

НОБЕЛЬ

Альфред Бернхард
(1833-1896)



Именные химические реакции

в органической химии



МАРКОВНИКОВ
Владимир Васильевич
(1837-1904)



ЗИНИН
Николай Николаевич
(1812-1880)



ВЮРЦ
Шарль Адольф
(1817-1884)

Понятие о первичном, вторичном, третичном и четвертичном атомах углерода.

Различают атомы углерода в разветвленном соединении:

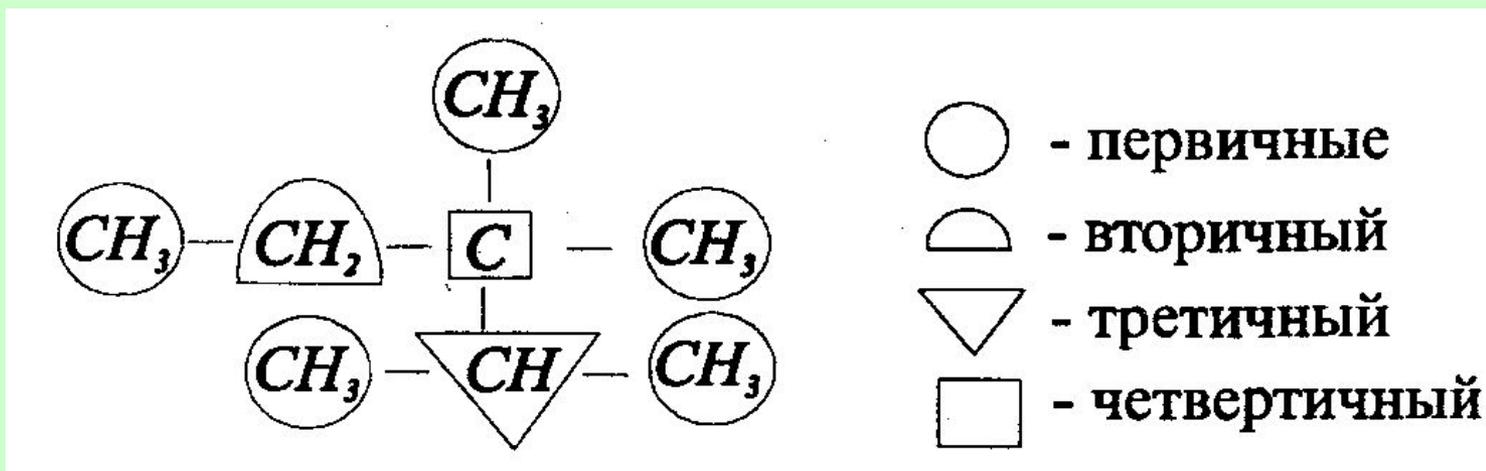
Первичный - атом углерода соединен только с одним другим атомом углерода.

Вторичный – соединен с двумя атомами углерода.

Третичный – соединен с тремя атомами углерода.

Четвертичный – с четырьмя атомами углерода.

Например:



- CH₃

458 кДж/моль

- CH₂ -

430 кДж/моль

↑
- CH -

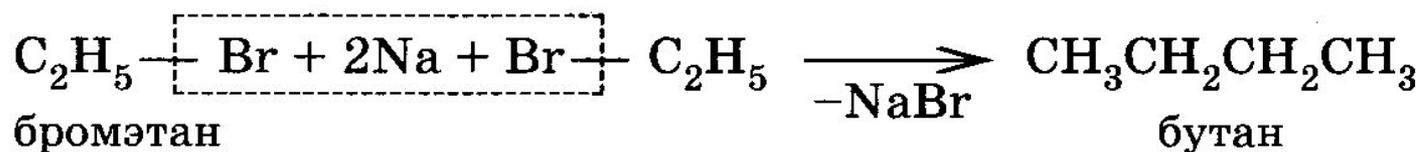
339 кДж/моль

По радикальному механизму **легче замещаются атомы водорода у третичных**, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это связано с уменьшением E связи C-H в ряду.

Механизм цепных радикальных реакций открыл **Семенов Н.Н.**

В 1956г. он получил Нобелевскую премию.

Реакция Вюрца Ш.А. – действие натрия (или цинковой пыли) на галогенпроизводные углеводороды при нагревании. Один из способов получения гомологов метана (удлинение углеродной цепи).

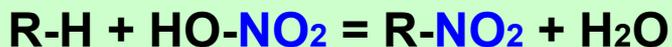


Реакция Коновалова М.И. – реакция нитрования алканов или циклоалканов.

