

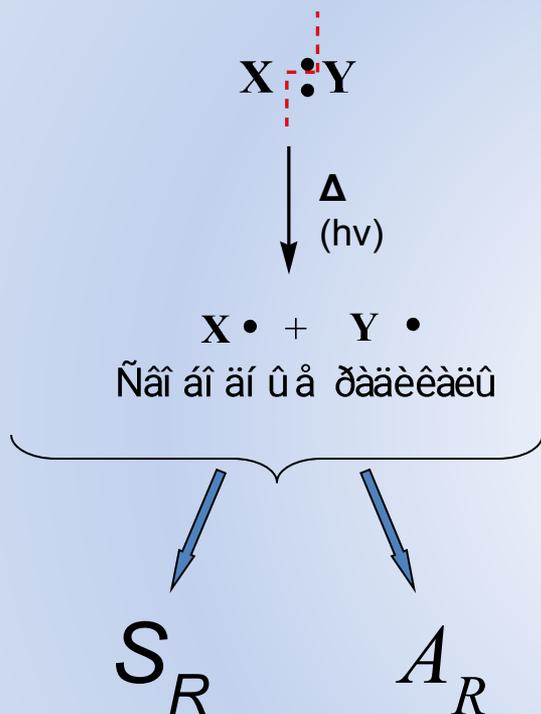
Механизм реакции

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

Зачем знать механизм?

Механизмы разрыва ковалентной связи

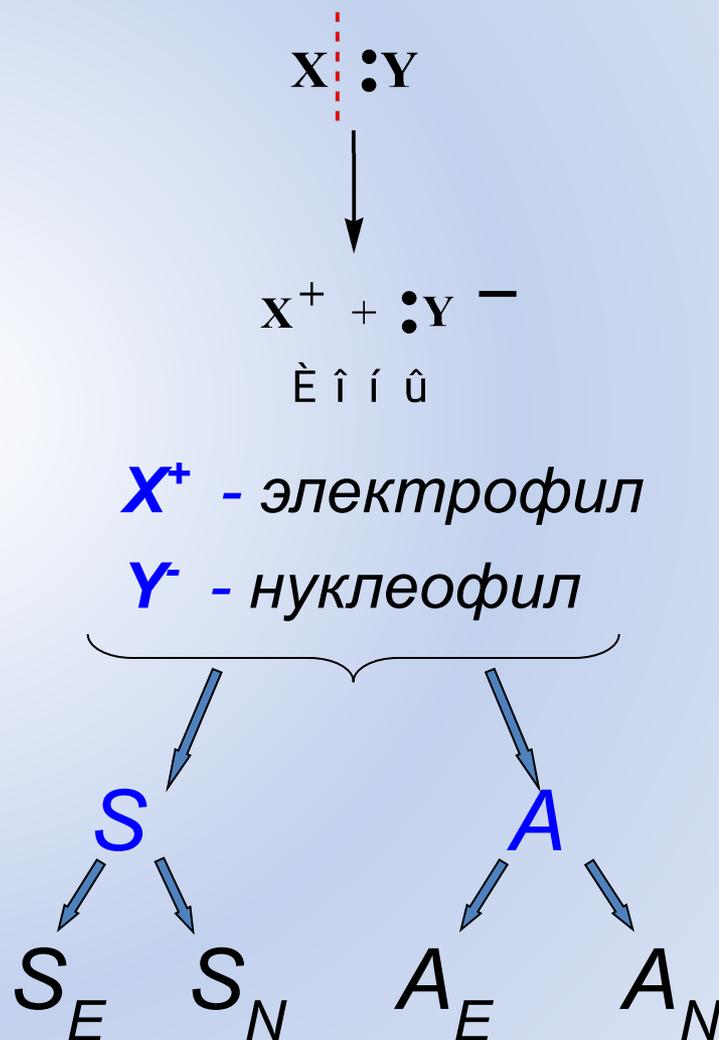
Гомолитический



S – англ. *substitution* –
замещение

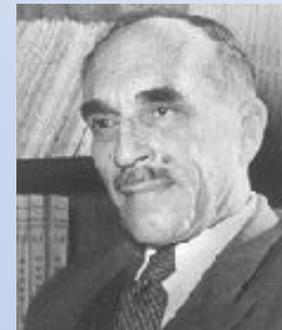
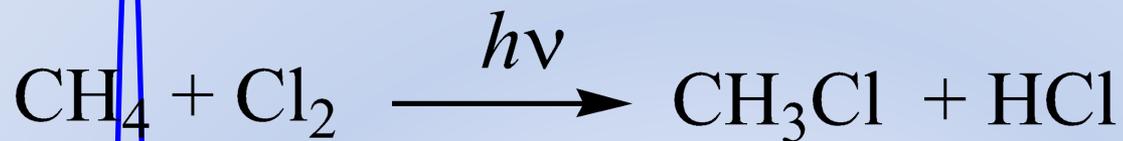
A – англ. *addition* –
присоединение

Гетеролитический



Радикальное замещение





Н.Н.
Семенов
(1896-1986)

1956 г. -

Н.Н. Семенов,
С. Хиншельвуд

Нобелевская

премия по химии

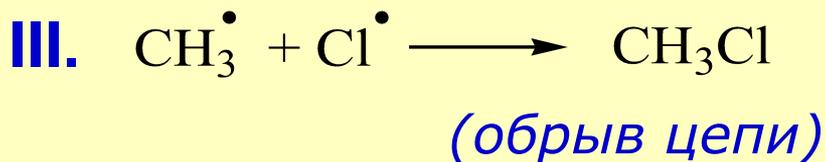
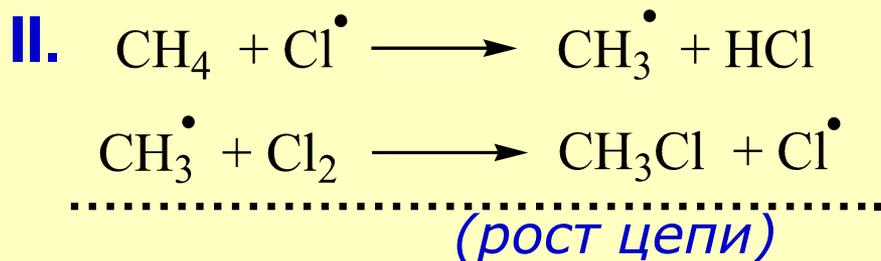
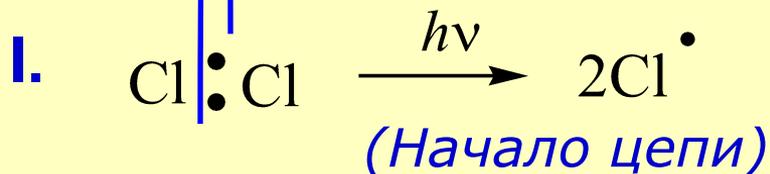
«за исследования
в области механизма
.....

химических реакций»

Сl-Сl 242 кДж/моль
С-Н 435 кДж/моль

S_R

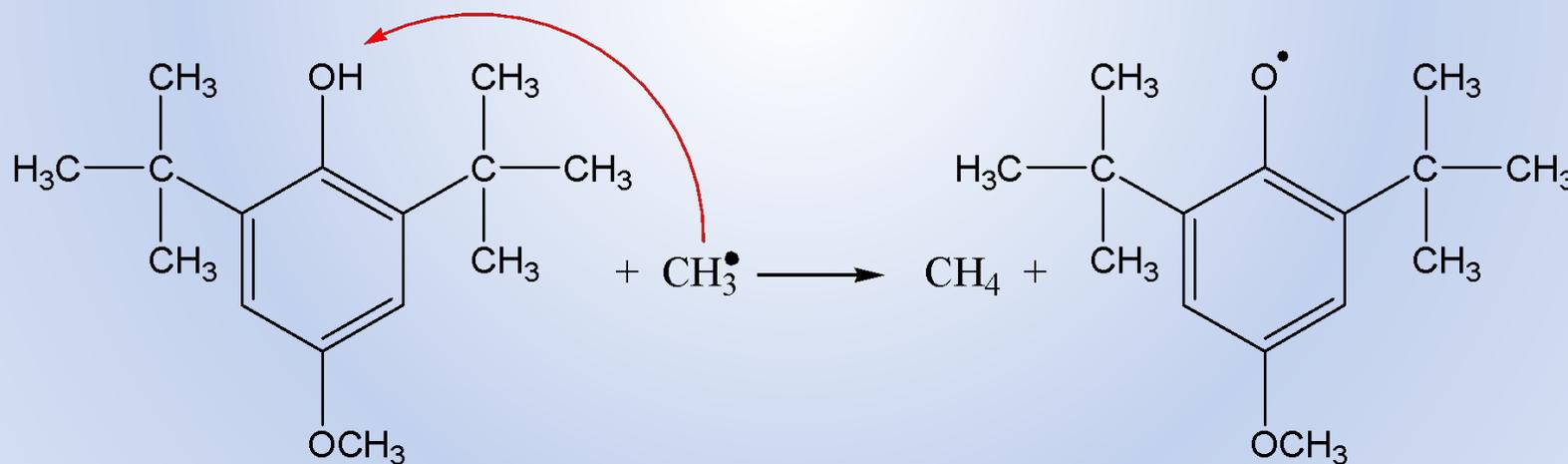
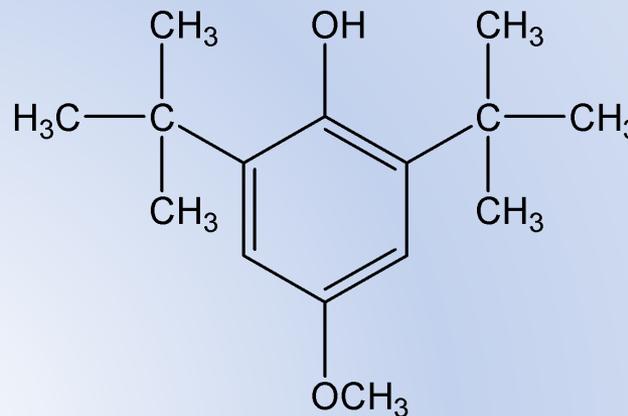
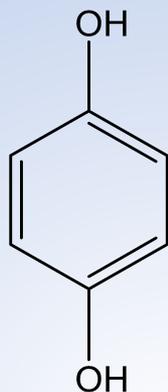
Механизм реакции замещения



Ингибиторы радикальных реакций

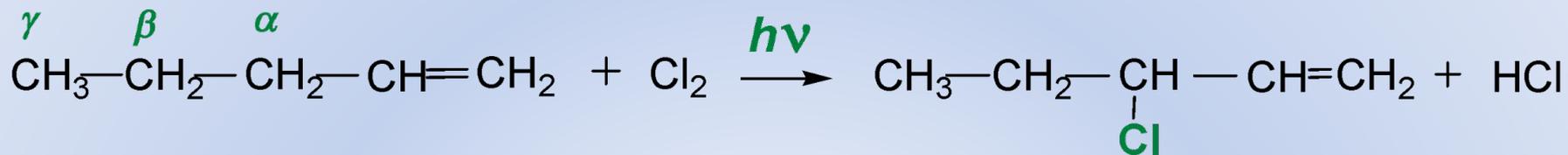
J_2

NO



(от лат. *inhibeo* -
удерживаю)

Радикальное замещение в алкенах



Львов

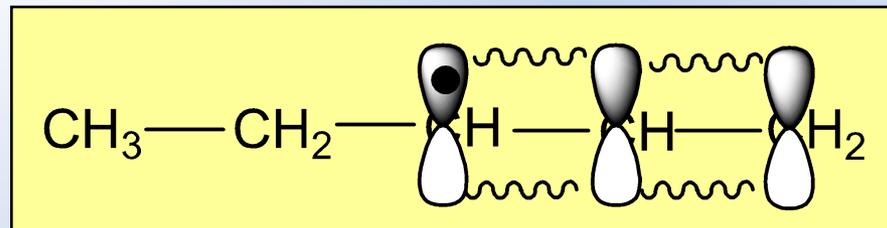
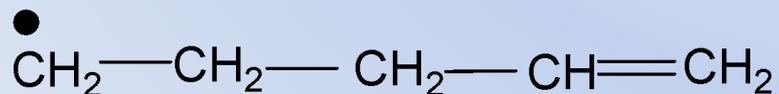
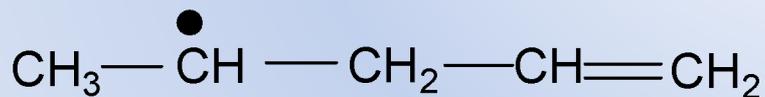
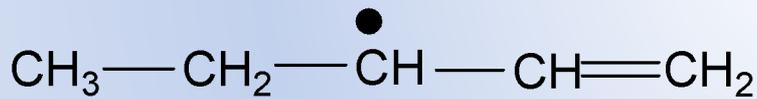
Михаил Дмитриевич

(1848–1899)

Ученик А.М.Бутлерова.

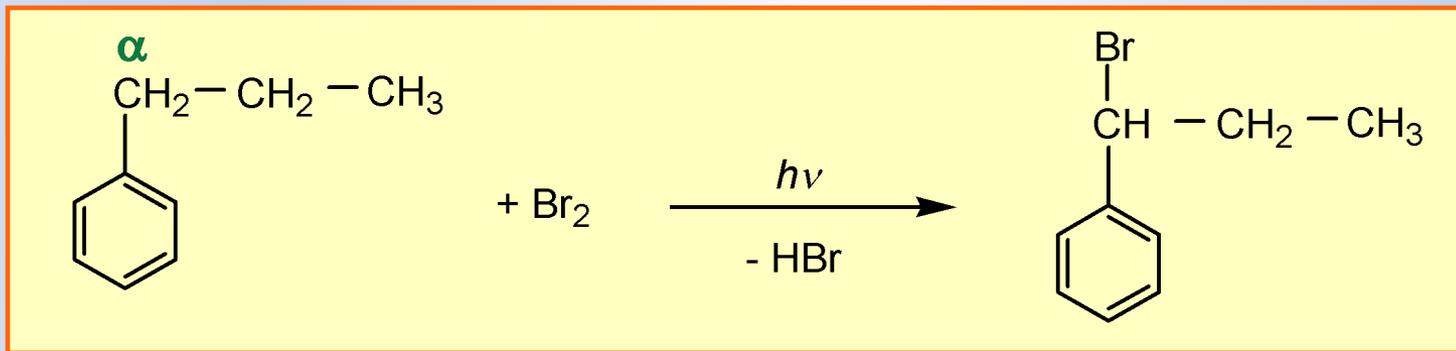
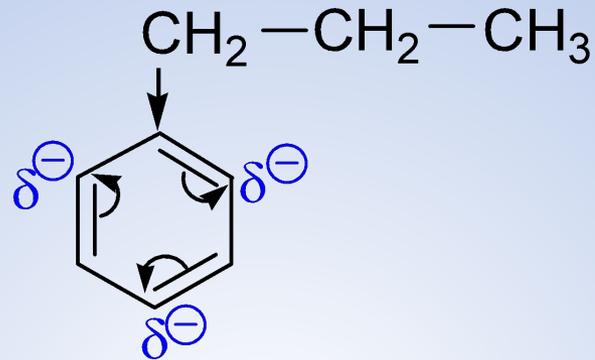
(реакция Львова)

S_R

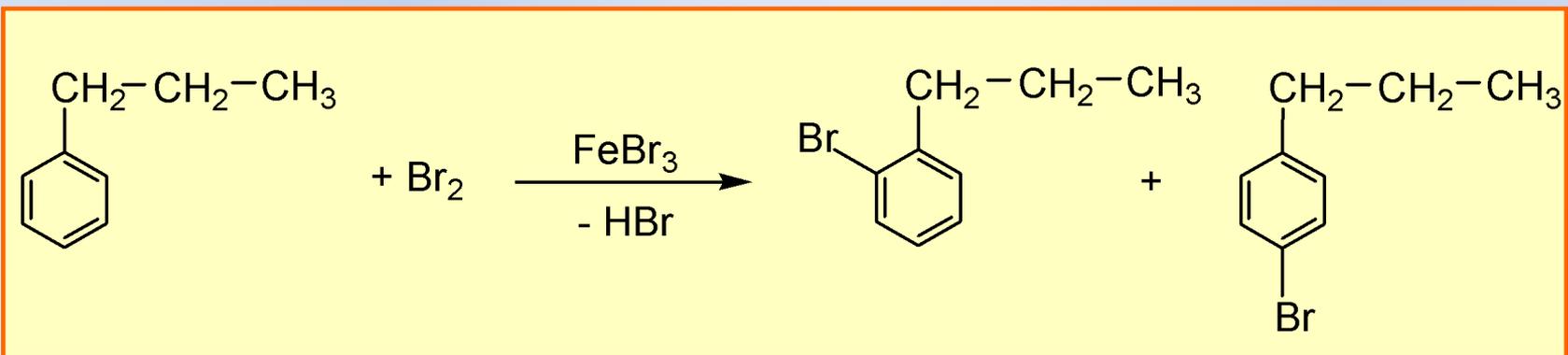


радикал аллильного типа

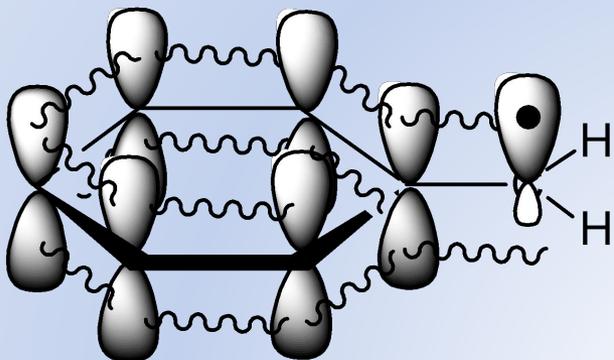
Радикальное замещение в аренах



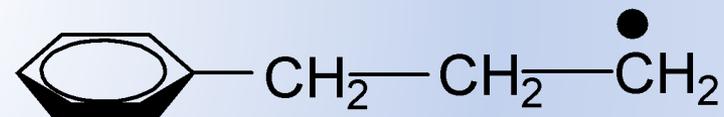
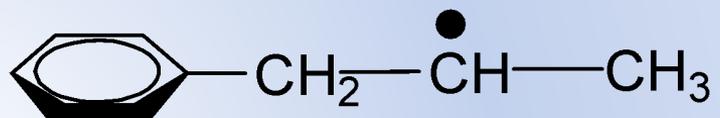
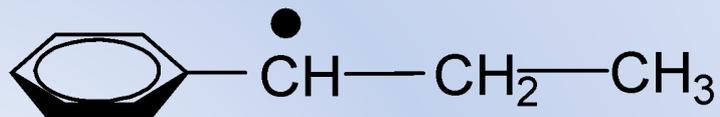
S_R



S_E

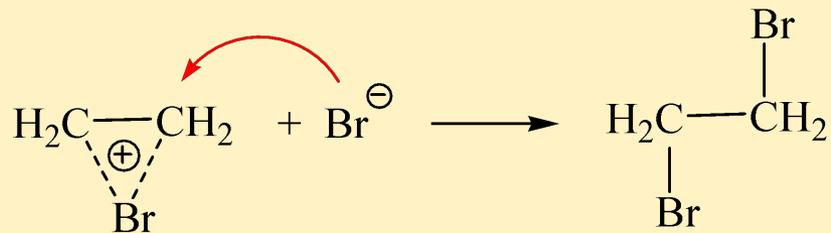
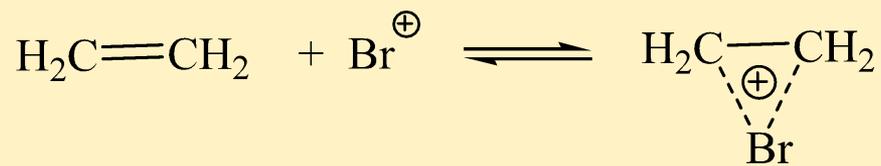
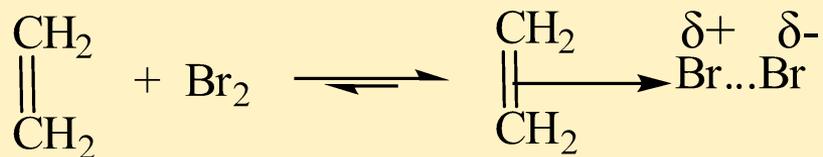


радикал бензильного типа

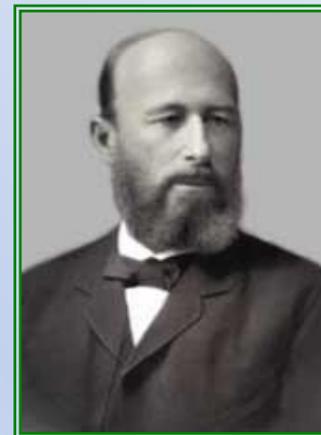


Электрофильное присоединение (АЕ)

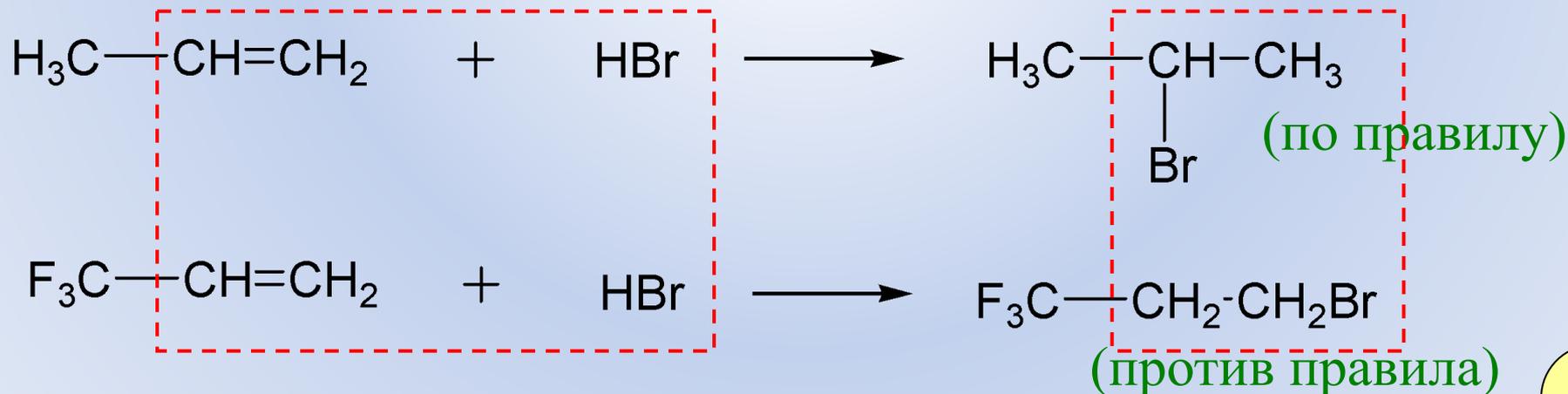
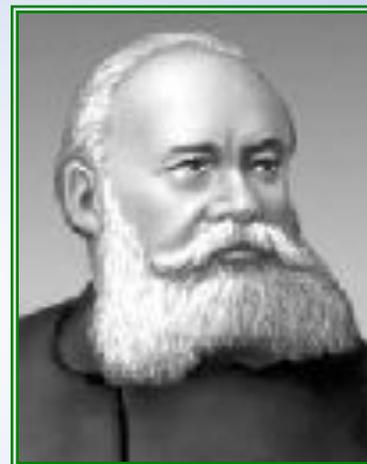
Механизм реакции электрофильного присоединения



