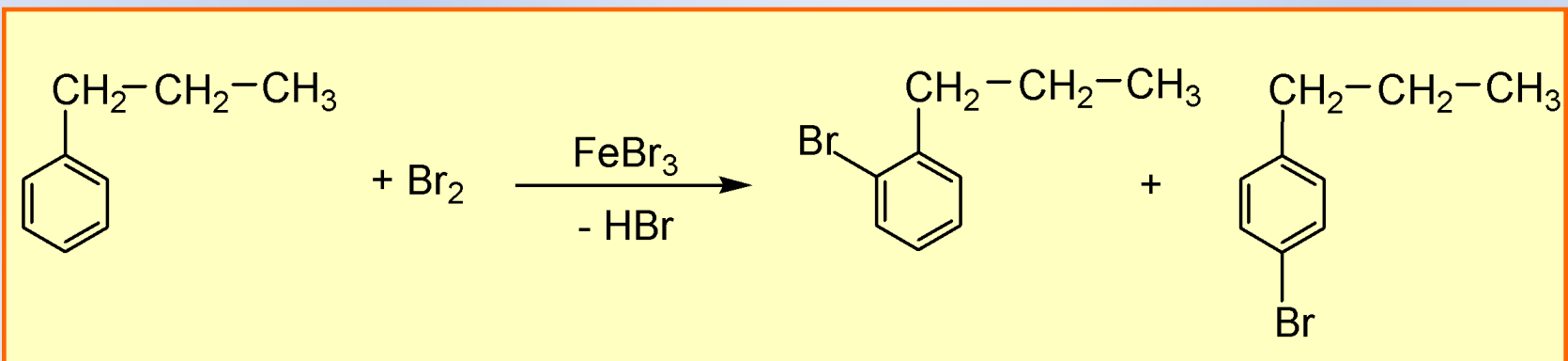


радикал аллильного типа

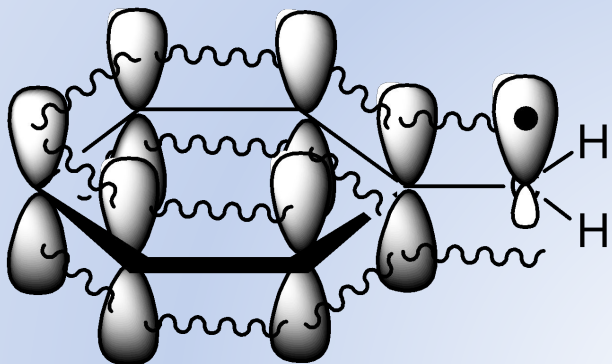
# Радикальное замещение в аренах



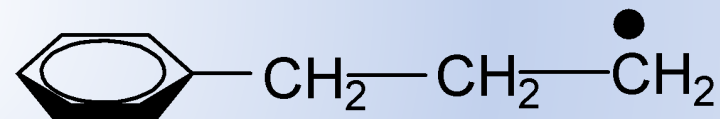
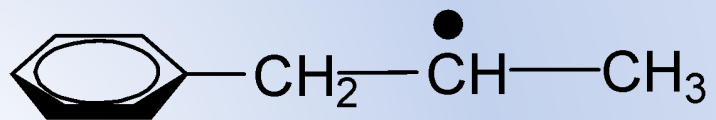
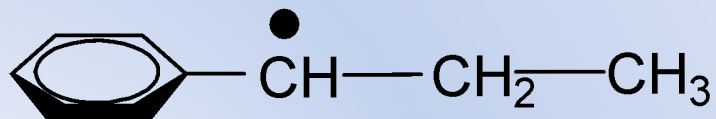
**S<sub>R</sub>**



**S<sub>E</sub>**

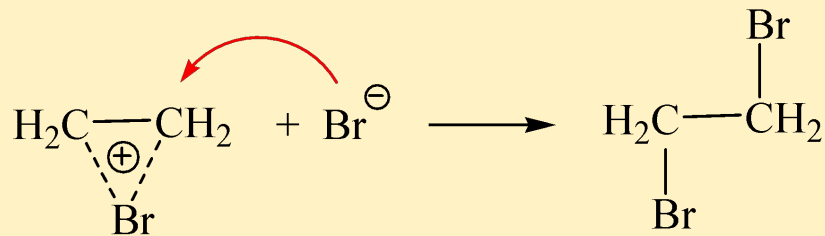
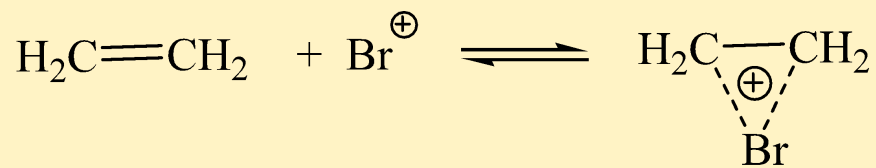
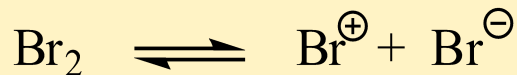
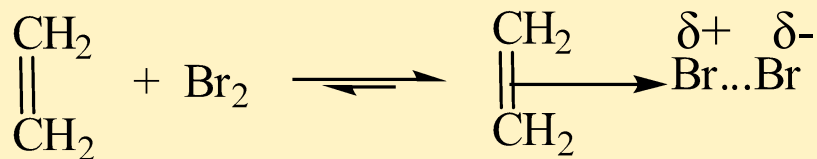
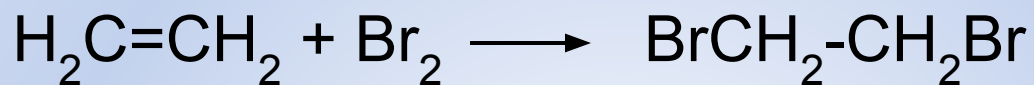


радикал бензильного типа

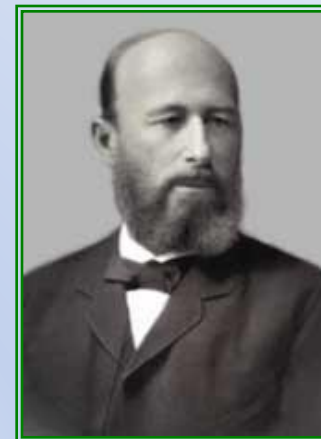


# Электрофильное присоединение (АЕ)

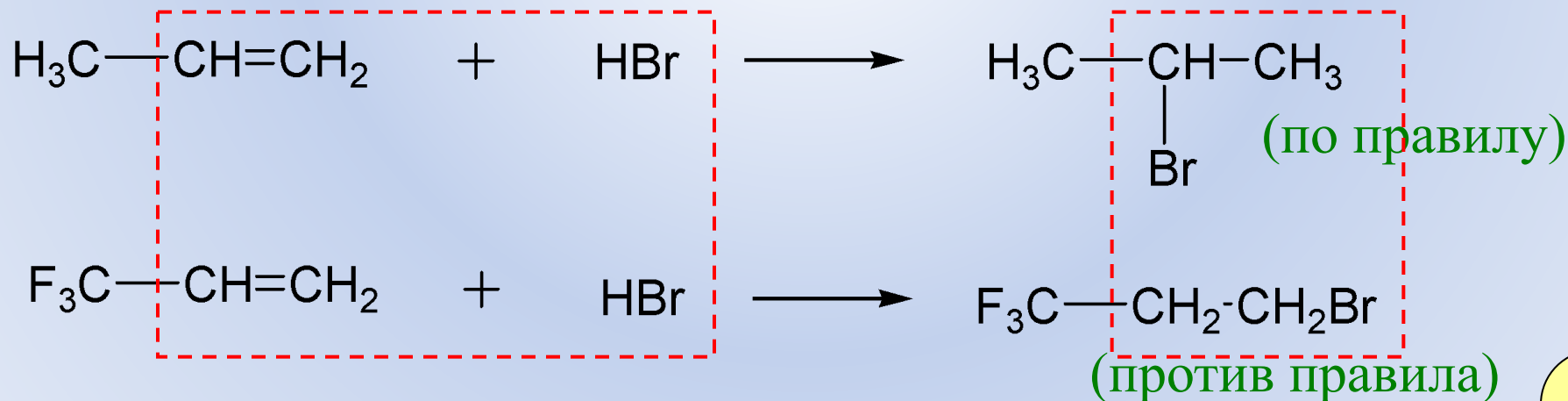
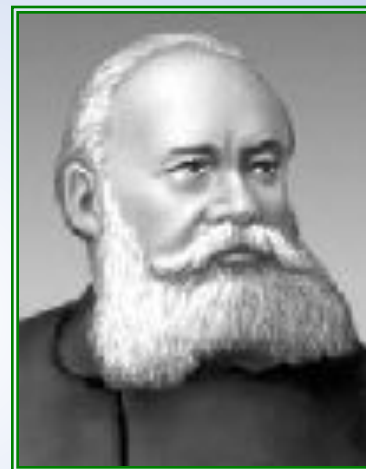
# Механизм реакции электрофильного присоединения



1861 г. А.М. Бутлеров



1869 г. В.В. Марковников





# ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ (ДОНОРНЫЕ, АКЦЕПТОРНЫЕ)

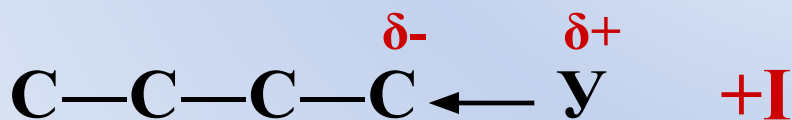
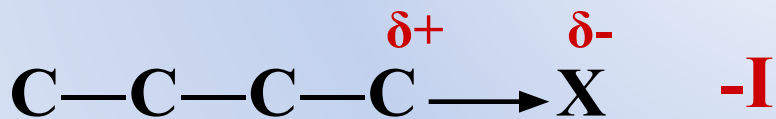


## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛЕ



## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

### I. Индуктивный эффект

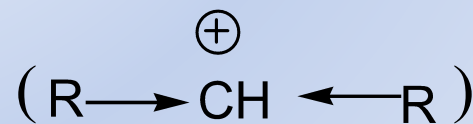
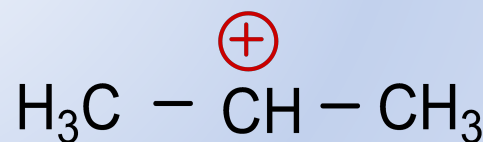
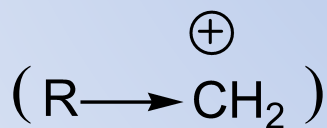
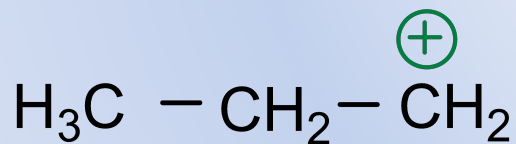
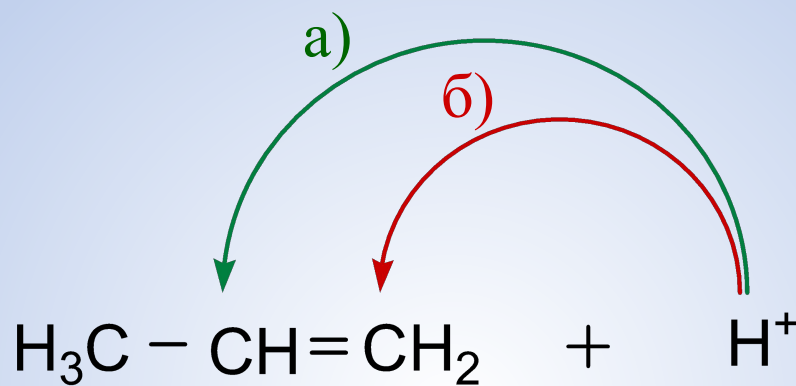


	$\text{Csp}^3$	$\text{Csp}^2$	$\text{Csp}$
ЭО	2,5	2,8	3,2

# Электронная интерпретация правила Марковникова

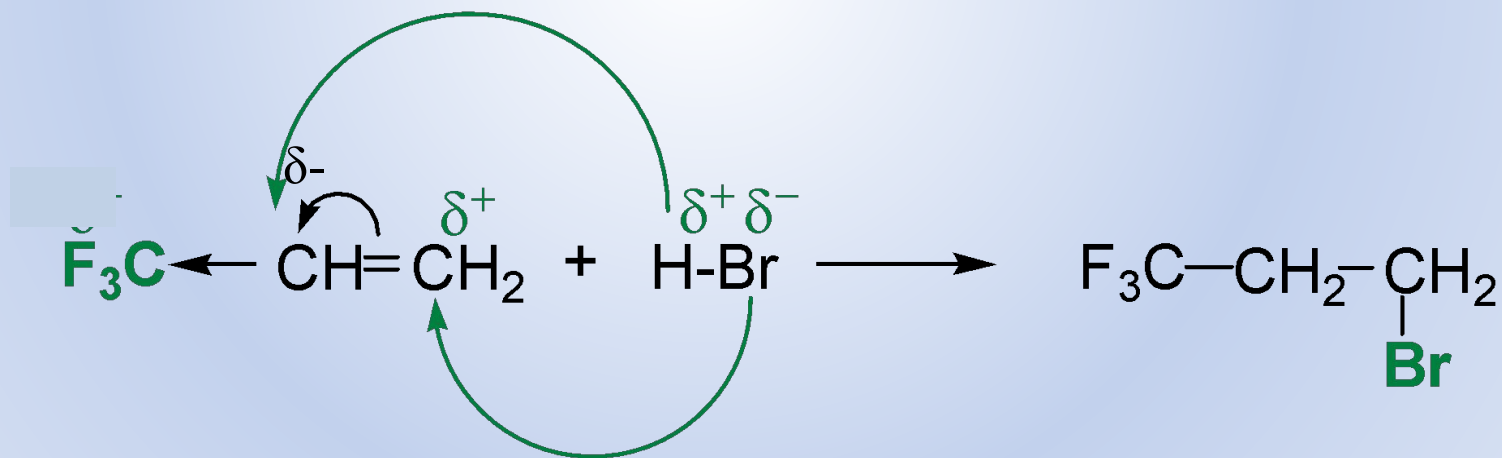
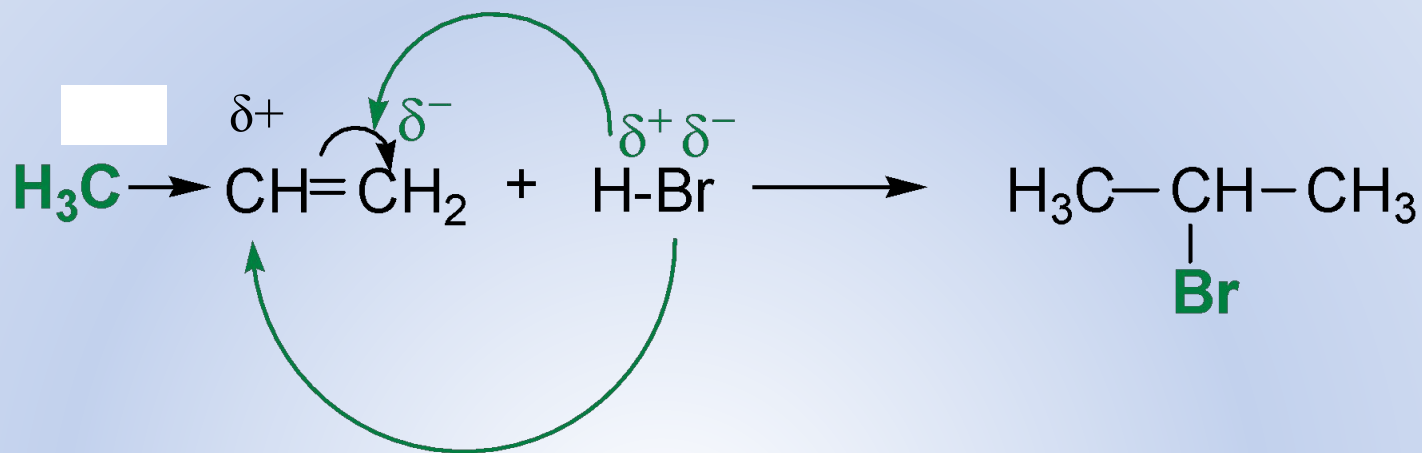


1



2  
1

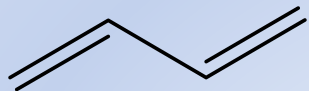
2



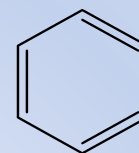
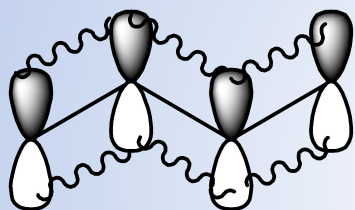
2  
2

## II. Эффект сопряжения (мезомерный эффект, $\pm M$ )

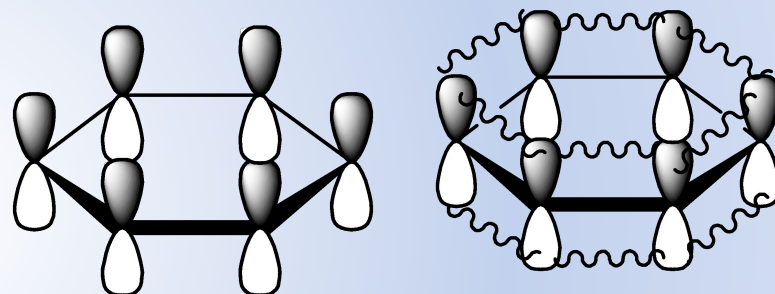
а)  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение



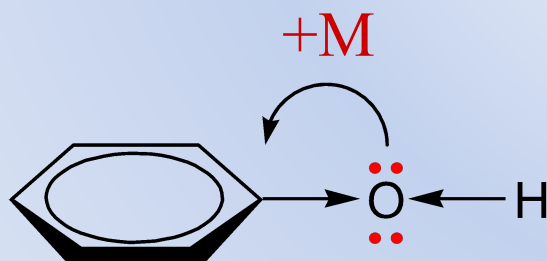
Бутадиен-1,3



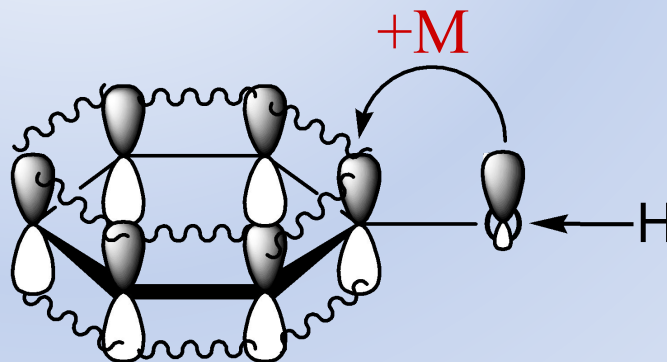
бензол



б)  $p$ - $\pi$ -сопряжение

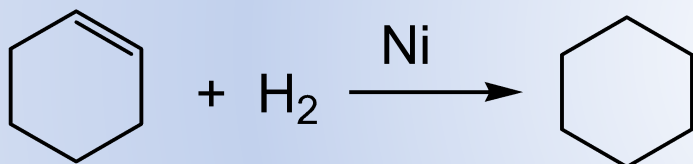
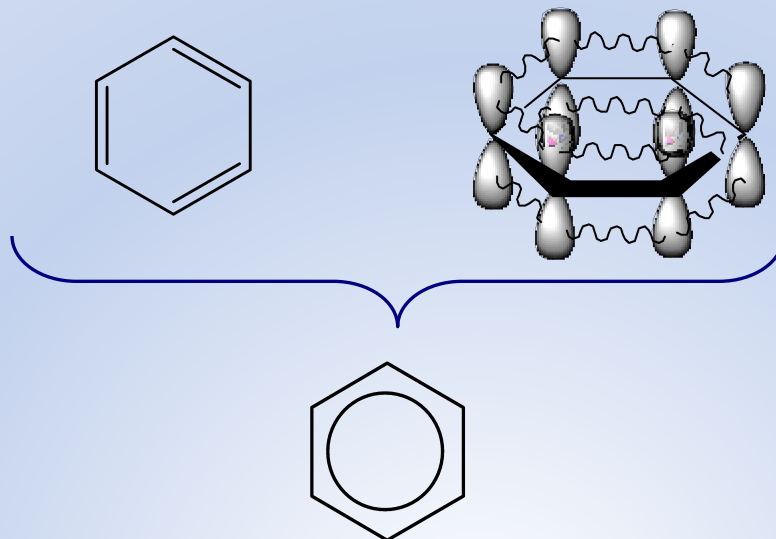


фенол

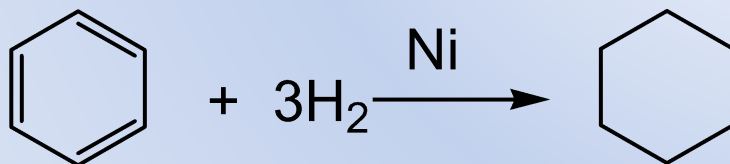


# Электрофильное замещение

## SE



$\Delta H = - 28,6$  ккал/моль (А)

