

О. А. Петров

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ
МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ МЕХАНИЗМЫ**

Учебное пособие

Иваново

2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико–технологический университет

О. А. Петров

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ
МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ МЕХАНИЗМЫ**

Учебное пособие

Иваново 2018

УДК 547.1

Петров, О.А

Основные типы реакций монофункциональных производных углеводов и их механизмы: учеб. пособие / О. А. Петров; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018 – 94 с.

В учебном пособии рассмотрено строение алкил-, винил-, аллил-, бензил- и арилгалогенидов, а также одноатомных спиртов, фенолов, одноосновных карбоновых кислот, аминов и диазосоединений. Приведены основные типы реакций и их механизмы. Рассмотрены факторы, влияющие на устойчивость и реакционную способность промежуточных частиц, образующихся в процессе замещения, присоединения и диазотирования с участием монофункциональных производных углеводов.

Предназначено для студентов высших химических учебных заведений.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра органической и физической химии Ивановского государственного университета; доктор химических наук В. А. Козлов (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Петров О. А., 2018
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ	10
1.1. Реакции нуклеофильного замещения	10
1.1.1. Механизм, стереохимия и факторы, влияющие на ход S_N-1 замещения	12
1.1.2. Механизм, стереохимия и факторы, влияющие на ход S_N2 -замещения	15
1.2. Реакции элиминирования	18
1.2.1. Механизм и стереоспецифичность $E2$ -элиминирования	19
1.2.2. Механизм $E1$ -элиминирования	21
1.2.3. Сравнение реакций элиминирования и замещения	23
2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ВИНИЛ-, АЛЛИЛ- И БЕНЗИЛГАЛОГЕНИДАХ	24
3. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ	30
3.1. Реакции нуклеофильного замещения	30
3.1.1. Механизм S_NAr -замещения (механизм присоединения - отщепления)	32
3.1.2 Механизм отщепления -присоединения (ариновый механизм)	36
3.1.3. Особенности реакций галогензамещенных соединений	38

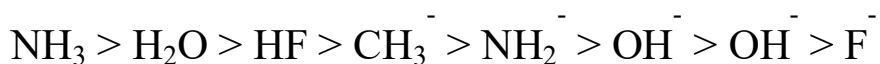
4. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ	40
4.1. Реакции нуклеофильного замещения. Механизмы	40
4.1.1. Реакции с галогеноводородами	40
4.1.2. Реакции с галогенидами фосфора и серы	44
4.2. Реакции и механизм элиминирования.	46
5. ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ	48
5.1. Реакции нуклеофильного замещения	48
5.2. Реакции электрофильного замещения	49
6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	53
6.1. Реакции присоединения азотсодержащих соединений	53
6.2. Реакции присоединения углерод- и серосодержащих соединений	56
6.3. Влияние электронного и пространственного факторов на нуклеофильное присоединение	57
6.4. Реакции конденсации и их механизмы	58
7. ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	66
7.1. Механизм и реакции нуклеофильного замещения	67
7.2. Кислотные свойства	71

8. АМИНЫ	73
8.1. Основные свойства	75
8.2. Нуклеофильные свойства	76
8.3. Реакции с альдегидами и кетонами	78
8.4. Реакции с азотистой кислотой	79
8.4.1. Первичные ароматические амины	79
8.4.2. Первичные алифатические амины	81
8.4.3. Вторичные амины	82
8.4.4. Третичные ароматические амины	83
8.4.5. Третичные алифатические амины	83
9. АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	84
9.1. Реакции с выделением азота	84
9.2. Реакции без выделения азота	89
Библиографический список	92

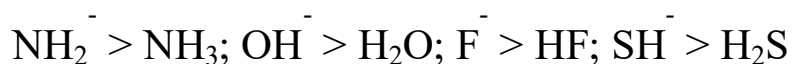
ВВЕДЕНИЕ

Монофункциональные производные углеводов представляют собой соединения, имеющие в составе молекулы одну функциональную группу.

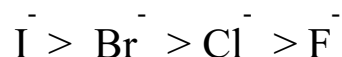
Функциональная группа – это атом или группа атомов, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу и его химические свойства. Природа функциональной группы влияет на тип химической реакции и ее механизм. Наиболее распространенными являются реакции нуклеофильного замещения и присоединения, в которых в качестве реагента выступает нуклеофил. Нуклеофильный реагент (нуклеофил) – это частица, обладающая электронодонорными свойствами. В качестве нуклеофила может выступать как анион, так и нейтральная молекула, имеющая хотя бы одну неподеленную электронную пару (H_2O , ROH , H_2S , RSH , NH_3 , OH^- , RO^- , Hal , CN^- и др.). Основными характеристиками нуклеофильных реагентов являются нуклеофильная реакционная способность и основность. Под нуклеофильной реакционной способностью (нуклеофильной силой) принято понимать способность реагента (аниона или нейтральной молекулы) образовывать за счет неподеленной пары электронов одного из входящих в него атомов ковалентную связь с положительно заряженным атомом углерода в органической молекуле (субстрате). Соединения и ионы можно расположить в следующий ряд по убыванию нуклеофильной реакционной способности:



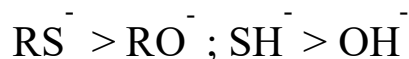
Следует отметить, что нуклеофильная реакционная способность нейтральных молекул уступает соответствующим анионам:



У галогенид-ионов нуклеофильность уменьшается в ряду:



Нуклеофильная реакционная способность серосодержащих реагентов выше, чем у кислородсодержащих аналогов:

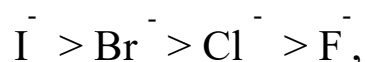


На нуклеофильную реакционную способность влияют также объем и число заместителей у нуклеофила. Так, реакционная способность третичных алифатических аминов несколько ниже, чем первичных и вторичных, так как заместители создают пространственные затруднения, экранируя неподеленную пару электронов, определяющую нуклеофильные свойства атома азота.