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

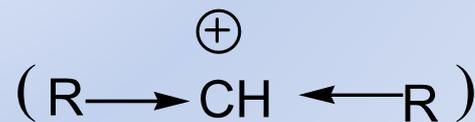
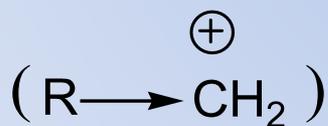
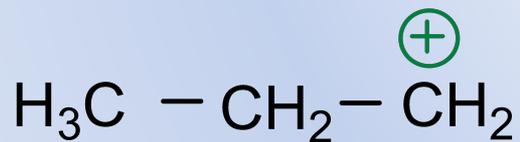
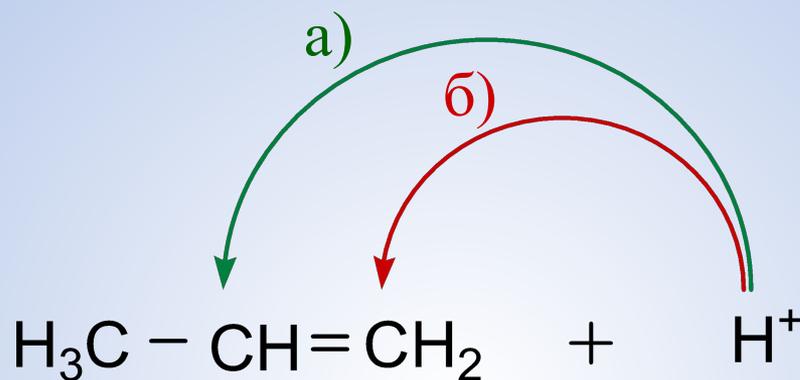


	Csp^3	Csp^2	Csp
ЭО	2,5	2,8	3,2

Электронная интерпретация правила Марковникова

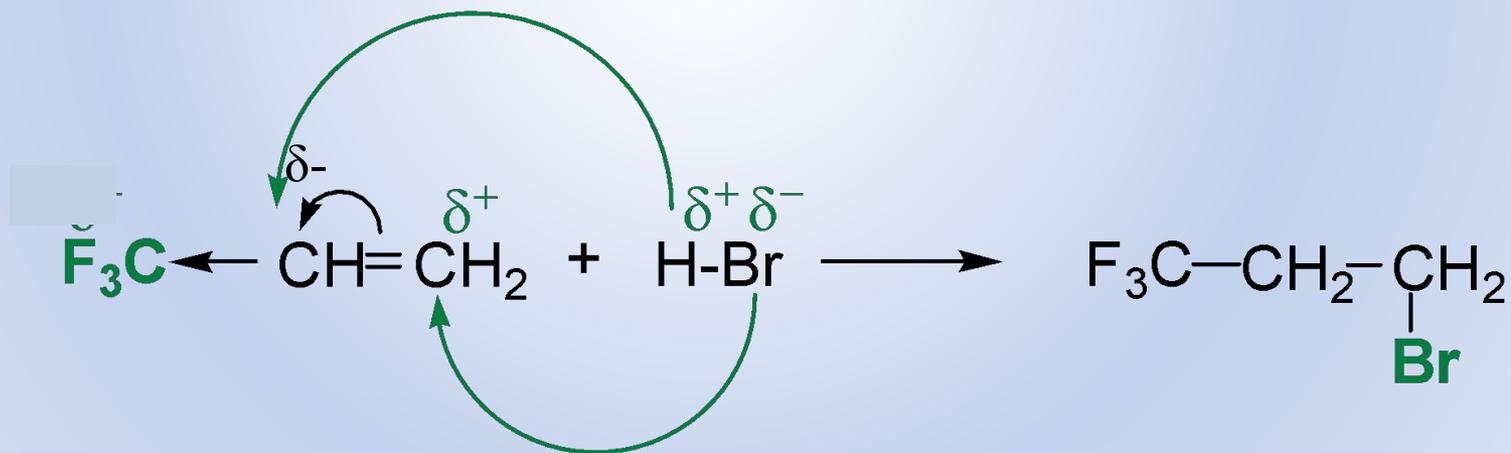
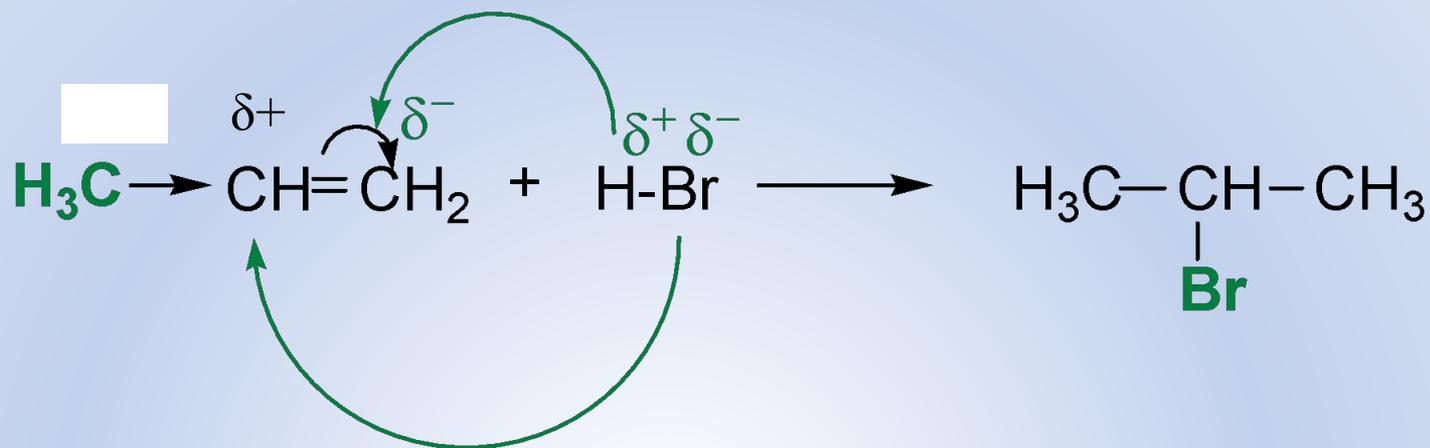


1



2
1

2



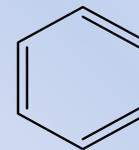
2
2

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

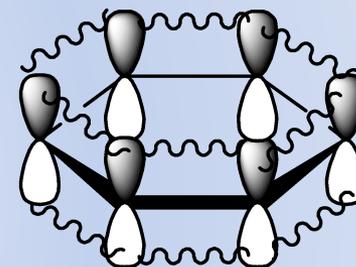
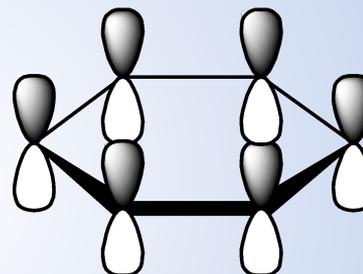
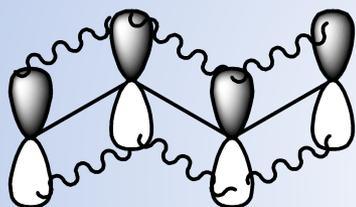
а) π - π -сопряжение



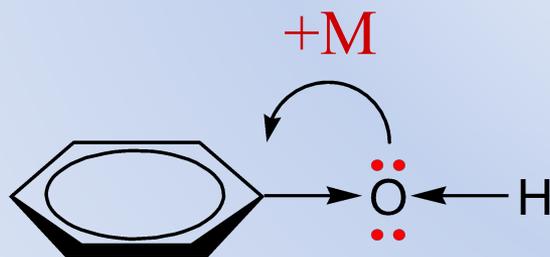
Бутадиен-1,3



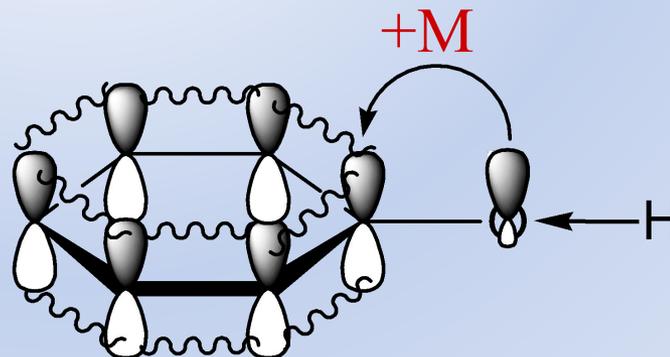
бензол



б) p - π -сопряжение

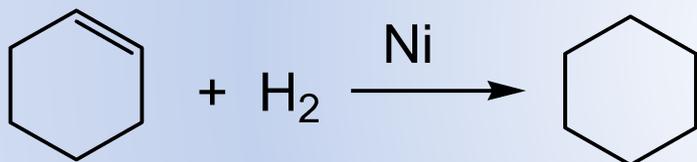
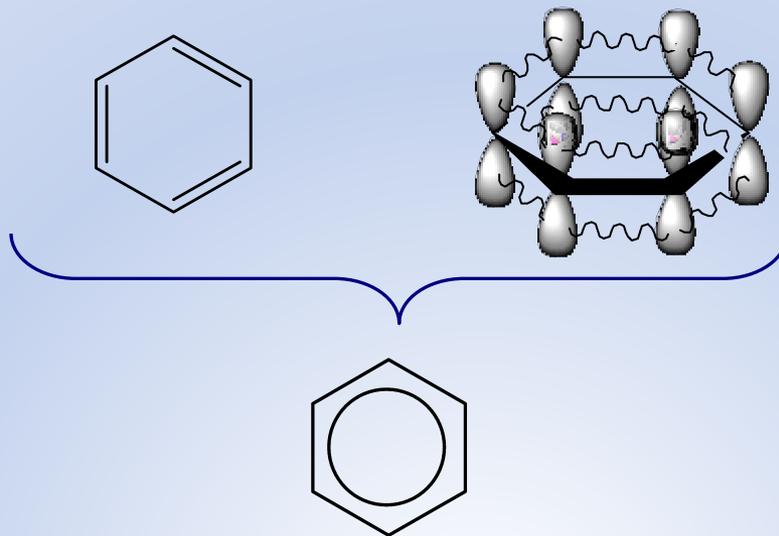


фенол

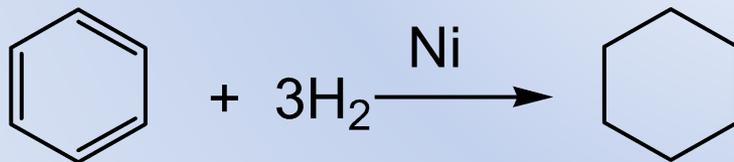


Электрофильное замещение

SE



$\Delta H = - 28,6$ ккал/моль (A)

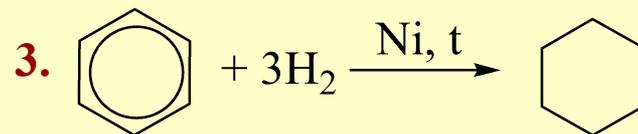
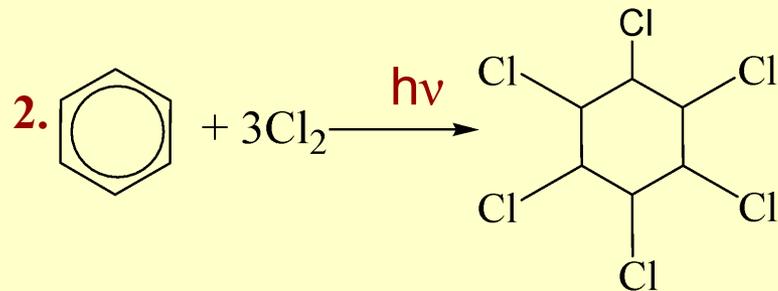
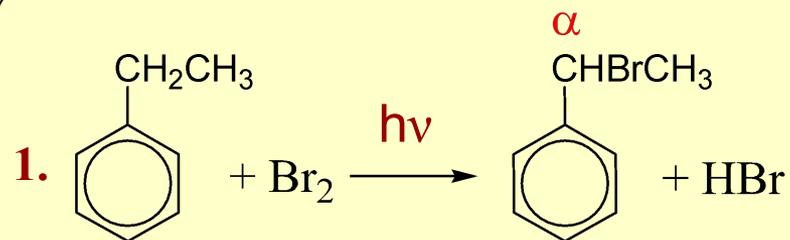
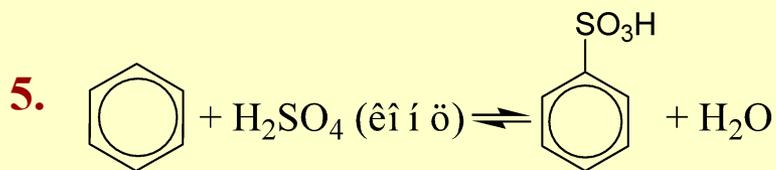
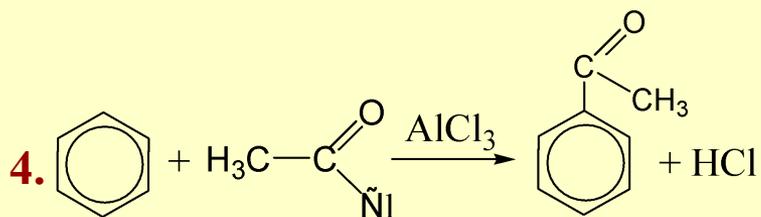
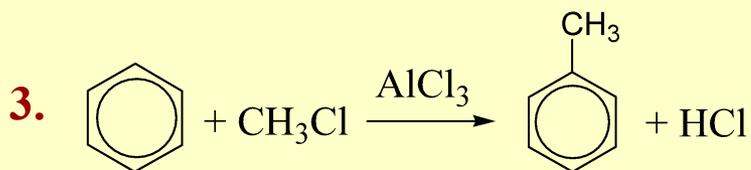
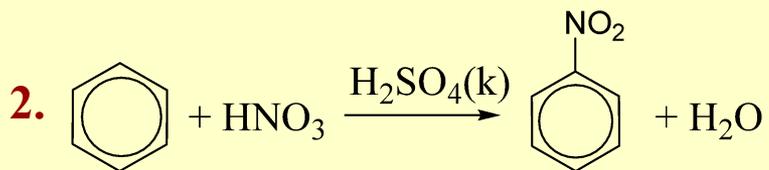
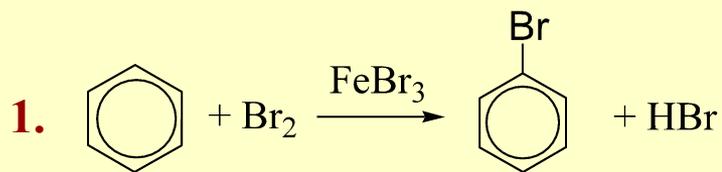


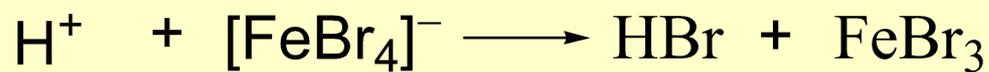
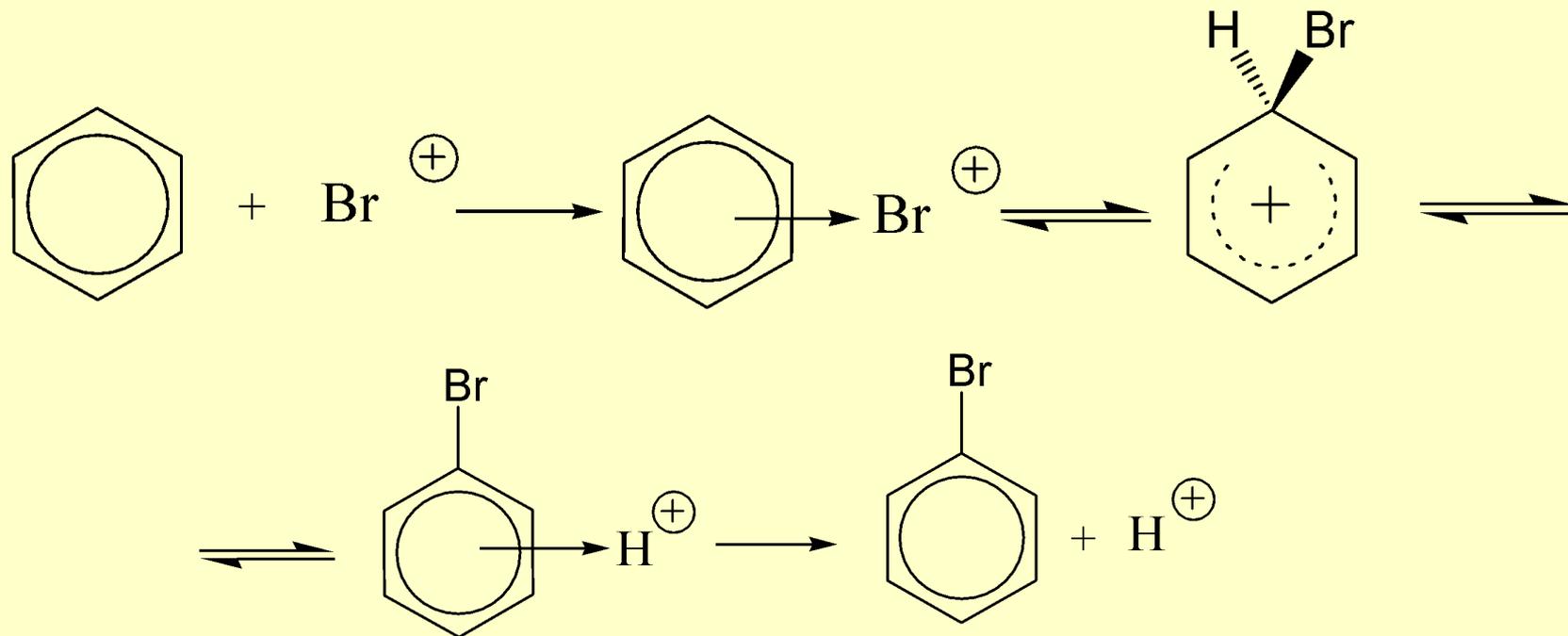
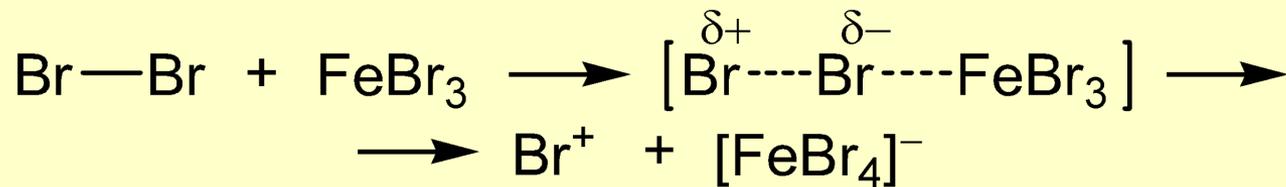
$\Delta H = - 49,8$ ккал/моль (B)

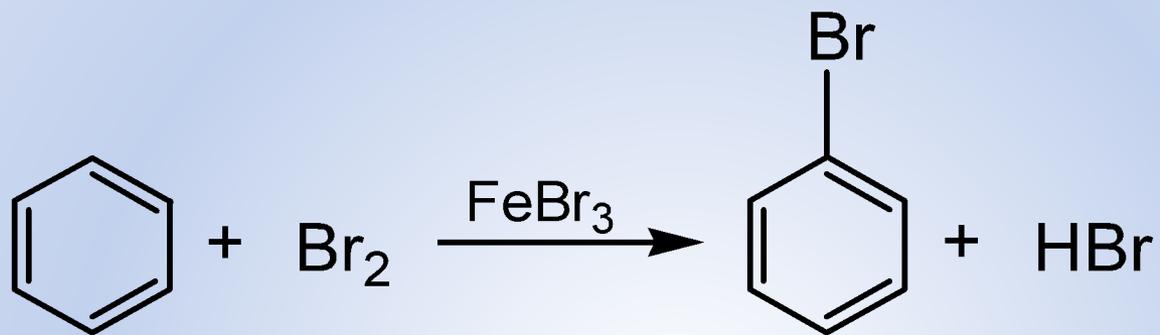
$3A \neq B$

36 ккал/моль

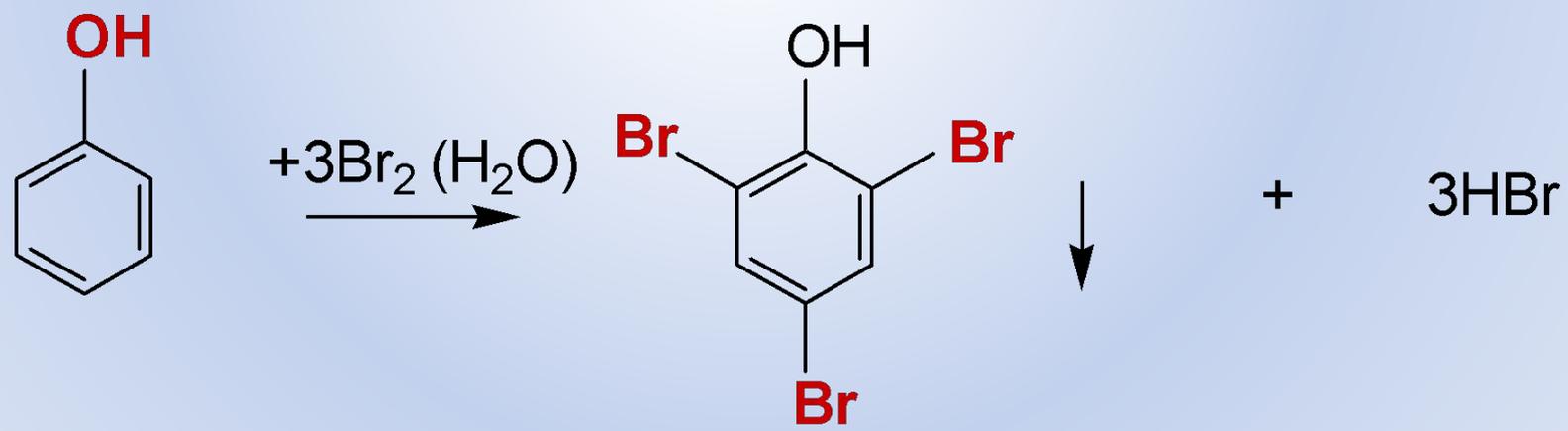
Химические свойства бензола



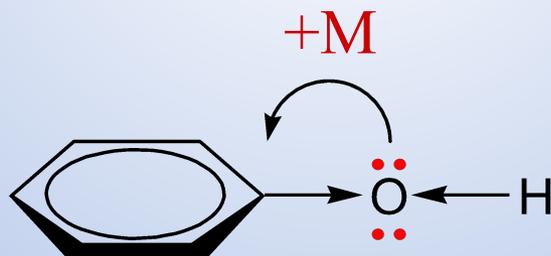
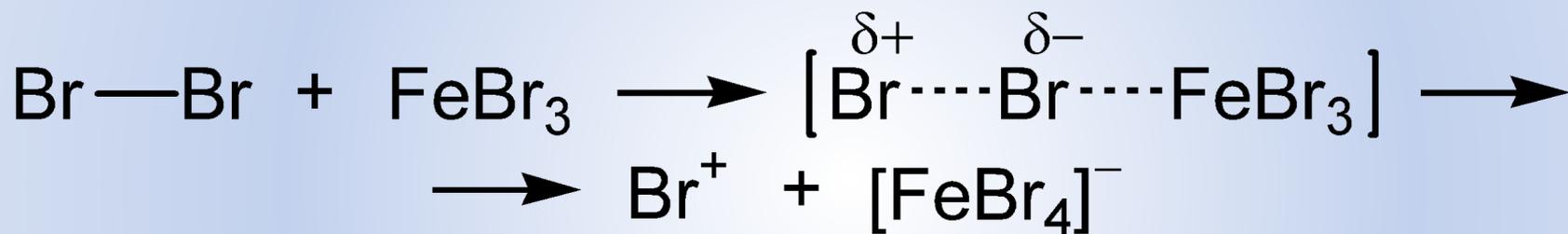
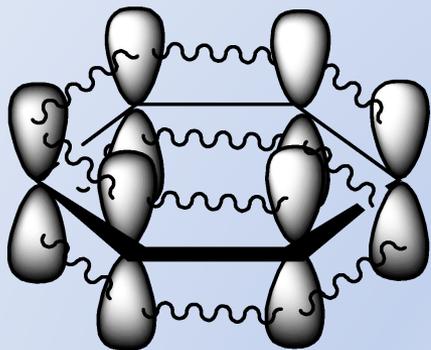