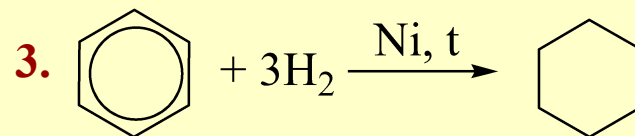
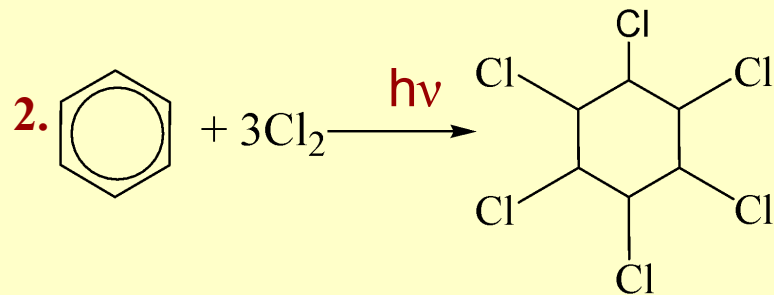
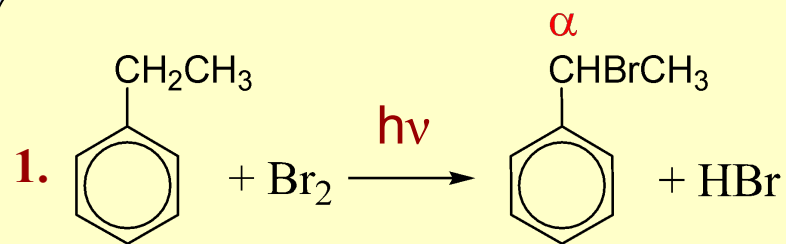
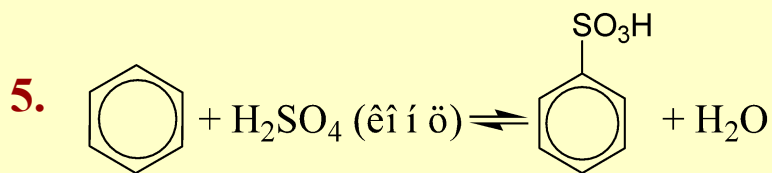
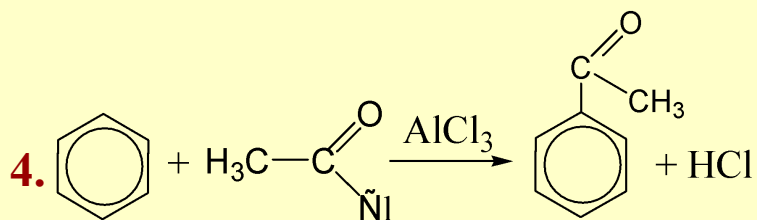
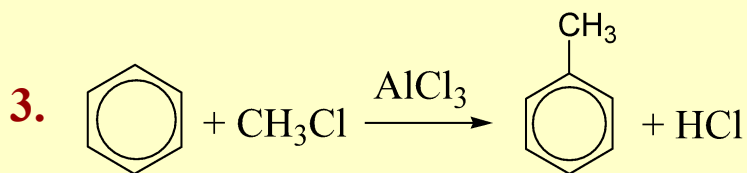
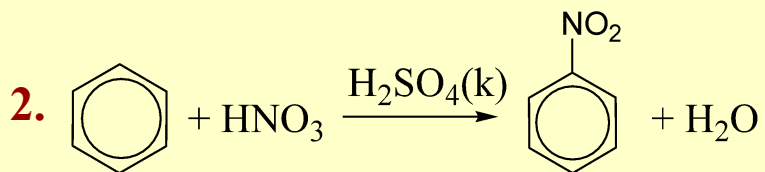
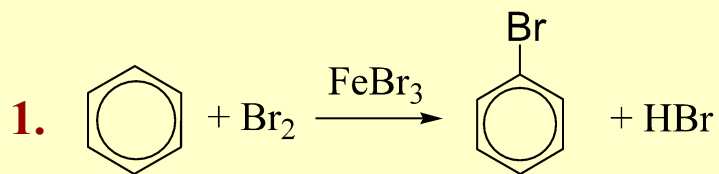


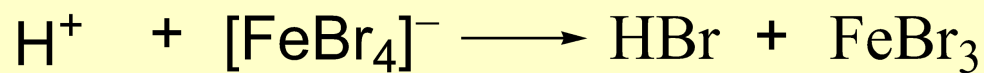
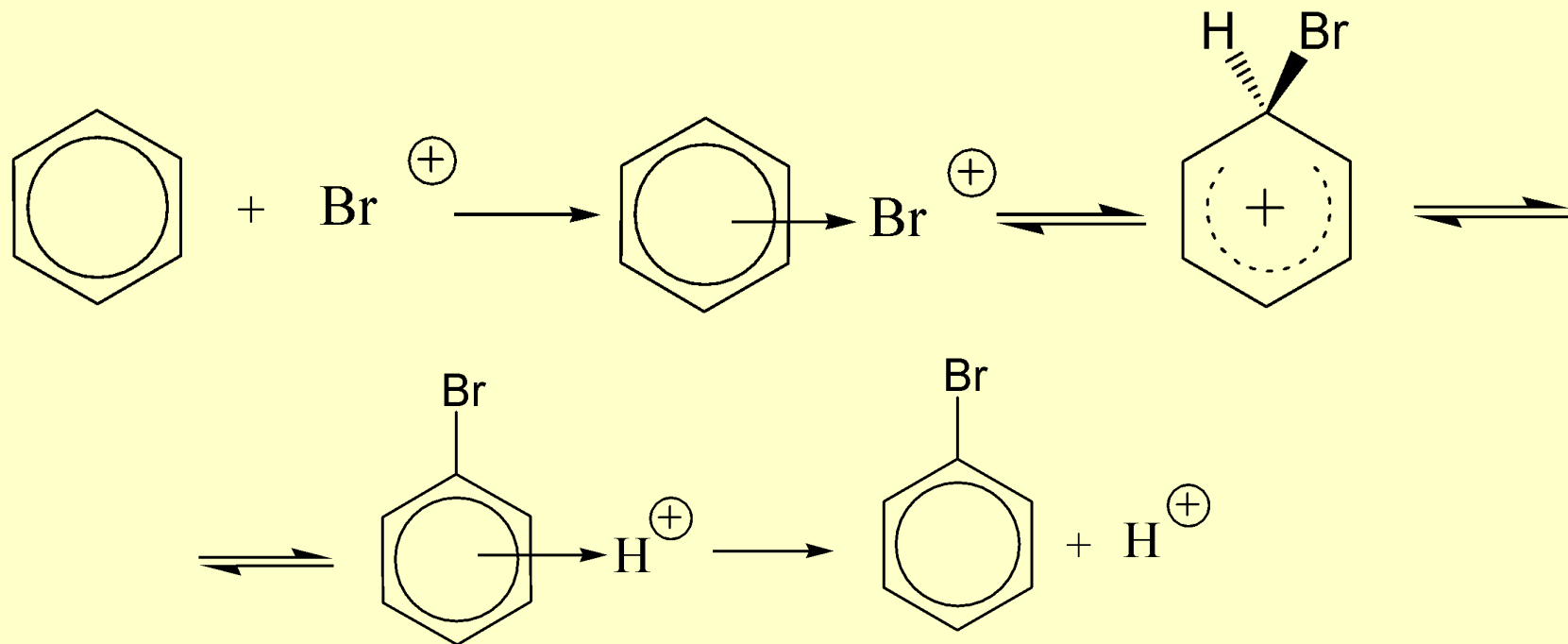
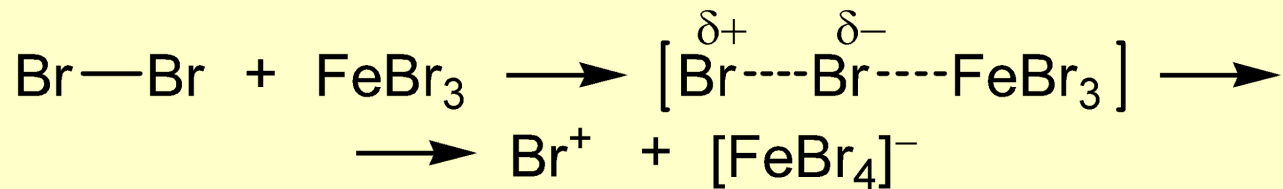
$\Delta H = - 49,8$  ккал/моль (В)

$3A \neq B$

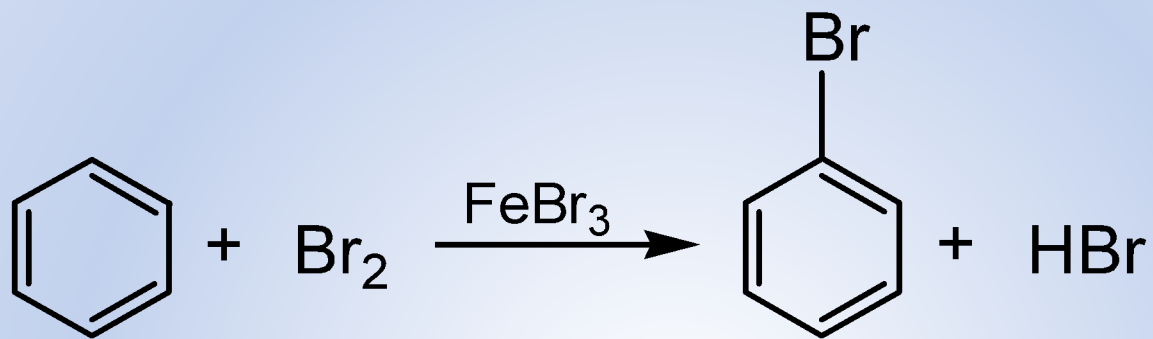
36 ккал/моль

# Химические свойства бензола

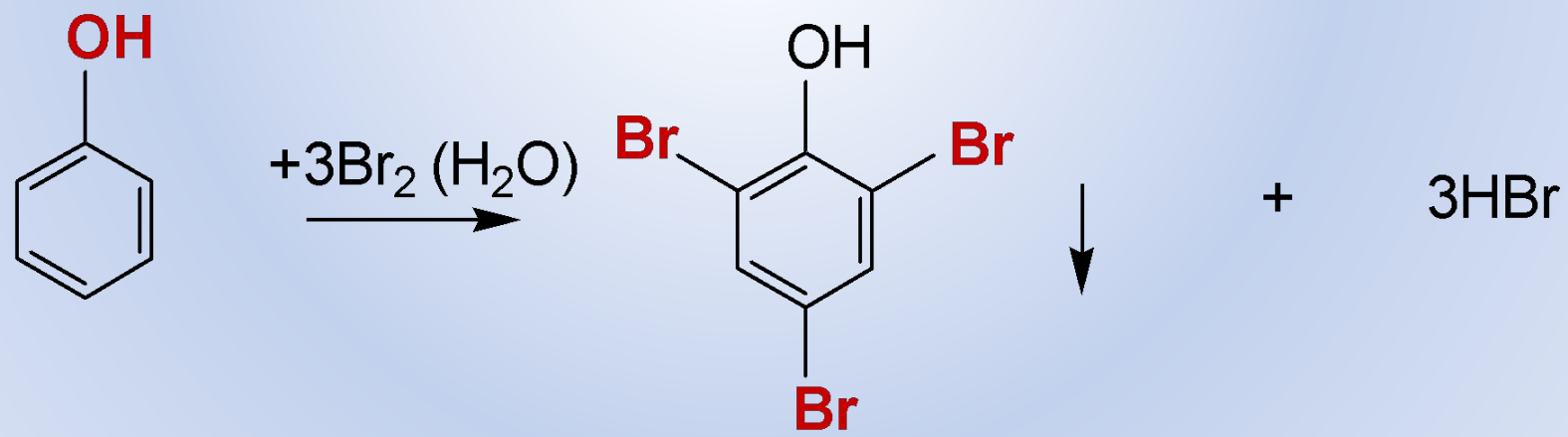




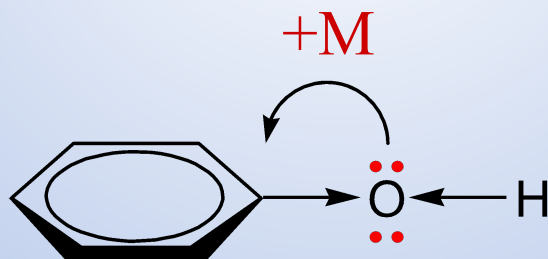
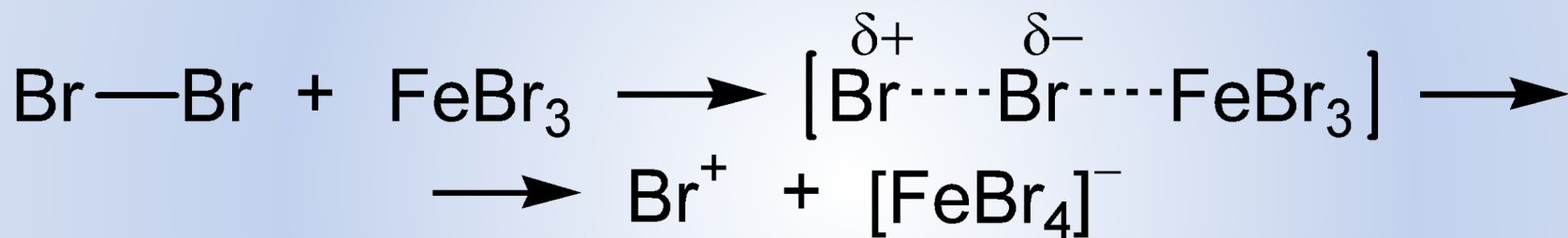
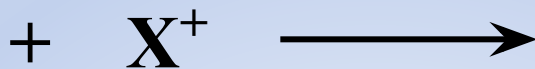
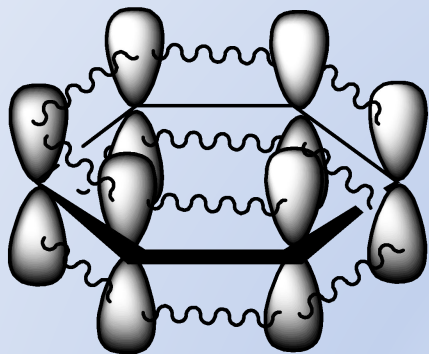




бромбензол



2,4,6-трибромфенол

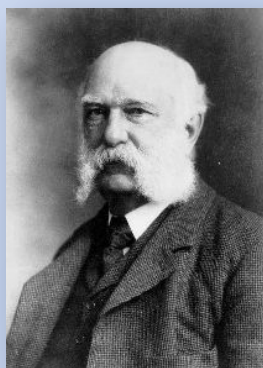


фенол

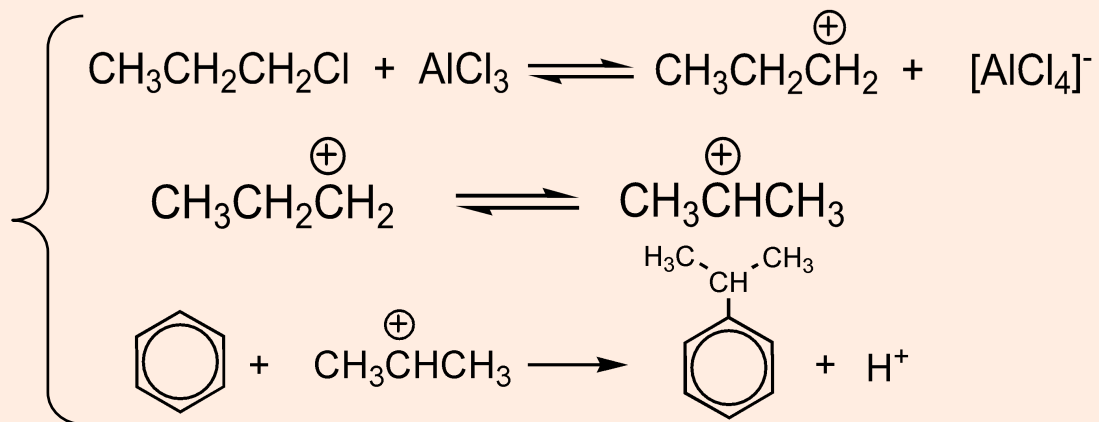
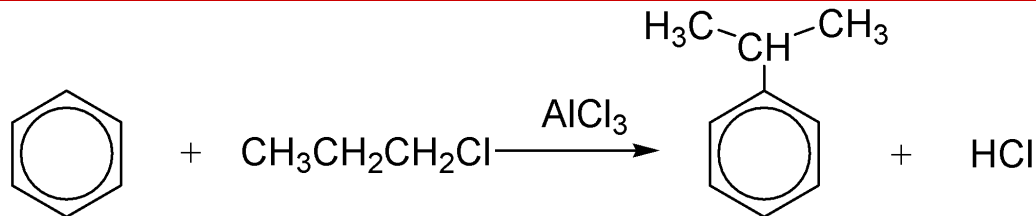
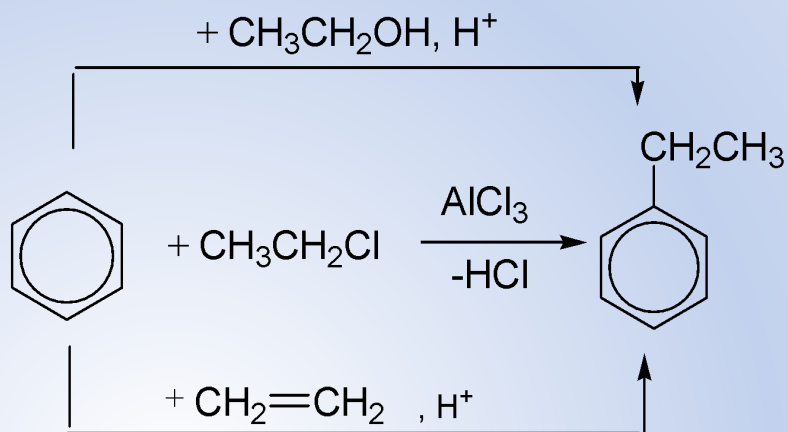
# Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)

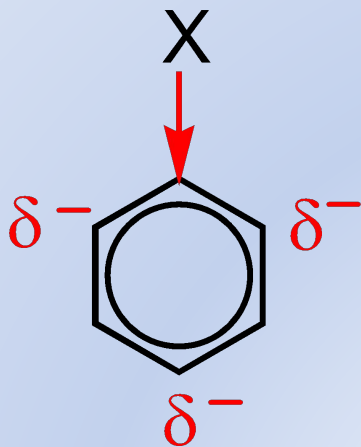


Шарль Фридель  
(1832-1899)



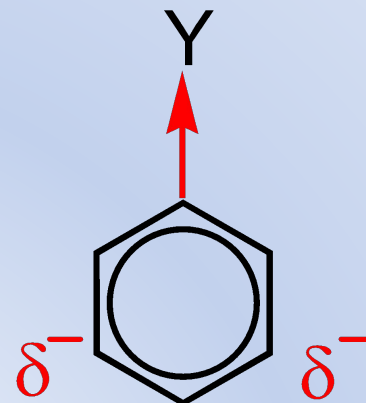
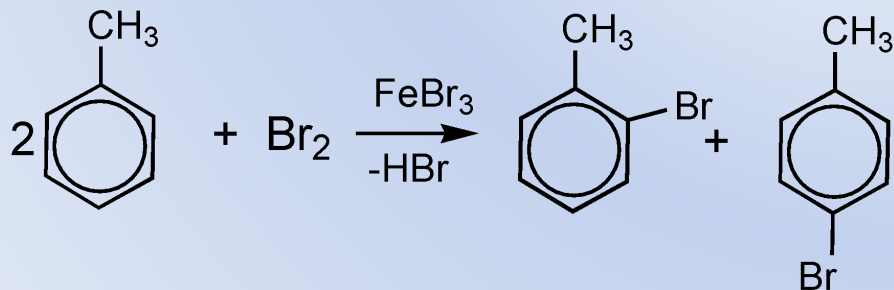
Джеймс Мейсон  
Крафтс  
(1839-1917)



**X:**

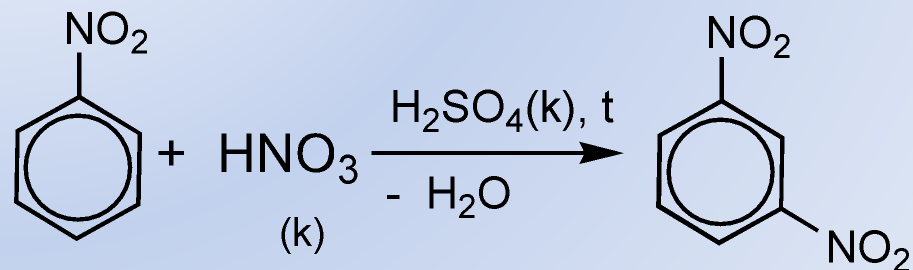
*R-*, *-OH*, *-NH<sub>2</sub>*, *-NHR*,  
*-NR<sub>2</sub>*, *-OR*  
*F-*, *Cl-*, *Br-*, *I-*

**орто-, пара- ориентанты**

**Y:**

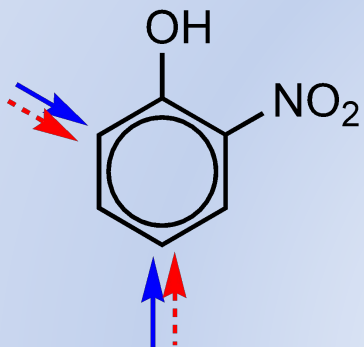
*-NO<sub>2</sub>*, *-COOH*,  
*-C=O*, *-SP<sub>3</sub>H*, *-C≡N*; *-COH*

**мета- ориентанты**

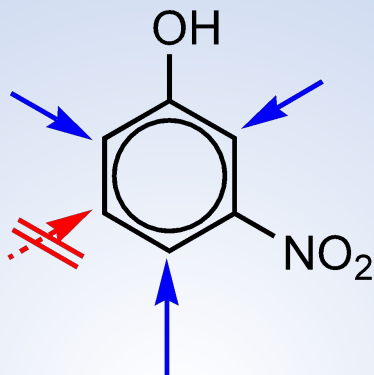


# Согласованная и несогласованная ориентация

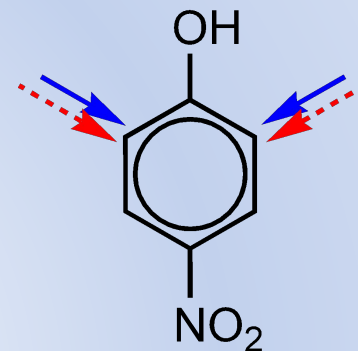
1



**согл.**

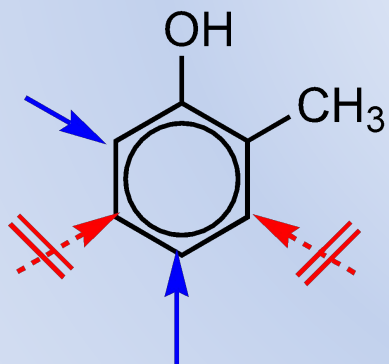


**несогл.**

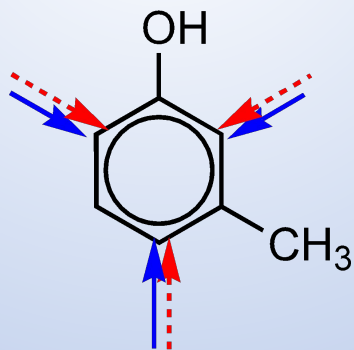


**согл.**

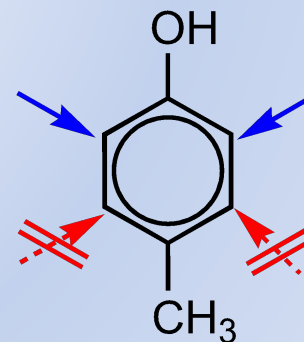
2



**несогл.**



**согл.**



**несогл.**

3

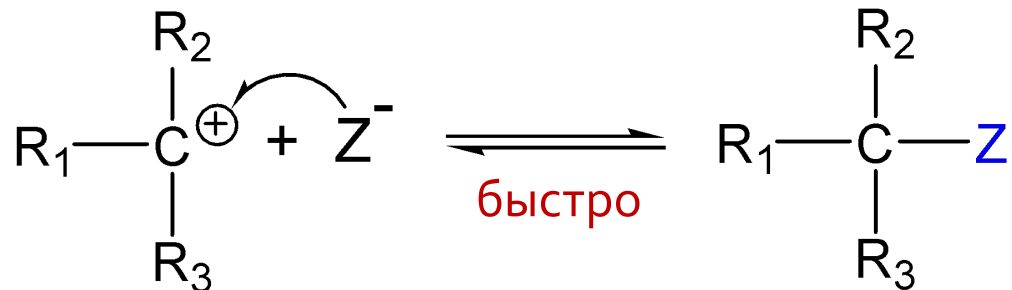
1

# Нуклеофильное замещение $S_{N1}$

1.