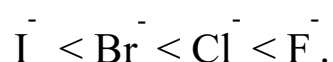
Исходя из теории Бренстеда-Лоури, основания – это вещества, присоединяющие протон. Поэтому все нуклеофильные реагенты должны обладать основными свойствами. Во многих случаях это

действительно так. Однако следует подчеркнуть, что нет количественной взаимосвязи между основностью и нуклеофильностью. Так, известно, что сильные основания (например OH⁻) являются хорошими нуклеофилами. При этом и очень слабые основания могут быть хорошими нуклеофилами (например I⁻).

Основность, как и нуклеофильная реакционная способность, зависит от положения элемента в периодической системе. У элементов, находящихся в одном и том же периоде, основность и нуклеофильность увеличиваются с увеличением номера группы. У атомов, входящих в одну и ту же группу периодической системы элементов, но находящихся в различных периодах, нуклеофильная реакционная способность возрастает при увеличении номера периода



а основные свойства уменьшаются



Если при оценке нуклеофильной реакционной способности рассматриваемых галогенид-ионов определяющую роль играет поляризуемость электронных оболочек атомов галогена, то при оценке основности решающая роль отведена размеру иона, и его электронная плотность изменяется обратно пропорционально радиусу иона. Поэтому, чем меньше радиус иона, тем сильнее он притягивает к себе протон и тем больше его основность.

Основность, как и нуклеофильность, зависит от природы заместителей, непосредственно связанных с атомом, ответственным за нуклеофильные свойства. Электронодонорные группы увеличивают основность, а электроноакцепторные – понижают.

Таким образом, можно сказать, что каждый нуклеофильный реагент в большей или меньшей степени является основанием. Он способен не только предоставлять свою неподеленную пару электронов имеющему дефицит электронной плотности атому углерода, но и отщеплять от субстратов с подвижными атомами водорода протон и образовывать с ними соединения, менее диссоциированные, чем исходный субстрат. Поэтому всегда в большей или меньшей степени параллельно с реакциями нуклеофильного замещения протекают реакции элиминирования.

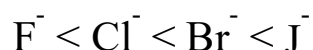
1. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

1.1. Реакции нуклеофильного замещения

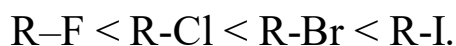
Алкилгалогениды (моногоалогенпроизводные алканов) имеют общую формулу – $RHal$, где $R = C_nH_{2n+1}$, а $Hal = F, Cl, Br, I$.

Наличие в $RHal$ электронодефицитного центра ($C^{\delta+}$ -атома) предопределяет возможность нуклеофильной атаки, в ходе которой происходит гетеролитический разрыв связи $C-Hal$. При этом замещающийся галоген является уходящей группой (нуклеофугом). Возникающая в ходе реакции ковалентная связь образуется за счет пары электронов, которую поставляет нуклеофил, а к уходящей группе переходит пара электронов бывшей связи $C-Hal$ субстрата.

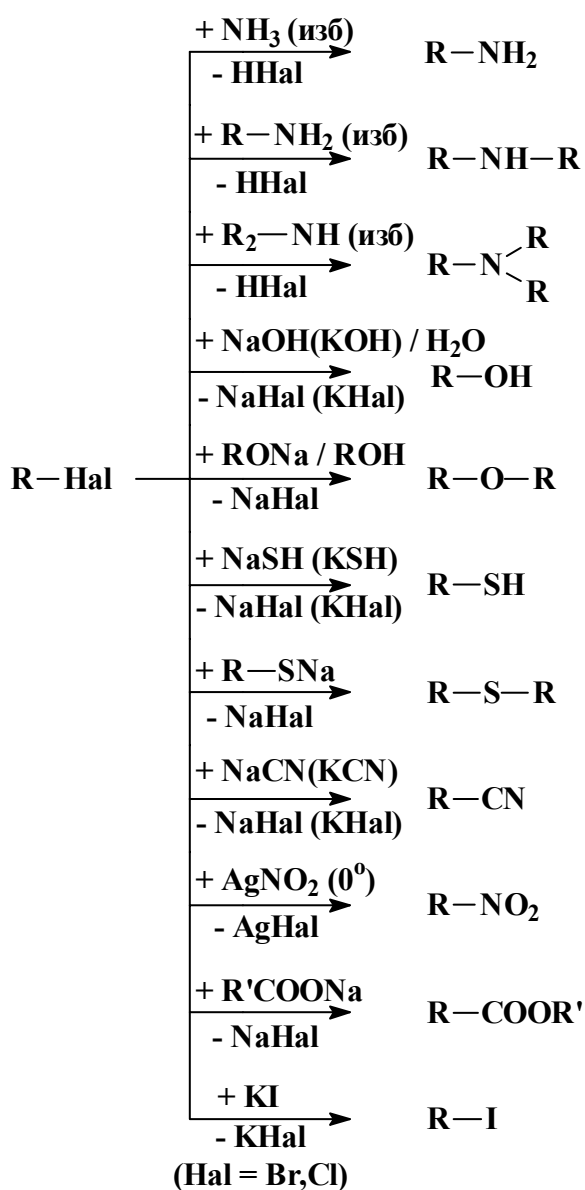
Легкость протекания реакции нуклеофильного замещения во многом зависит от относительной устойчивости уходящей группы. Так, стабильность галогенид-ионов увеличивается в ряду:



Если принять во внимание, что в ряду $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$ длина связи и ее поляризуемость увеличиваются, а прочность снижается, то с учетом устойчивости уходящего аниона алкилгалогениды располагаются в следующий ряд по увеличению их реакционной способности в нуклеофильном замещении:



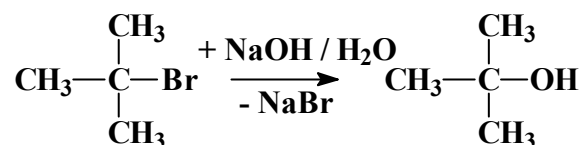
Алкилгалогениды могут взаимодействовать с анионными (OH, RO⁻, SH⁻, RS⁻ и др.) и нейтральными нуклеофилами (NH₃, RNH₂, R₂NH и др.), что приводит к образованию различных классов соединений:



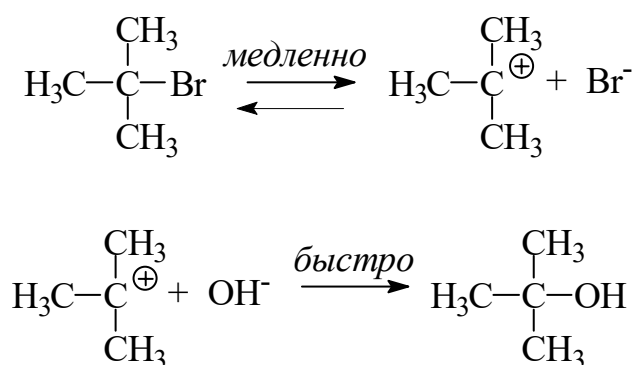
1.1.1. Механизм, стереохимия и факторы, влияющие на ход S_N1-замещения

Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) преимущественно реализуются для третичных алкилгалогенидов.

Примером является реакция взаимодействия *трет*-бутилбромида с водным раствором щелочи:



Этот процесс не является согласованным и включает несколько стадий:



На первой медленной (лимитирующей, скоростьопределяющей) стадии происходит ионизация *трет*-бутилбромида с образованием третичного карбокатиона и бромид-иона. Третичный карбокатион

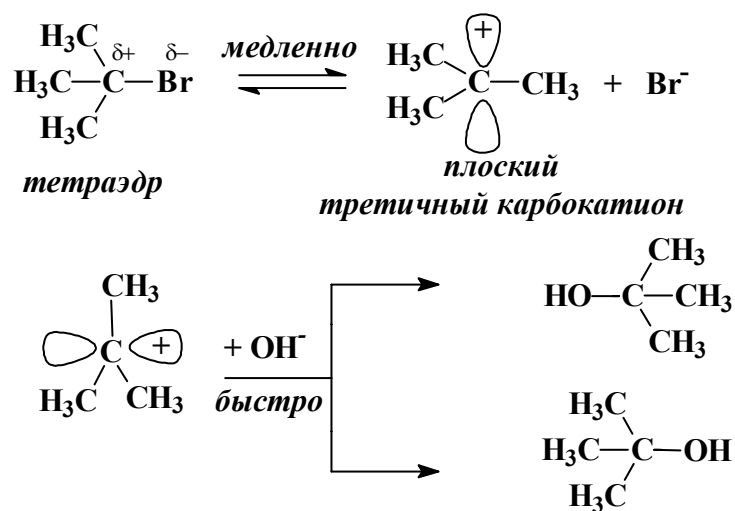
обладает высокой устойчивостью, поскольку положительный заряд на атоме углерода делокализован благодаря действию + I-эффекта со стороны CH_3 -групп. Бромид-ион образует с молекулами воды водородные связи, что также способствует его стабилизации. На второй стадии происходит быстрое присоединение иона OH^- к карбокатиону с образованием спирта. Эта реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, а ее скорость зависит только от концентрации *трет*-бутилбромида:

$$V = k [\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}].$$

Поскольку в скоростьопределяющей стадии принимает участие только одна молекула, то процесс в целом относится к мономолекулярному нуклеофильному замещению.

Следует отметить, что в водной среде реализуется аналогичный механизм. Первая стадия приводит к образованию третичного карбокатиона. На второй стадии происходит быстрое присоединение молекулы воды к карбокатиону с образованием *трет*-бутилгидроксония. На завершающей стадии происходит быстрое отщепление протона от *трет*-бутилгидроксония с образованием спирта.

Важным критерием $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизма является **стереохимия реакции:**



В исходном субстрате (*трет*-бутилбромиде) реакционным центром является тетраэдрический атом углерода. В процессе ионизации образуется плоский третичный карбокатион, в котором три σ -связи с положительно заряженным sp^2 -гибридизованным атомом углерода располагаются в одной плоскости. В результате атаки нуклеофила образуются продукты с сохраненной и обращенной конфигурацией. Таким образом, стереохимическим результатом реакции в полярном протонном растворителе является полная рацемизация.

В тех случаях, когда растворитель менее полярный, чем вода, наблюдается частичная рацемизация. Это связано с тем, что диссоциация связи C-Br происходит значительно медленнее, чем нуклеофильная атака. Уходящий анион брома в какой-то степени экранирует фронтальную сторону, и атака преобладает с тыльной стороны.

Механизм S_N1 -замещения может реализоваться и для вторичных алкилгалогенидов с объемными заместителями у

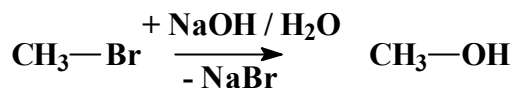
электрофильного центра, а также для вторичных алкилгалогенидов, если реакция проходит в условиях высокой полярности среды (например, в качестве растворителя выступает вода).

Из рассмотренного выше механизма S_N1 -замещения следует, что реакционная способность алкилгалогенидов главным образом зависит от устойчивости карбокатиона, образующегося в лимитирующей стадии процесса. Так, первичные алкилгалогениды не вступают в реакции по S_N1 -механизму из-за крайней неустойчивости первичных карбокатионов. Вторичные алкилгалогениды реагируют крайне медленно даже в полярном растворителе. И только третичные алкилгалогениды вступают в реакции S_N1 с достаточно высокой скоростью.