бромбензол



2,4,6-трибромфенол

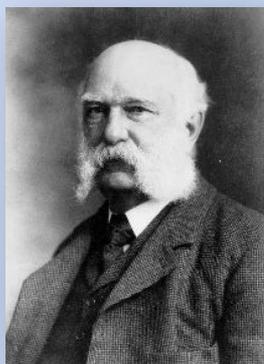


фенол

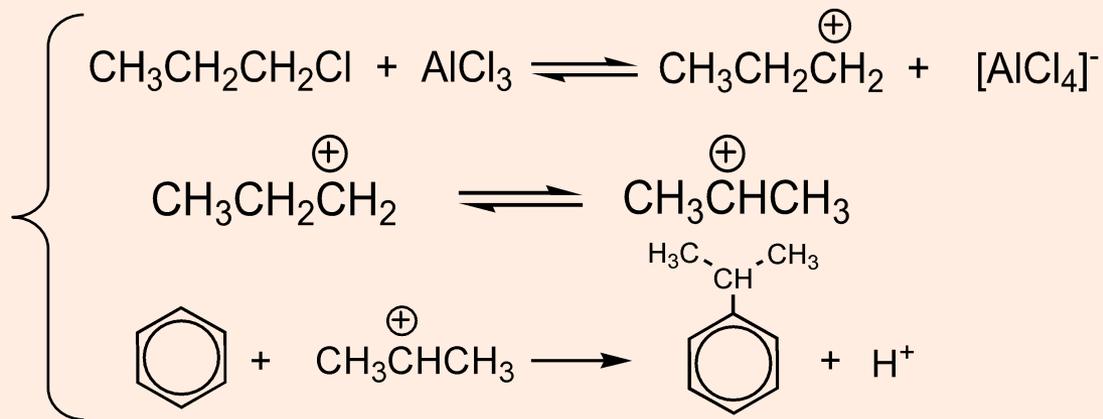
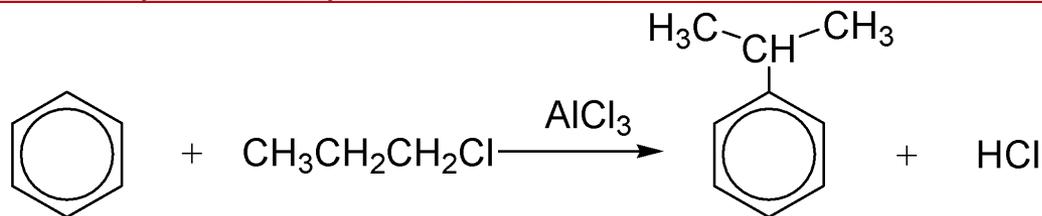
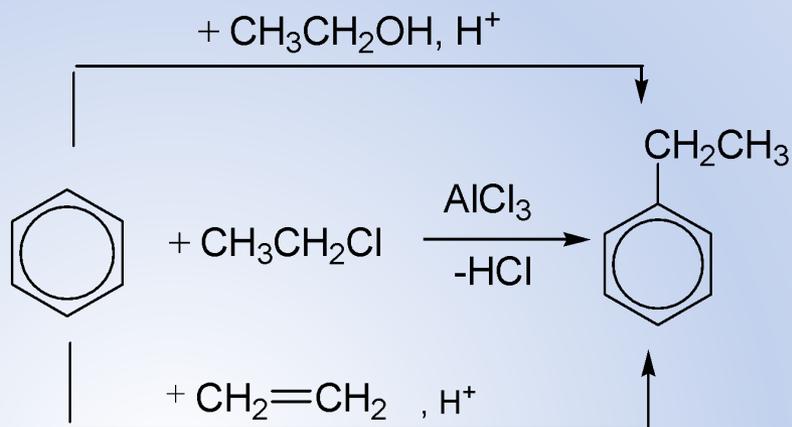
Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)

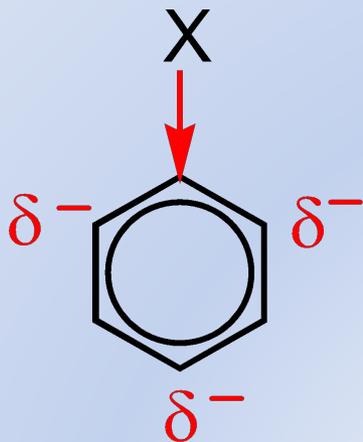


Шарль Фридель
(1832-1899)



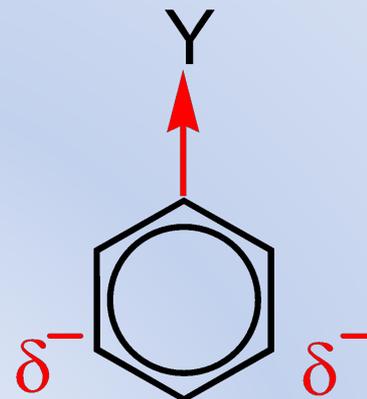
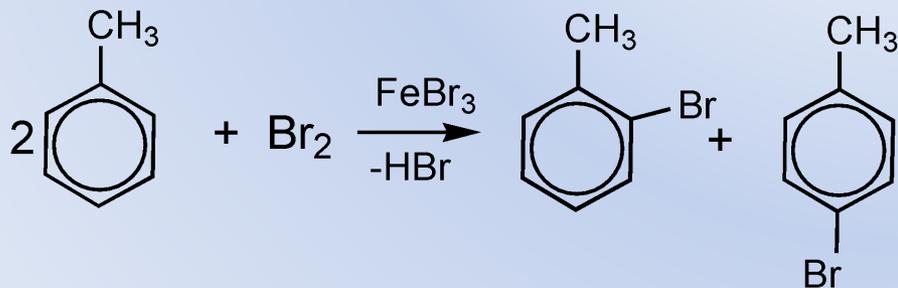
Джеймс Мейсон
Крафтс
(1839-1917)



**X:**

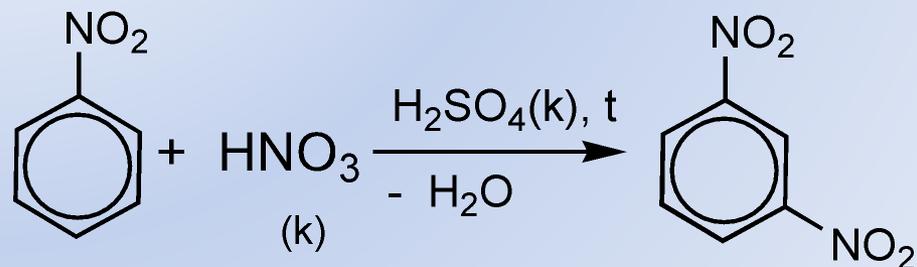
R-, *-OH*, *-NH₂*, *-NHR*,
-NR₂, *-OR*
F-, *Cl-*, *Br-*, *I-*

орто-, пара- ориентанты

**Y:**

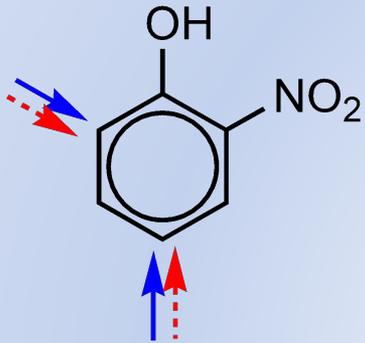
-NO₂, *-COOH*,
-C=O, *-SP₃H*, *-C≡N*; *-COH*

мета- ориентанты

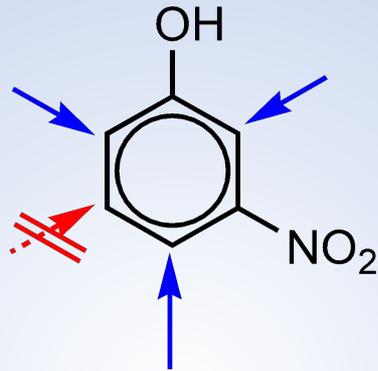


Согласованная и несогласованная ориентация

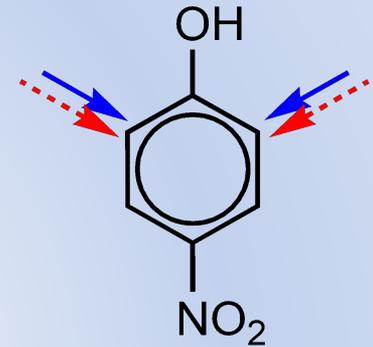
1



согл.

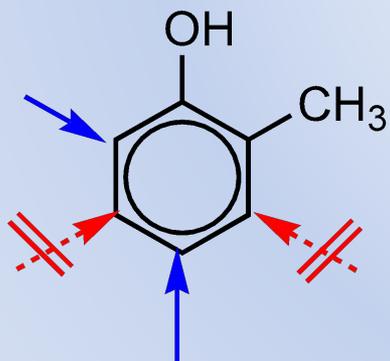


несогл.

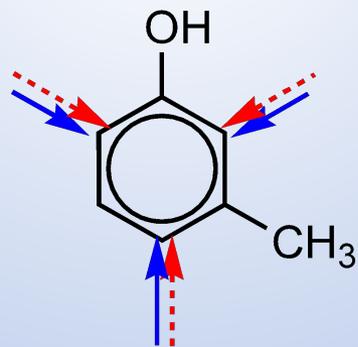


согл.

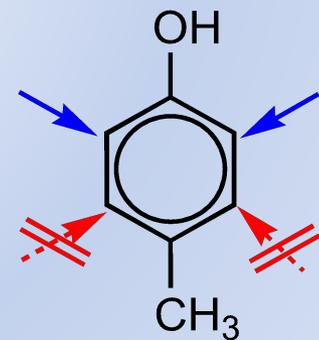
2



несогл.



согл.



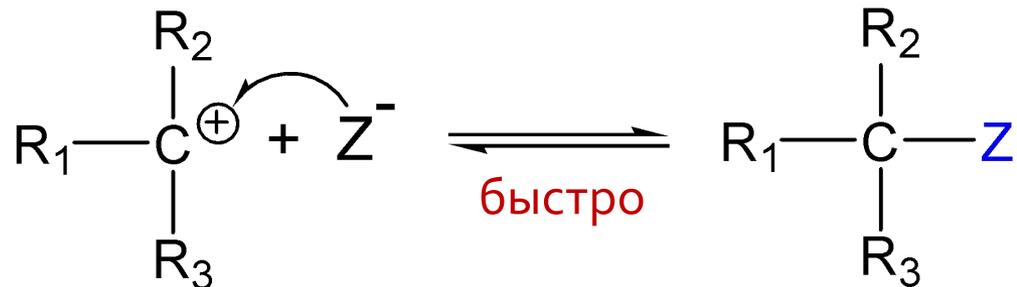
несогл.

Нуклеофильное замещение S_{N1}

1.

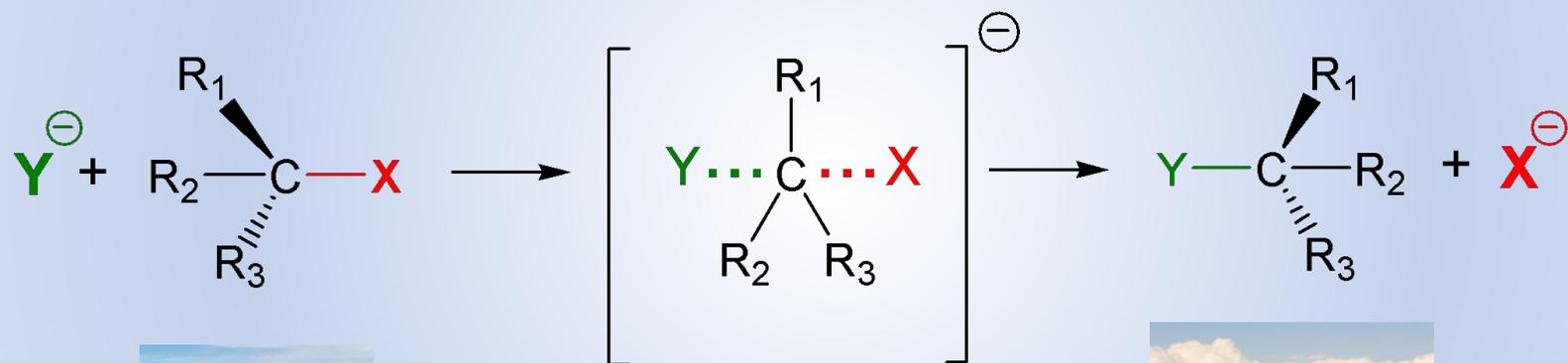


2.

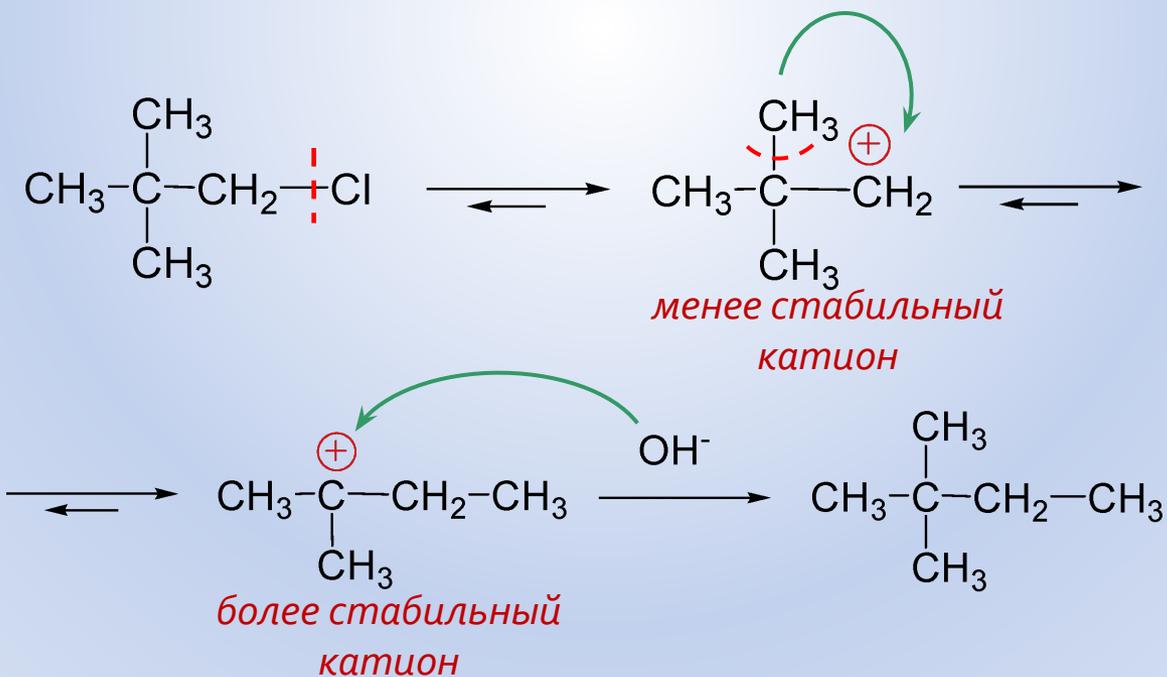
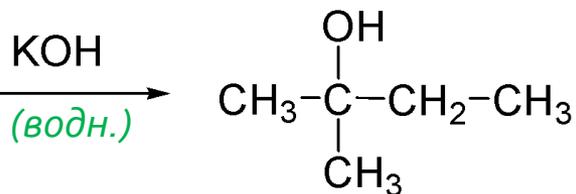
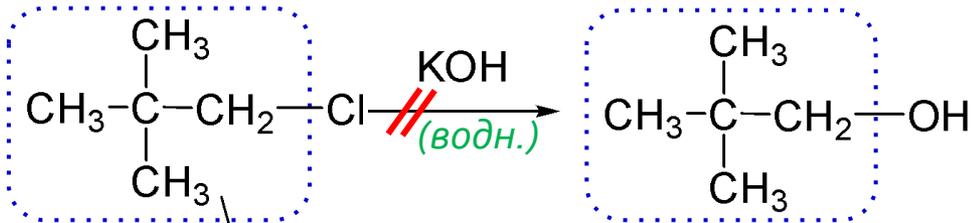


Нуклеофильное замещение S_{N2}

«*push-pull*» – «*тяни-толкай*»



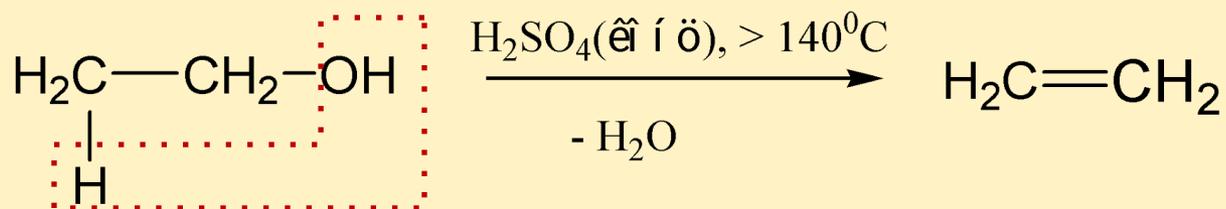
Модель «*вывернутого зонтика*»