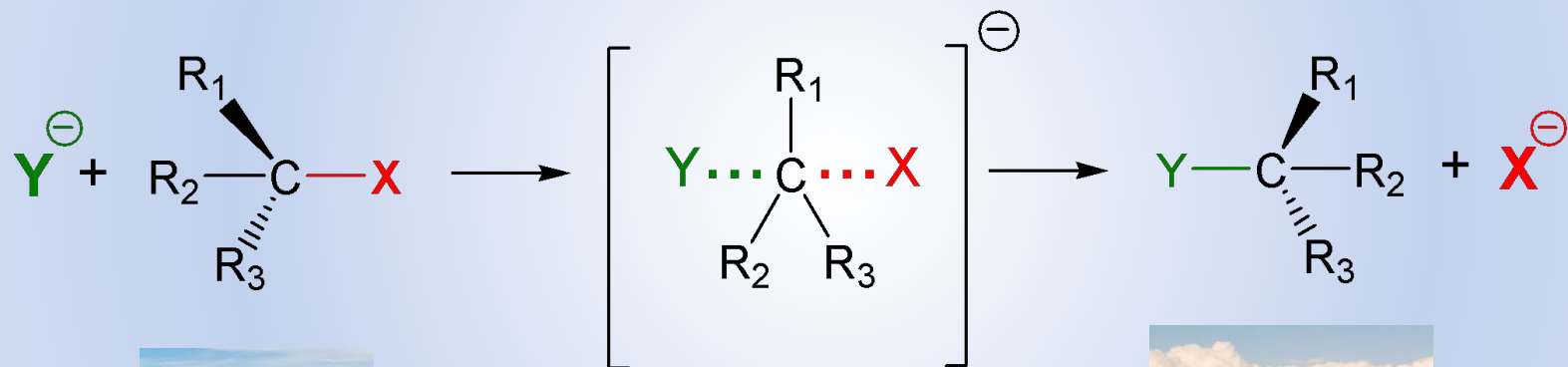


2.

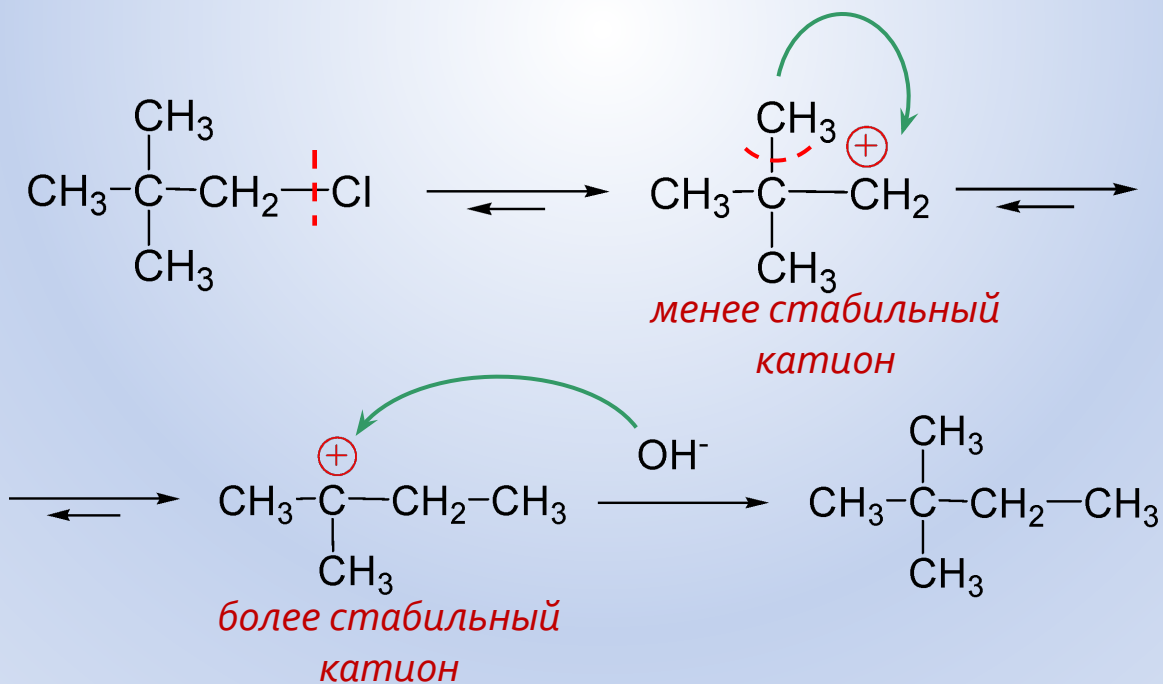
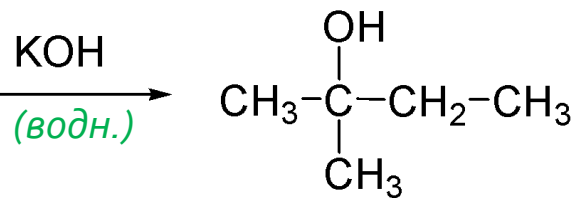
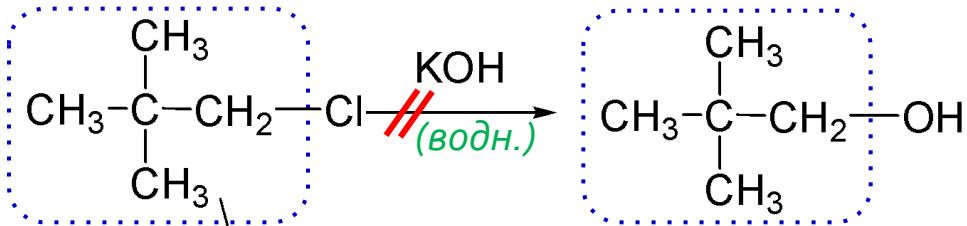


# Нуклеофильное замещение $S_{N2}$

«*push-pull*» – «*тяни-толкай*»



Модель «*вывернутого зонтика*»

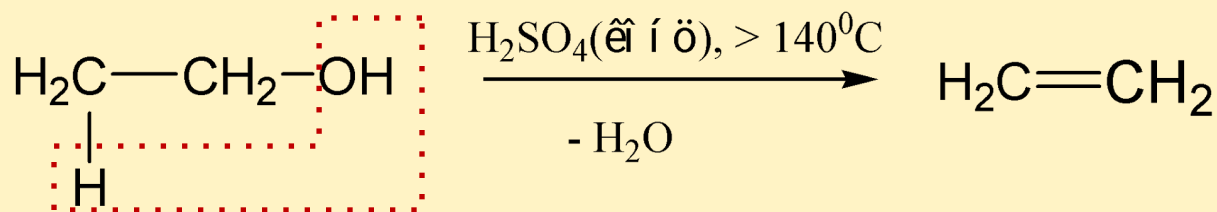




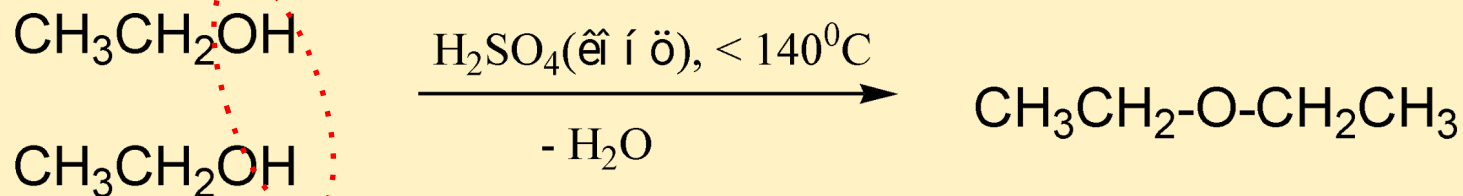
# Кислотный катализ

# Реакция дегидратации спиртов

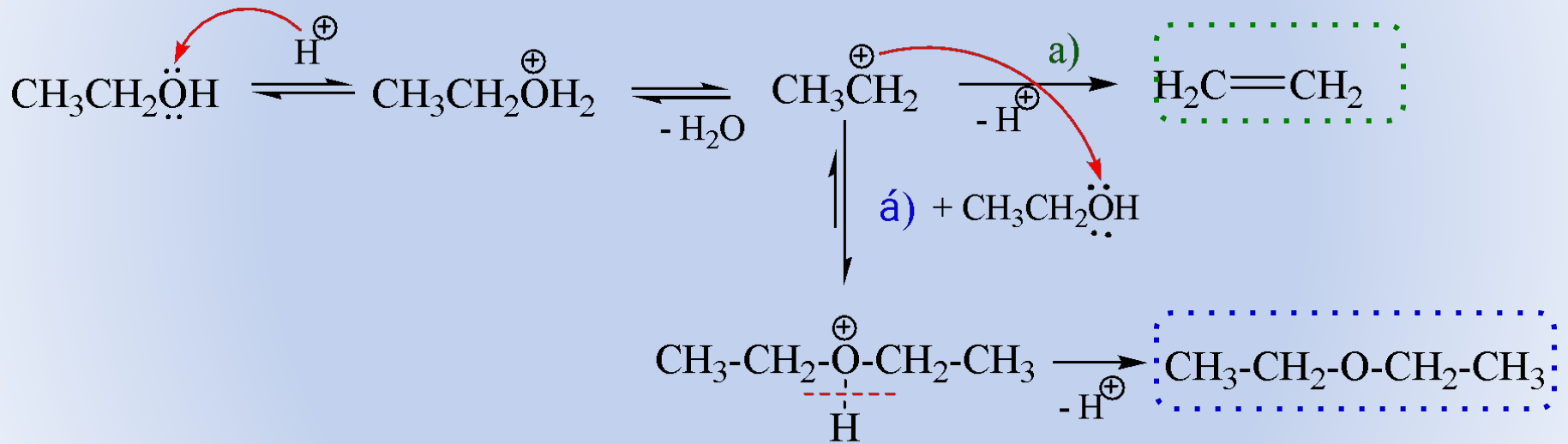
## А) Внутримолекулярная

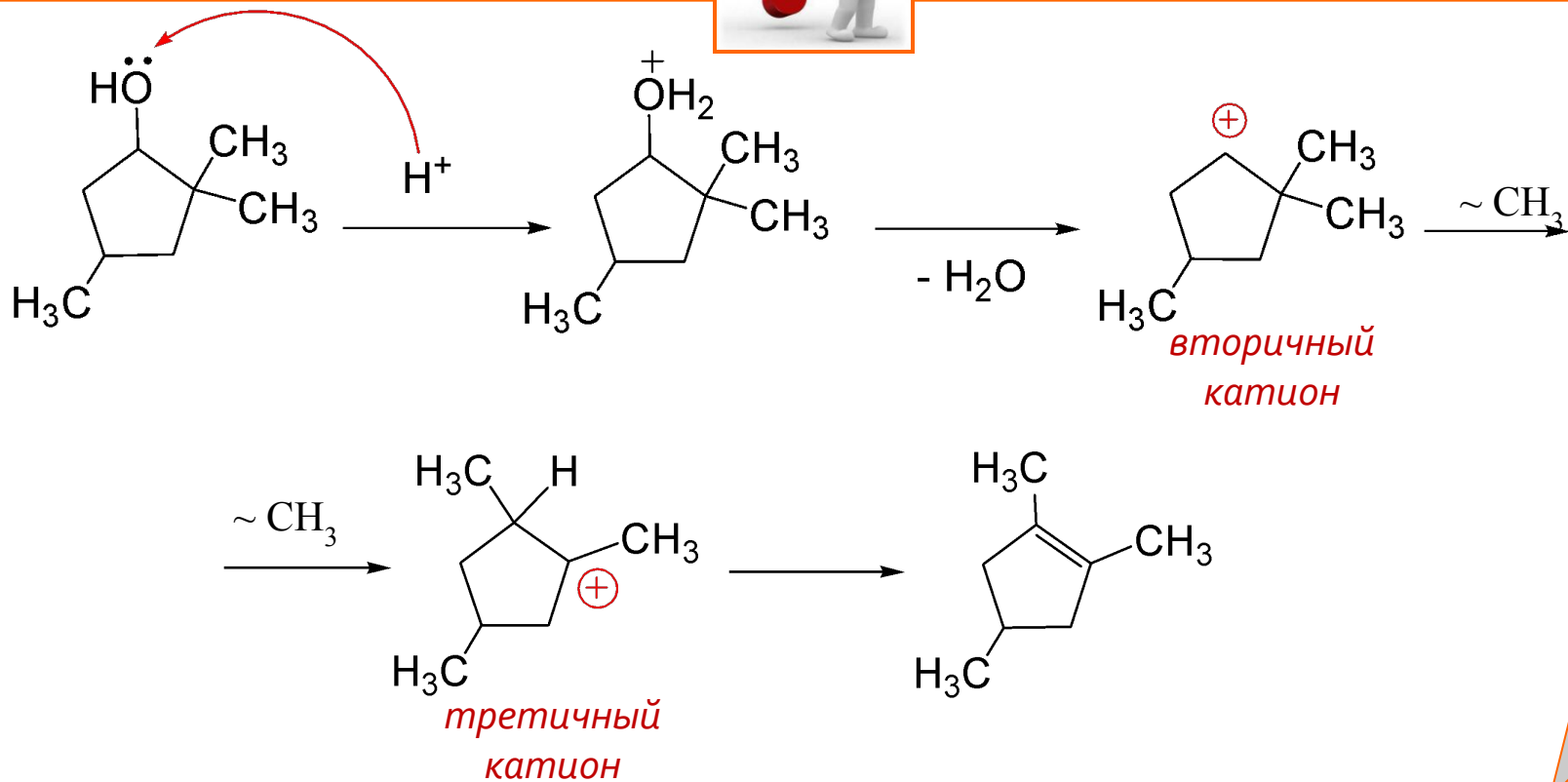
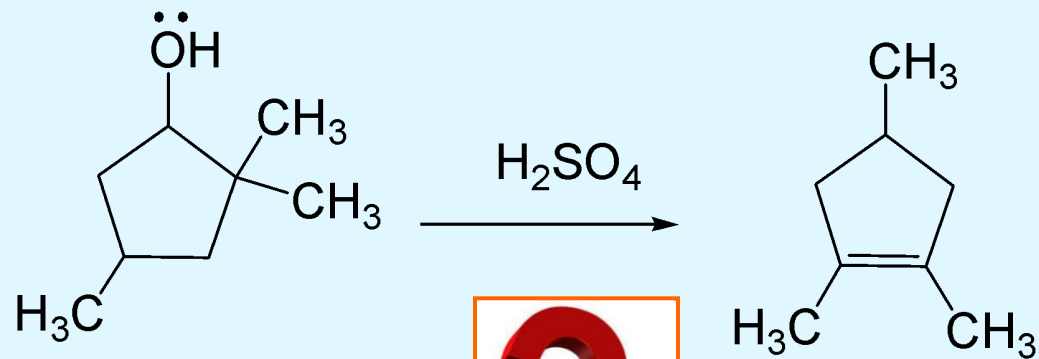


## Б) Межмолекулярная

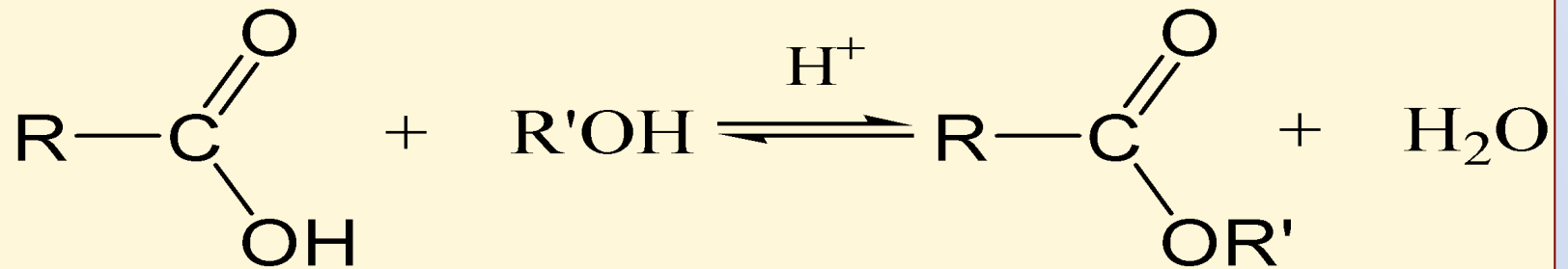


# Механизм реакции дегидратации

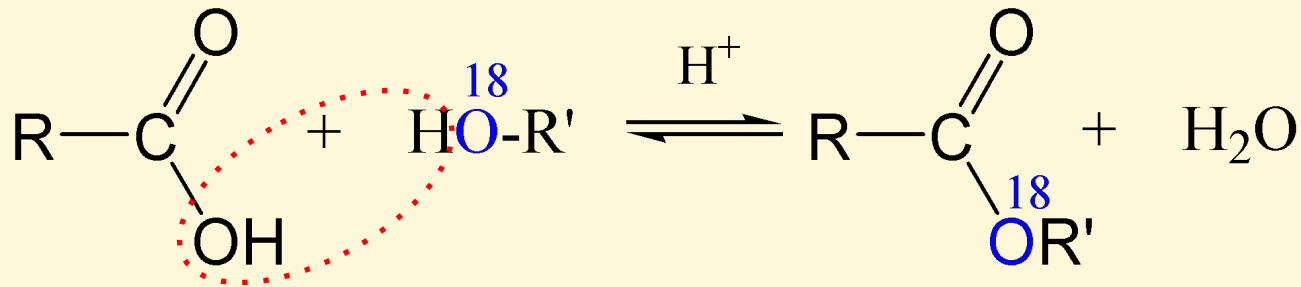




# Реакция этерификации

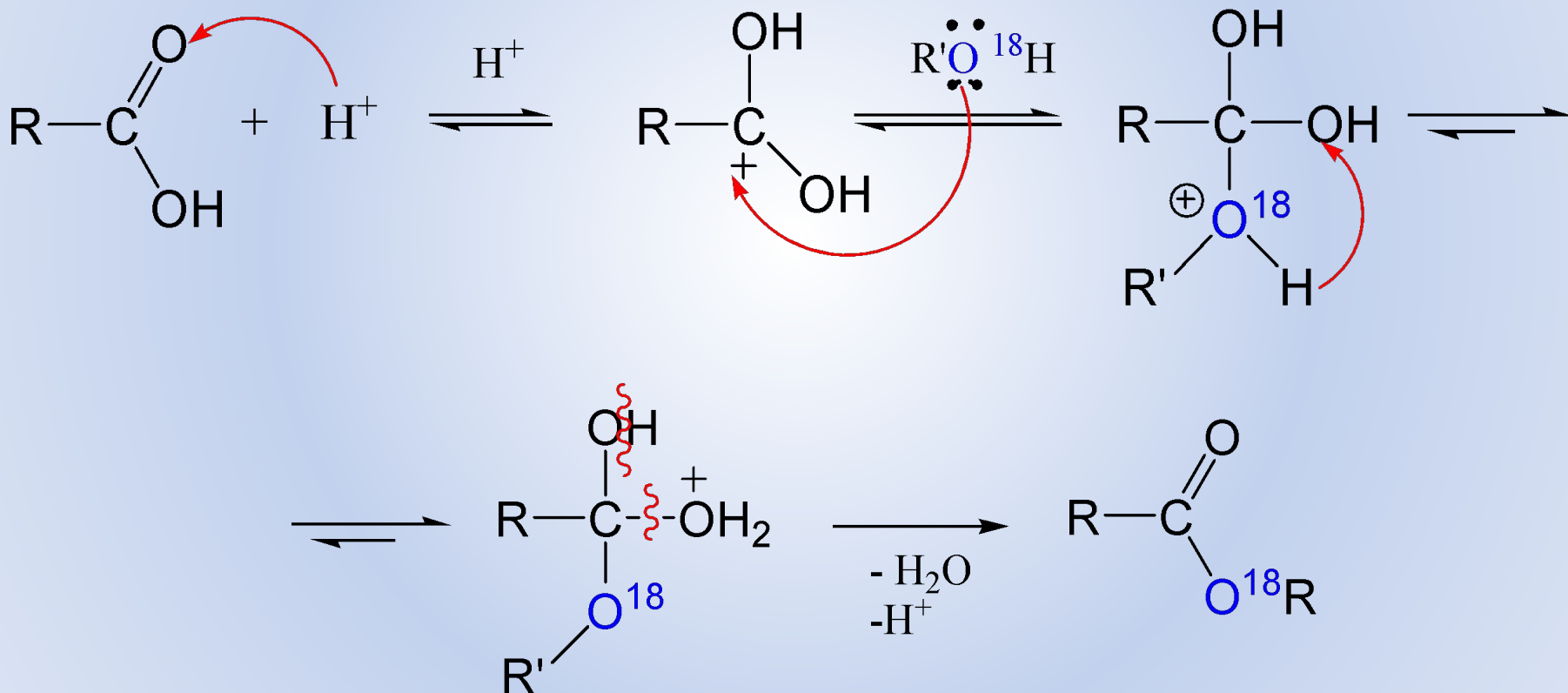


?



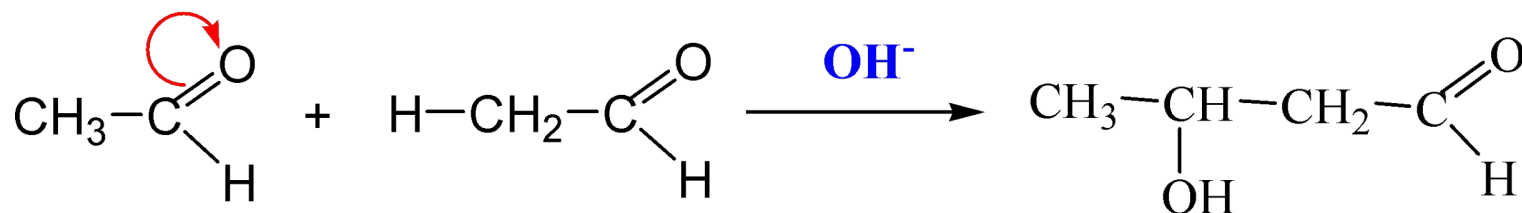
Этерификация –  
от лат. слова *aether* –  
эфир.