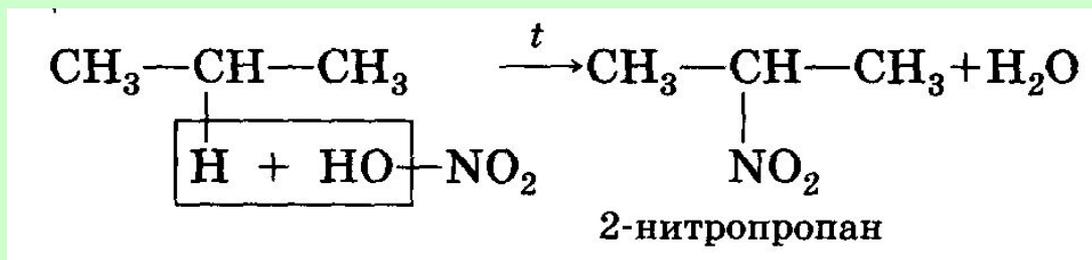
Замещение водорода на нитрогруппу – NO_2 при нагревании разбавленной азотной кислотой (жидкофазное нитрование) при повышенном или нормальном давлении. При температуре $110\text{-}140^\circ\text{C}$, $w(\text{HNO}_3) = 14\%$.

Наиболее **легко замещаются** атомы водорода **при третичном** атоме углерода, труднее у вторичного, наиболее трудно – у первичного.

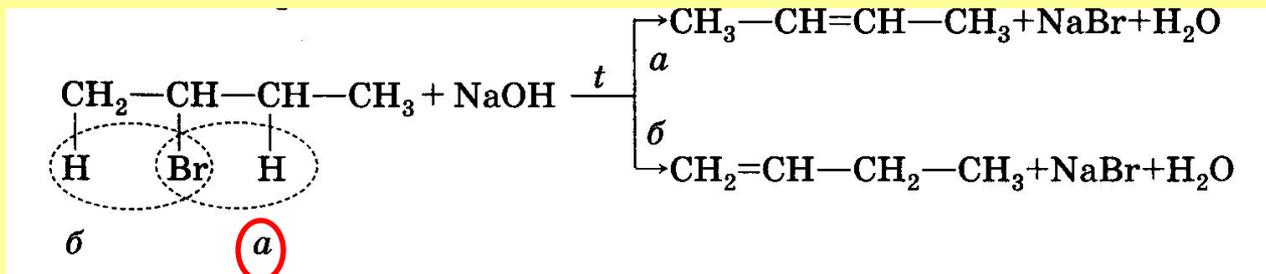
Образуются нитросоединения:



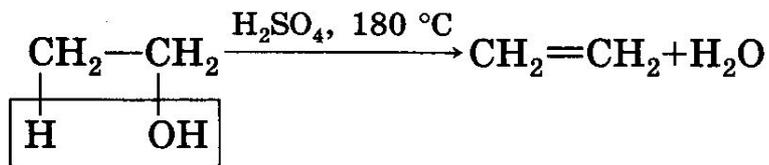
Реакция была открыта в 1888г. Коновалов «оживил химических мертвецов», каковыми в то время считались парафиновые у/в. (Зелинский Н.Д.)



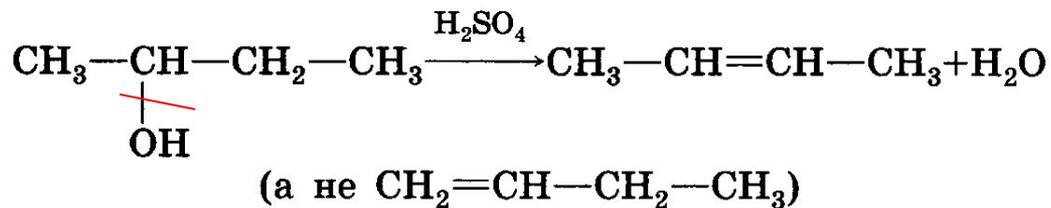
Правило Зайцева А.М.: атом водорода отщепляется от наименее гидrogenизированного (с меньшим числом водородных атомом) атома углерода, т.е. образуется алкен с большим числом алкильных заместителей при двойной связи.



При нагревании спиртов в присутствии концентрированной серной кислоты до температуры выше 180 °С происходит **внутримолекулярное отщепление воды** с образованием этиленового углеводорода:

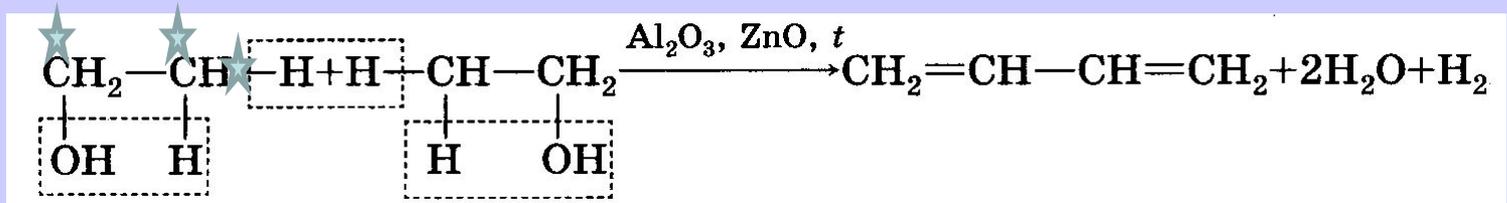


Отщепление воды также подчиняется правилу Зайцева:



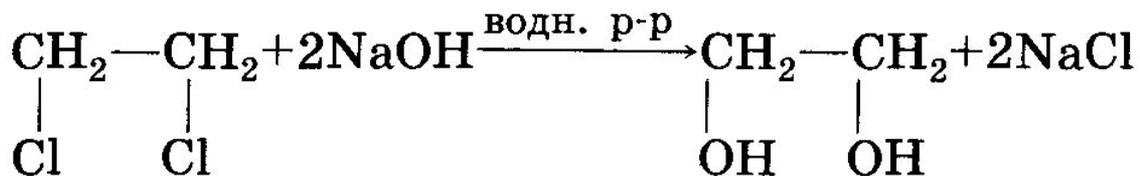
Алкадиены

Первый представитель гомологического ряда сопряженных диенов — **бутадиен-1,3** — можно **получить** по реакции, предложенной в 1932 г. выдающимся советским химиком С. В. Лебедевым. Этот способ называют **реакцией Лебедева**. Формально ее можно представить как дегидратацию двух молекул этилового спирта с одновременным **межмолекулярным дегидрированием**:

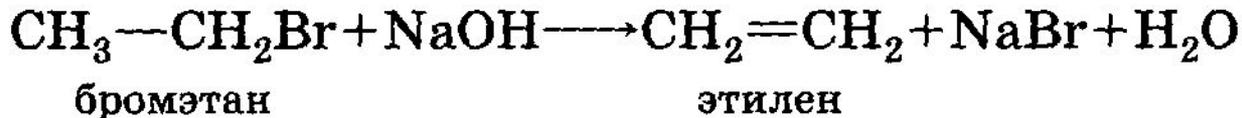


Реакции галогеналканов со щелочами, их особенности

1. Щелочной гидролиз галогеналканов:

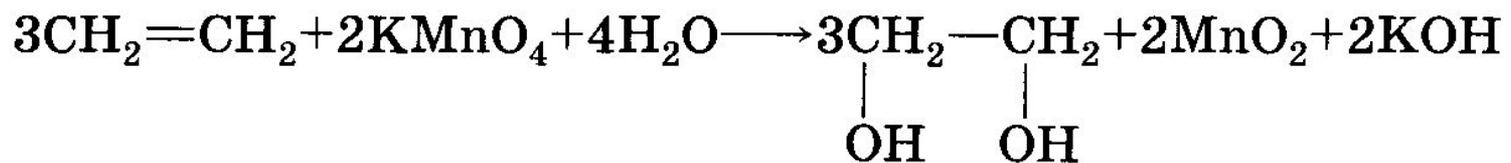


2. Реакция дегидрогалогенирования (- НГ) под действием щелочи:



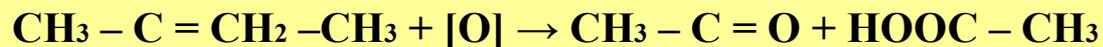
Обратите внимание, что бромоводорода в продуктах реакции нет. Но если сравнить формулы бромэтана $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Br}$ и этилена CH_2CH_2 , то их состав отличается именно на молекулу НВг. Это еще раз доказывает, что классификацию реакций в органической химии проводят с точки зрения изменений, происходящих с молекулой субстрата. Другое вещество, благодаря которому и происходит процесс отщепления, является реагентом.

Реакция Вагнера (проба Байера)- окисление алкенов водным раствором перманганата калия с образованием гликолей (двухатомных спиртов):



Реакцию осуществляют при 0-10°C в органическом растворителе в нейтральной или щелочной среде при низких концентрациях перманганата калия (w=1%). Признак реакции – изменение цвета раствора KMnO₄.

В жестких условиях – кипящий р-р, кислая среда (разрыв двойной связи):



CH₃

CH₃

2 – МЕТИЛБУТЕН – 2

КЕТОН (ПРОПАНОН - 2)

* Реакция используется для установления положения двойной связи в молекуле алкена по продуктам окисления.

Выполните задания.

1. Напишите реакцию взаимодействия пропана с бромом.
2. Получите р. Вюрца следующие углеводороды: а) октан; б) 2,5-диметилгексан; в) 2,3-диметилбутан.
3. Осуществите превращения:
 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$. Укажите тип реакций.
4. Напишите структурную формулу алкена, при деструктивном окислении которого раствором перманганата калия в кислой среде получены бутанон-2 и уксусная кислота.
5. Получите приведенные алкены дегидратацией соответствующих спиртов и дегидрогалогенированием галогеналканов:
 - а) бутен – 2
 - б) 2-метилпентен-1
 - в) 2-метилбутен – 2.