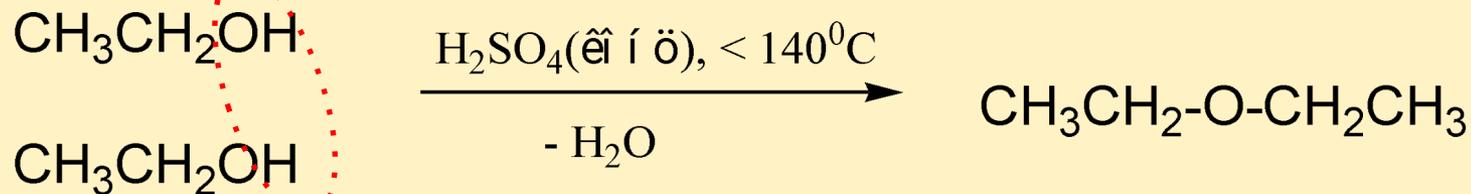
Кислотный катализ

Реакция дегидратации спиртов

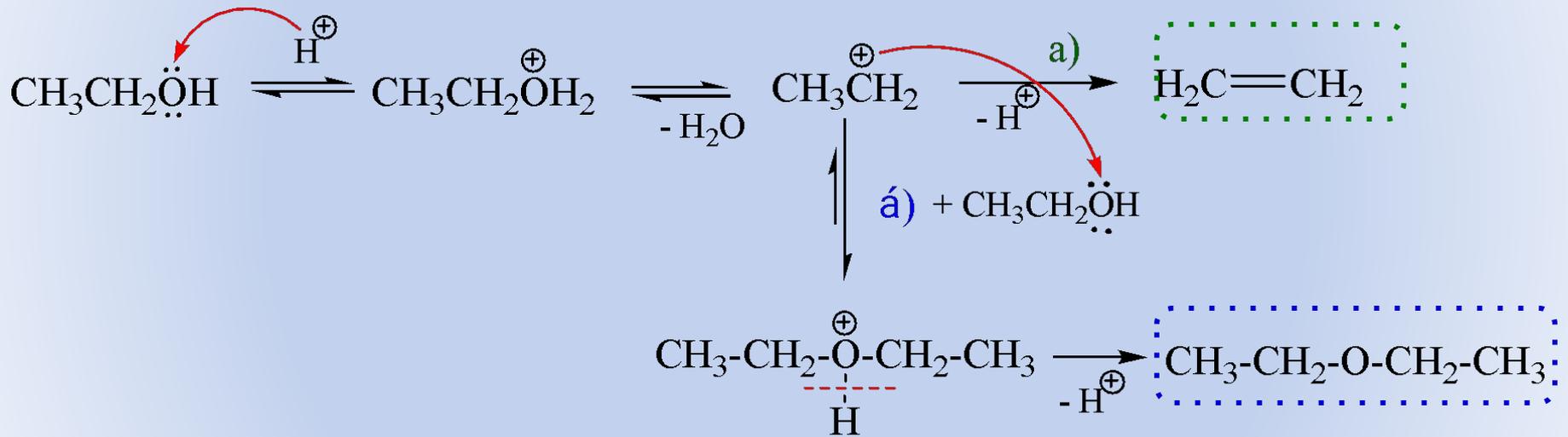
А) Внутримолекулярная

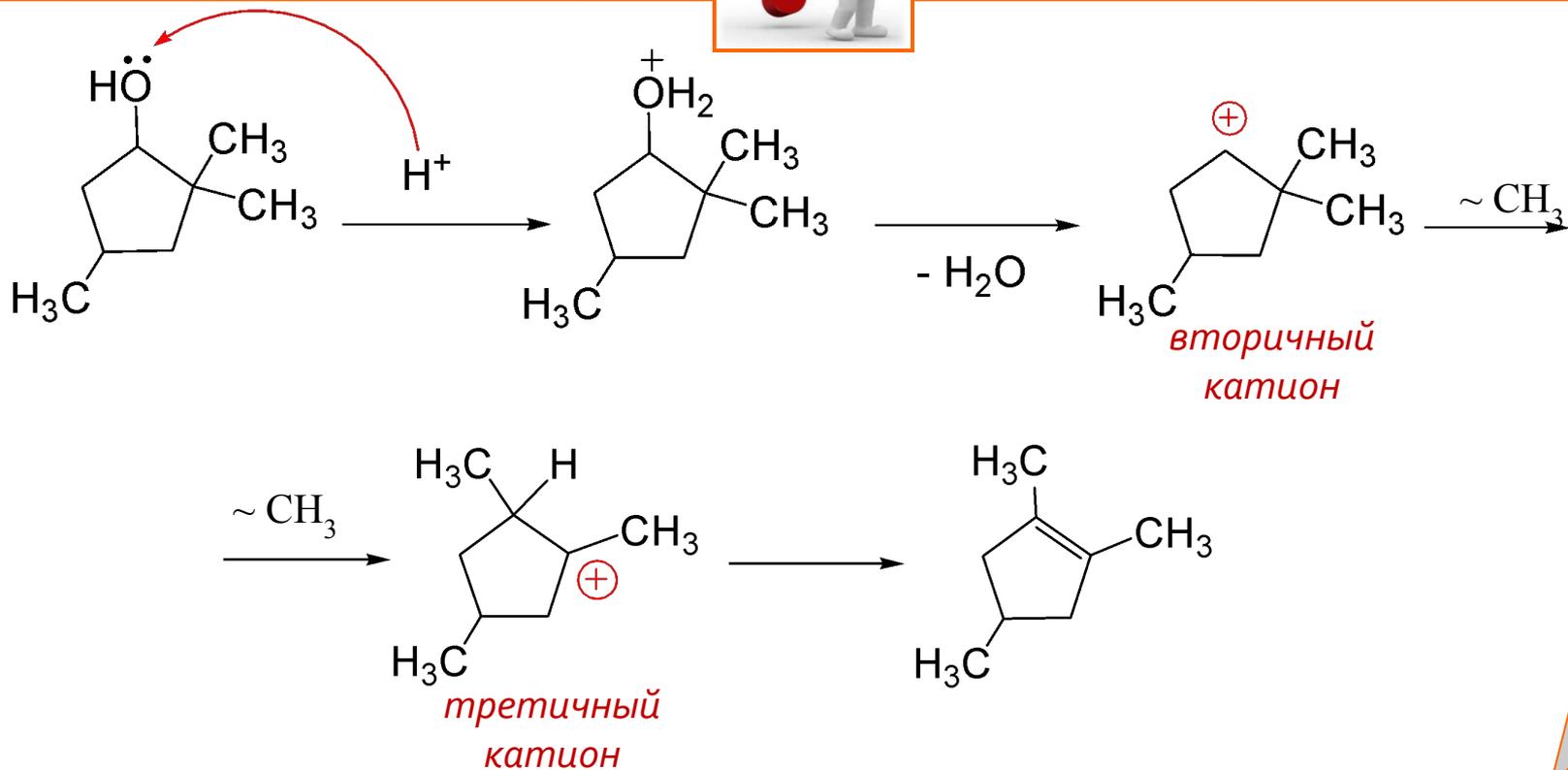
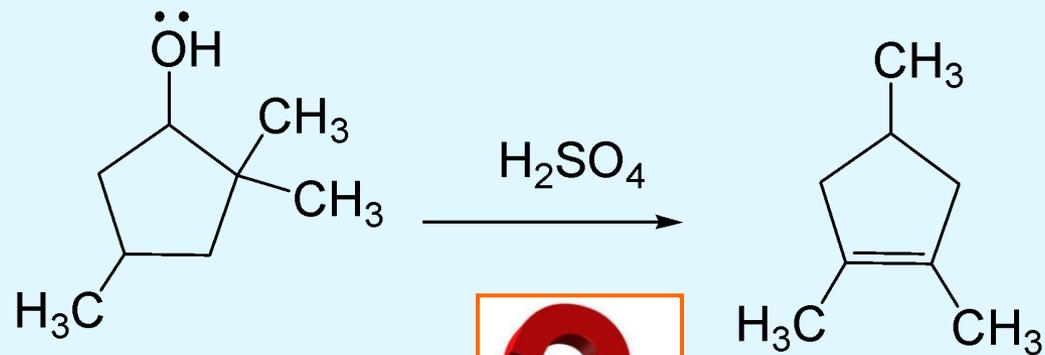


Б) Межмолекулярная

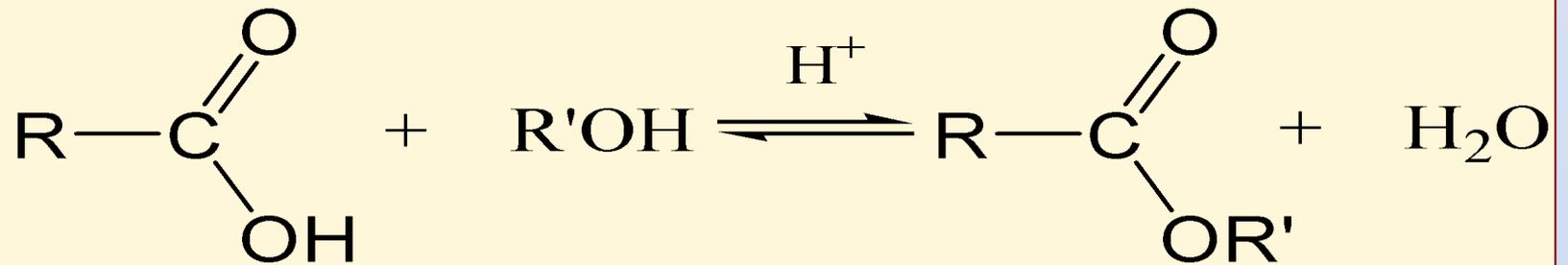


Механизм реакции дегидратации

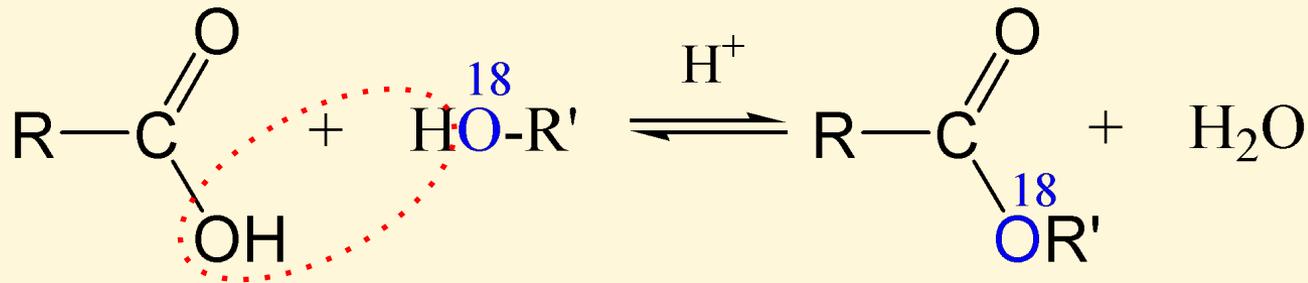




Реакция этерификации

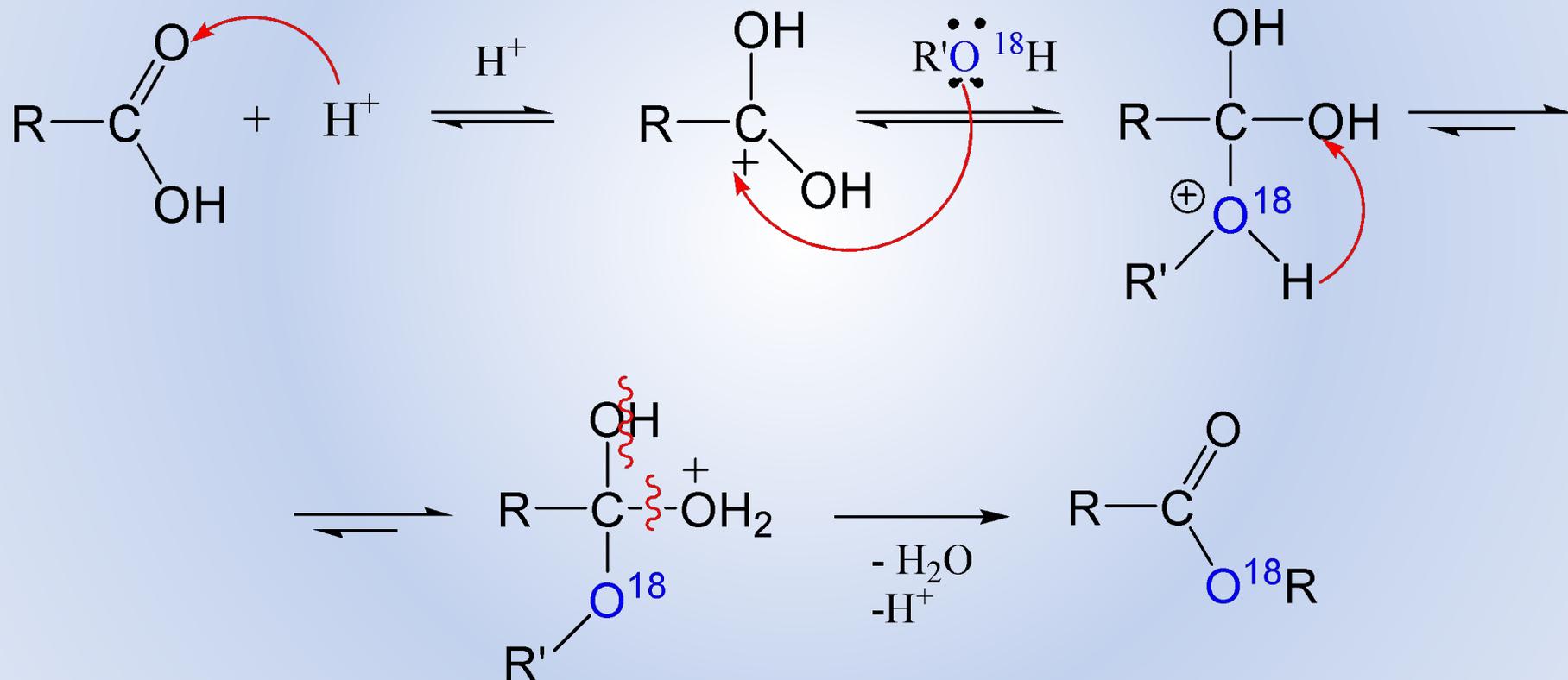


?



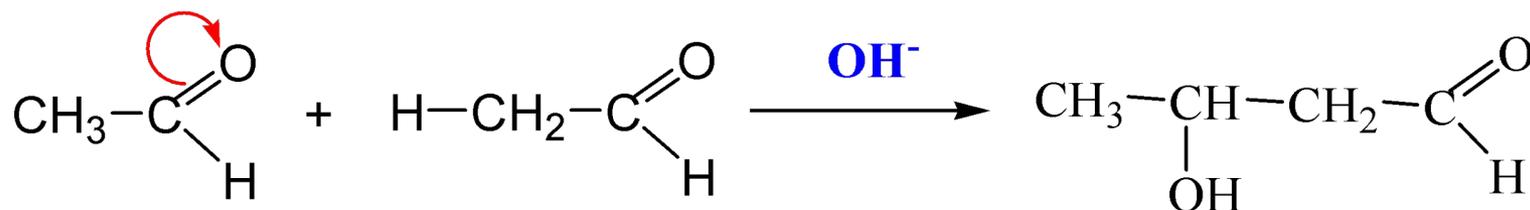
Этерификация –
от лат. слова *aether* –
эфир.

Механизм реакции этерификации

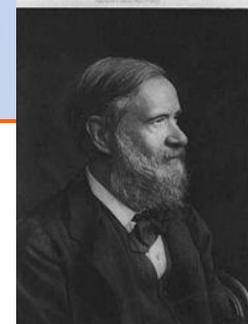
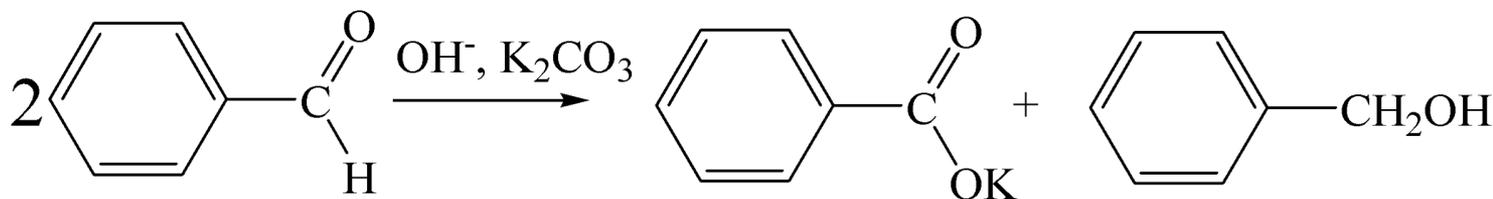


Основной катализ

Альдольная конденсация



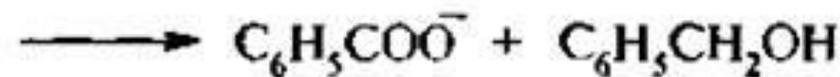
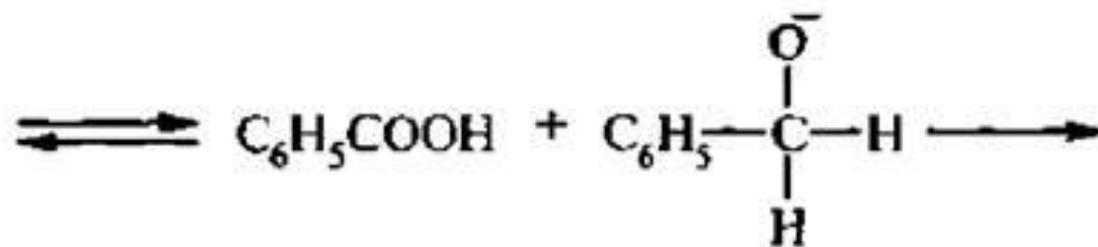
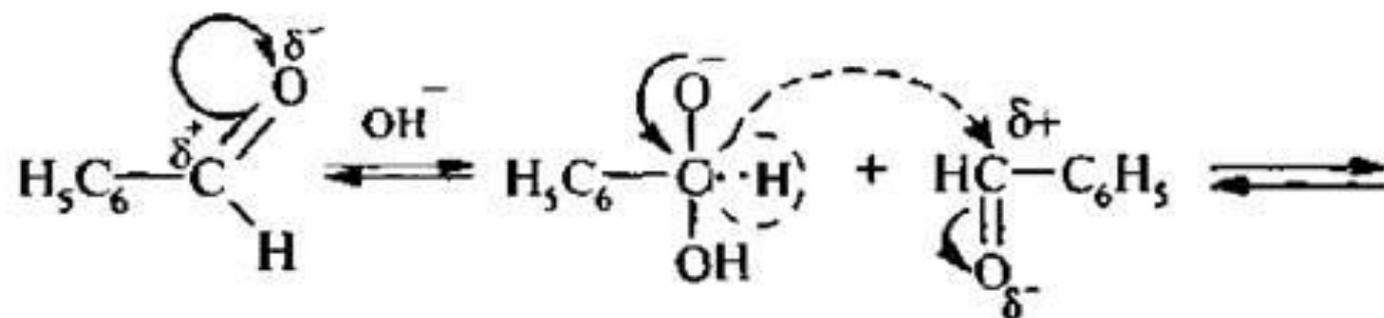
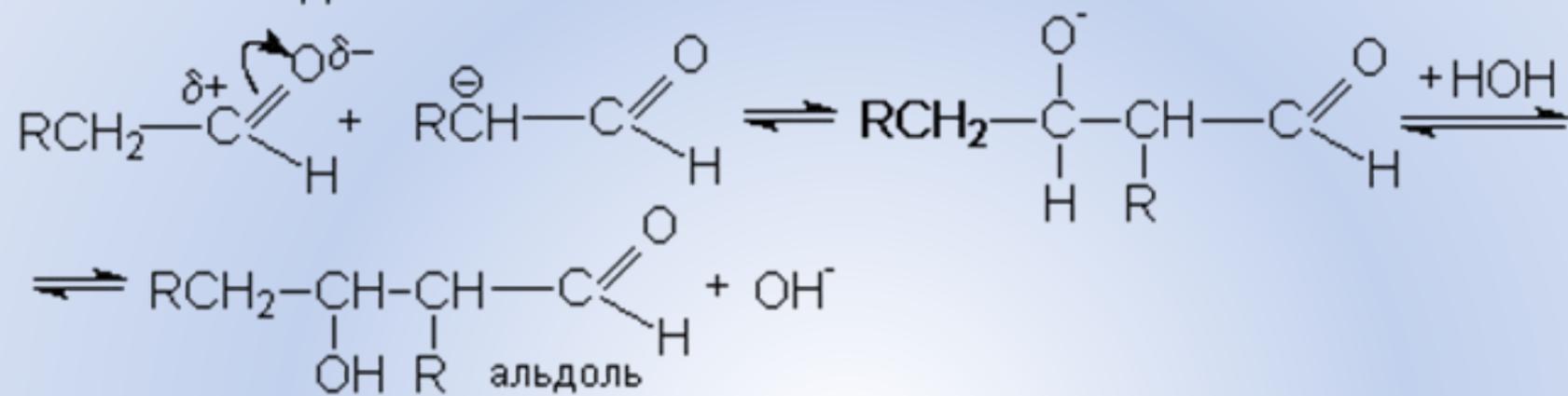
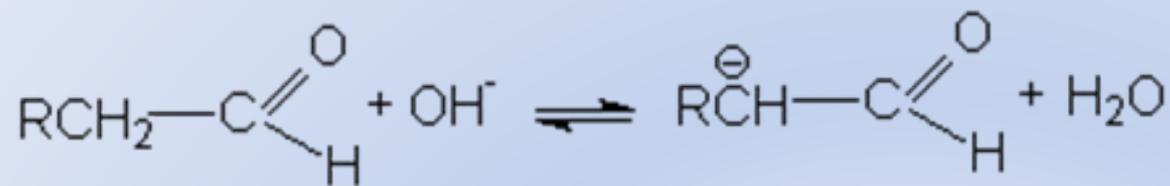
Реакция Канниццаро



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

Реакционные центры в молекулах карбонильных соединений на примере уксусного альдегида

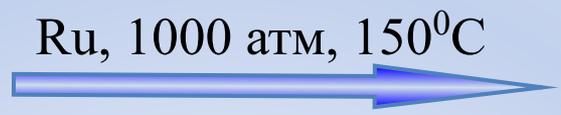






Fe/Al₂O₃, Ru,
Co, Ni

Реакция Фишера-Тропша
СИНТИН
(синтетический бензин)



ПАРАФИНЫ



ИЗОПАРАФИНЫ



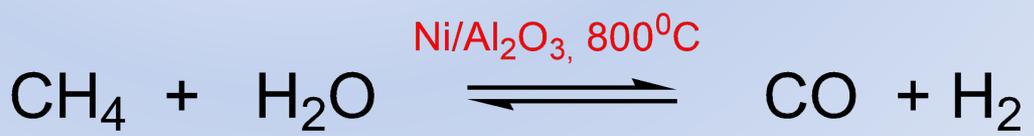
**ТОЛУОЛ,
КСИЛОЛЫ**



ВЫСШИЕ СПИРТЫ



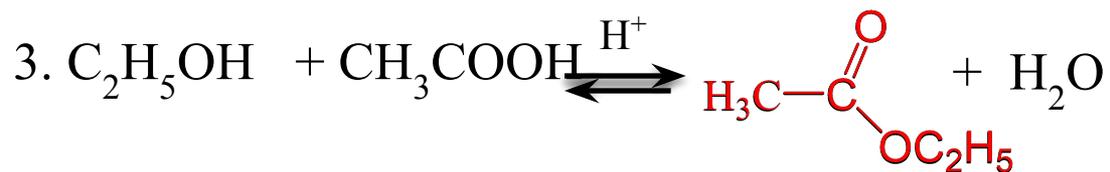
CH₃OH



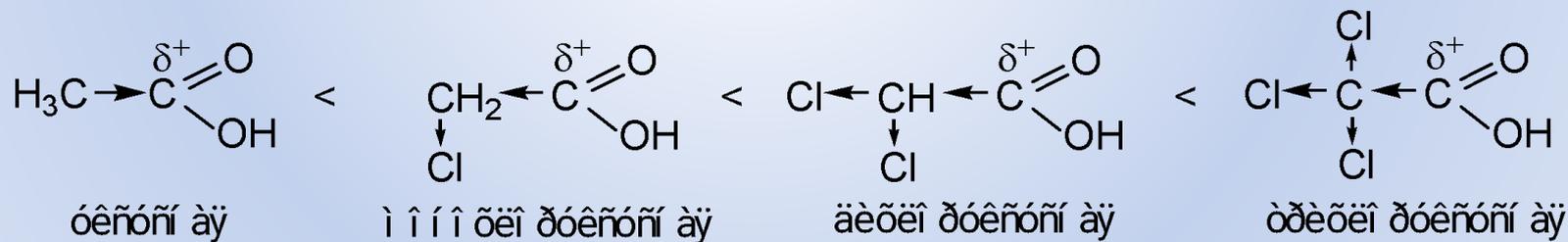
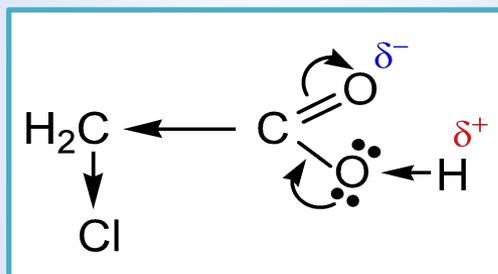
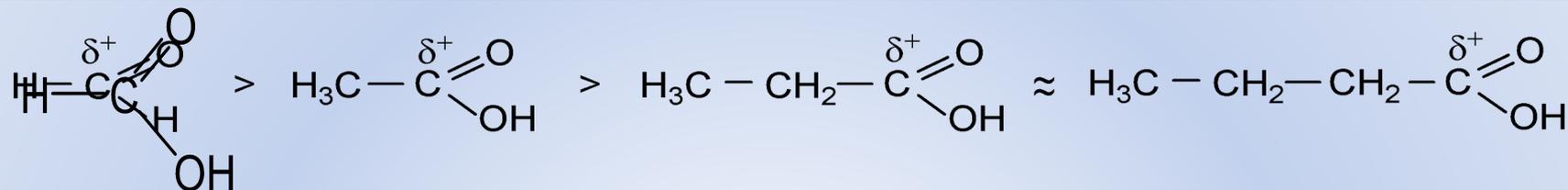
Какие из следующих утверждений верны?

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.