# Механизм реакции этерификации

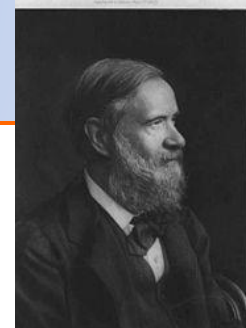
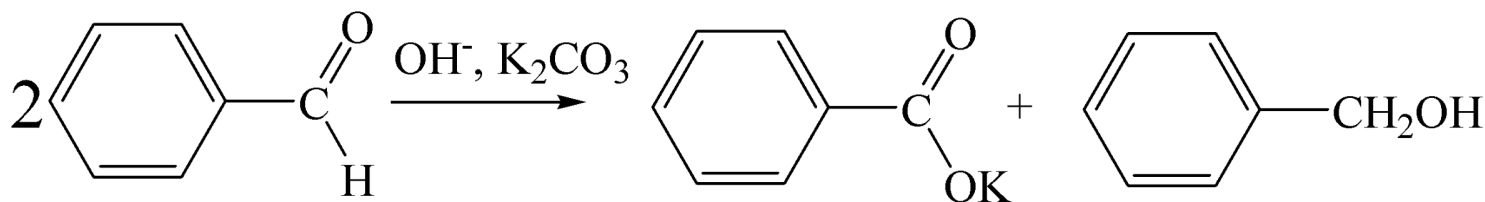


# Основной катализ

## Альдольная конденсация



## Реакция Канниццаро

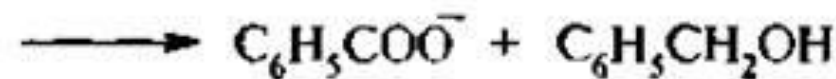
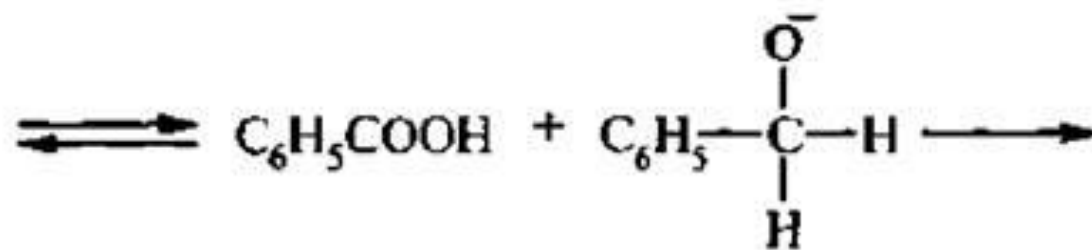
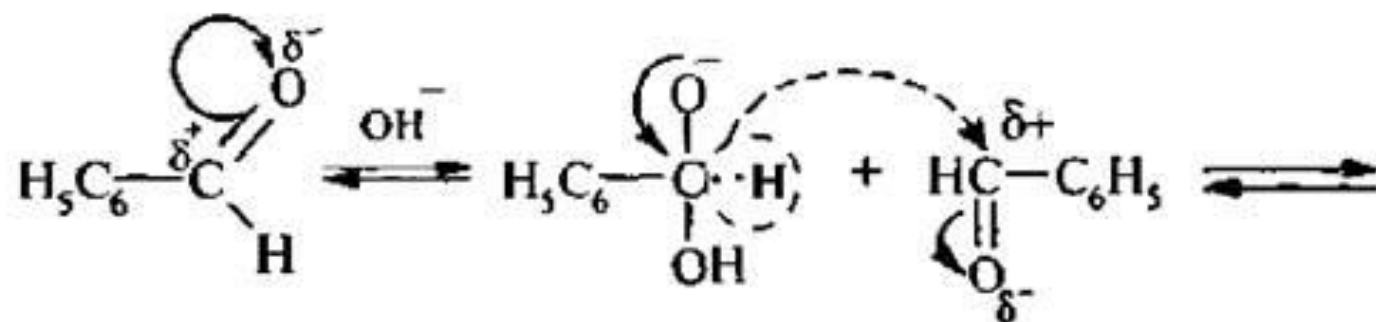
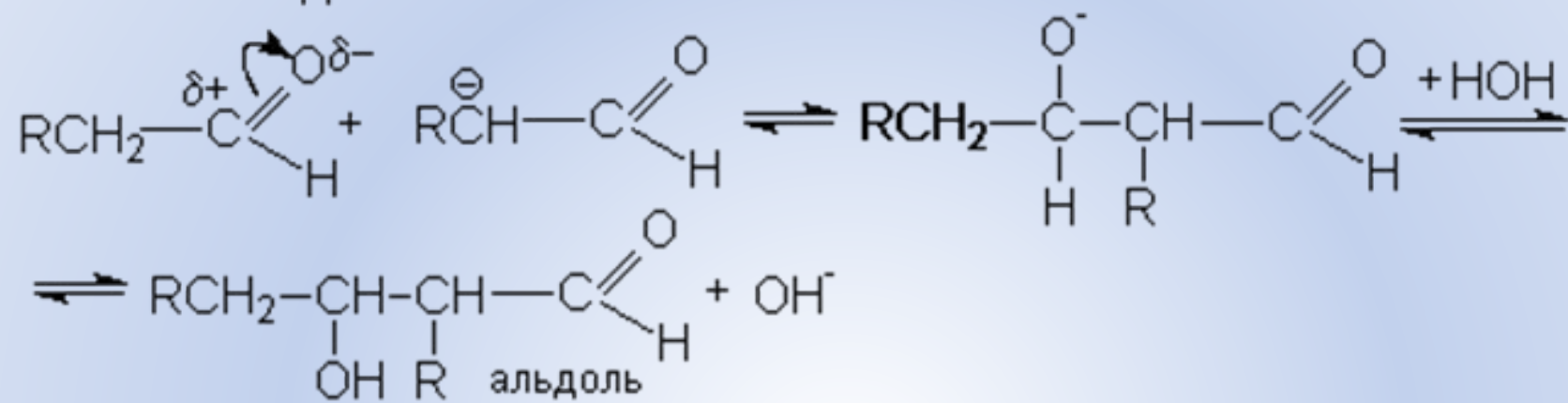
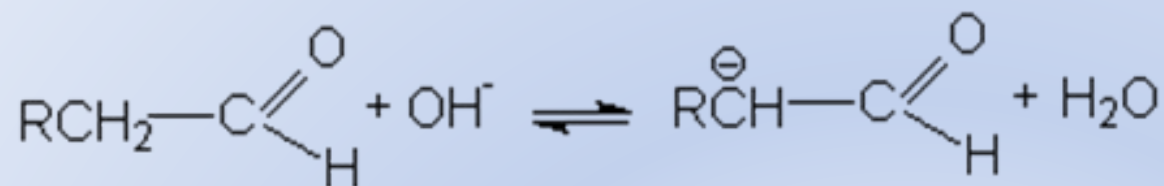


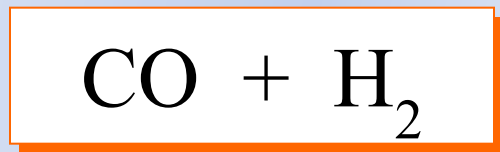
**Станислао Канниццаро**  
(1826 - 1910 г.г.)  
итальянский химик

## Реакционные центры в молекулах карбонильных соединений на примере уксусного альдегида



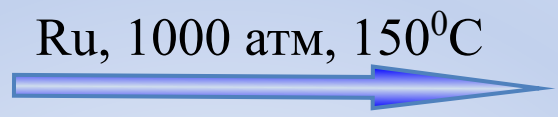




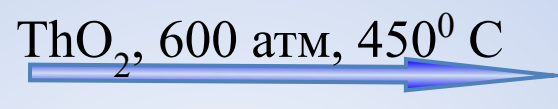


Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru,  
Co, Ni

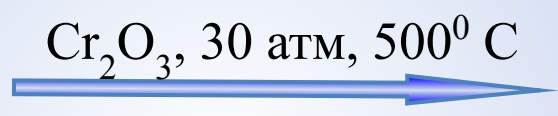
*Реакция Фишера-Тропша*  
**СИНТИН**  
*(синтетический бензин)*



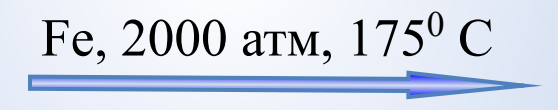
**ПАРАФИНЫ**



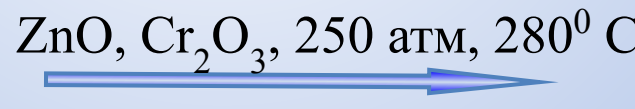
**ИЗОПАРАФИНЫ**



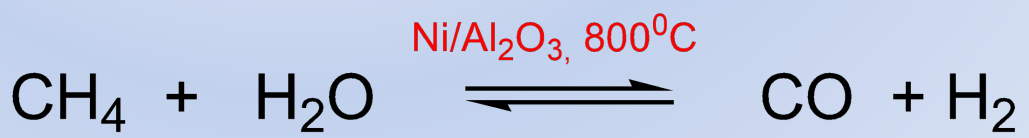
**ТОЛУОЛ,  
КСИЛОЛЫ**



**ВЫСШИЕ СПИРТЫ**

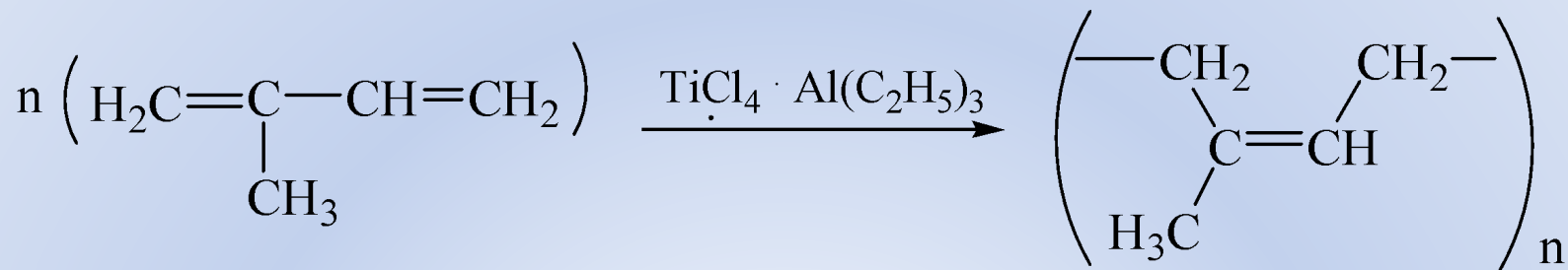


**CH<sub>3</sub>OH**



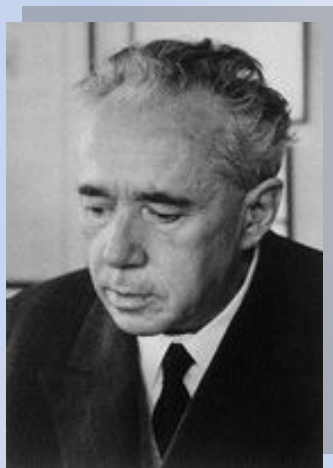
# Какие из следующих утверждений верны?

1. При риформинге н-гептана образуется бензол.
2. Винацетилен получают димеризацией ацетилена.
3. Ацетилен можно получить в результате термического разложения метана.
4. Карбидный способ получения ацетилена заключается в обработке карбида алюминия водой.
5. Стереорегулярные каучуки получают при полимеризации 1,3-диеновых углеводородов в присутствии металлического натрия.

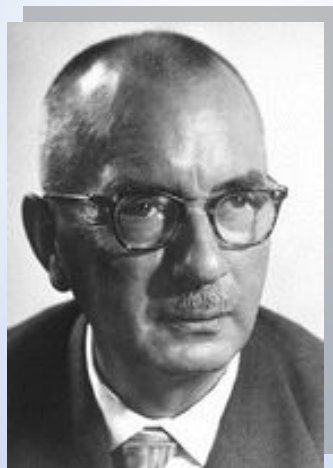


Цис-полиизопрен

## Катализатор *Циглера - Натта*



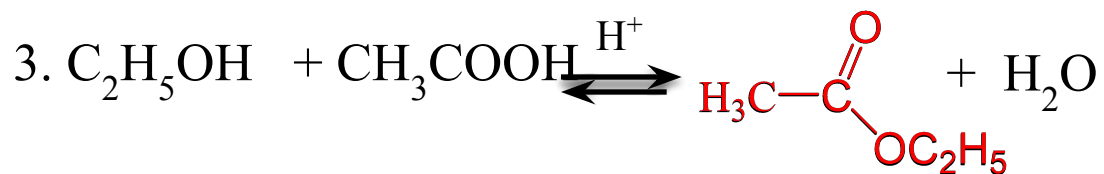
**НАТТА**  
Джулио  
(1903–1979)



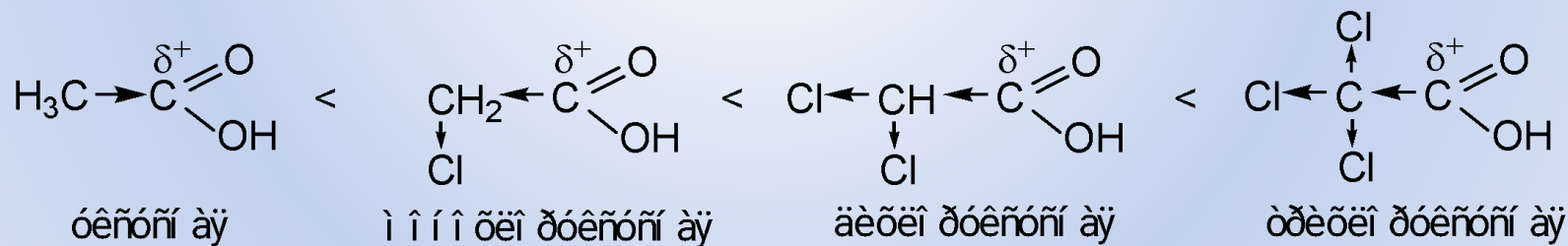
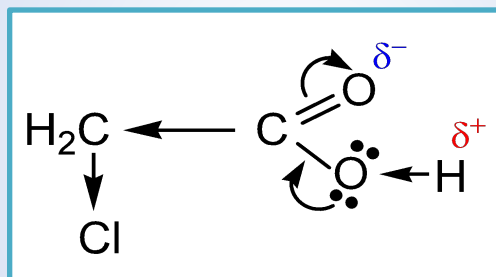
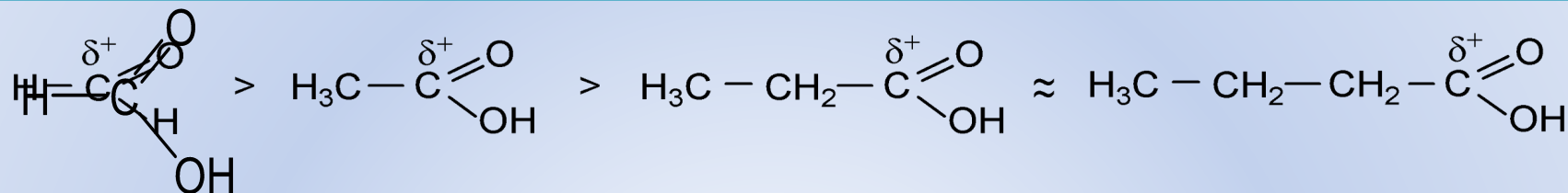
**ЦИГЛЕР**  
Карл Вальдемар  
(1898 –1973)

**1963 г. –**  
**Нобелевская премия**  
**по химии «за**  
**открытия в области**  
**химии и технологии**  
**высокомолекулярны**  
**х полимеров»**

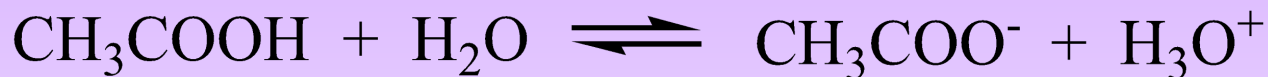
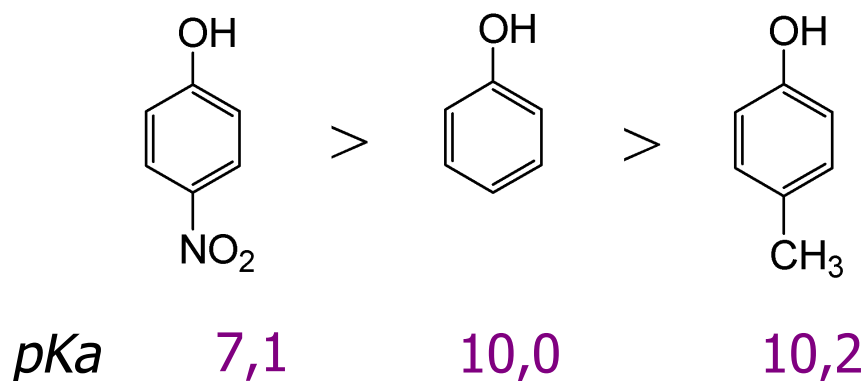
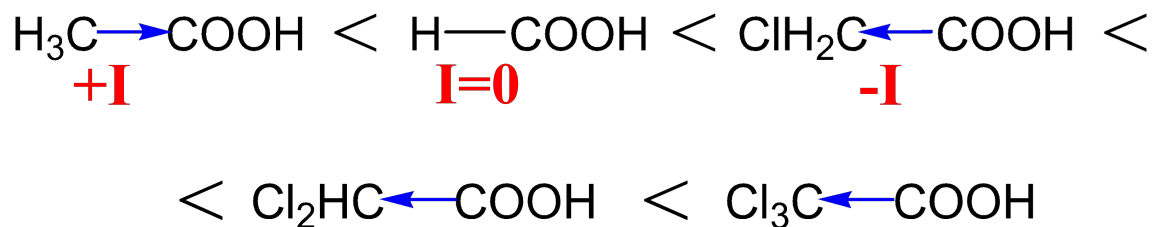
*С разрывом связи O-H у спиртов идут реакции*



# СИЛА ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ



ê è ñ ë î ò û



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

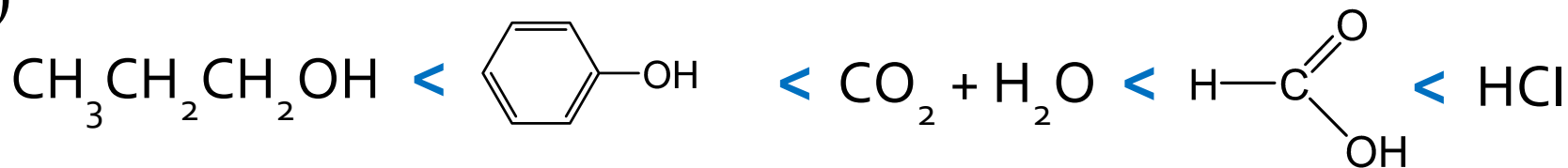


**Расположите в порядке усиления кислотных свойств перечисленные соединения:**

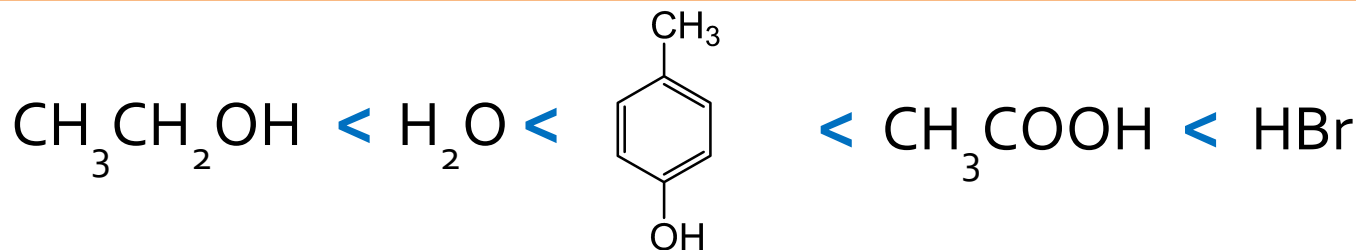
а) фенол; муравьиная кислота; хлороводородная кислота; пропанол-1; угольная кислота;

б) этанол; п-крезол; бромоводородная кислота; вода; уксусная кислота.

а)



б)





*Дипольные моменты ( $\mu$ ) винилхлорида и этилхлорида равны, соответственно 1,44 D и 2,05 D. Как можно объяснить это различие на основании строения указанных хлоридов? Какие прогнозы относительно реакционной способности данных соединений можно сделать?*



$$\text{C-Cl} = 0.177 \text{ нм}$$

$$\mu(\text{C-Cl}) = \mathbf{2.05 \text{ D}}$$

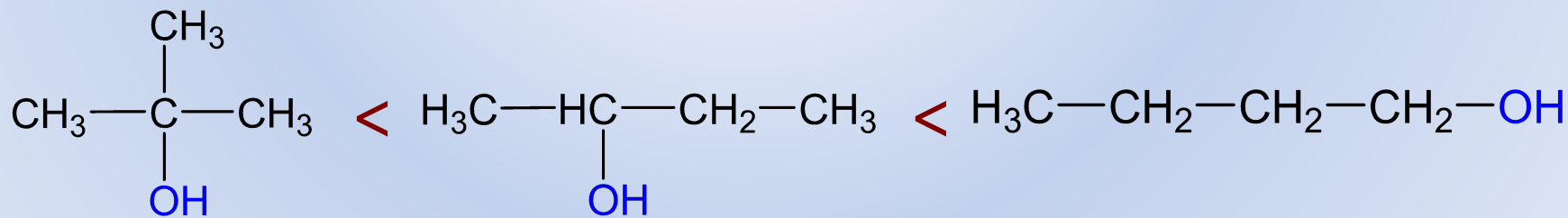
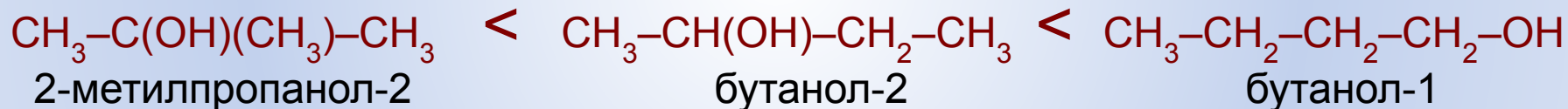


$$\text{C-Cl} = 0,169 \text{ нм}$$

$$\mu(\text{C-Cl}) = \mathbf{1.44 \text{ D}}$$



Расположите в порядке увеличения кислотных свойств следующие изомерные спирты:  
бутанол-1, 2-метилпропанол-2, бутанол-2.