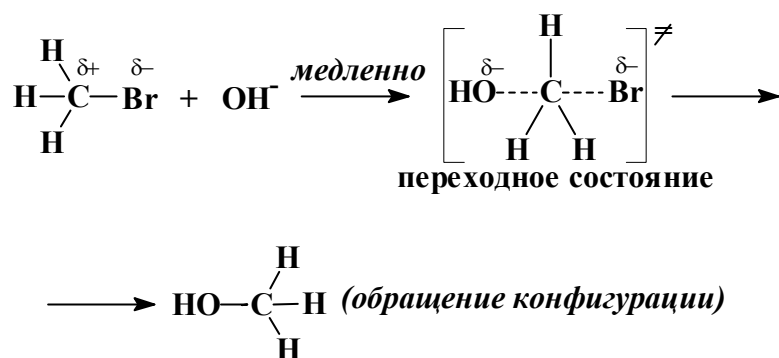
Таким образом, чем выше устойчивость карбокатиона (электронный фактор), тем выше реакционная способность алкилгалогенида в S_N1 -замещении.

1.1.2. Механизм, стереохимия и факторы, влияющие на ход S_N2 -замещения

Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), преимущественно реализуются для первичных алкилгалогенидов. Примером реакции, протекающей по бимолекулярному нуклеофильному замещению, является гидролиз бромметана в водном растворе щелочи:



В отличие от S_N1-реакций этот процесс является одностадийным синхронным:

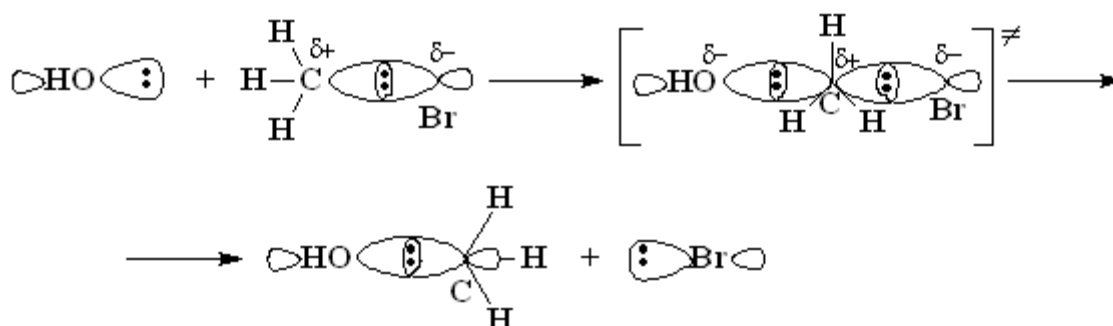


В этом процессе принимает участие молекула бромметана (субстрат) и гидроксид-ион (нуклеофил-реагент). Нуклеофил (OH⁻) медленно атакует атом углерода CH₃Br с тыльной стороны молекулы, так как она не экранирована объемными заместителями. Атака с фронтальной стороны затруднена, поскольку она экранирована связью галоген-углерод. В ходе атаки происходит одновременное образование связи C—OH за счет пары электронов нуклеофила и ослабление связи C—Br. Такое состояние реагирующей системы называется переходным. В переходном состоянии фрагмент CH₃ располагается в одной плоскости, а OH^{δ-} и Br^{δ-} перпендикулярны ей. Затем происходит быстрый разрыв связи C—Br и образование связи C—OH. Эта реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, а ее скорость

пропорциональна концентрациям субстрата и реагента:

$$V = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-].$$

Поскольку в медленной стадии принимает участие молекула бромметана и гидроксид-ион, то процесс в целом относится к бимолекулярному нуклеофильному замещению:



Реакция приводит к получению соединения, конфигурация которого противоположна исходному, то есть **реакция сопровождается обращением конфигурации**. Это является еще одним доказательством бимолекулярности процесса.

Если в молекуле CH₃Br последовательно замещать атомы водорода на алкильные группы, то это будет приводить к увеличению пространственных препятствий при атаке OH⁻ электронодефицитного атома углерода и, как следствие, повышать энергию переходного состояния и замедлять реакцию.

Так, реакционная способность в бимолекулярном нуклеофильном замещении бромсодержащих субстратов с иодид-ионом в ацетоне

уменьшается в ряду:

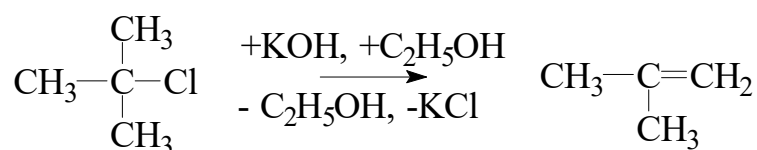
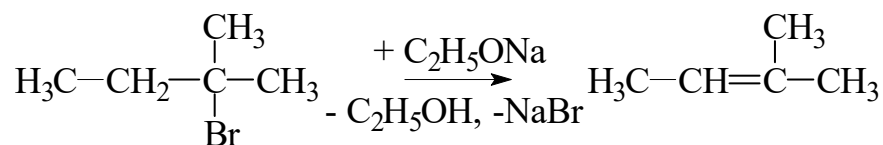
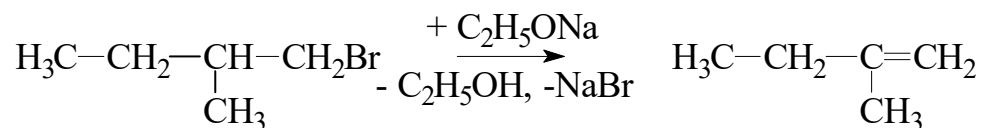


Таким образом, главным фактором S_N2-реакций является пространственный фактор.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение может реализоваться и для вторичных алкилгалогенидов с небольшими по объему заместителями у электронодефицитного атома углерода в условиях низкой полярности среды (например, в качестве растворителя выступает бензол, хлороформ).