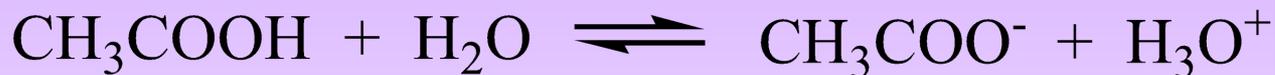
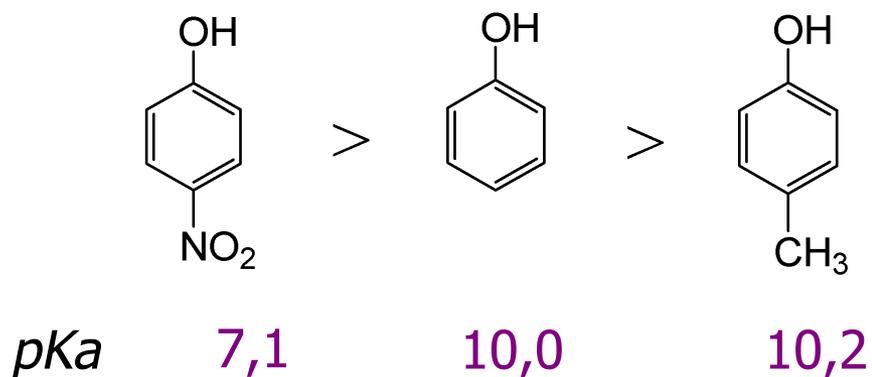
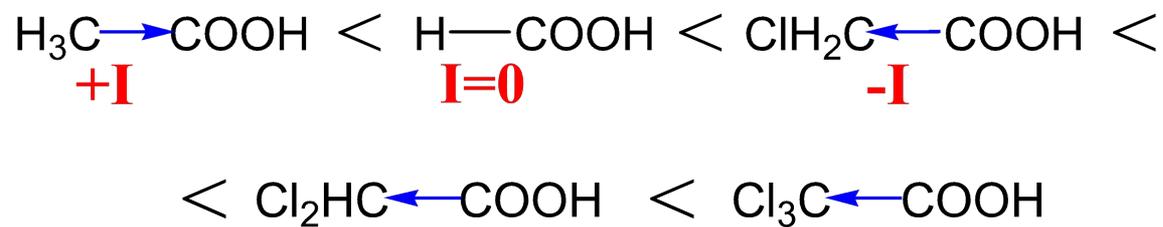
С разрывом связи O-H у спиртов идут реакции



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:

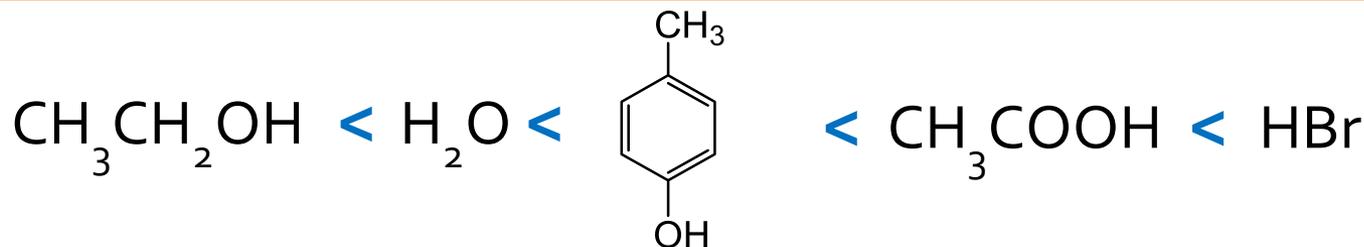
а) фенол; муравьиная кислота; хлороводородная кислота; пропанол-1; угольная кислота;

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

а)



б)



Дипольные моменты (μ) 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?



$$\text{C-Cl} = 0.177 \text{ нм}$$

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

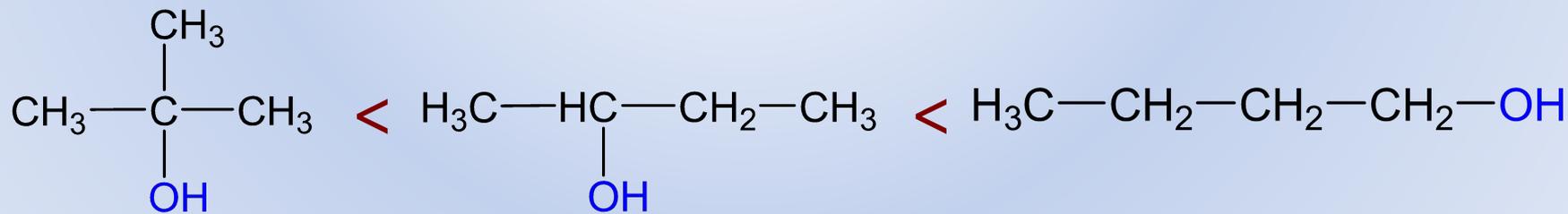


$$\text{C-Cl} = 0,169 \text{ нм}$$

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



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



2-метилпропанол-2

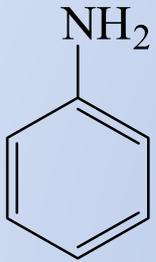
бутанол-2

бутанол-1

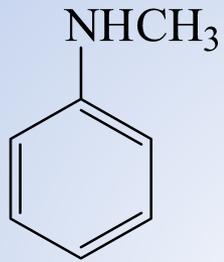
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА



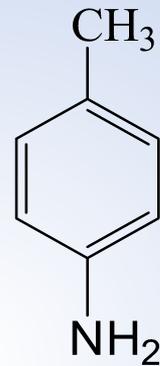
АМИНЫ



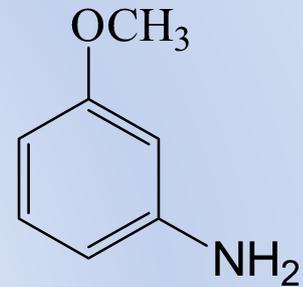
анилин
н



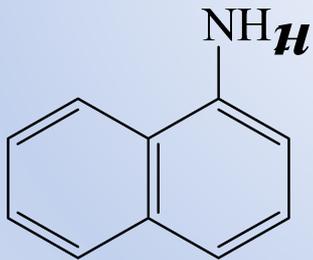
N-
метиланилин



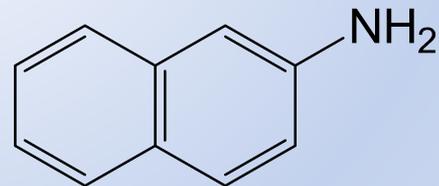
п-толуидин



м-анизидин

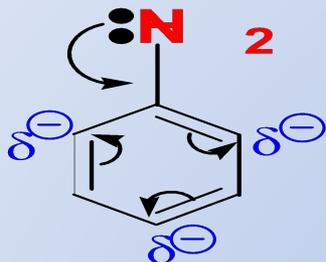


α-
нафтиламин
н

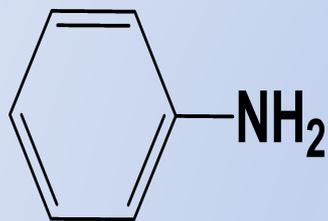


β-
нафтиламин
н

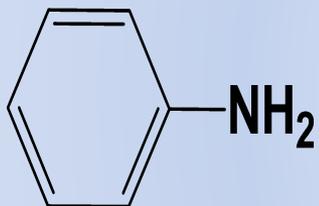
Основность аминов



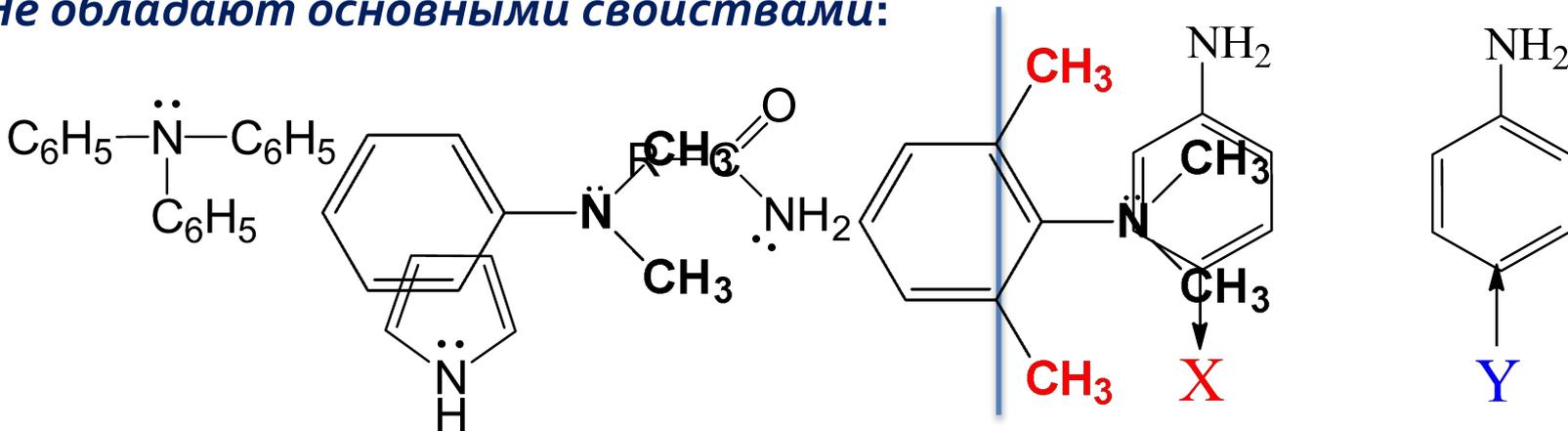
Основность в газовой фазе



Основность в жидкой фазе



Не обладают основными свойствами:





Более слабым основанием, чем аммиак является

1. диэтиламин

2. анилин

3. диметиламин

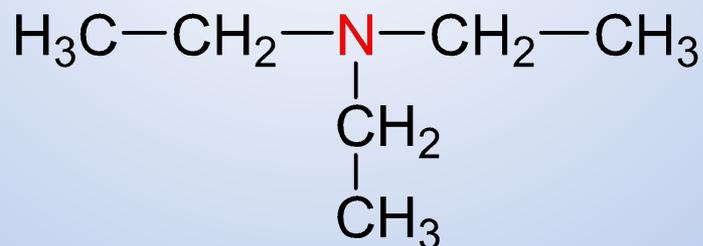
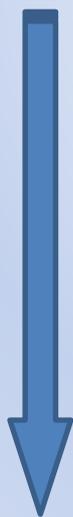
4. дифениламин

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

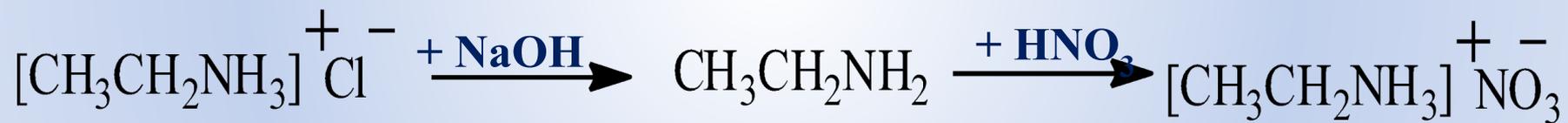
Какие из следующих утверждений полностью верны?

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

+ HNO₃





Хлоридфениламмония

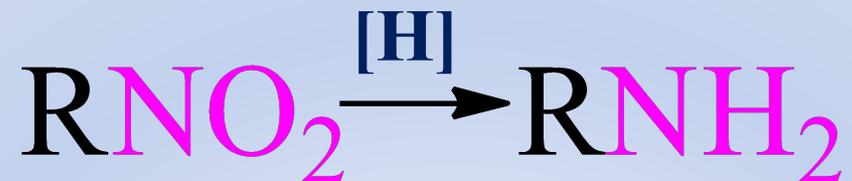
1. Реагирует с KOH

2. Имеет молекулярную структуру

3. Реагирует с AgNO_3

4. Обесцвечивает бромную воду

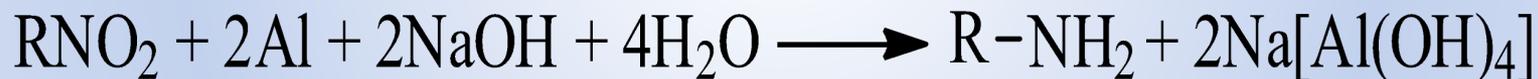
5. Реагирует с HCl



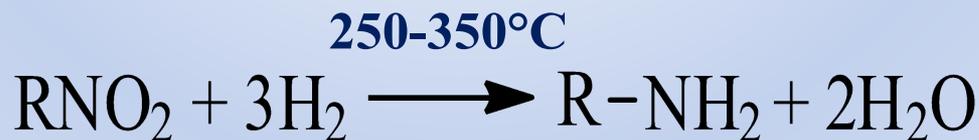
В кислой среде



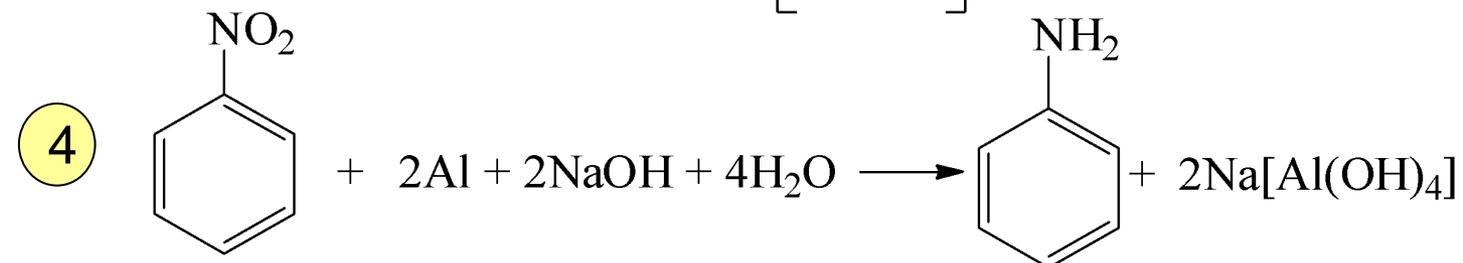
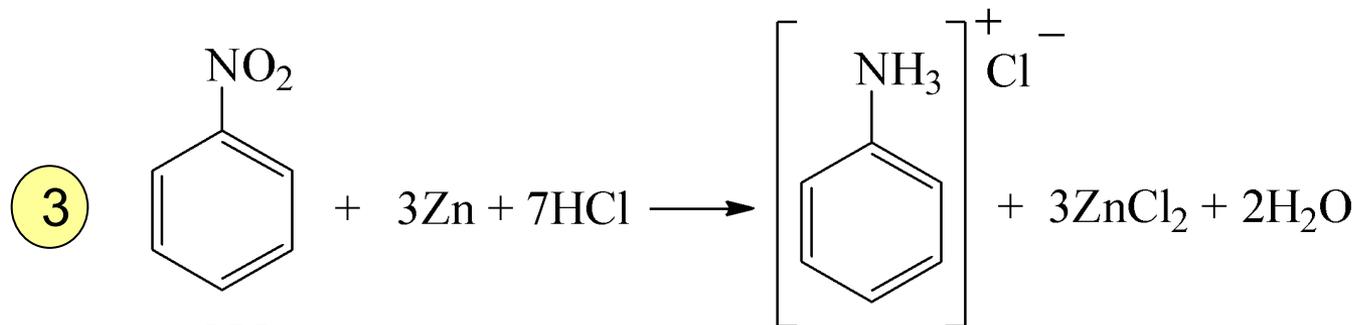
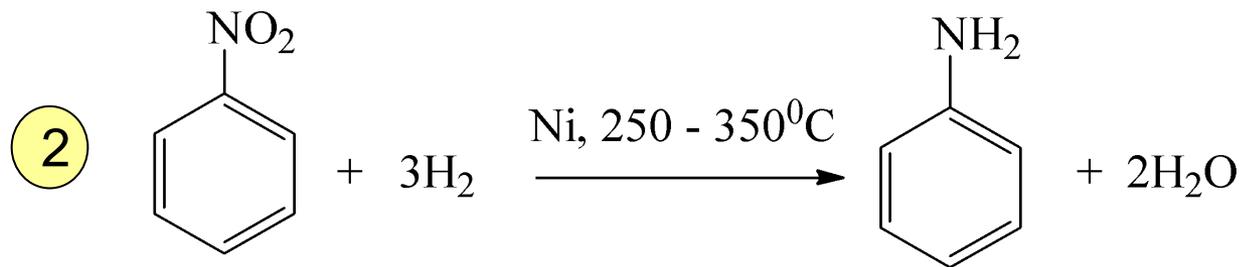
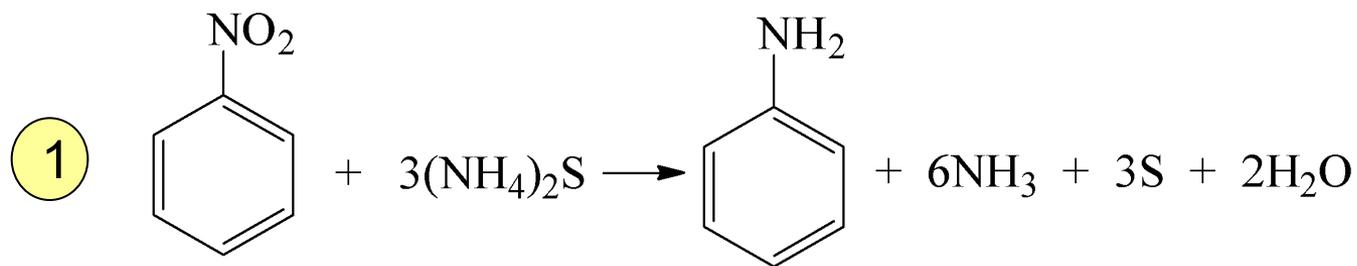
В щелочной среде



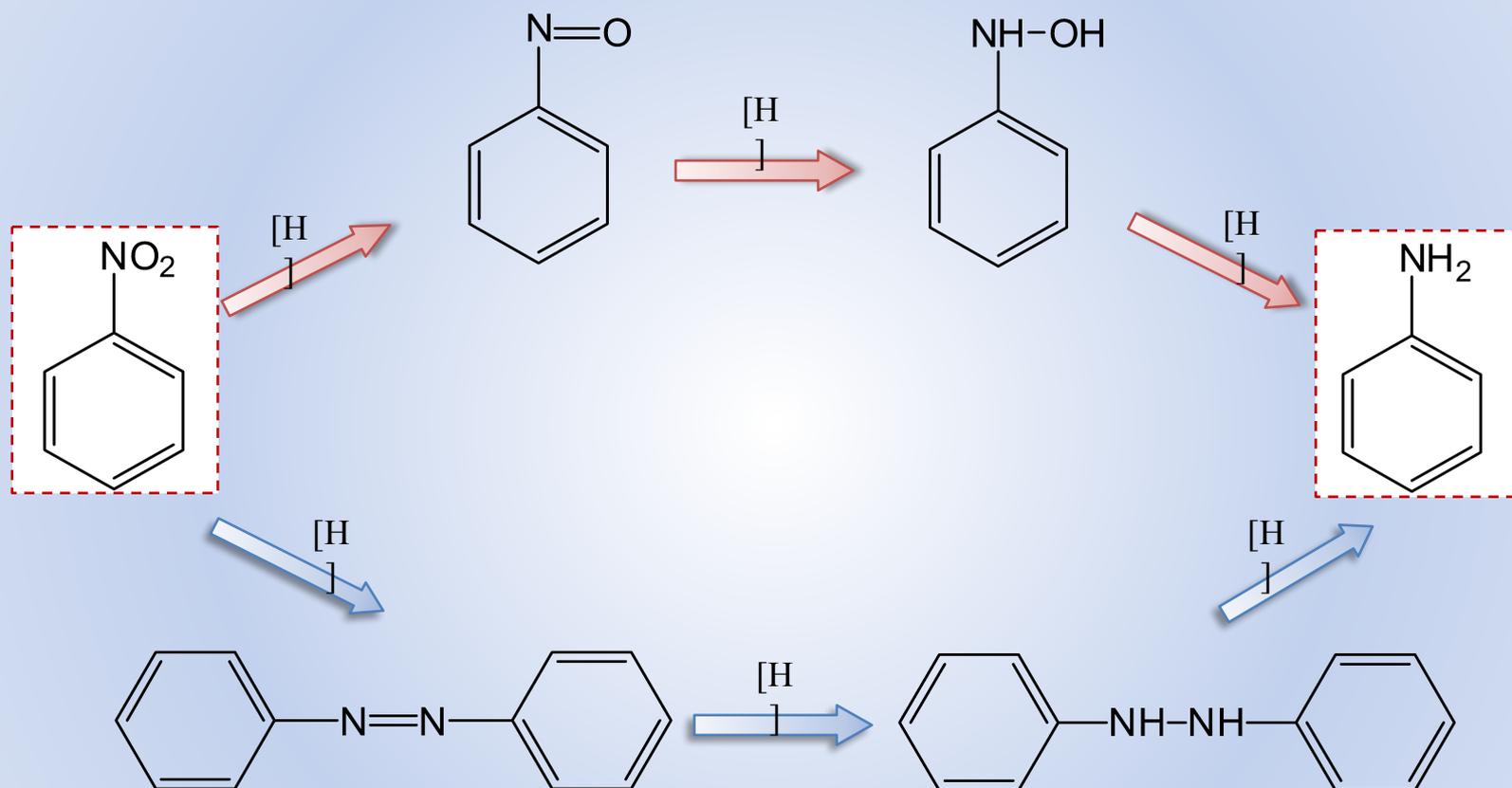
В газовой фазе



Получение анилина



Восстановление в кислой среде

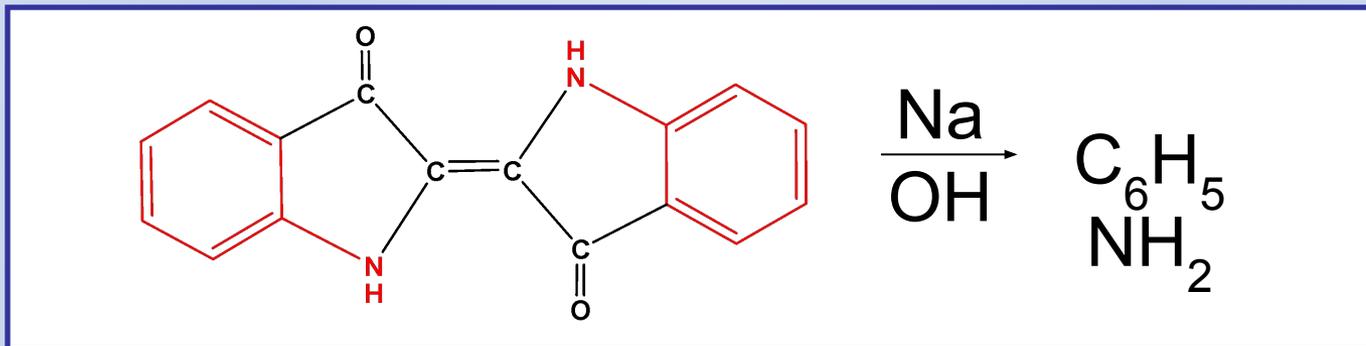


Восстановление в щелочной среде

ИЗ ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ АНИЛИНА

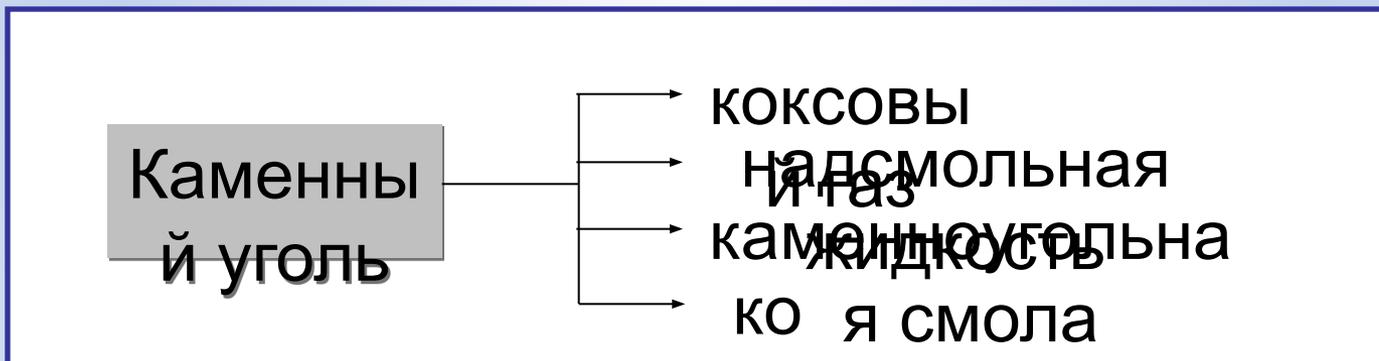
1826 г. Отто Унфердорбен

«Кристаллин»