2-метилпропанол-2

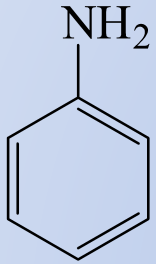
бутанол-2

бутанол-1

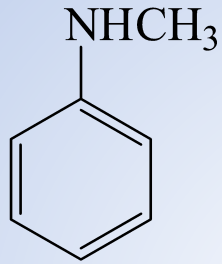
# ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА



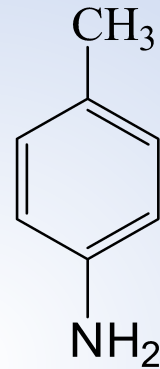
# АМИНЫ



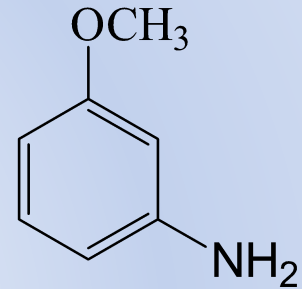
*анилин*  
*н*



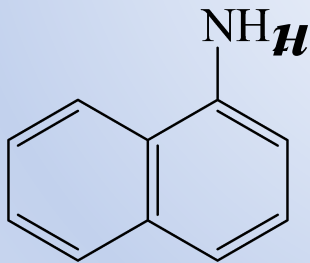
*N-*  
*метиланилин*



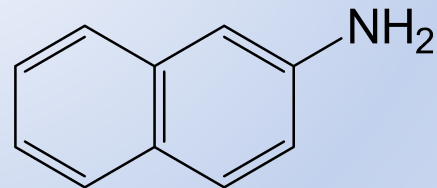
*п-толуидин*



*м-анизидин*

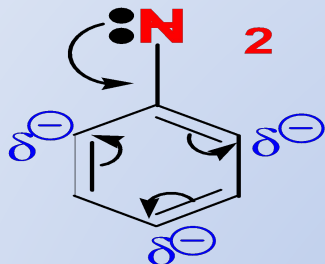


*α-*  
*нафтиламин*  
*н*

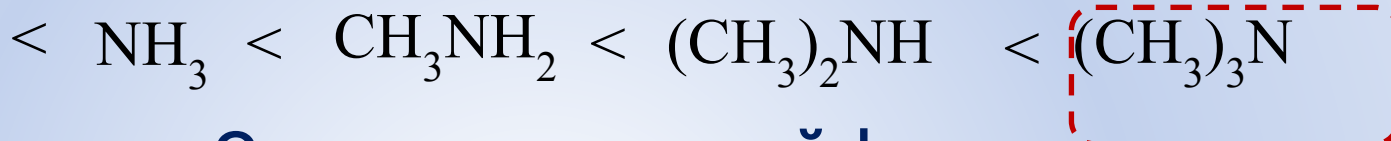
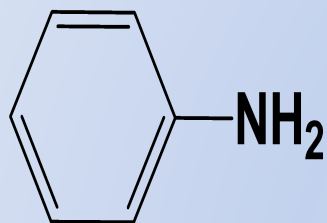


*β-*  
*нафтиламин*  
*н*

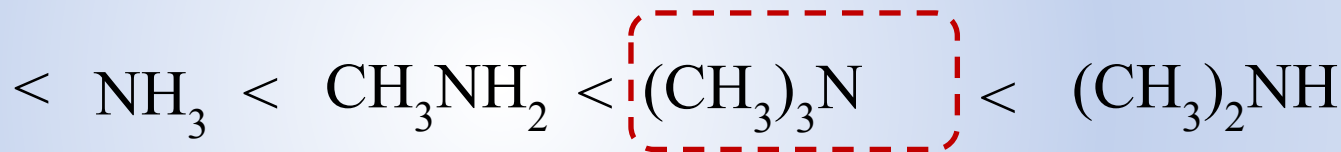
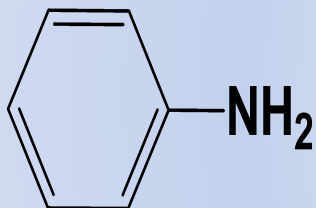
# Основность аминов



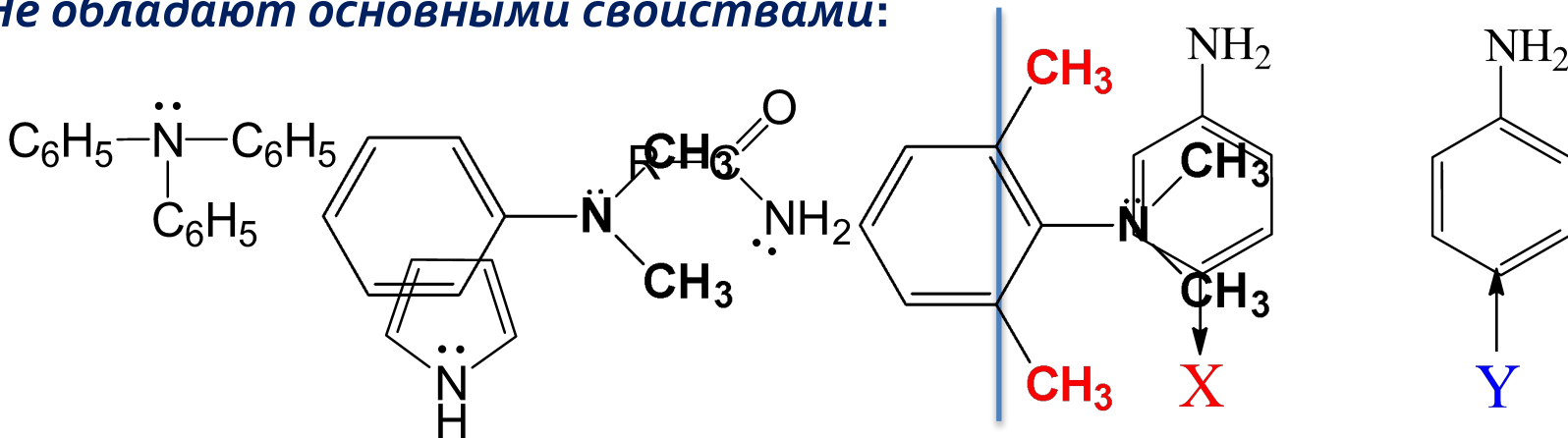
Основность в газовой фазе



Основность в жидкой фазе



Не обладают основными свойствами:





**Более слабым основанием, чем аммиак является**

1. диэтиламин

2. анилин

3. диметиламин

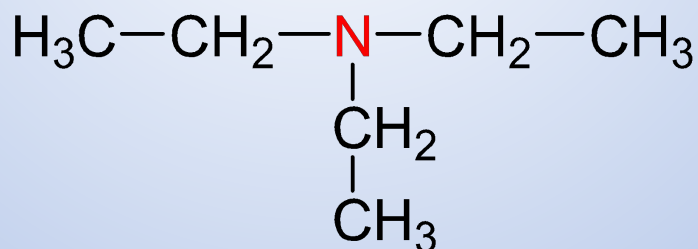
4. дифениламин

5. этиламин

6. пиридин



*Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения: этиламин, диэтиламин, триэтиламин и дайте соответствующие пояснения.*





## *Первое вещество обладает большими основными свойствами*

1. Аммиак и диметиламин

2. Метиламин и анилин

3. Анилин и аммиак

4. Диэтиламин и дифениламин

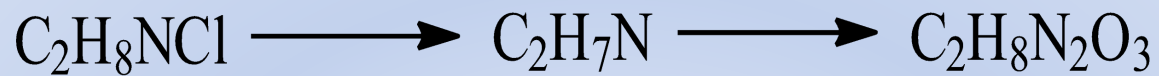
5. Триметиламин и метиламин

6. Этиламин и пиридин



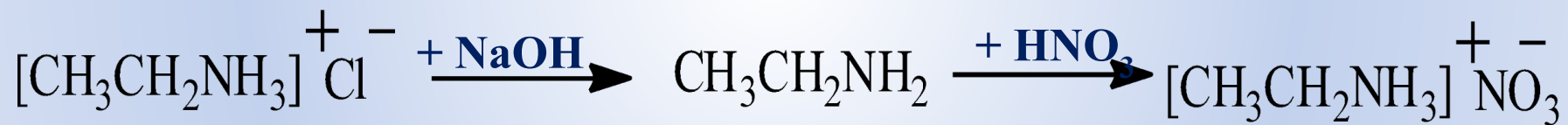
## Какие из следующих утверждений полностью верны?

1. Анилин - жидкость, хорошо растворимая в воде
2. Анилин легче реагирует с бромом, чем бензол.
3. Анилин токсичен и легко окисляется на воздухе
4. Диметиламин – твердое вещество , взаимодействует с ионами меди (II)
5. Триэтиламин растворяется в воде лучше, чем этиламин и способен к образованию межмолекулярных водородных связей.



- HCl

+ HNO<sub>3</sub>





# Хлоридфениламмония

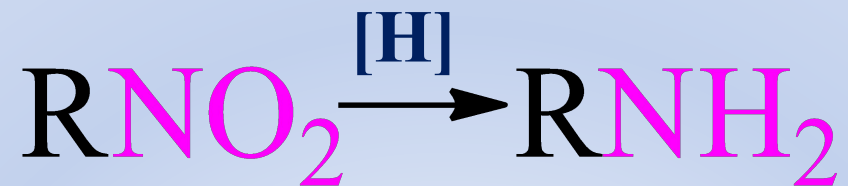
1. Реагирует с KOH

2. Имеет молекулярную структуру

3. Реагирует с  $\text{AgNO}_3$

4. Обесцвечивает бромную воду

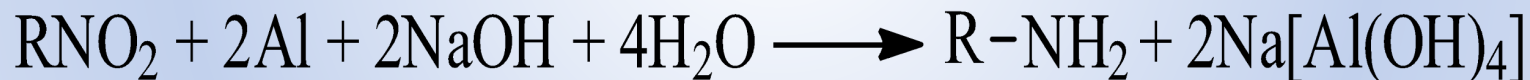
5. Реагирует с HCl



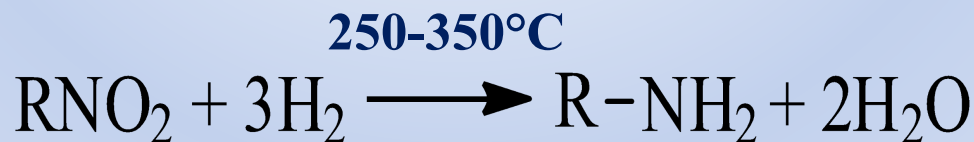
**В кислой среде**



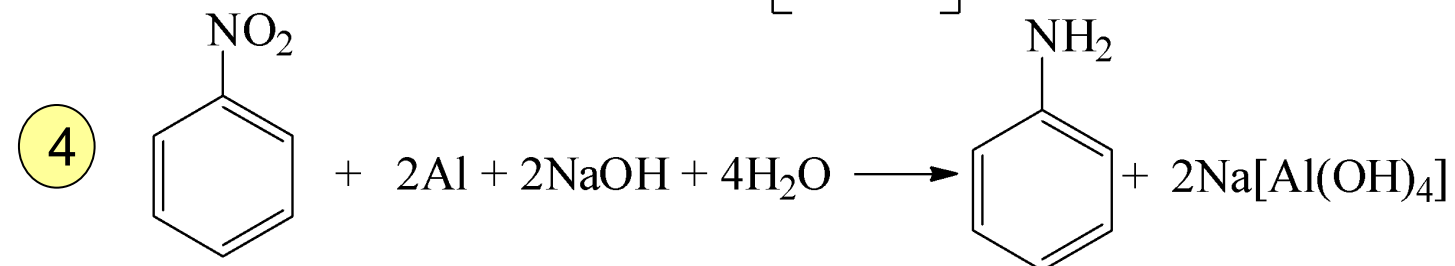
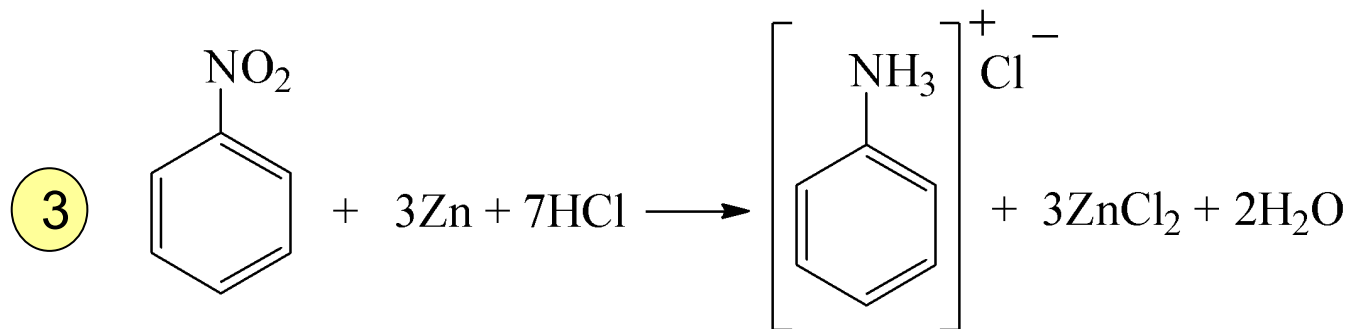
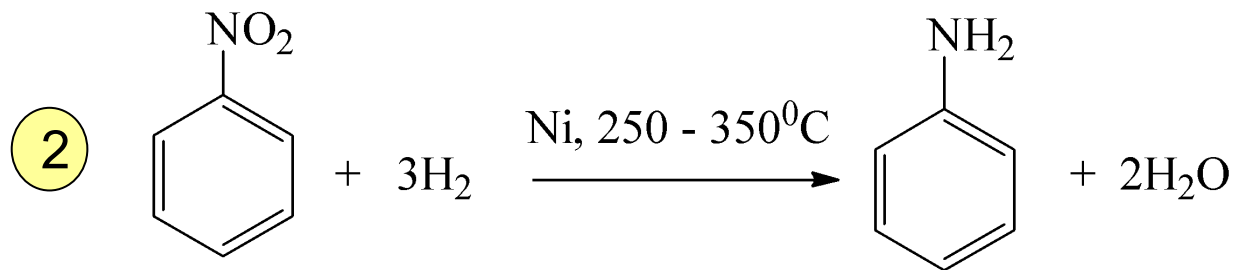
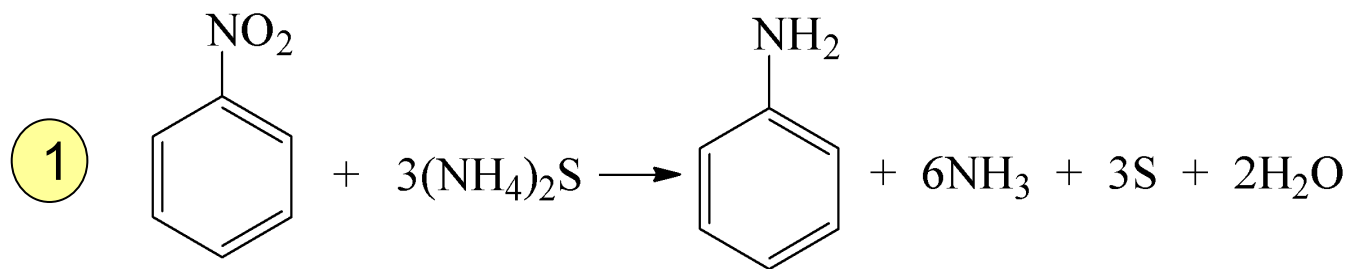
**В щелочной среде**



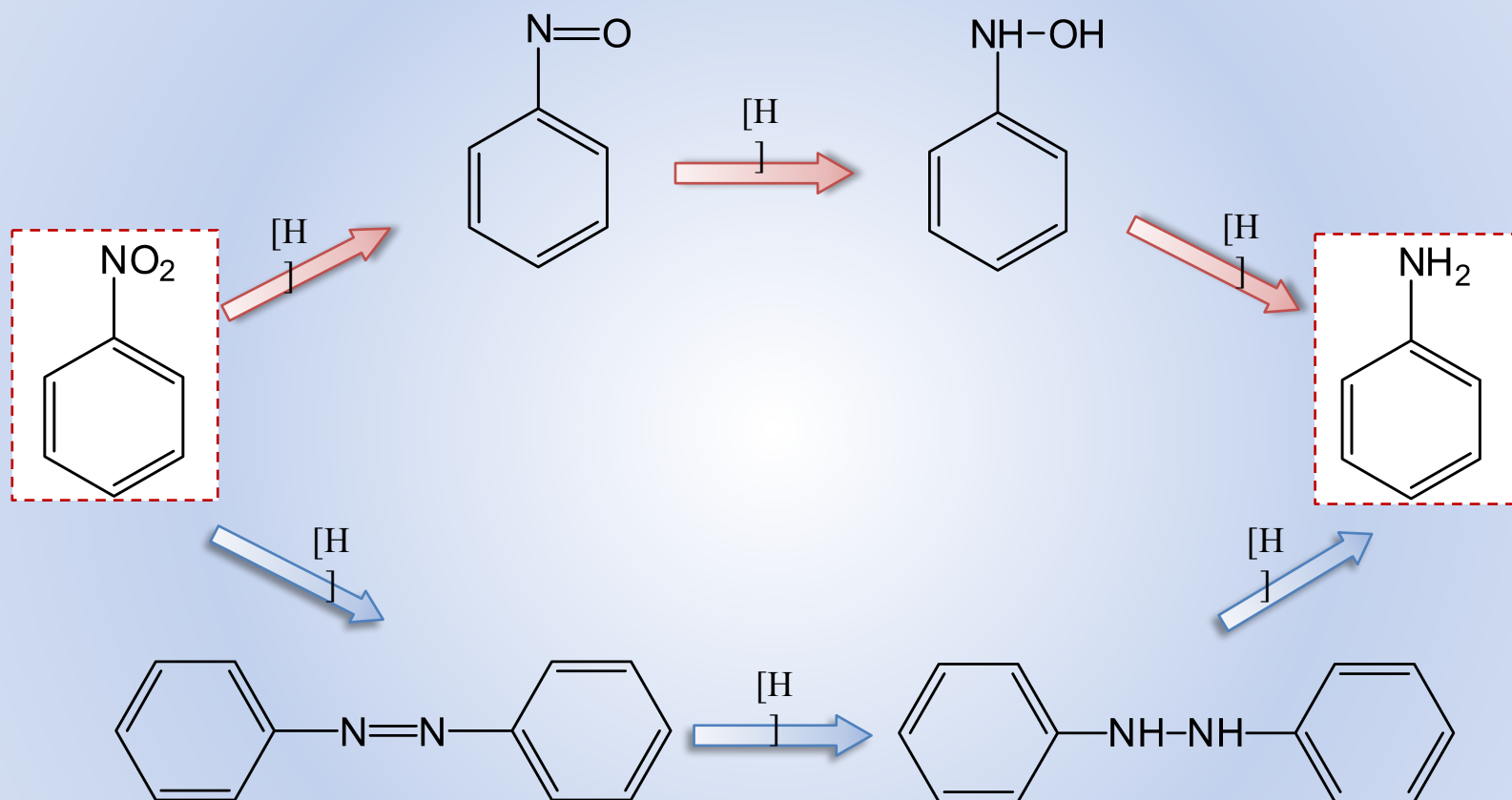
**В газовой фазе**



# Получение анилина



## Восстановление в кислой среде

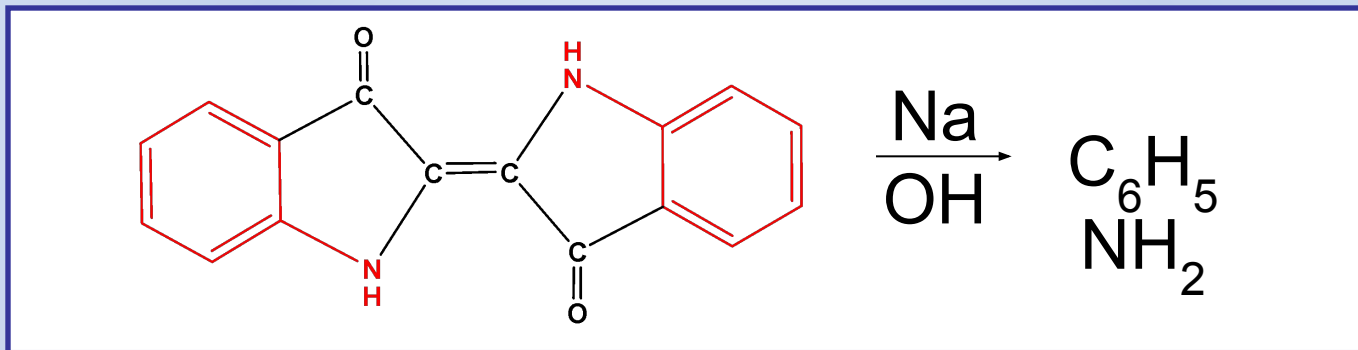


## Восстановление в щелочной среде

# ИЗ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ АНИЛИНА

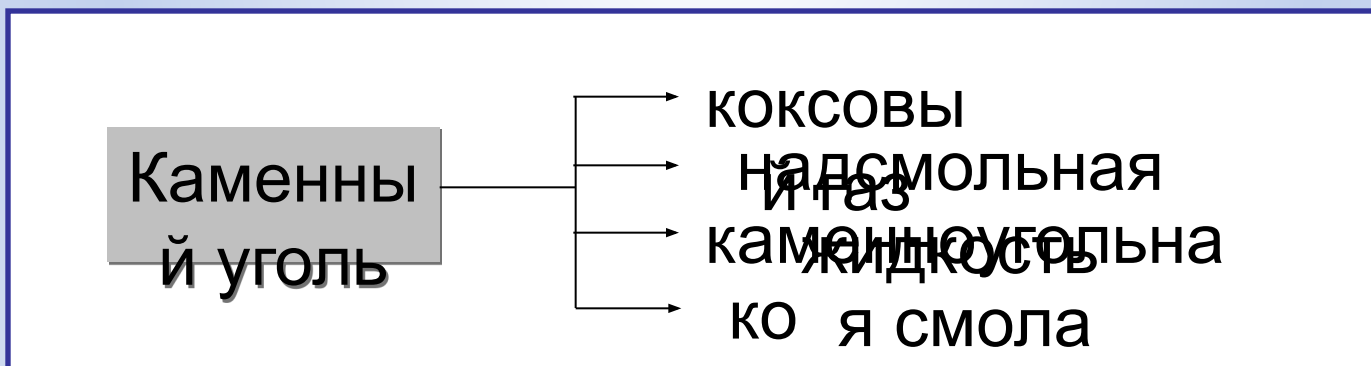
1826 г. Отто Унфердорбен

«Кристаллин»



1833 г. Фридрих Фердинанд Рунге

«Кианол»



КС

1841 г. Карл Юлиус Фрицше

«АНИЛИН»

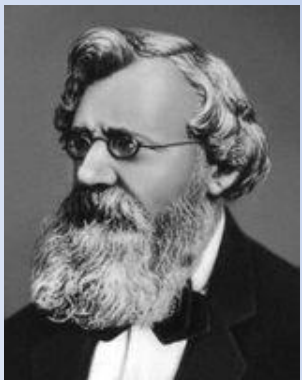
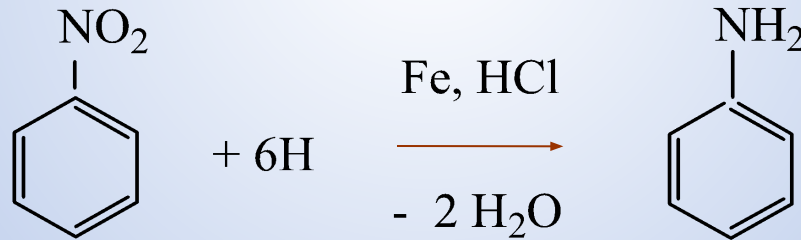
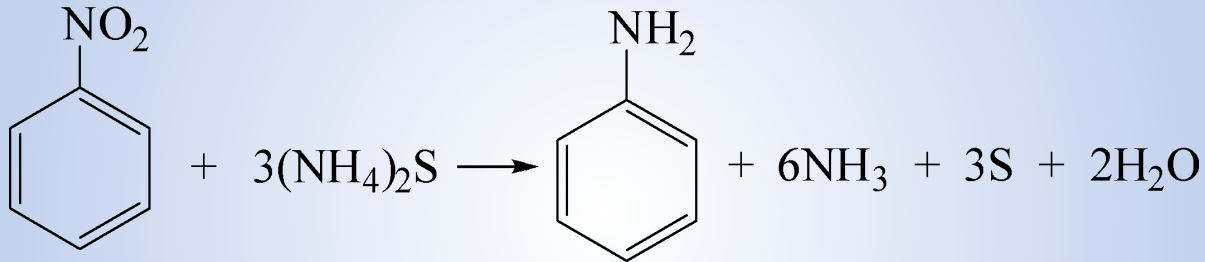