1.2. Реакции элиминирования

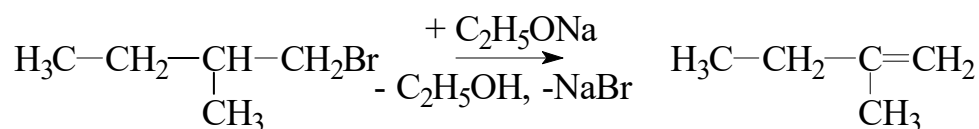
Другим характерным для алкилгалогенидов типом реакций являются реакции элиминирования (отщепления) галогеноводорода (дегидрогалогенирование.) Для проведения этих реакций обычно применяют сильное основание, в качестве которого выступают либо алкоксид-ионы (RO⁻) в среде соответствующего спирта, либо концентрированные спиртовые растворы щелочей. В большинстве случаев дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода (правило Зайцева), в результате чего образуются наиболее термодинамически устойчивые алкены:



1.2.1. Механизм и стереоспецифичность E2-элиминирования

По механизму бимолекулярного элиминирования происходит дегидрогалогенирование первичных, а также вторичных алкилгалогенидов с небольшими по объему заместителями у реакционных центров.

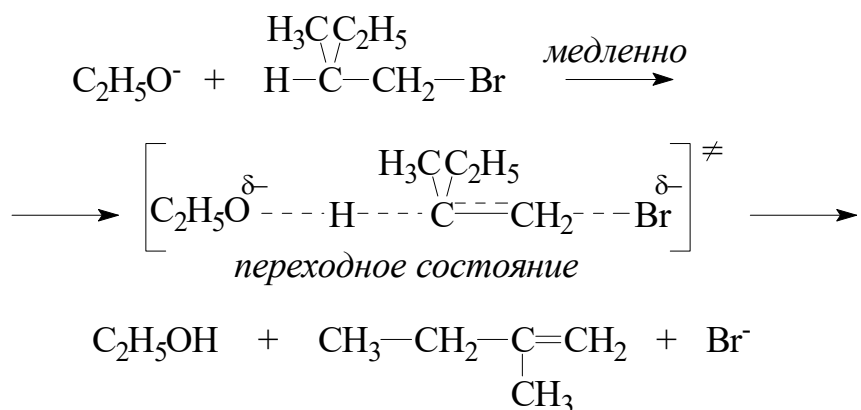
Так, реакция:



описывается кинетическим уравнением второго порядка, а ее скорость пропорциональна концентрациям алкилгалогенида ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$) и основания ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$):

$$V = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-].$$

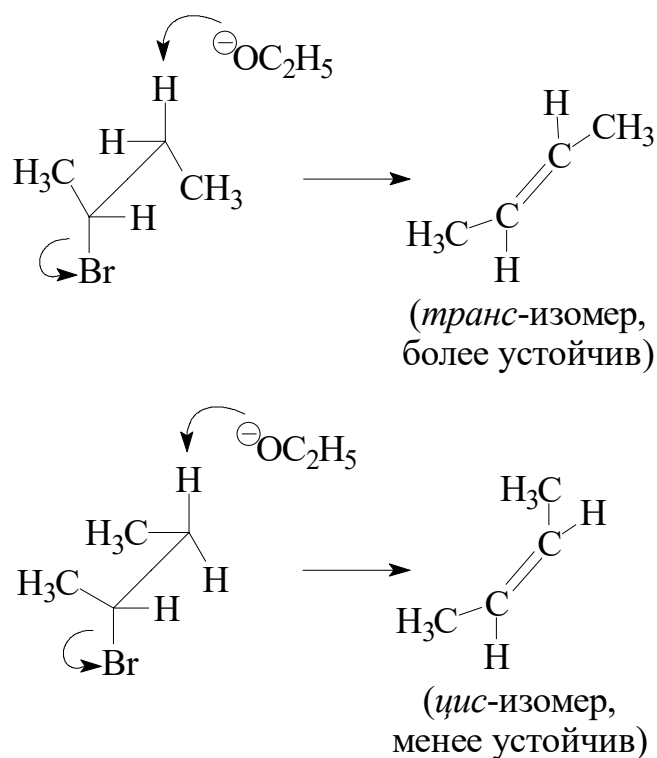
Механизм бимолекулярного элиминирования представляет собой одностадийный синхронный процесс:



В ходе формирования переходного состояния происходит сильная поляризация связей С-Br и С-Н и формирование связи О-Н, а также π -связи углерод-углерод в 1-бром-2-метилбутане. Затем основание (нуклеофил) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ отрывает протон от алкилгалогенида и вытесняет бромид-ион, что приводит к образованию алкена.

Одной из важных характеристик механизма E2 является ее стереоспецифичность (стереоселективность), то есть пространственная направленность реакции. Так, в бимолекулярном элиминировании возможно образование как *цис*-, так и *транс*-изомера. Однако преимущественно образуется *транс*-изомер. Это означает, что разрывающиеся связи С-Нal и С-Н в алкилгалогениде имеют антипараллельную ориентацию и лежат в одной плоскости

(*анти*-перипланарная конформация). Из молекулы субстрата они уходят в противоположных направлениях. *Анти*-перипланарной конформации требуется меньше энергетических затрат для достижения переходного состояния, которое обладает геометрией, схожей с геометрией образующегося алкена. Например, дегидробромирование 2-бромбутана:

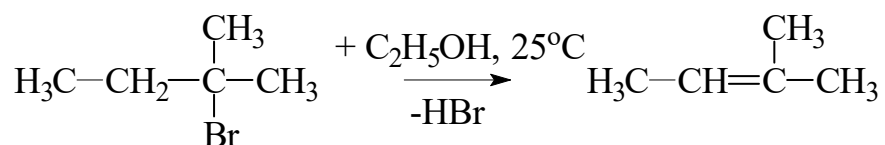


Таким образом, E_2 -реакции обычно протекают как *анти*-элиминирование.