1833 г. Фридрих Фердинанд Рунге

«Кианол»



1841 г. Карл Юлиус Фрицше

«АНИЛИН»

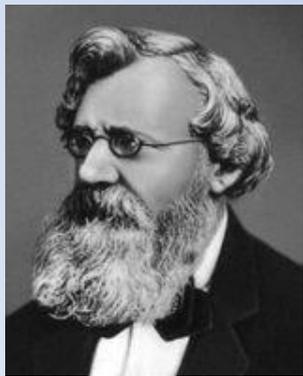
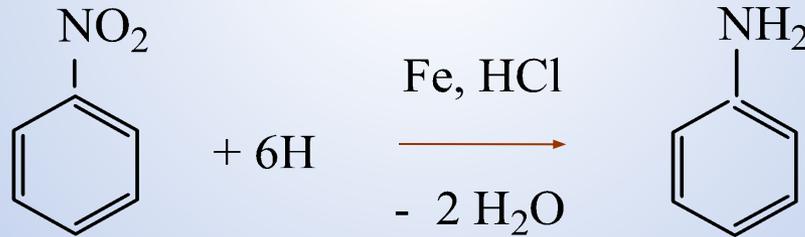
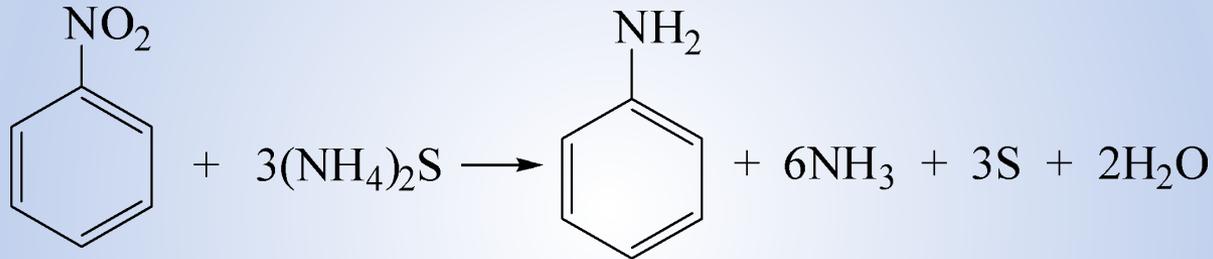


Н.Н. Зинин
(1812 – 1880)

РЕАКЦИЯ ЗИНИНА



1842 г. Н.Н. Зинин. «бензидам»

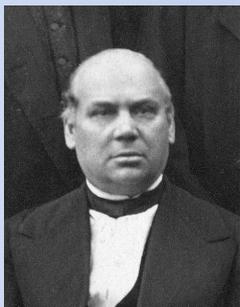


1845 г. – Гофман доказал идентичность
кристаллина, кианола, бензидама и анилина

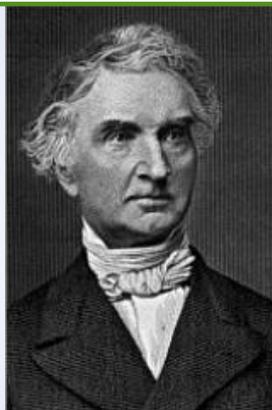
Август Вильгельм
Гофман
(1818 – 1892)

«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**

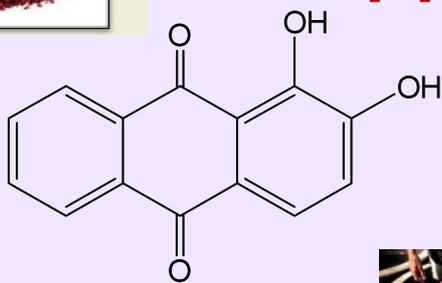
**Лекарственные
препараты:** *сульфаниламид
и его производные; анестезин,
новокаин и т.д.*

Пестициды

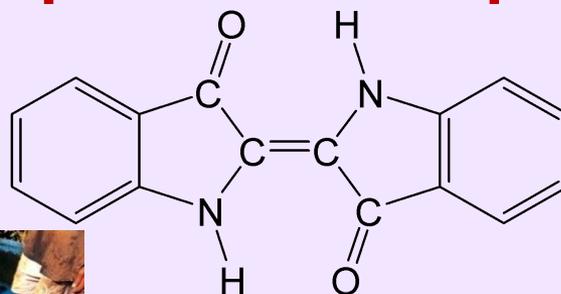
**Стабилизирующие
добавки к
полимерам**

**Взрывчатые
вещества**

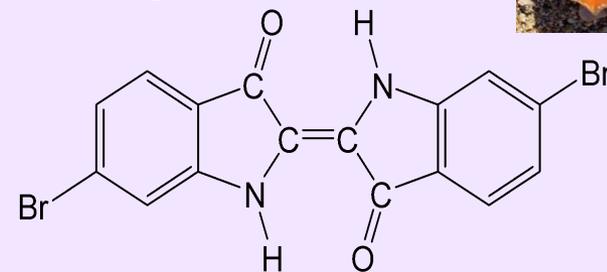
Природные красители



ализарин

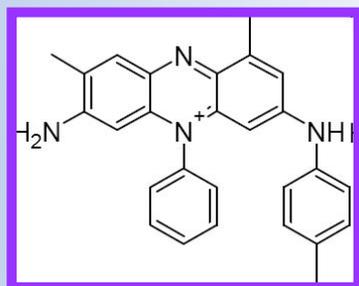
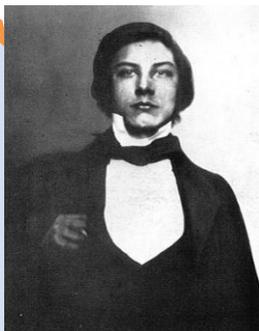


индиго

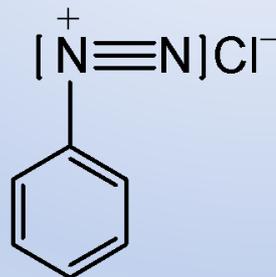
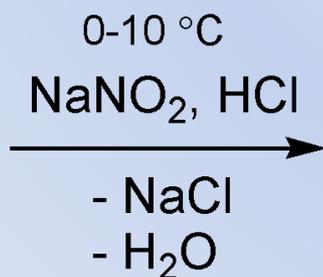
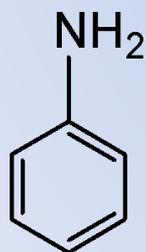


тирский пурпур

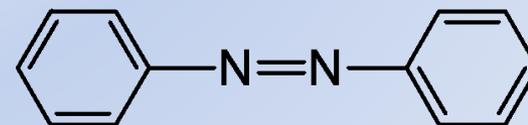
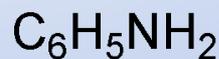
Синтетические красители



Моветин, 1856 г.

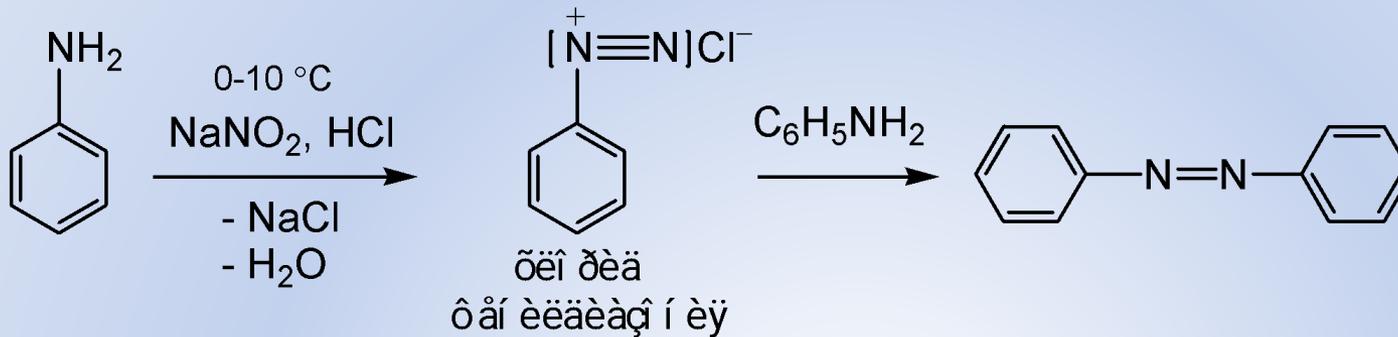


бензидин

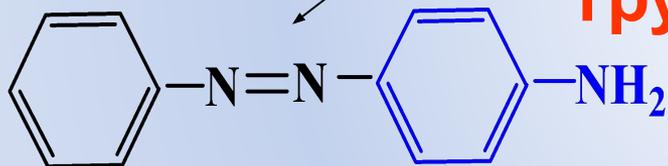


дибензидин

АНИЛИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

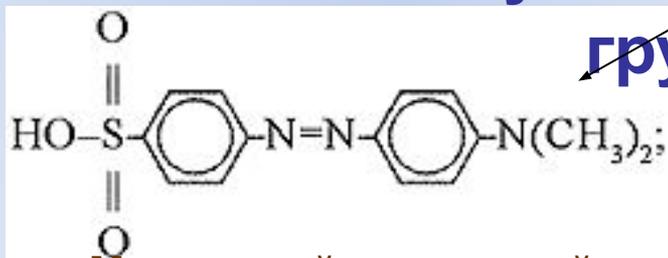


Хромофорные группы



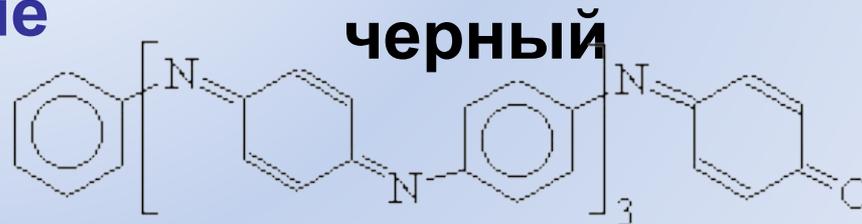
Анилиновый желтый

Ауксохромные группы



Метилоранжевый

**1863 г. Анилиновый
черный**

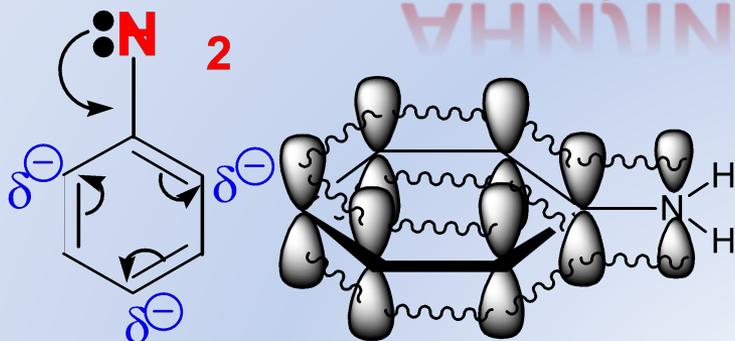


Свойства

В отличие от триметиламина анилин

1. Реагирует с HCl
2. Взаимодействует с CH_3Cl
3. Образует с бромной водой осадок
4. Является жидкостью
5. При горении образуются N_2 , CO_2 , H_2O
6. Способен образовывать межмолекулярные водородные связи

АНИЛИН. СТРОЕНИЕ



! При действии хлорной извести на анилин – фиолетовое окрашивание!

Группа–NH₂ – 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:

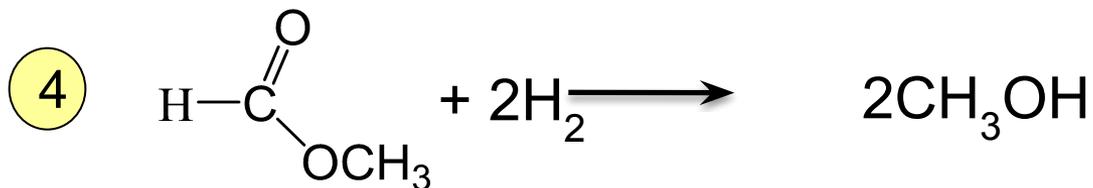
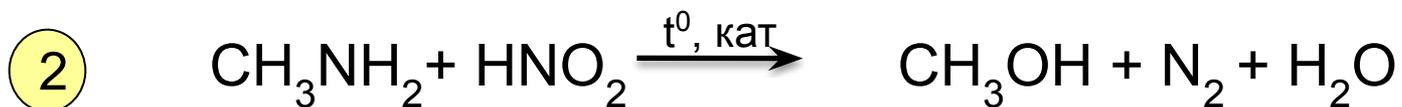
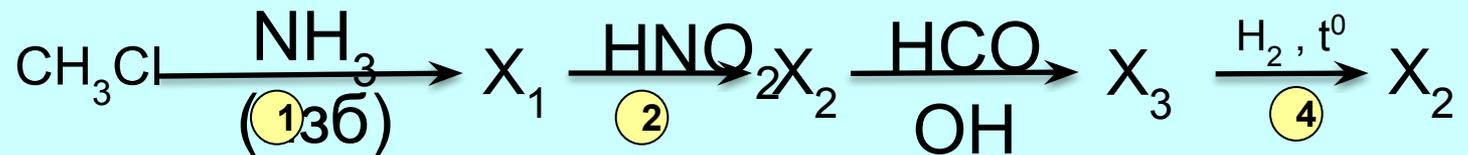
Органические соединения

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

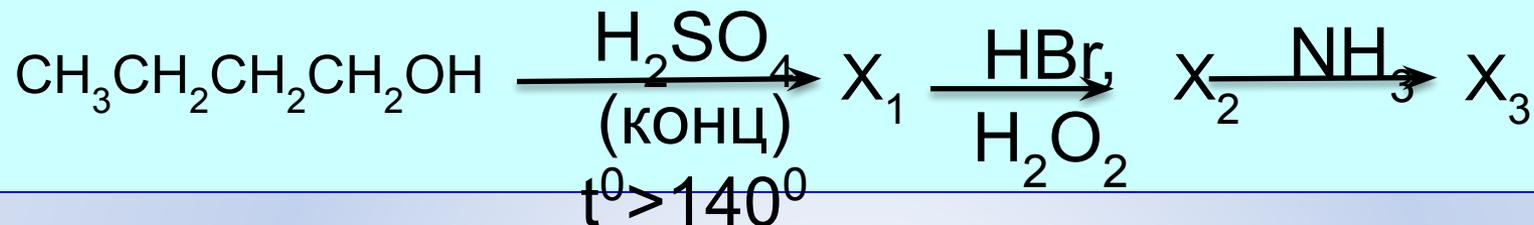
Реагенты

- 1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$
ОН
- 2) HCl
- 3) HNO_2
- 4) FeCl_3

А	Б	В	Г
1	2	4	3

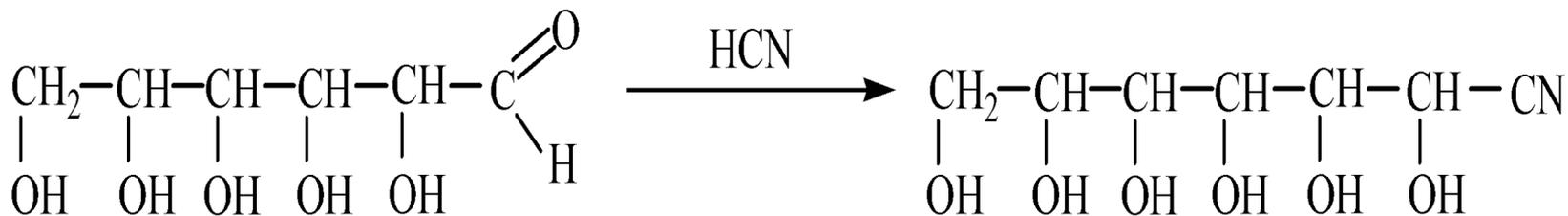
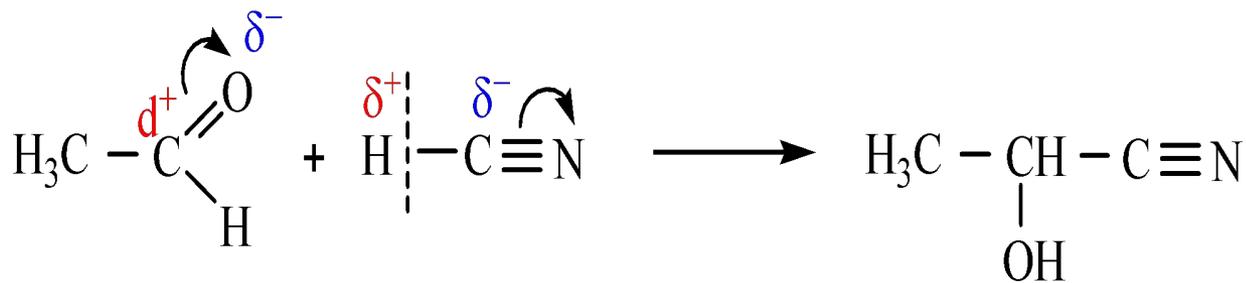


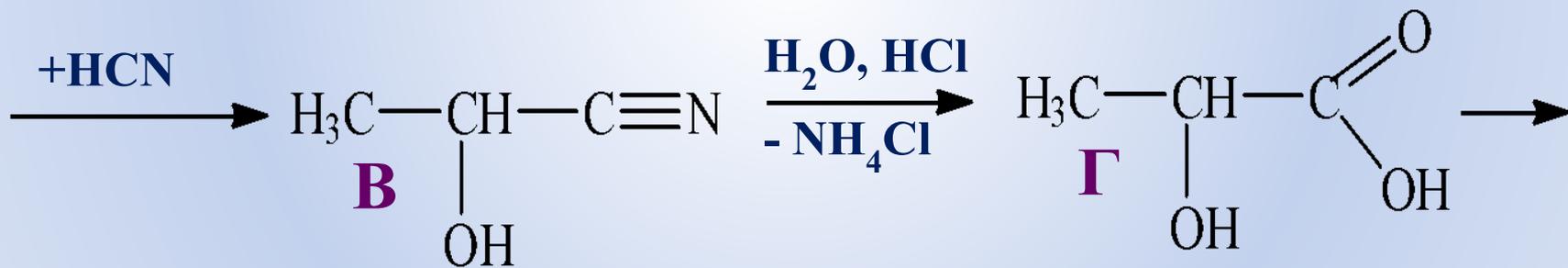
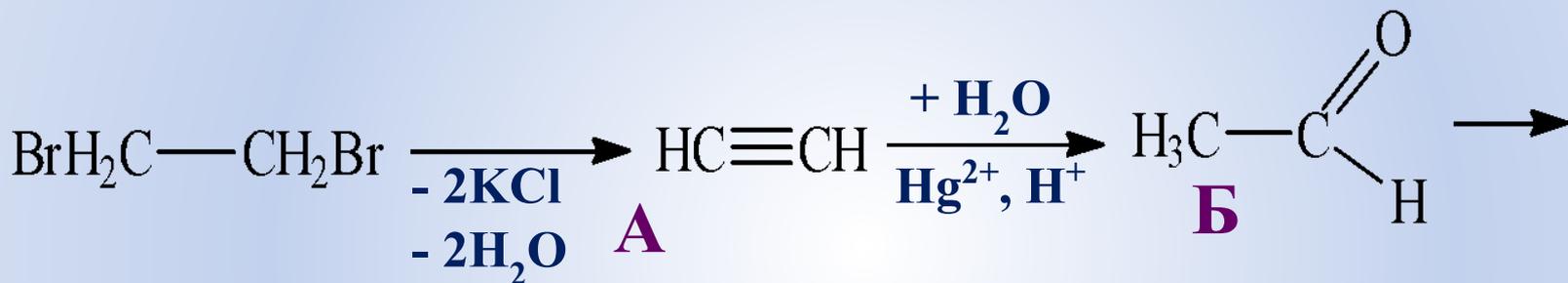
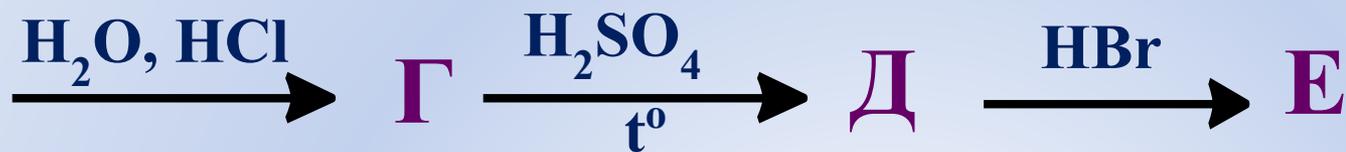
В схеме превращений вещество X_3



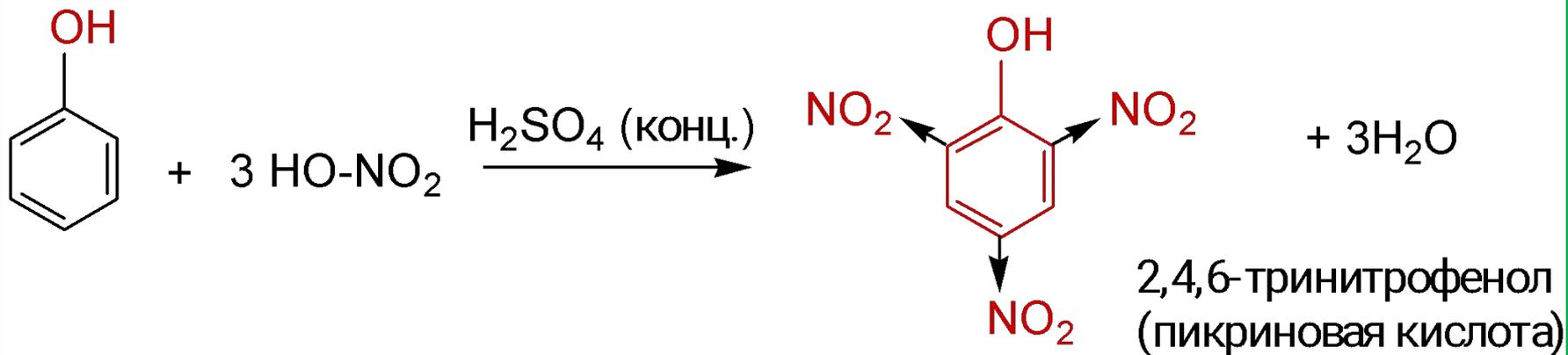
1. 1-аминобутан
2. 2-аминобутан
3. бромидбутиламмония
4. 1-бромбутан