Н.Н. Зинин  
(1812 – 1880)

# РЕАКЦИЯ ЗИНИНА



1842 г. Н.Н. Зинин. «бензидам»



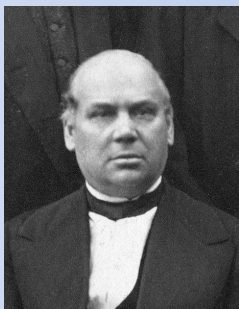
Август Вильгельм  
Гофман  
(1818 – 1892)

1845 г. – Гофман доказал идентичность  
*кристаллина, кианола, бензидама и анилина*

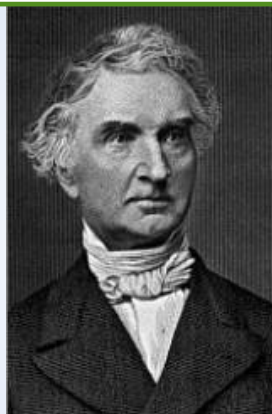


**«Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии»**

**А. В. Гофман. Президент немецкого химического общества**



**Александр Абрамович  
ВОСКРЕСЕНСКИЙ  
(1809—1880)**



**Юстус ЛИБИХ  
(1803— 1873) .**



**Николай Николаевич  
ЗИНИН  
(1812— 1880) .**

**6 ноября 1868 г - состоялось первое заседание Русского химического общества. Первым президентом стал Н.Н.Зинин.**

# Синтезы на основе анилина

**Синтетические  
красители;  
индикаторы**

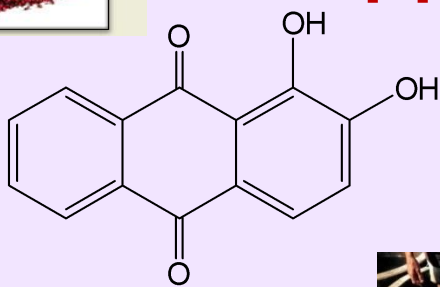
**Лекарственные  
препараты:** *сульфаниламид  
и его производные; анестезин,  
новокаин и т.д.*

**Пестициды**

**Стабилизирующие  
добавки к  
полимерам**

**Взрывчатые  
вещества**

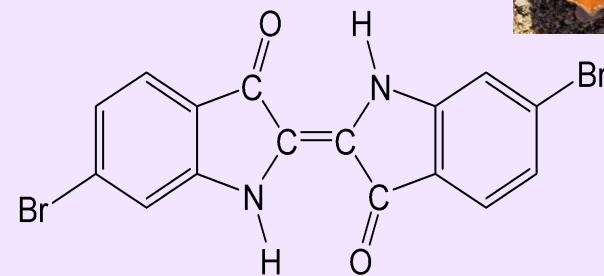
# Природные красители



ализарин

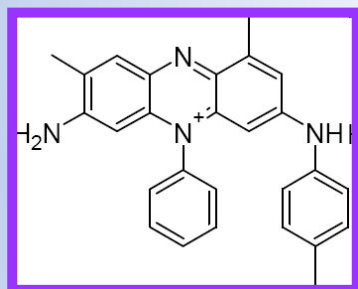
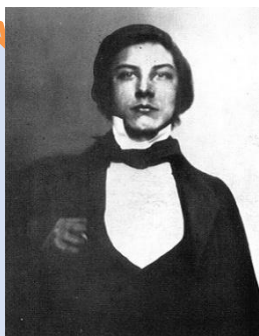


индиго

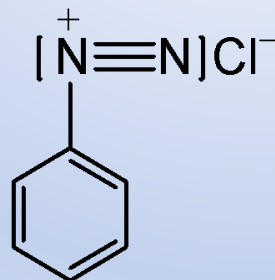
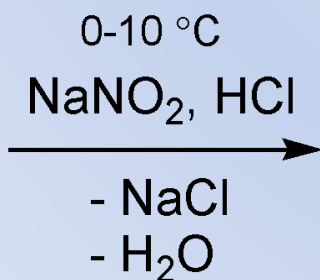
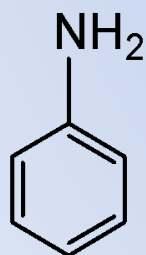


тирский пурпур

# Синтетические красители

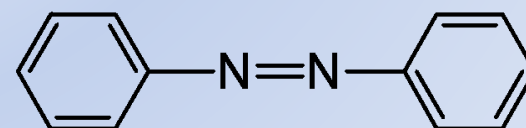
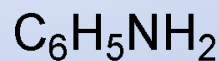


Моwein, 1856 г.

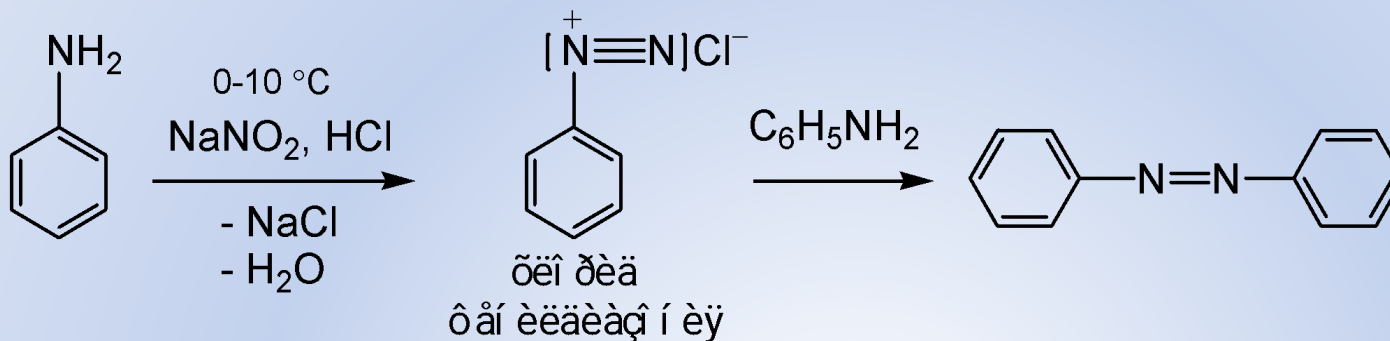


õëî ðèä

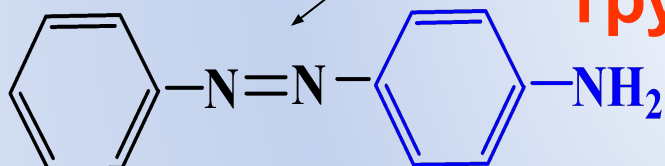
ôáí èèäèàç í èv



# АНИЛИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

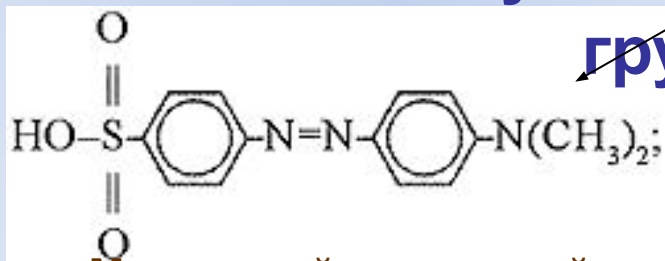


**Хромофорные группы**



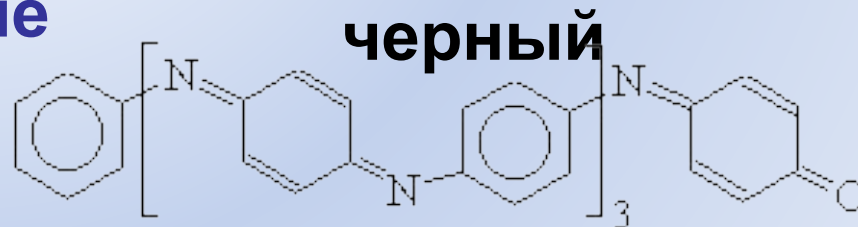
**Анилиновый желтый**

**Ауксохромные группы**



**Метилоранжевый**

**1863 г. Анилиновый черный**

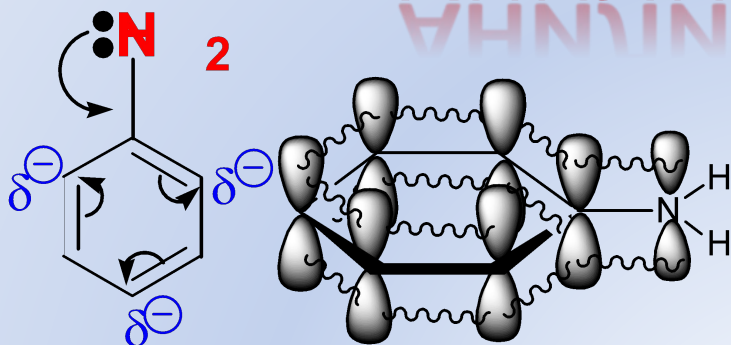


# Свойства

*В отличие от триметиламина анилин*

1. Реагирует с  $\text{HCl}$
2. Взаимодействует с  $\text{CH}_3\text{Cl}$
3. Образует с бромной водой осадок
4. Является жидкостью
5. При горении образуются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
6. Способен образовывать межмолекулярные водородные связи

# АНИЛИН. СТРОЕНИЕ



**! При действии хлорной извести на анилин – фиолетовое окрашивание!**

**Группа–NH<sub>2</sub> – сильный орто-пара - ориентант**



Почему при нитровании анилина азотной кислотой, несмотря на явно выраженный орто-пара-ориентирующий эффект, амино-группы образуются значительные количества мета-изомера?



# Свойства

Нельзя различить с помощью бромной воды

1. бензол и фенол

2. бензол и анилин

3. анилин и фенол

4. ацетилен и пропен

5. глюкоза и фруктоза

6. циклогексан и бензол



# Свойства

*Установить соответствие между двумя веществами и реагентом, позволяющим их отличить:*

Органические соединения

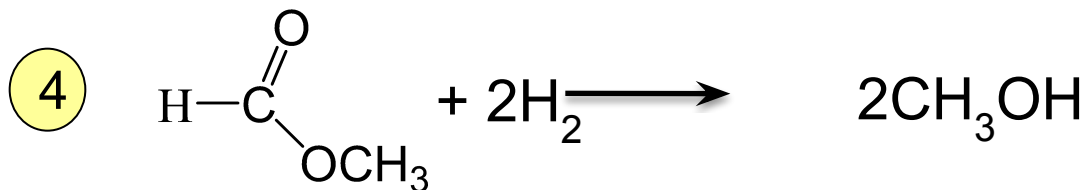
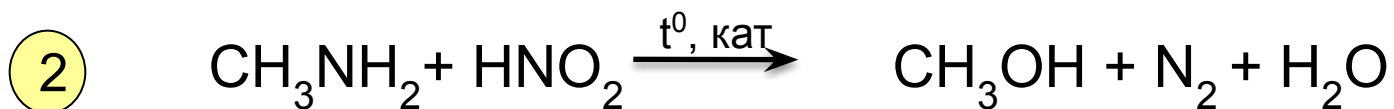
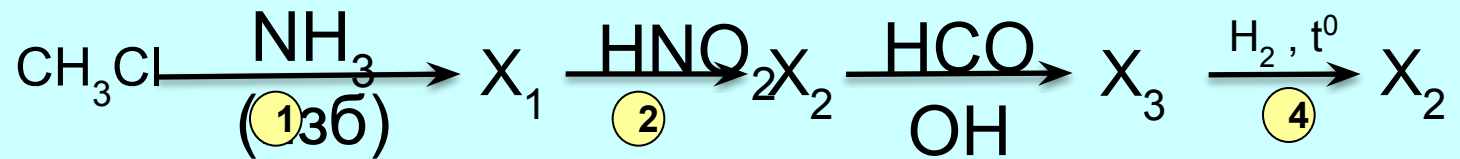
- А) нитробензол и бензальдегид
- Б) нитробензол и анилин
- В) нитробензол и фенол
- Г) пропиламин и метилэтиламин

Реагенты

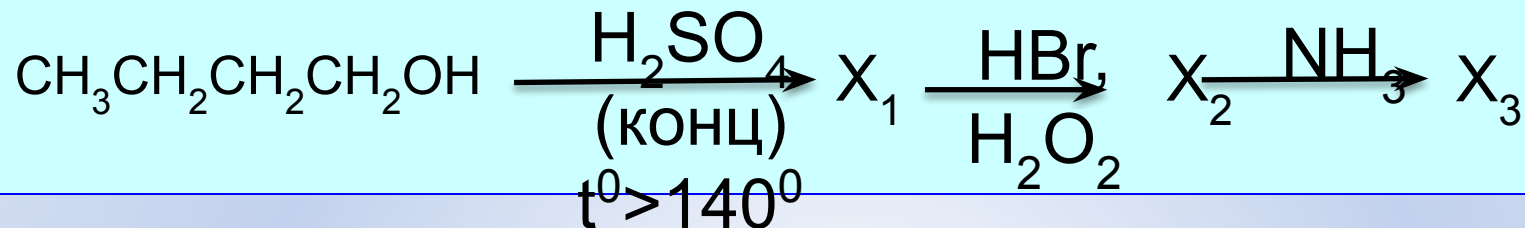
- 1)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$   
ОН
- 2)  $\text{HCl}$
- 3)  $\text{HNO}_2$
- 4)  $\text{FeCl}_3$

А	Б	В	Г
1	2	4	3



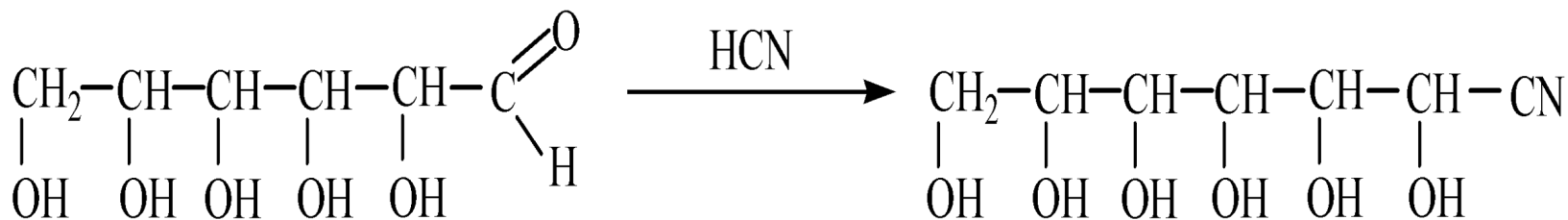
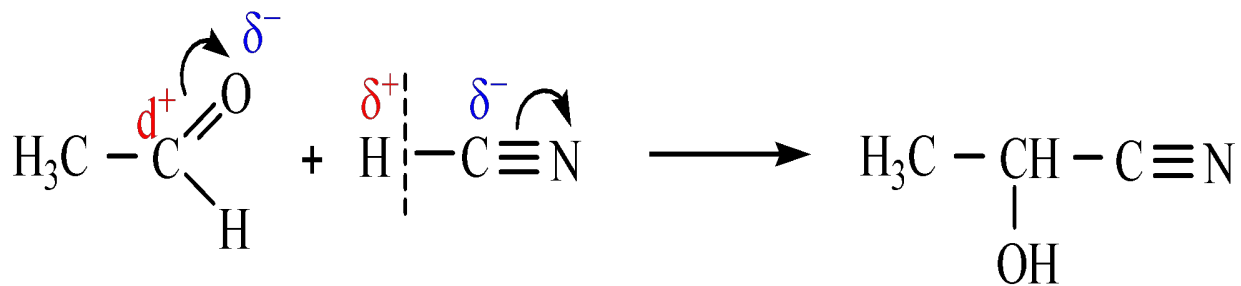


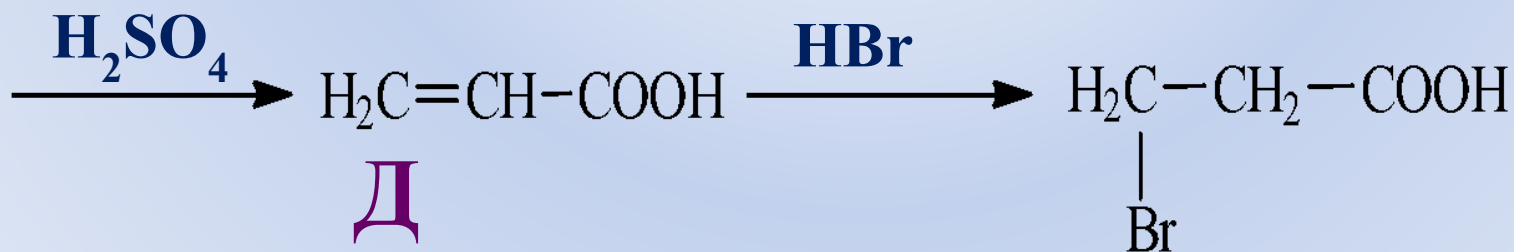
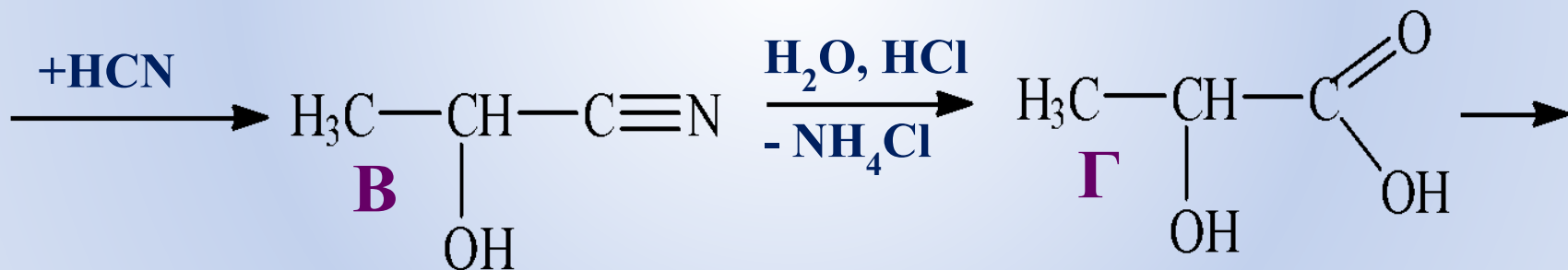
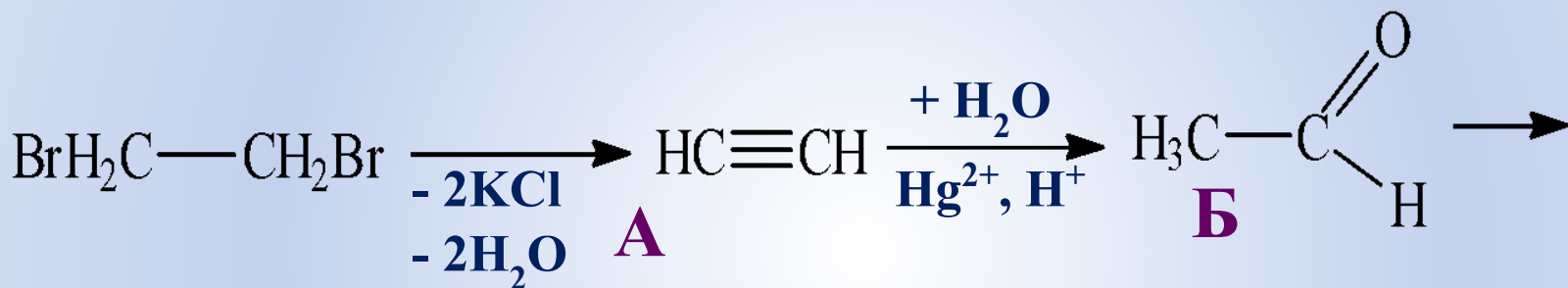
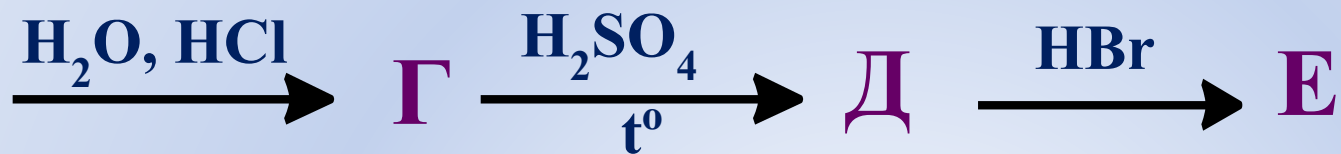
**В схеме превращений вещество  $X_3$**



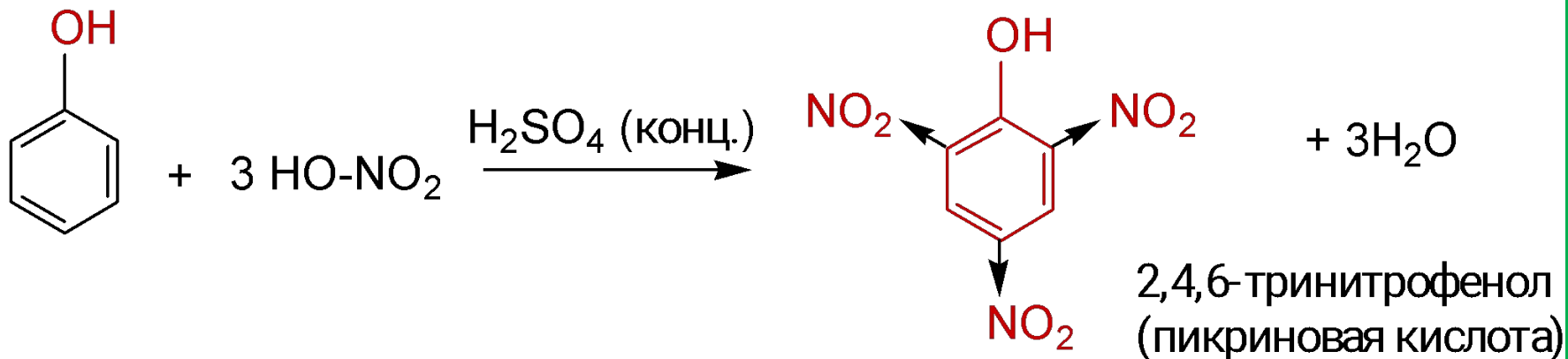
1. 1-аминобутан
2. 2-аминобутан
3. бромидбутиламмония
4. 1-бромбутан