1.2.2. Механизм E_1 -элиминирования

По механизму мономолекулярного элиминирования осуществляется дегидрогалогенирование третичных и

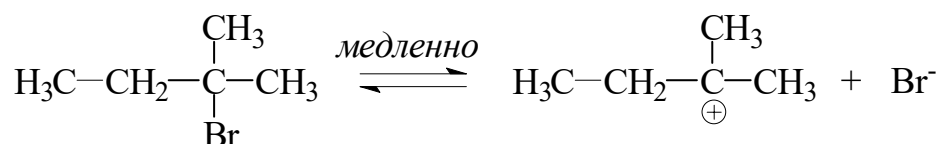
вторичных алкилгалогенидов с объемными заместителями у реакционных центров при низкой концентрации основания. В качестве основания может выступать и применяемый растворитель, который способствует ионизации субстрата. К ним относят спирты, водно-спиртовые растворы, карбоновые кислоты. Например, дегидробромирование 2-бром-2-метилбутана в среде этанола:



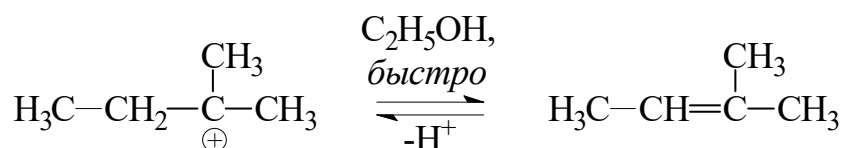
Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка, а ее скорость зависит только от концентрации алкилгалогенида:

$$V = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}].$$

Механизм мономолекулярного элиминирования рассматривается как двухстадийный процесс. Первоначально происходит ионизация 2-бром-2-метилбутана с образованием карбокатиона и бромид-аниона:



Затем осуществляется отщепление протона преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода с образованием π -связи:



Поскольку в качестве промежуточных частиц в E1-реакциях образуются карбокатионы, а их устойчивость возрастает в ряду первичный \rightarrow вторичный \rightarrow третичный, то в этом же ряду возрастает реакционная способность алкилгалогенидов в мономолекулярном нуклеофильном замещении.

1.2.3. Сравнение реакций элиминирования и замещения

Особенностью реакций элиминирования и замещения является то, что они протекают для одних и тех же субстратов и в присутствии одних и тех же реагентов. Поэтому они конкурируют друг с другом. Так, первичные алкилгалогениды быстрее вступают в реакции замещения и медленнее других алкилгалогенидов в реакции элиминирования. Напротив, третичные алкилгалогениды труднее подвергаются замещению и легче других алкилгалогенидов элиминированию. При переходе от первичных алкилгалогенидов к вторичным и к третичным скорость элиминирования возрастает. Многие третичные алкилгалогениды в условиях реакции бимолекулярного элиминирования (сильное основание, низкая

полярность среды) могут образовывать только алкены. Таким образом, для E2 и S_N2-процессов в ряду первичный→вторичный→третичный алкилгалогенид процент элиминирования возрастает, а замещения уменьшается.

Для того чтобы изменить направление реакции замещения и элиминирования, нужно учитывать следующие закономерности:

1. В более полярных растворителях лучше протекают реакции замещения, чем элиминирования. Так, в водном растворе щелочи преобладает замещение, а в спиртовом растворе щелочи – реакция элиминирования.

2. Сильные основания (NH₂⁻, RO⁻) способствуют элиминированию, чем замещению. При этом элиминирование протекает по E2-механизму.

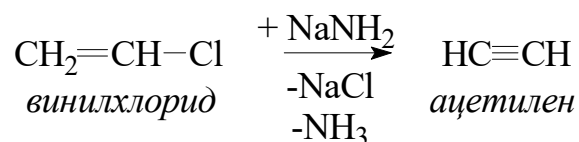
3. Для получения алкенов используют условия, благоприятствующие течению реакции по механизму E2. Механизм E1 элиминирования сопровождается перегруппировкой углеродного скелета (перегруппировка Вагнера – Меервейна).

4. Увеличение температуры реакции способствует протеканию реакции элиминирования за счет уменьшения степени замещения.

2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ВИНИЛ-, АЛЛИЛ- И БЕНЗИЛГАЛОГЕНИДАХ

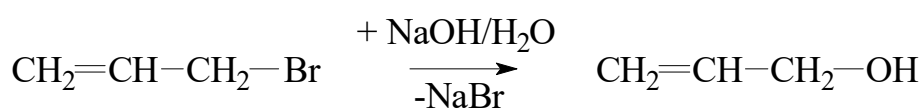
Отличительной особенностью винилгалогенидов является их инертность в реакциях S_N1- и S_N2-замещения. Так, взаимодействие

винилгалогенидов с обычными нуклеофильными реагентами (NaOH, NH₃, NaSH и др.) не наблюдается. В присутствии сильных оснований при нагревании протекают реакции элиминирования:



Одна из причин связана с тем, что sp²-гибридизованный атом углерода является более электроотрицательным атомом, чем sp³-гибридизованный углерод в алкилгалогенидах, и поэтому гораздо труднее отдает электроны галогену. Кроме того, инертность винилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения обусловлена еще и тем, что неподеленная электронная пара атома галогена вступает в p-,π-сопряжение с двойной связью. В результате этого связь углерод-галоген в винилгалогенидах короче, а следовательно и прочнее, чем в алкилгалогенидах.

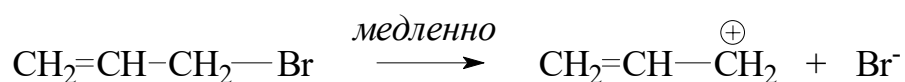
Напротив, аллил- и бензилгалогениды легко вступают в реакции нуклеофильного замещения даже по сравнению с алкилгалогенидами. Так, в водной среде гидролиз аллилбромиды осуществляется при кипячении. Взаимодействие аллилбромиды с NaOH в водном растворе происходит при комнатной температуре:



Реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, а ее скорость пропорциональна концентрации аллилбромида:

$$V = k [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}].$$

Следовательно, реализуется мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1). Механизм рассматривается как одностадийный процесс. Первоначально происходит диссоциация субстрата с образованием устойчивого аллильного карбокатиона:



Он стабилизирован вследствие сопряжения вакантной $2p_z$ -орбитали с соседней π -связью, в результате чего происходит делокализация заряда по сопряженной системе (рис. 1):