Образование циангидринов



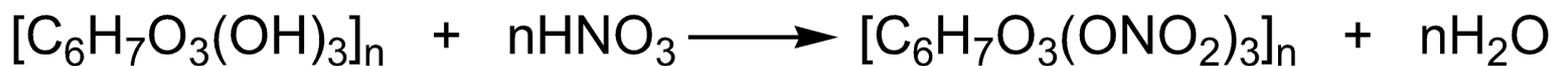
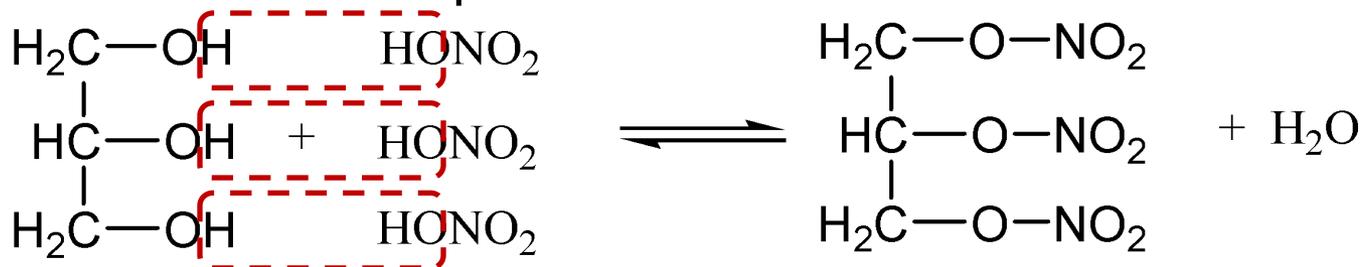
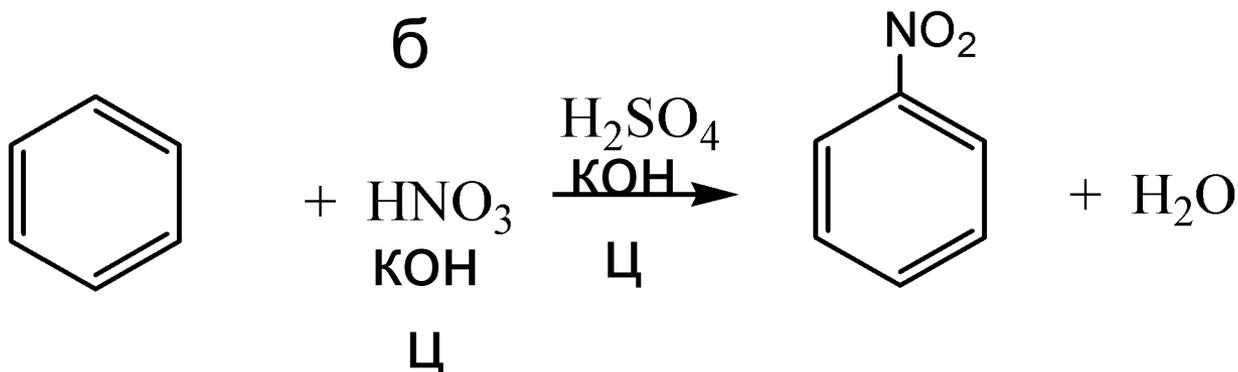
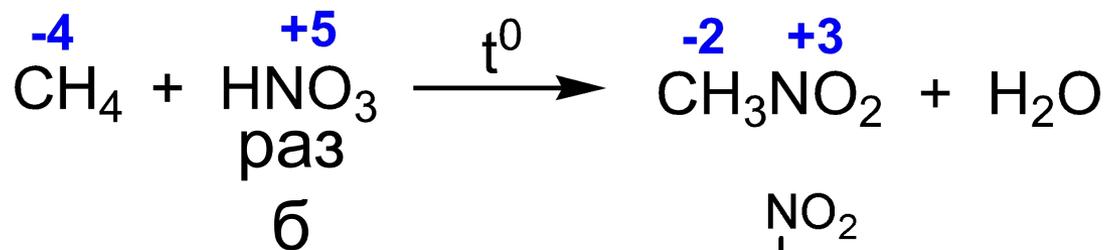


Нитросоединения



Группа–NO₂ – *мета*-ориентант

Нитросоединения



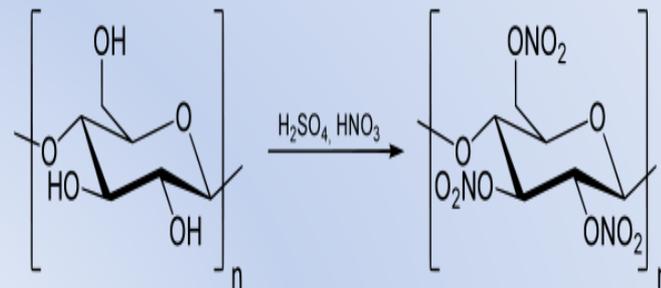
Нитроцеллюлоза и ее производные



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

Начинка для снарядов и морских мин

«Бездымный порох» (кордит)

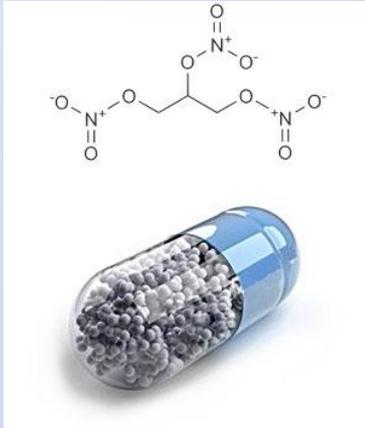


Целлулоид (нитроцеллюлоза + камфора) – первая синтетическая пластмасса (заменитель слоновой кости)

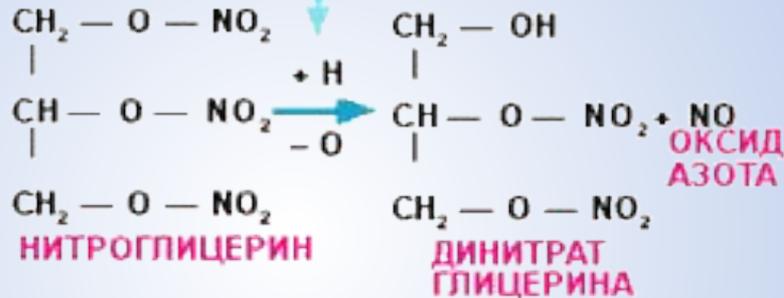


«Искусственный шелк Шардонне» (1884 г., патент;
«Гремучий студень»
нитроцеллюлоза +
нитроглицерин –

Нитроглицерин - сосудорасширяющее средство



ФЕРМЕНТЫ



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, CH₃NH₂, CH₃OH

2. NaCl, KOH, NH₃, H₂

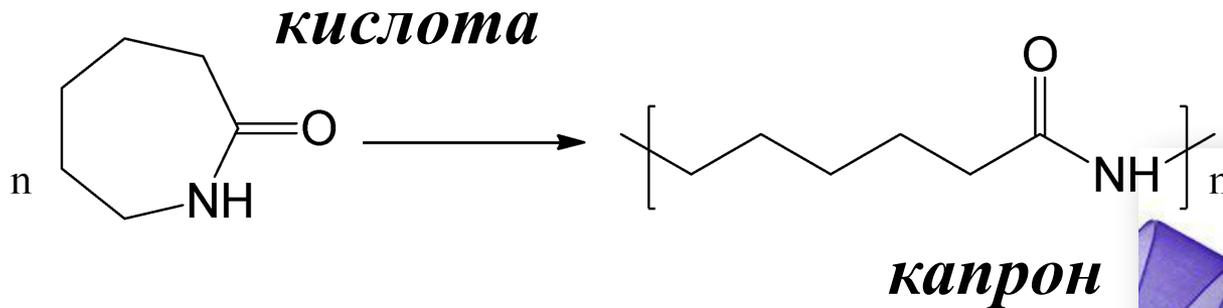
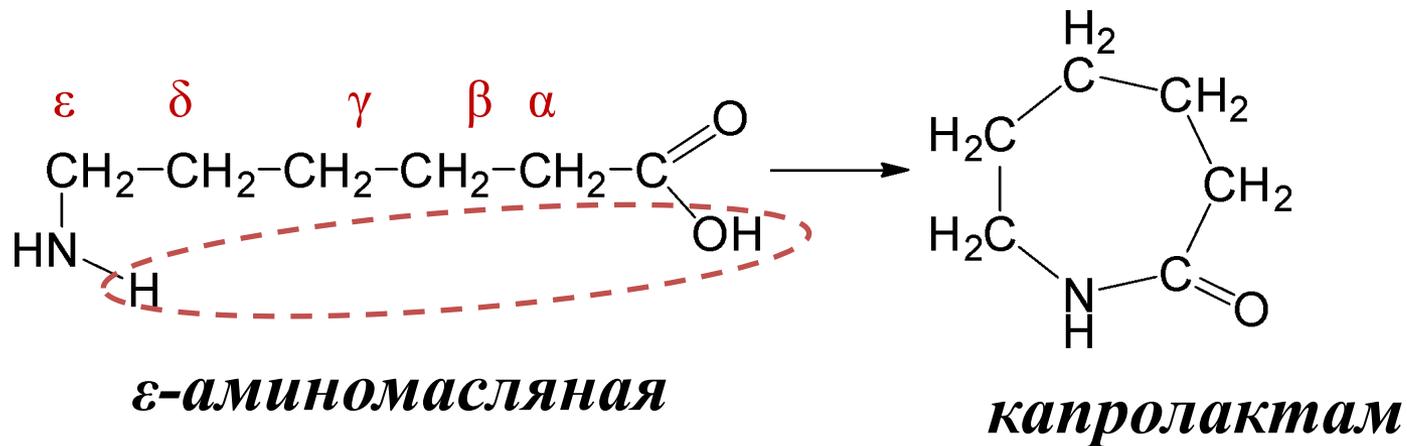
3. HNO₂, NaOH, CH₃Cl, NH₃,

4. Na, HCl, NaOH, N₂

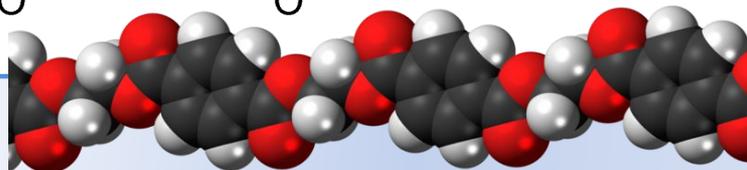
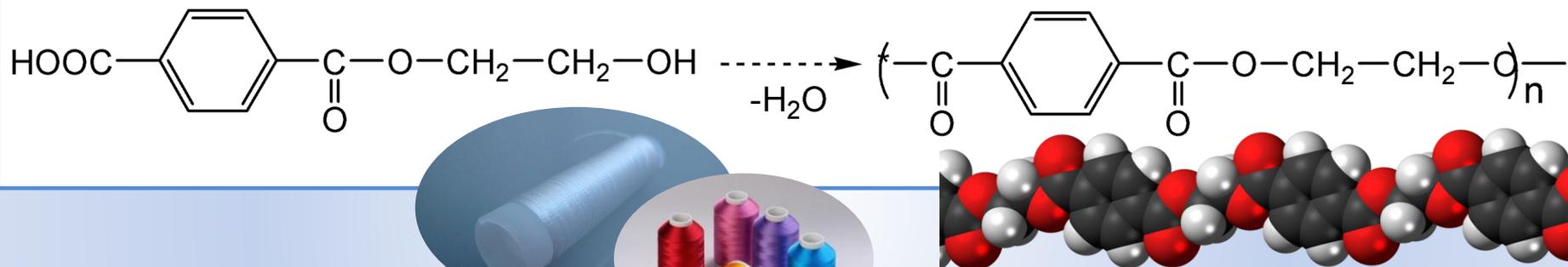
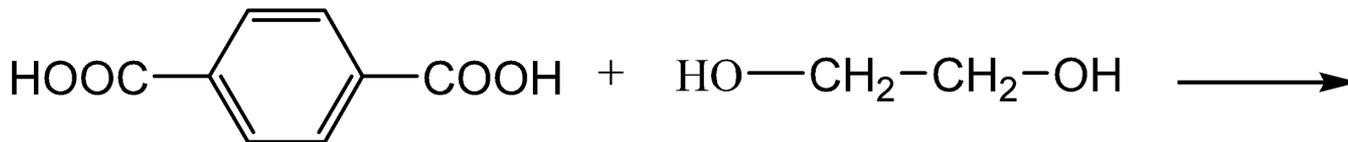
5. Na, CH₃Cl, N₂, CH₃NH₂

Капрон (найлон-6)

Синтез капрона



Лавсан



Нейлон



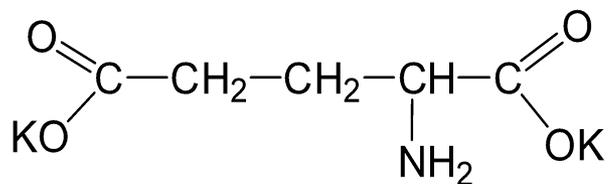
1939 г. Нью Йорк витрина магазина
компания DuPont

+ KOH (p-p)
избыток

Вещество А

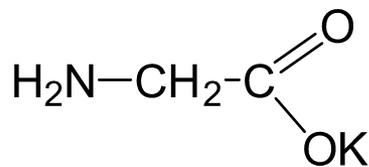


+ HNO₃ (разб)
без нагрев.



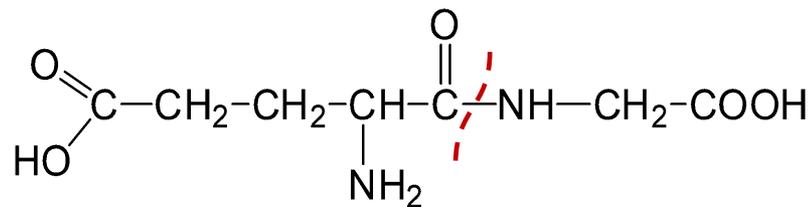
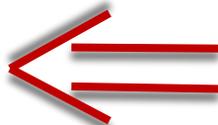
Glu

+



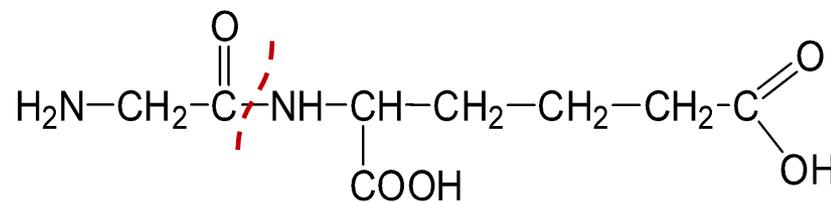
Gly

KOH (p-p)
избыток



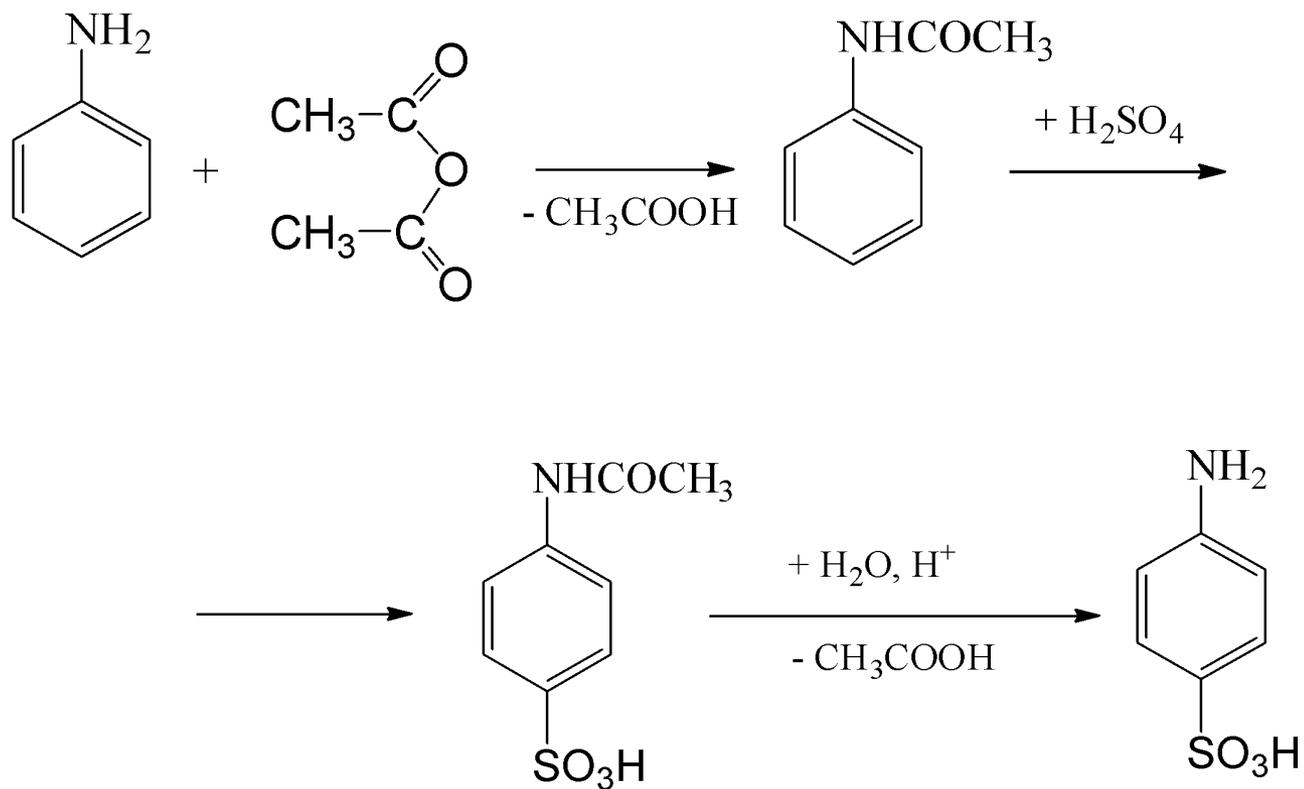
Glu-Gly

или



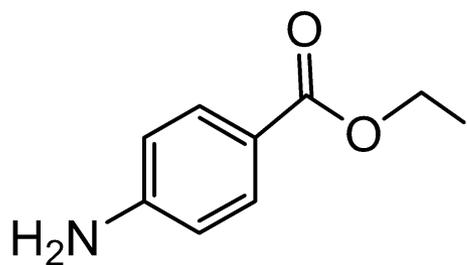
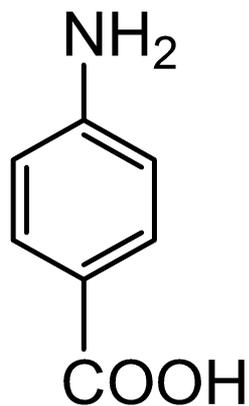
Gly-Glu

Защита группы. Сульфаниловая кислота

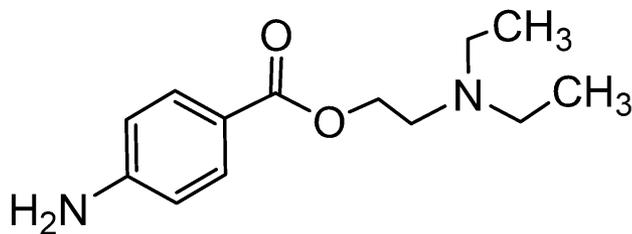


*Сульфанилова
я кислота*

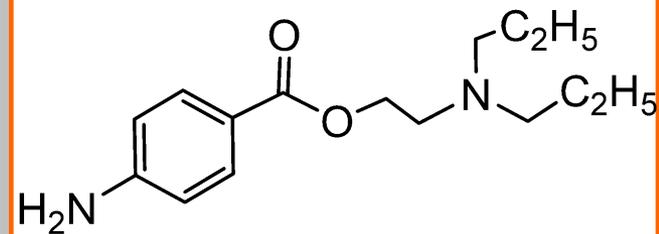
п-Аминобензойная кислота



АНЕСТЕЗИН



НОВОКАИН

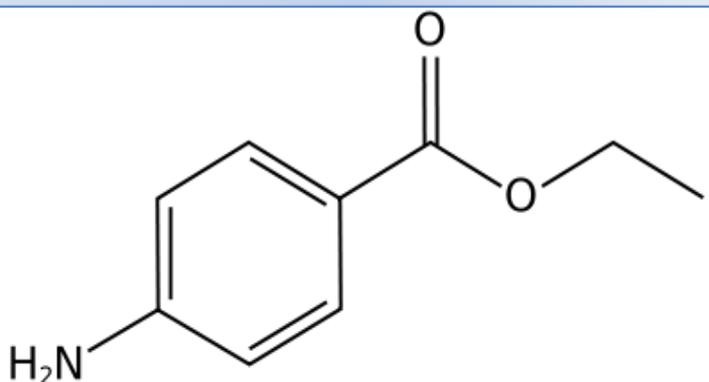


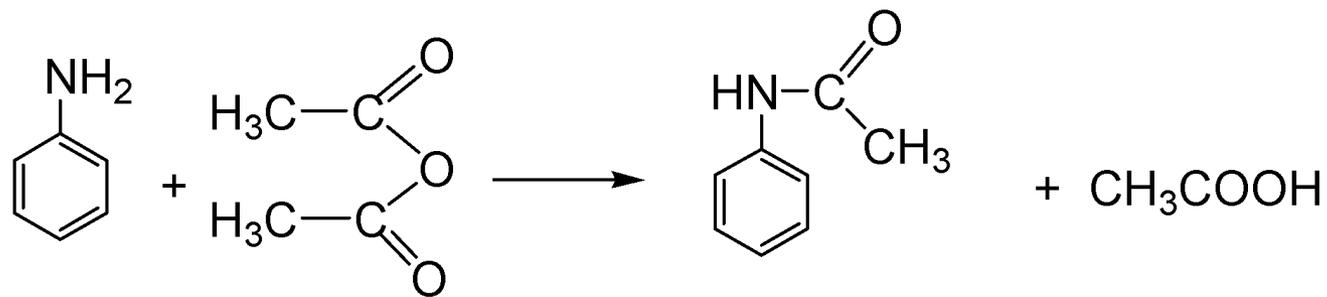
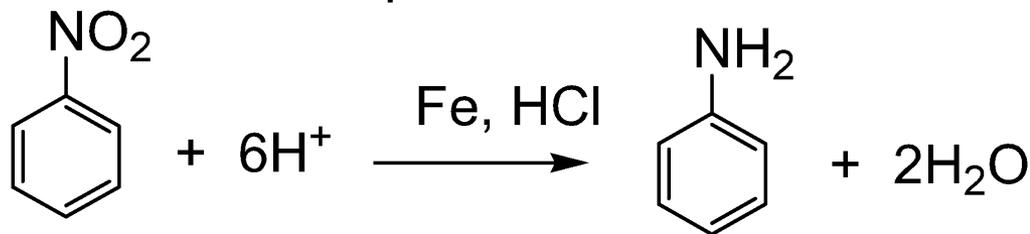
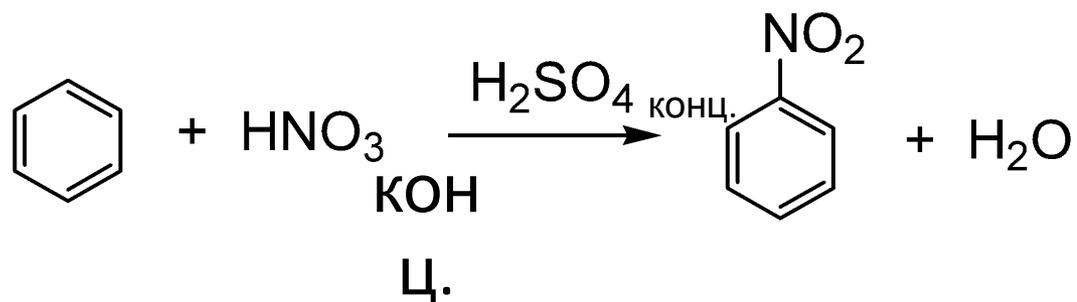
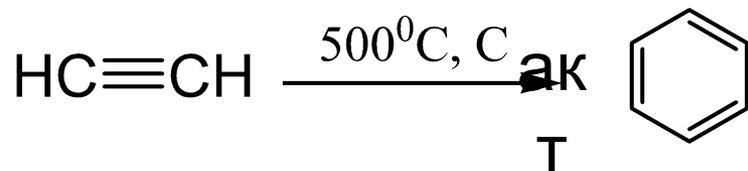
ТЕТРАКАИН