# Образование циангидринов



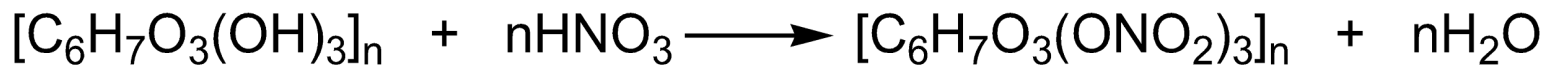
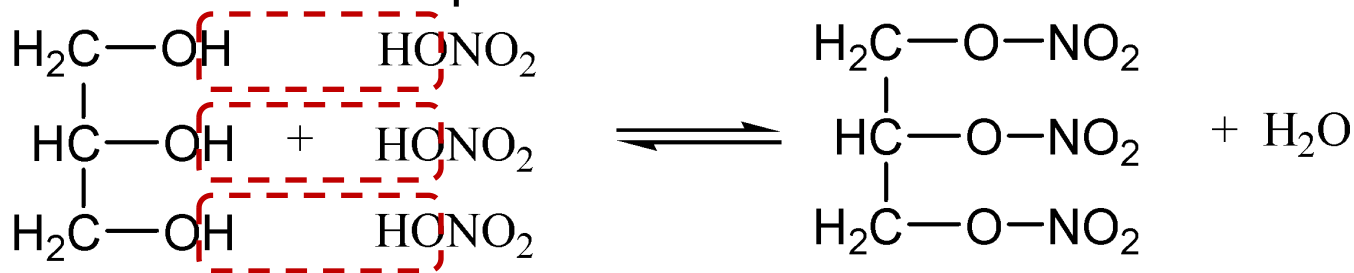
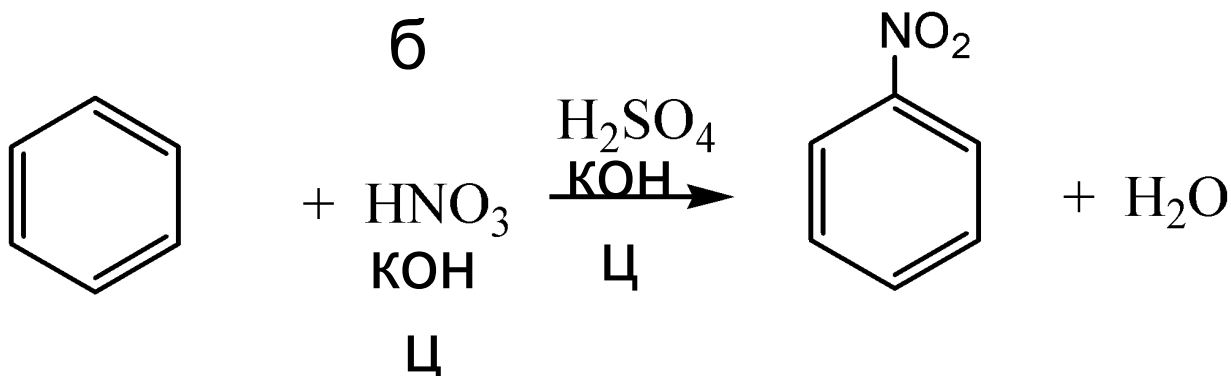
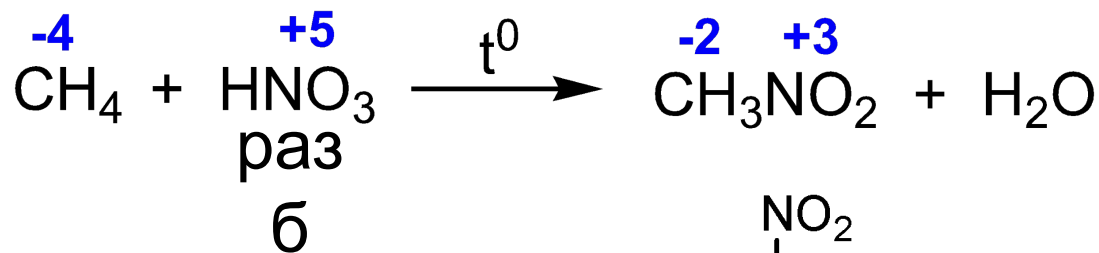


# Нитросоединения



**Группа–NO<sub>2</sub> – *мета*-ориентант**

# Нитросоединения



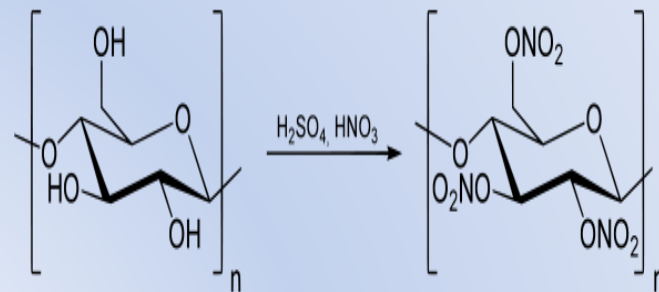
# Нитроцеллюлоза и ее производные



Кристиан Фридрих Шёнбейн (1799-1868 гг) профессор Базельского университета

*Начинка для снарядов и морских мин*

*«Бездымный порох» (кордит)*

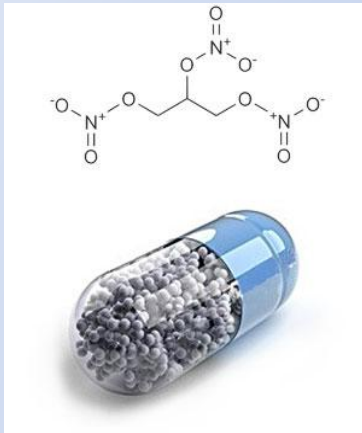


Целлулоид (нитроцеллюлоза + камфора) – первая синтетическая пластмасса (заменитель слоновой кости)



*«Искусственный шелк Шардонне» (1884 г., патент; «Гремучий студень» нитроцеллюлоза + нитроглицерин –*

# Нитроглицерин - сосудорасширяющее средство



NO

**1998 г.** – Нобелевская премия по физиологии и медицине

**«За открытие роли оксида азота как сигнальной молекулы в регуляции сердечно-сосудистой системы»**



**Ферид  
Мурад**



# Сфера применения

*Установить соответствие между веществами и сферой их применения*

## Вещества

А) нитроцеллюлоза

Б) нитробензол

В) анилин

Г) нитроглицерин

## Применение

1) анилин

2) синтез-газ

3) целлулоид

4) синтетические  
красители

5) кардиологическое

А

Б

В

Г средство

**3**

**1**

**4**

**5**

**Для фенилаланина справедливо:**

1. Формула  $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-COOH$ .

2. Ароматический амин.

3. Образует со спиртами сложные эфиры.

4. Участвует в реакции поликонденсации.

5. Не реагирует с основаниями.

6. Не взаимодействует с  $HNO_3$ .



## *Глицин реагирует с каждым соединением*

1. KOH, HCl, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH

2. NaCl, KOH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>

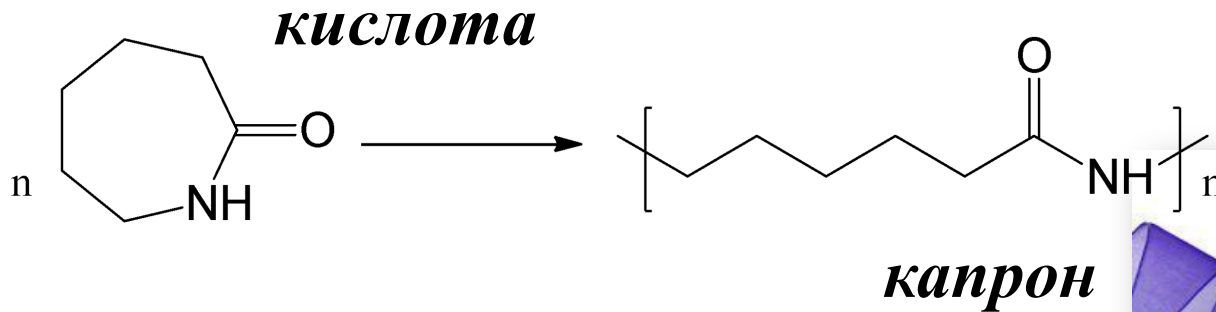
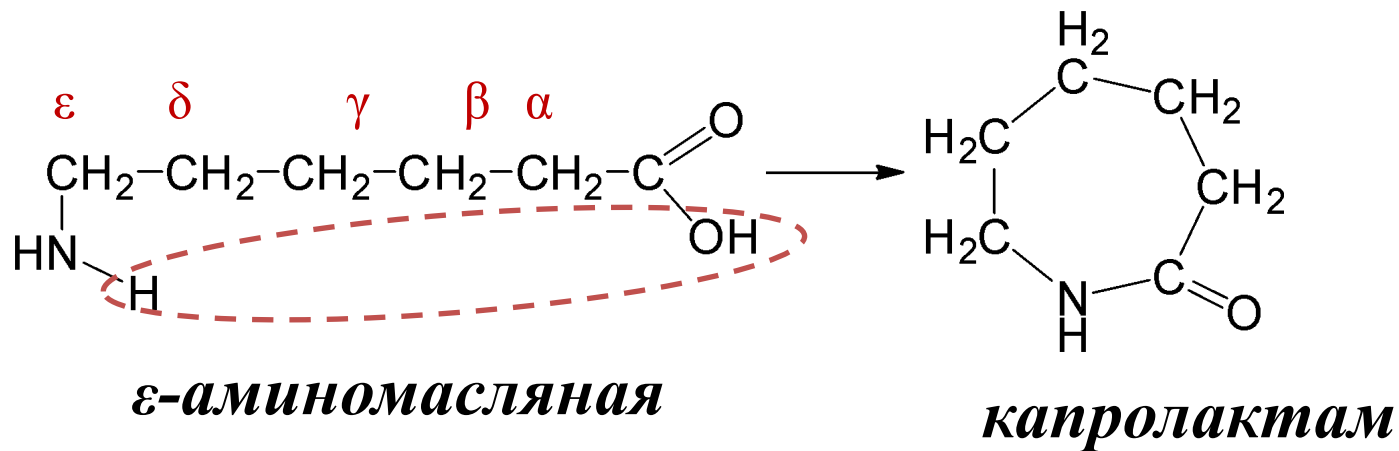
3. HNO<sub>2</sub>, NaOH, CH<sub>3</sub>Cl, NH<sub>3</sub>,

4. Na, HCl, NaOH, N<sub>2</sub>

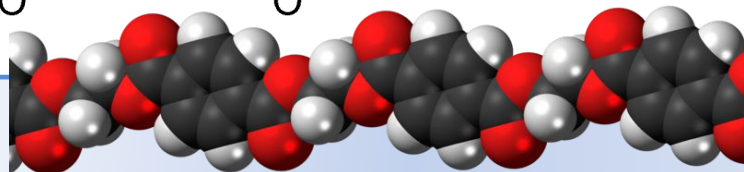
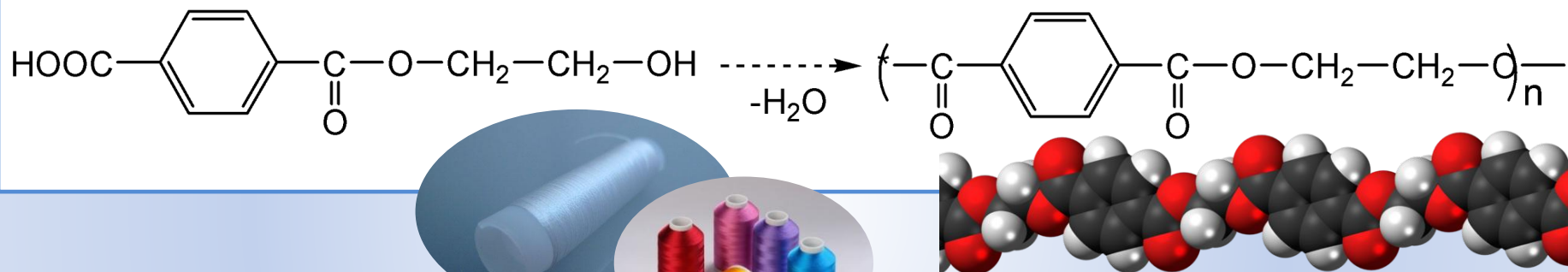
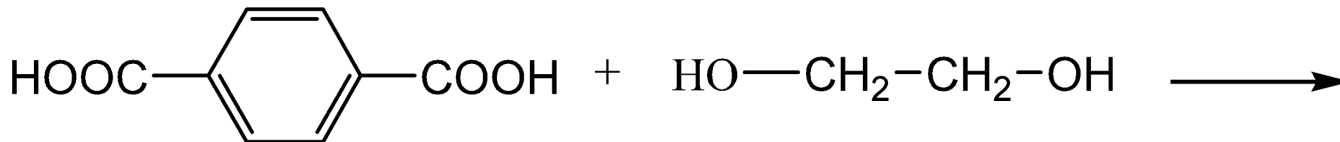
5. Na, CH<sub>3</sub>Cl, N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

# Капрон (найлон-6)

## Синтез капрона



# Лавсан



# Нейлон



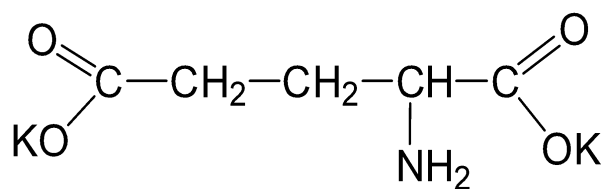
1939 г. Нью Йорк витрина магазина  
компания DuPont

+ KOH (p-p)  
избыток

Вещество А

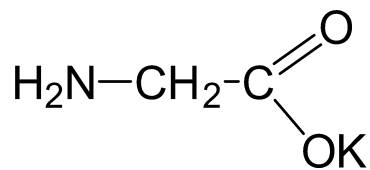


+ HNO<sub>3</sub> (разб)  
без нагрев.



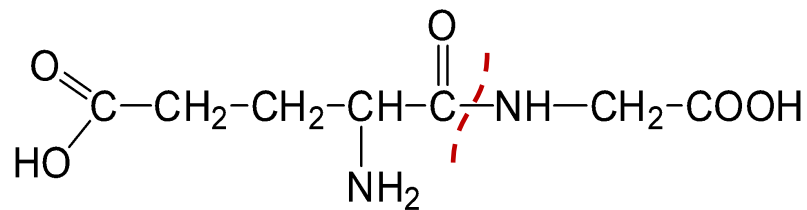
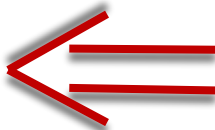
*Glu*

+



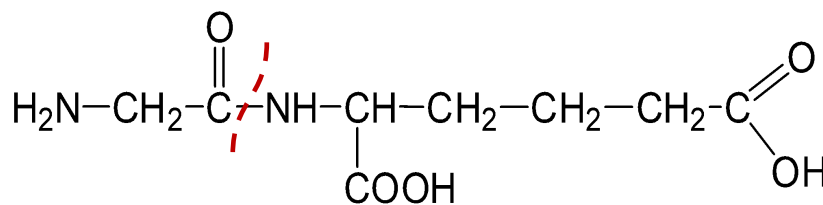
*Gly*

KOH (p-p)  
избыток



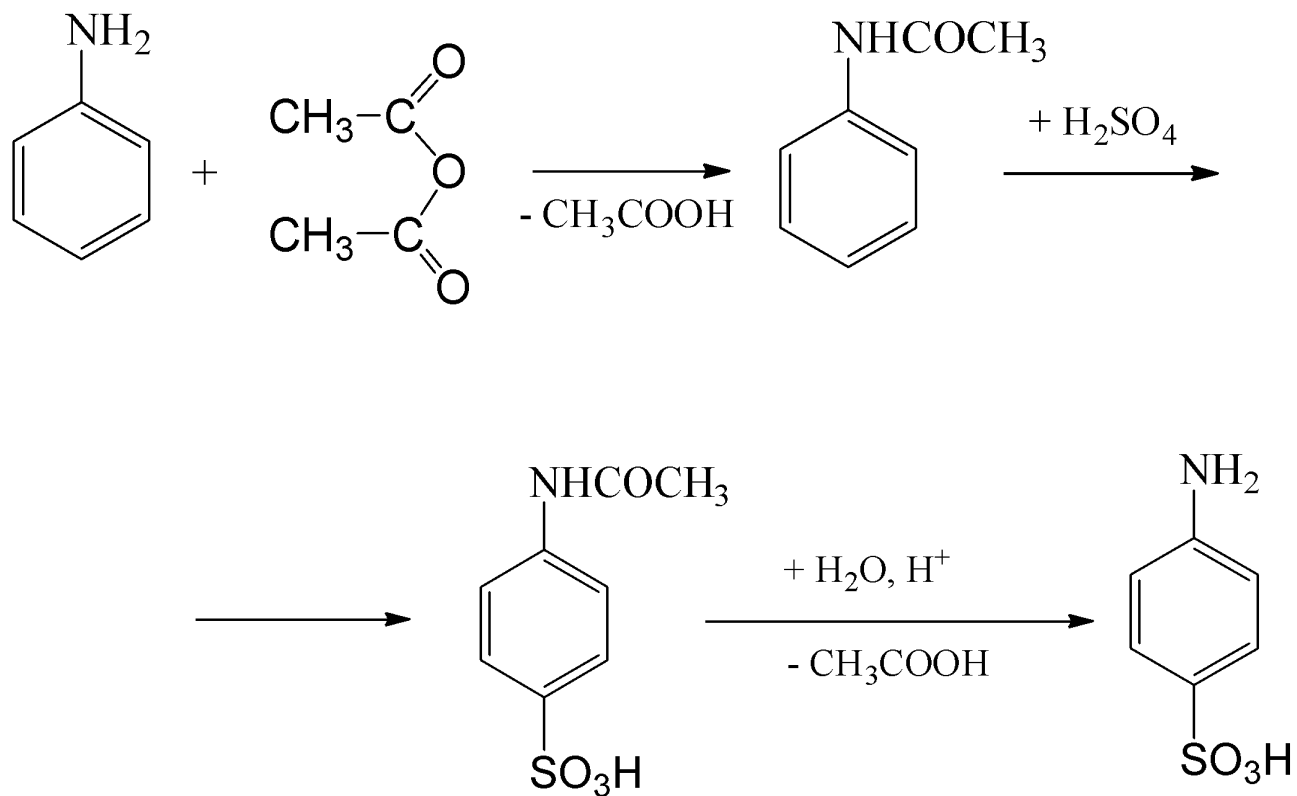
*Glu-Gly*

или



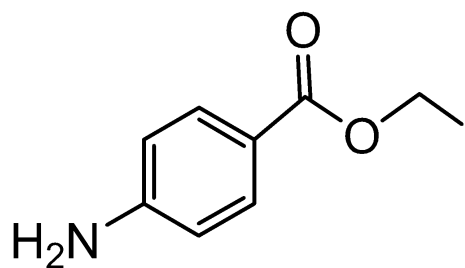
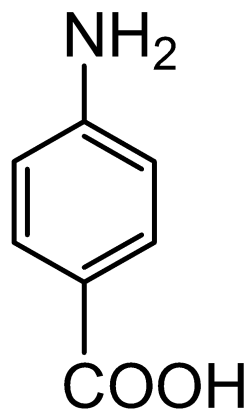
*Gly-Glu*

# Защита группы. Сульфаниловая кислота

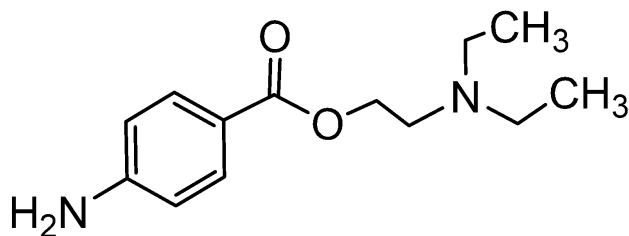


*Сульфанилова  
я кислота*

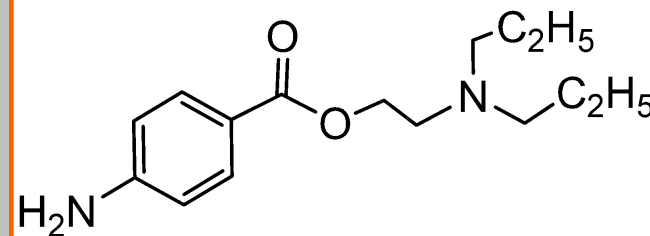
# п-Аминобензойная кислота



**АНЕСТЕЗИН**



**НОВОКАИН**



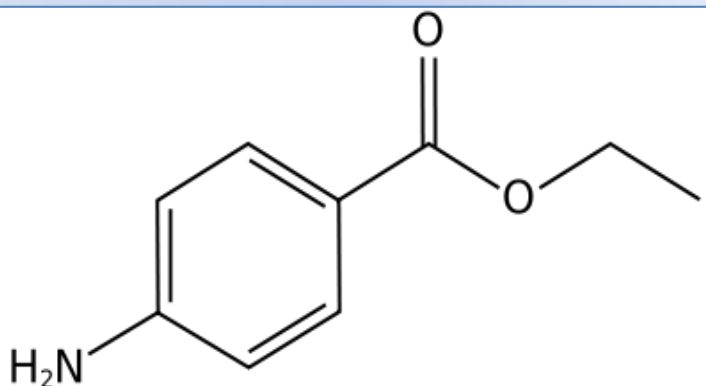
**ТЕТРАКАИН**

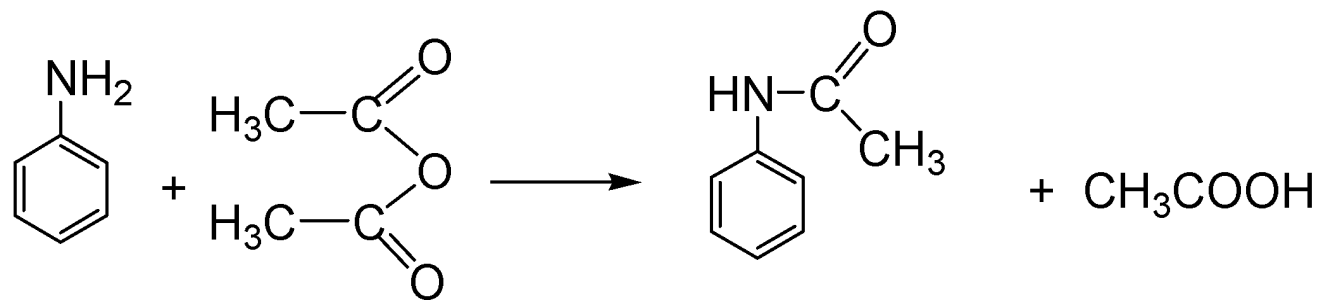
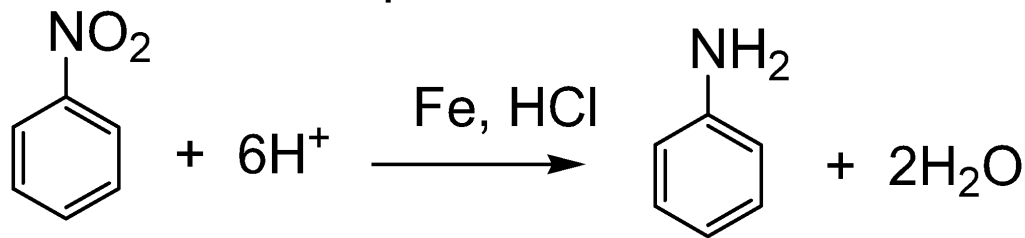
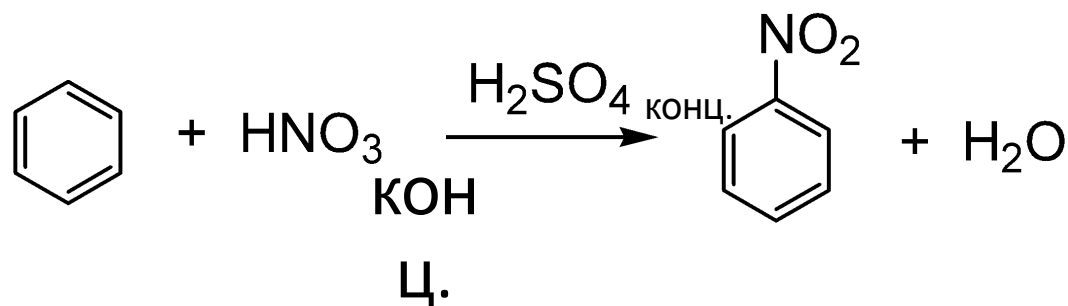
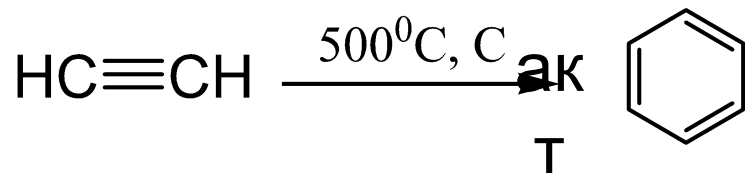