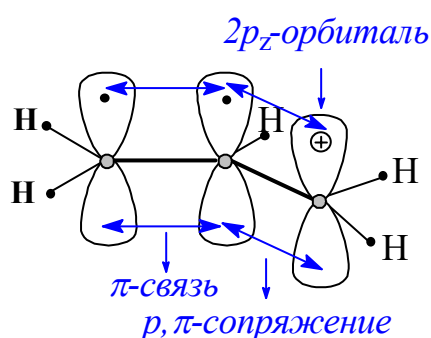
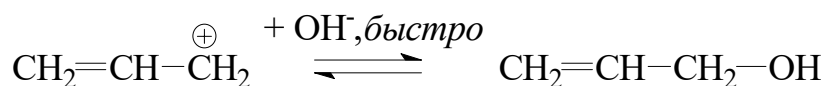
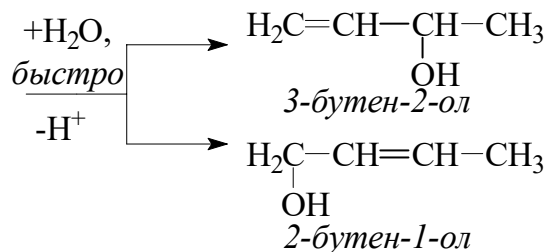
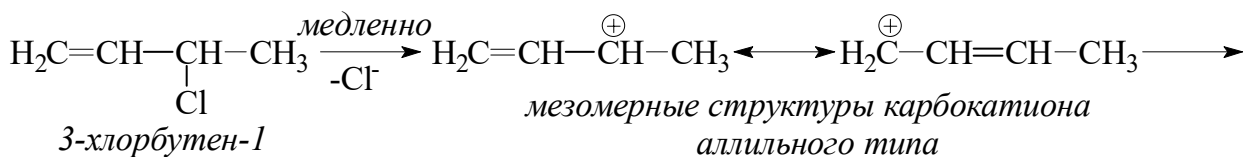
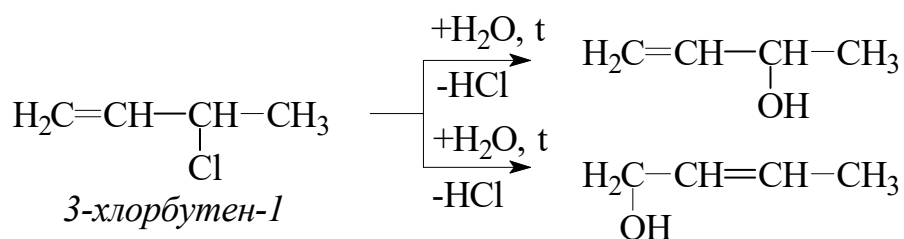


Рис.1. Электронное строение аллильного карбокатиона

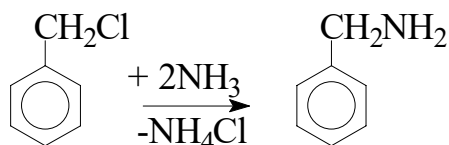
На второй стадии взаимодействие аллильного карбокатиона с нуклеофилом приводит к образованию аллилового спирта:



Для вторичных и третичных галогенидов аллильного типа S_N1 -реакции протекают с более высокой скоростью и часто приводят к образованию смеси продуктов в результате аллильной перегруппировки:



Мономолекулярное нуклеофильное замещение характерно и для бензилгалогенидов:



На лимитирующей стадии процесса происходит ионизация субстрата с образованием бензильного карбокатиона:



Бензильный карбокатион, так же как и аллильный, обладает высокой устойчивостью вследствие делокализации положительного заряда на sp^2 -гибризованном атоме углерода по шестицентровой π -системе бензольного кольца (p -, π -сопряжение) (рис. 2):

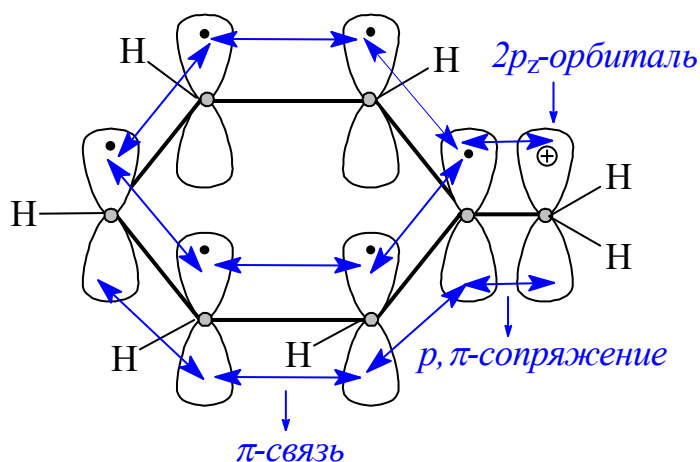
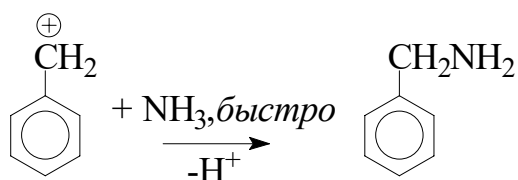


Рис. 2. Электронное строение бензильного карбокатиона

На завершающей стадии взаимодействие бензильного карбокатиона с нуклеофильной молекулой аммиака приводит к образованию бензиламина:



Алкилзамещенные бензилгалогениды вступают в S_N1 -реакции значительно быстрее, так как образующиеся на скоростьлимитирующей стадии процесса карбокатионы стабилизируются не только за счет p -, π -сопряжения, но и за счет влияния $+I$ -эффекта (положительного индукционного эффекта) со стороны алкильных групп R (рис.3):