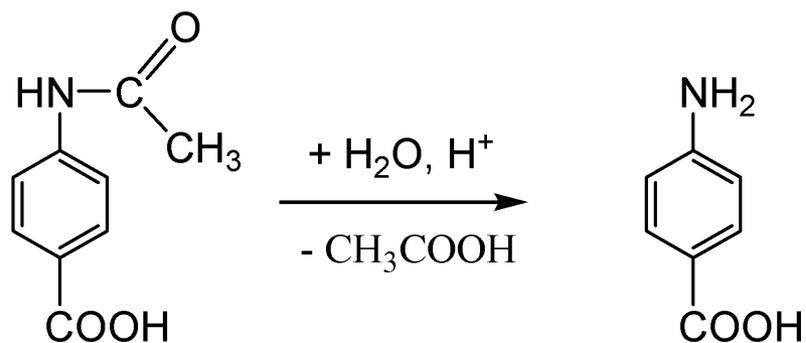
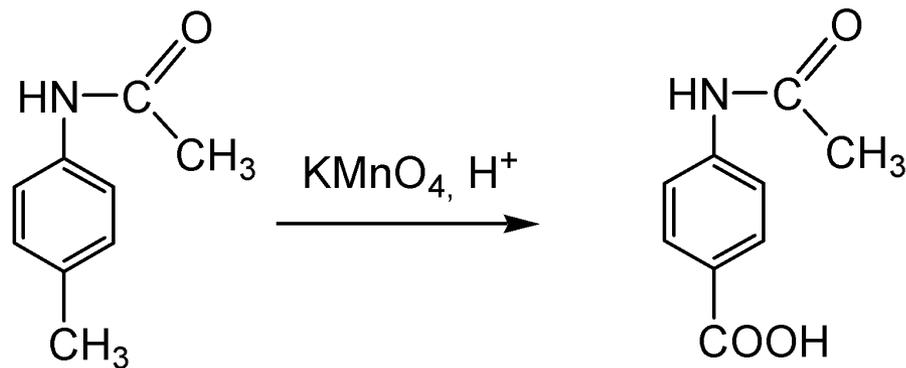
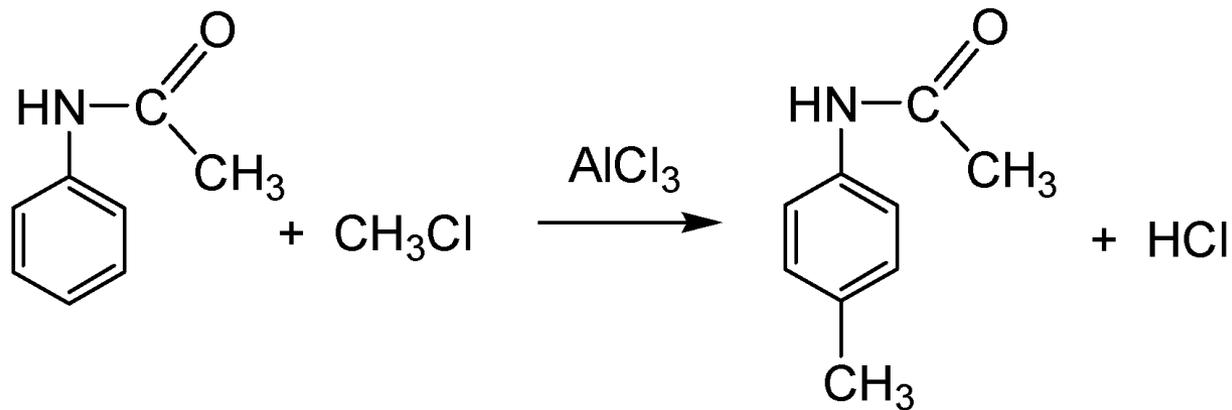


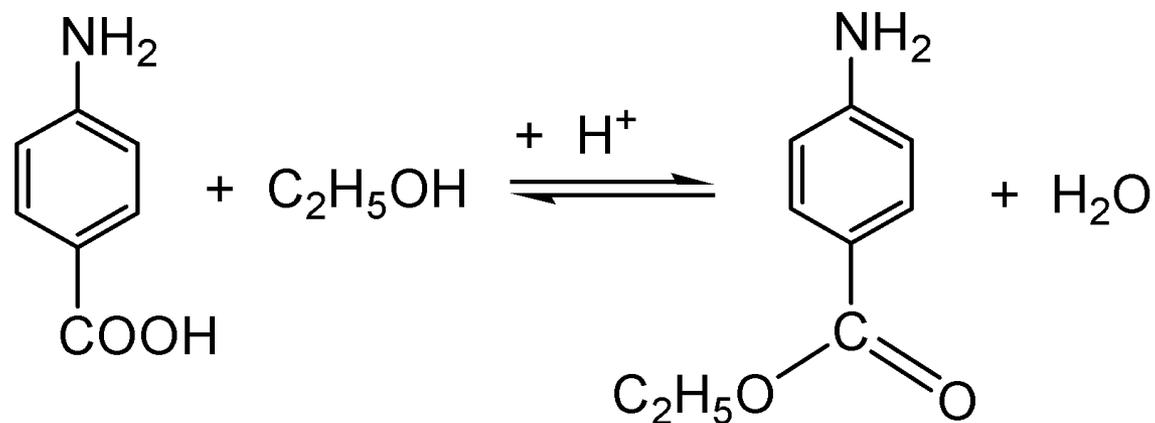
Предложить метод синтеза лекарственного препарата анестезина (этилового эфира п-аминобензойной кислоты), имея в качестве исходных соединений карбид кальция и любые неорганические соединения

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

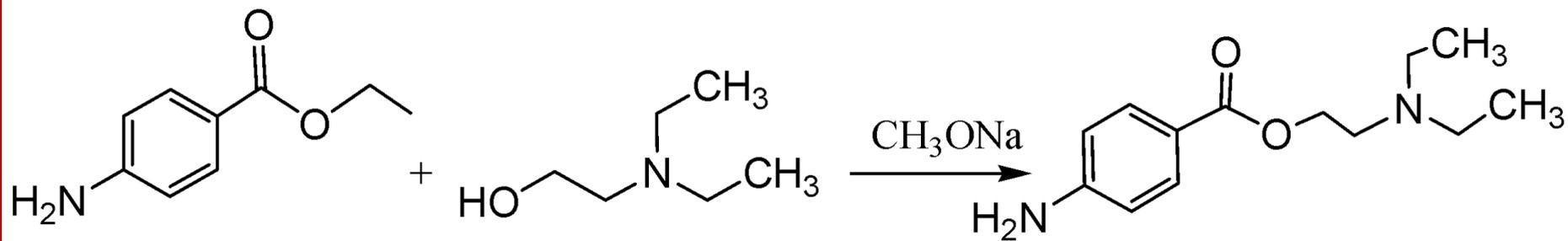






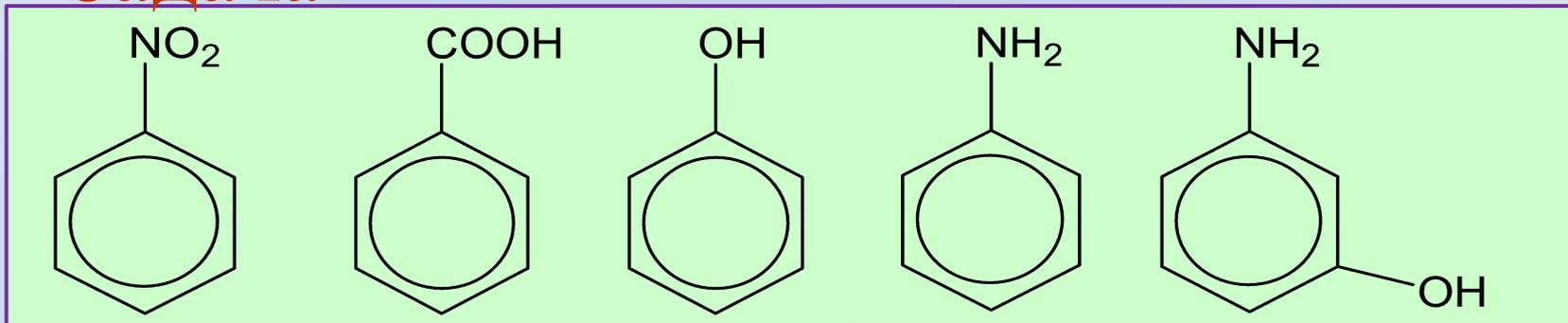


**А
ДАЛЬШЕ?**



Новокаин

Задача



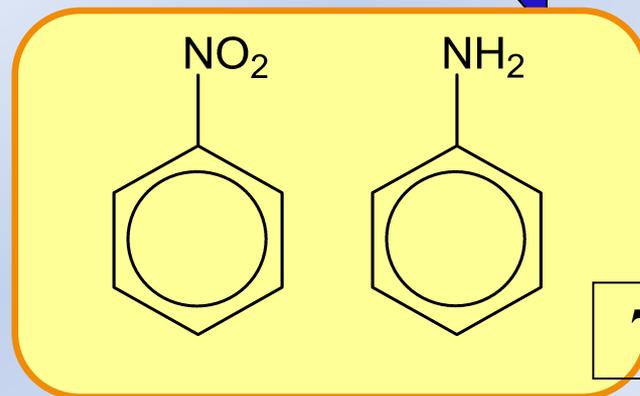
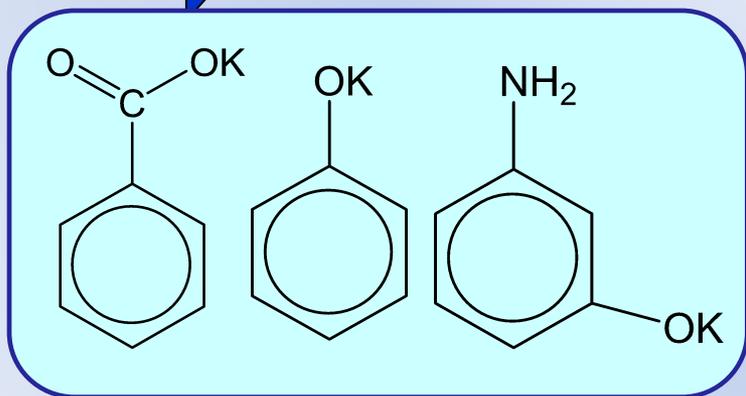
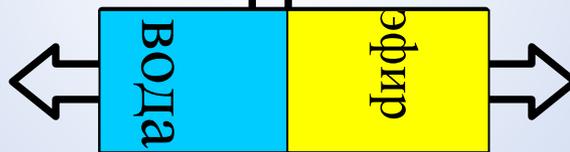
Разделить.

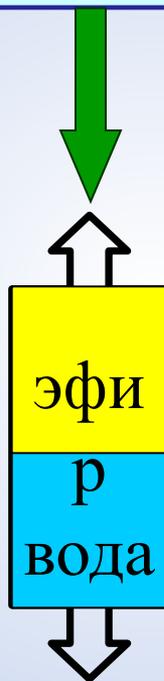
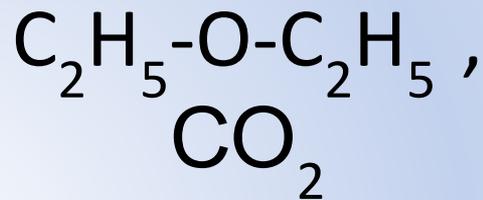
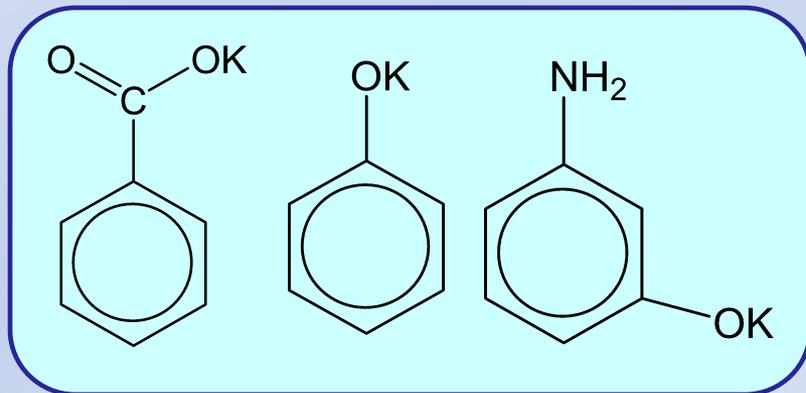


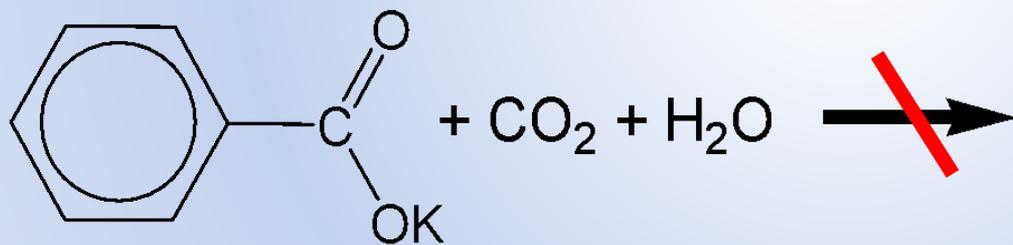
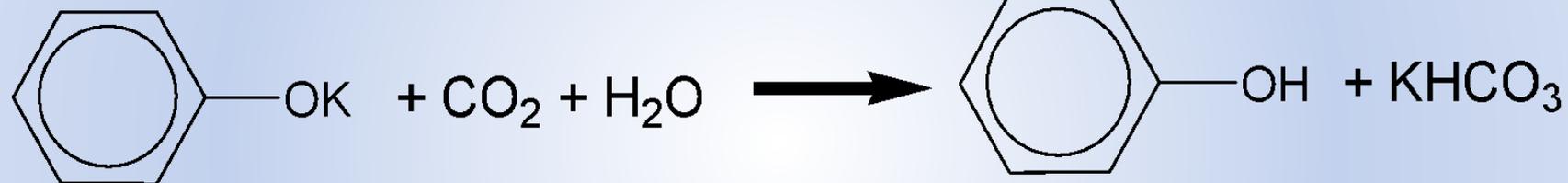
КОН (водн.) / C₂H₅-O-C₂H₅

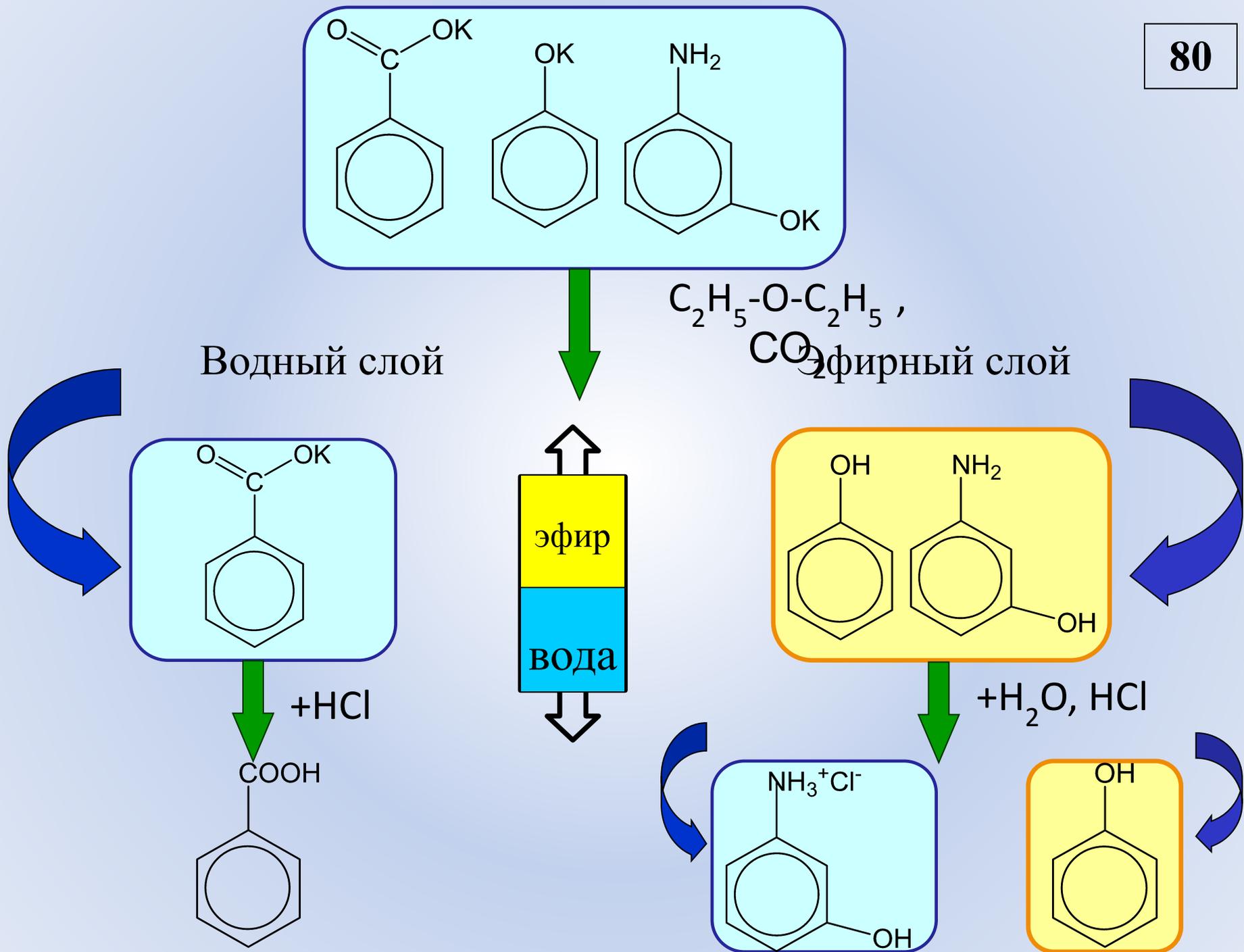
КОН (водн.)

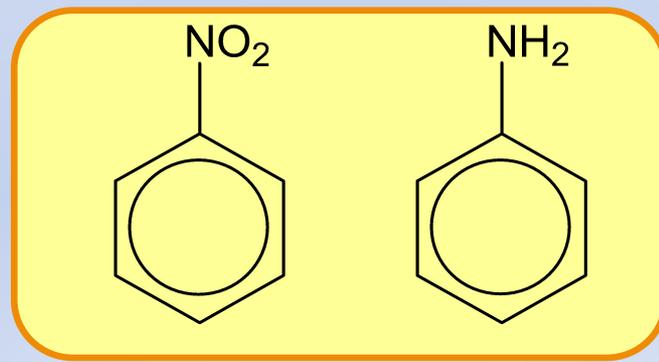
Эфирный
слой





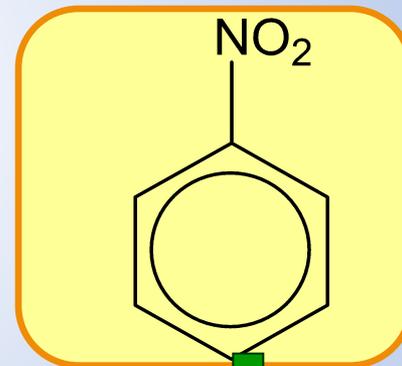
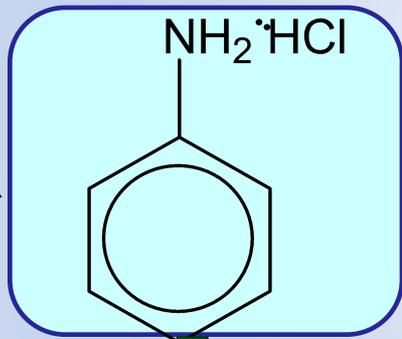
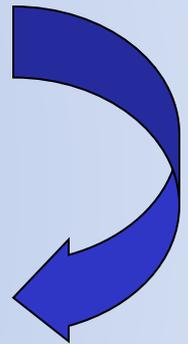
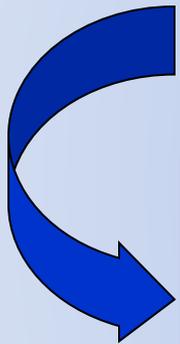






Водный слой

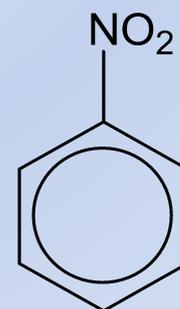
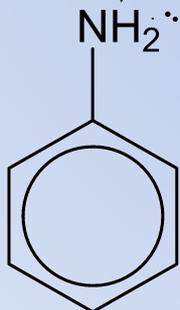
Эфирный слой



-NaCl

+ NaOH

T_{кип} (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.