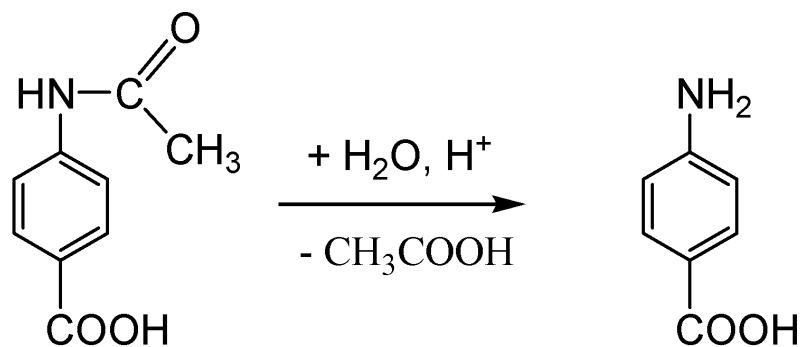
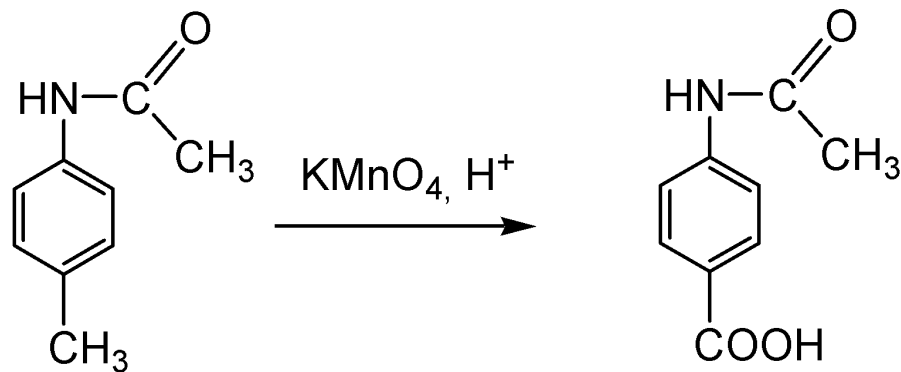
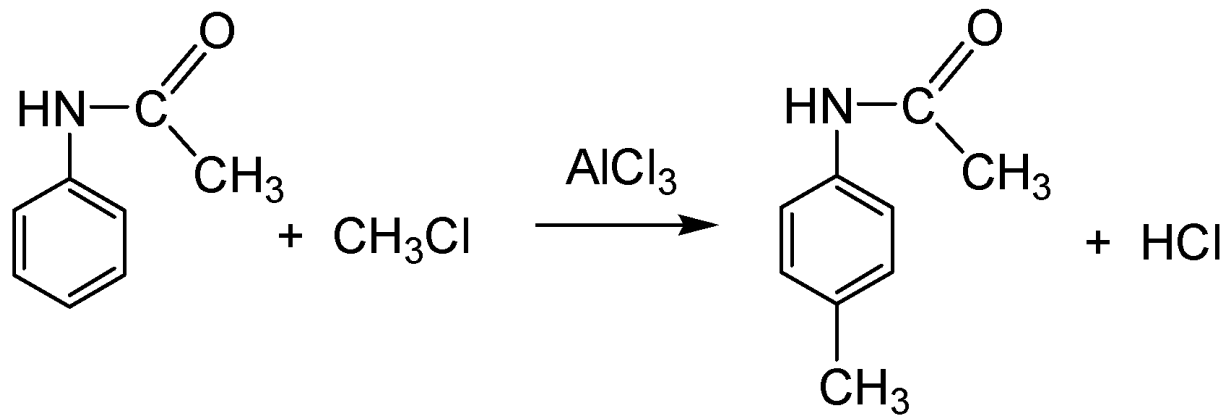


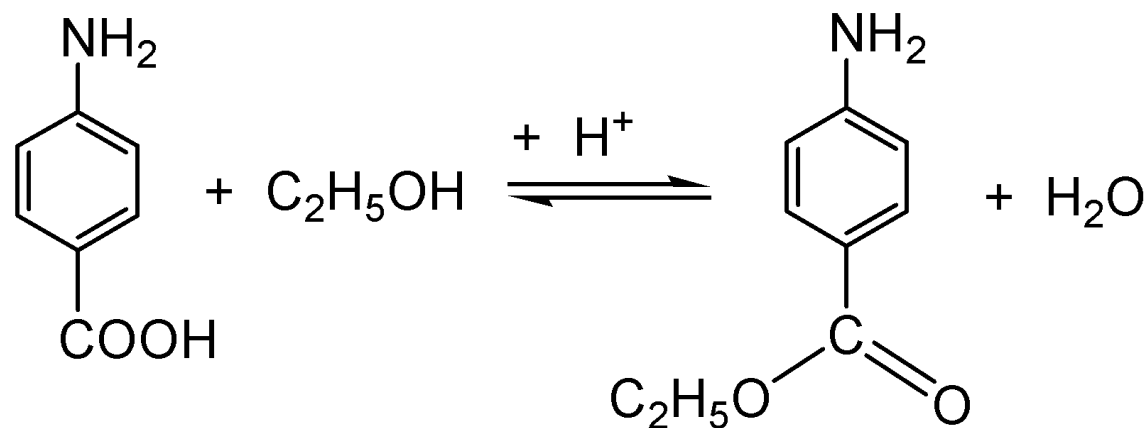
*Предложить метод синтеза лекарственного препарата анестезина (этилового эфира п-аминобензойной кислоты), имея в качестве исходных соединений карбид кальция и любые неорганические соединения*

- Местный анестетик.
- Уменьшает проницаемость клеточной мембраны для ионов натрия, вытесняет  $\text{Ca}^{2+}$  из рецепторов, расположенных на внутренней поверхности мембраны, блокирует проведение нервного импульса

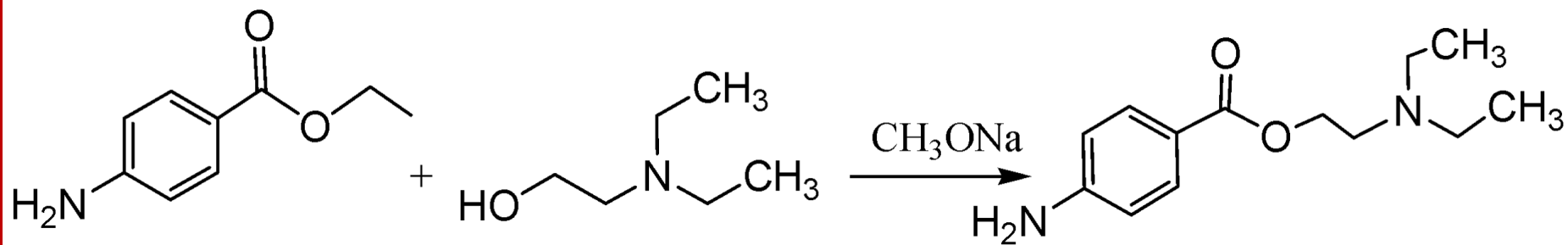






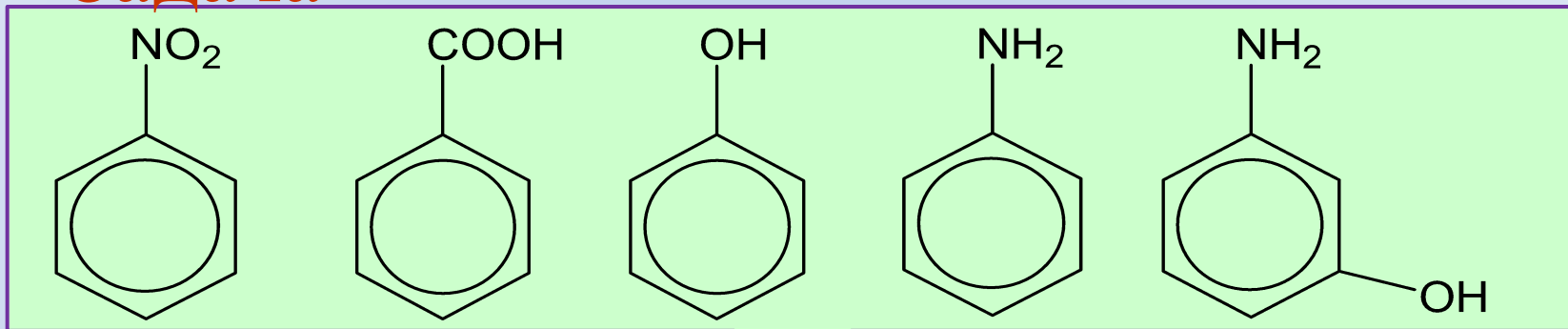


**А  
ДАЛЬШЕ?**



**Новокаин**

# Задача



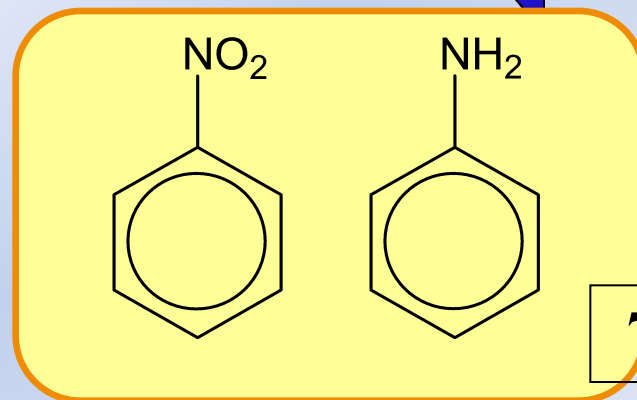
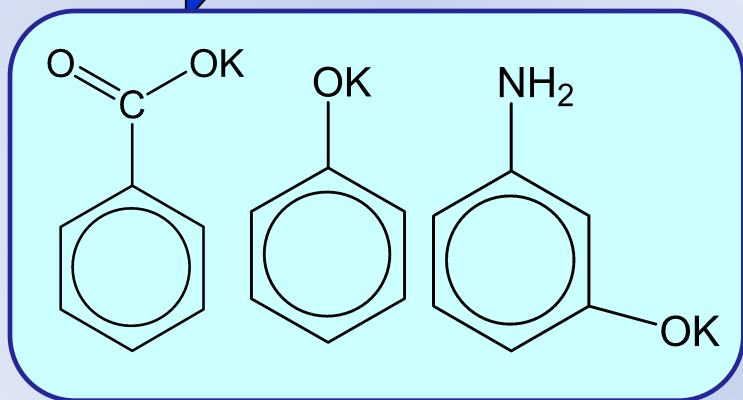
Разделить.

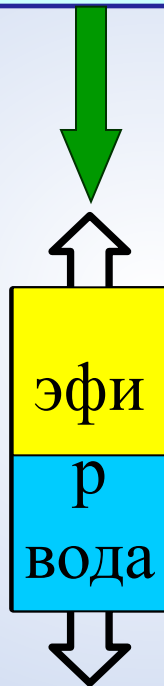
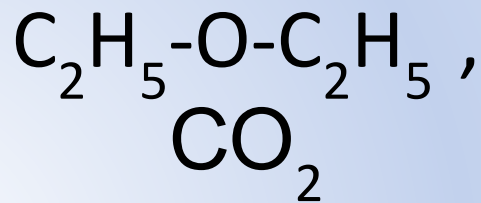
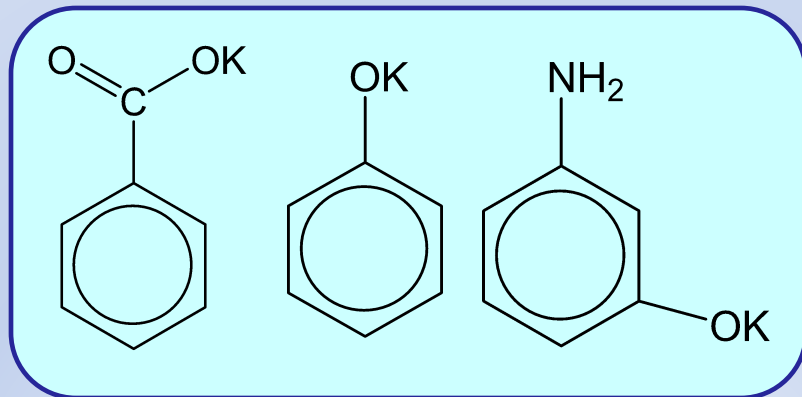


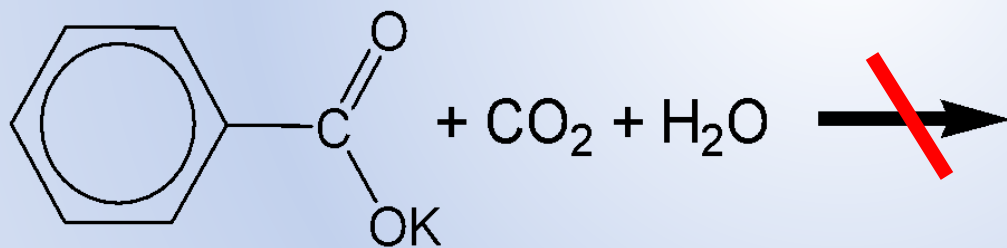
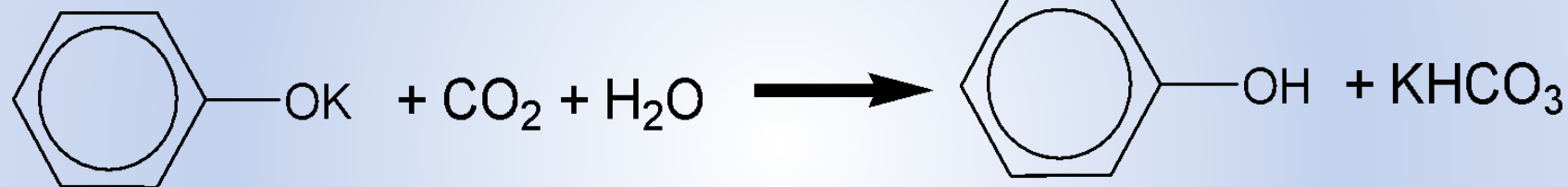
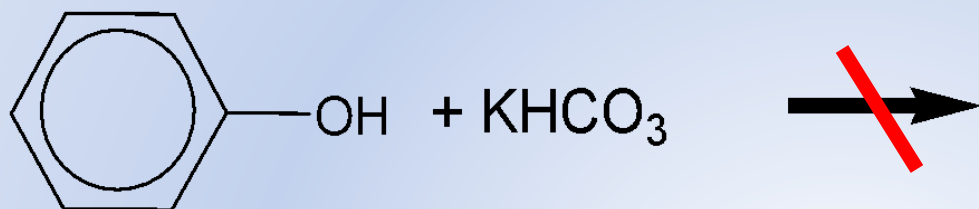
КОН (водн.) / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

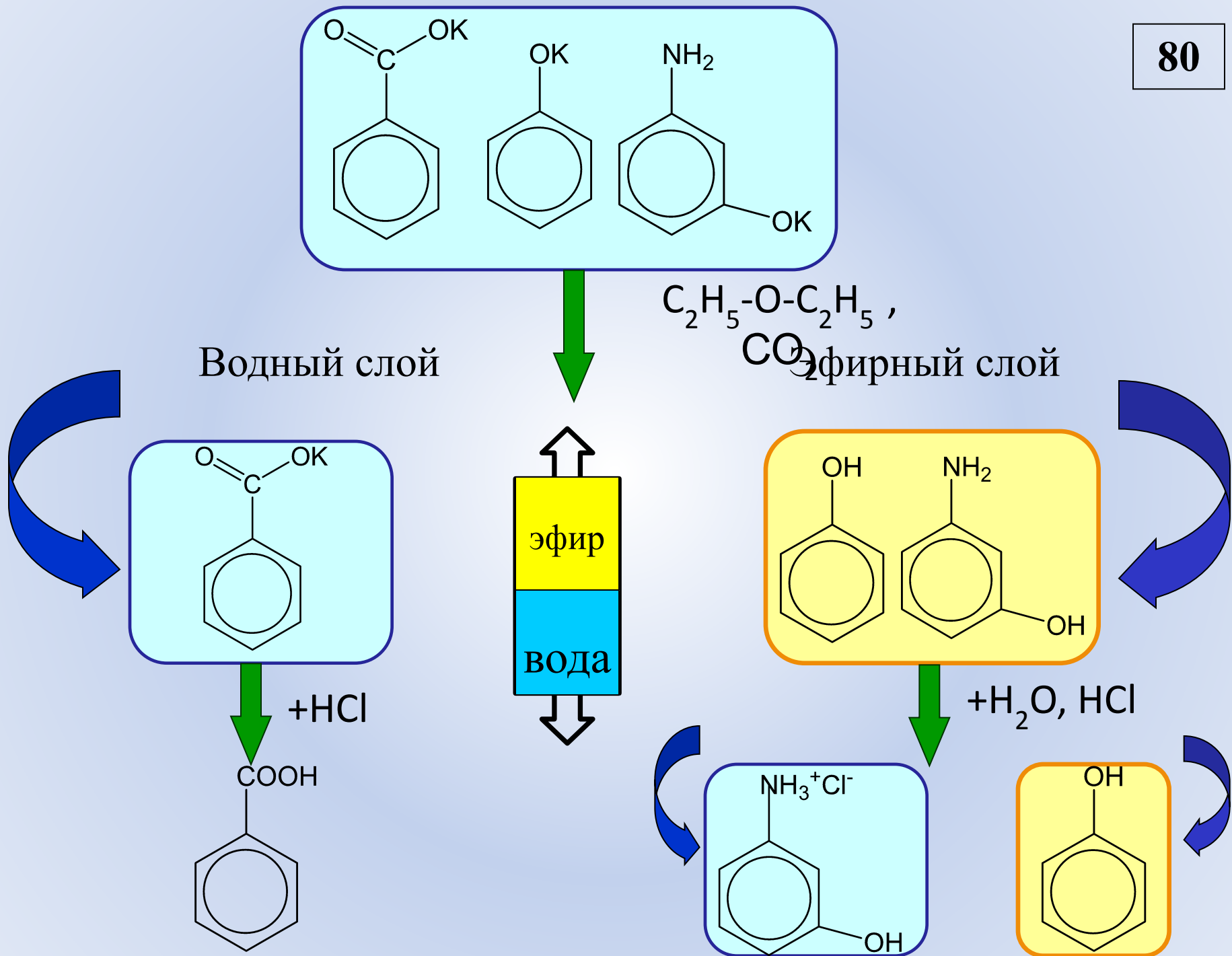
КОН (водн.)

Эфирный  
слой

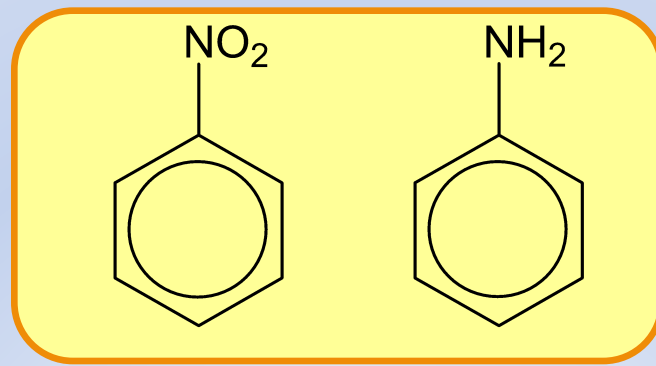








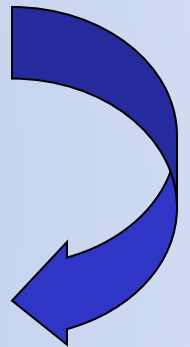
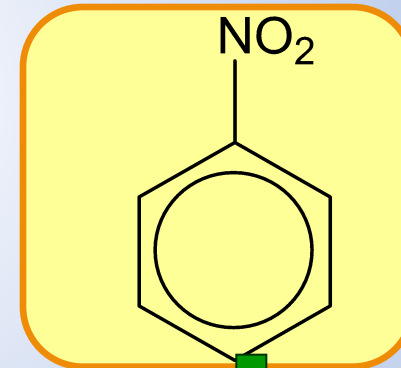
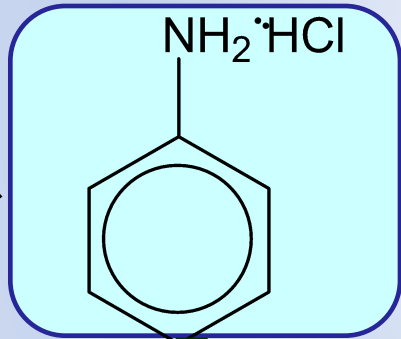
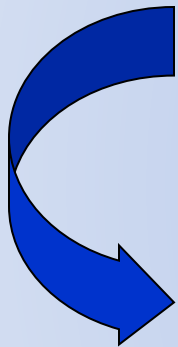




+H<sub>2</sub>O, HCl

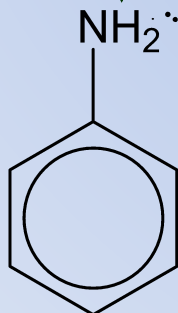
Водный слой

Эфирный слой

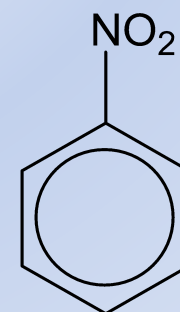


-NaCl

+ NaOH



T<sub>кип</sub> (эфира) = 34, °C



*«Химия создает свой предмет.  
Эта творческая способность,  
подобная искусству, коренным  
образом отличает химию от  
остальных естественных и  
гуманитарных наук»*

М. Бертло, 1860 г.