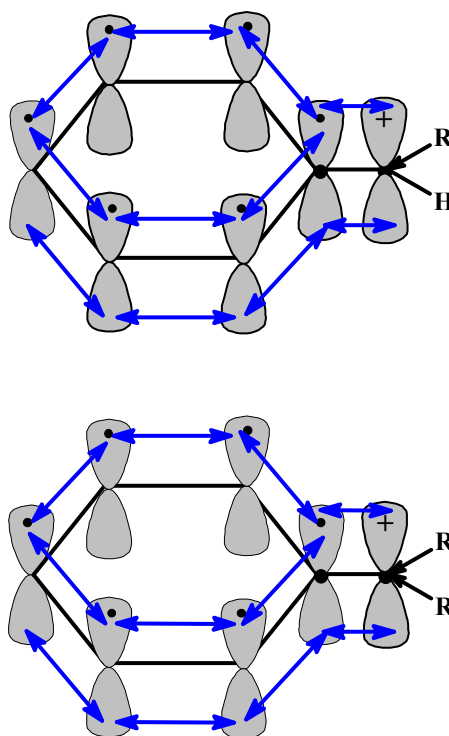
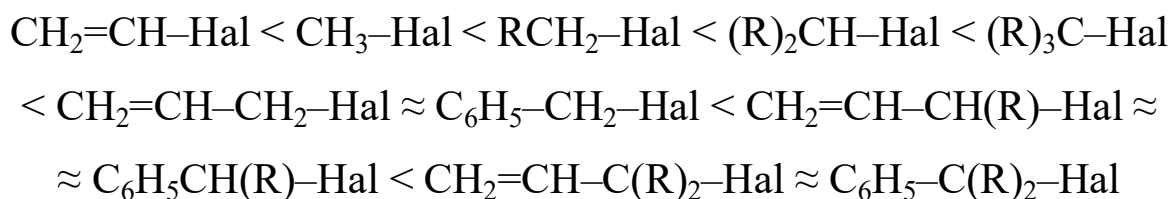
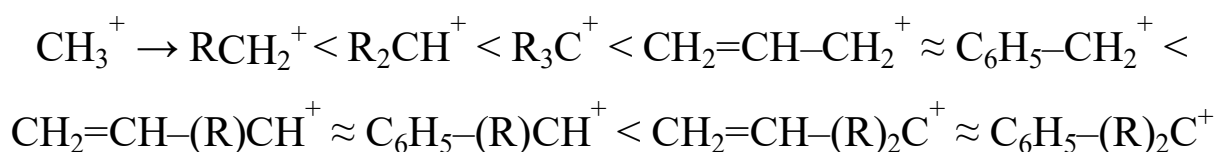


Рис. 3. Электронное строение карбокатионов бензильного типа

Таким образом, реакционная способность алкил-, винил-, аллил- и бензилгалогенидов увеличивается в ряду:



Этот ряд соответствует устойчивости образующихся карбокатионов на лимитирующей стадии S_N1-механизма:



Следует отметить, что если реакцию замещения проводят в условиях высокой концентрации нуклеофила и малополярной слабоионизирующей способности среды, то в ряду аллил- и бензилгалогенидов может реализоваться S_N2-процесс.

3. АРИЛГАЛОГЕНИДЫ

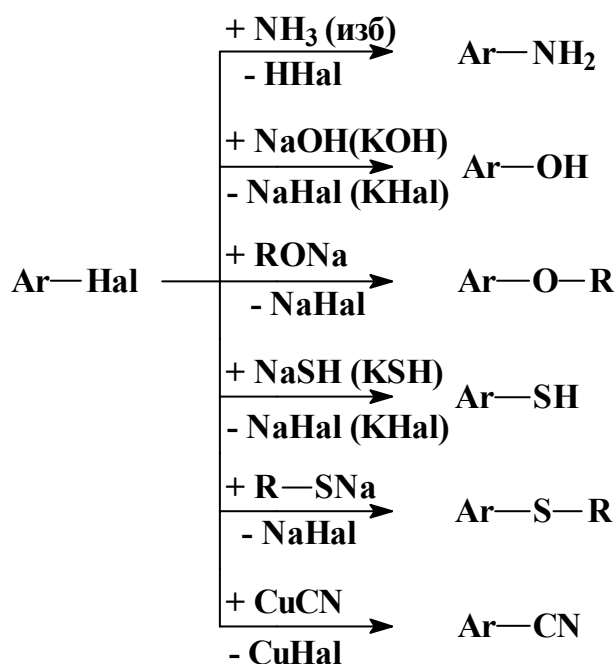
3.1. Реакции нуклеофильного замещения

Арилгалогениды (моногоалогенпроизводные бензола) имеют общую формулу – ArHal, где Ar = C₆H₅-, а Hal = F, Cl, Br, I.

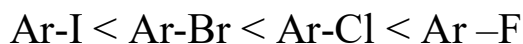
По сравнению с алкил-, аллил- и бензилгалогенидами арилгалогениды обладают более низкой реакционной способностью в нуклеофильном замещении. Они не взаимодействуют с нуклеофильными реагентами ни по S_N1-, ни по S_N2-механизму. В первом случае реакция должна была бы приводить к устойчивому

карбокатиону. Однако в фенил-катионе вакантная sp^2 -гибридная орбиталь расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости π -системы бензольного кольца. В связи с этим становится невозможной делокализация положительного заряда по ароматической системе и его стабилизация. Реакция, протекающая по бимолекулярному нуклеофильному замещению, требует создания благоприятных пространственных условий для атаки нуклеофильной частицы (молекулы) с тыла. Однако бензольное кольцо создает стерические помехи при подходе реагента к электронодефицитному атому углерода.

Арилгалогениды взаимодействуют только с сильными основаниями – нуклеофилами (OH^- , NH_2^- и др.) и в жестких условиях (высокая температура и давление):



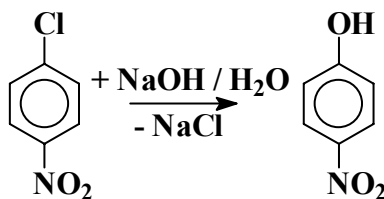
При этом их реакционная способность в нуклеофильном замещении возрастает в ряду:



3.1.1. Механизм S_NAr -замещения (механизм присоединения-отщепления)

Механизм присоединения-отщепления характерен для арилгалогенидов, которые содержат в *орто*- и/или *пара*-положениях бензольного кольца электроноакцепторные заместители.

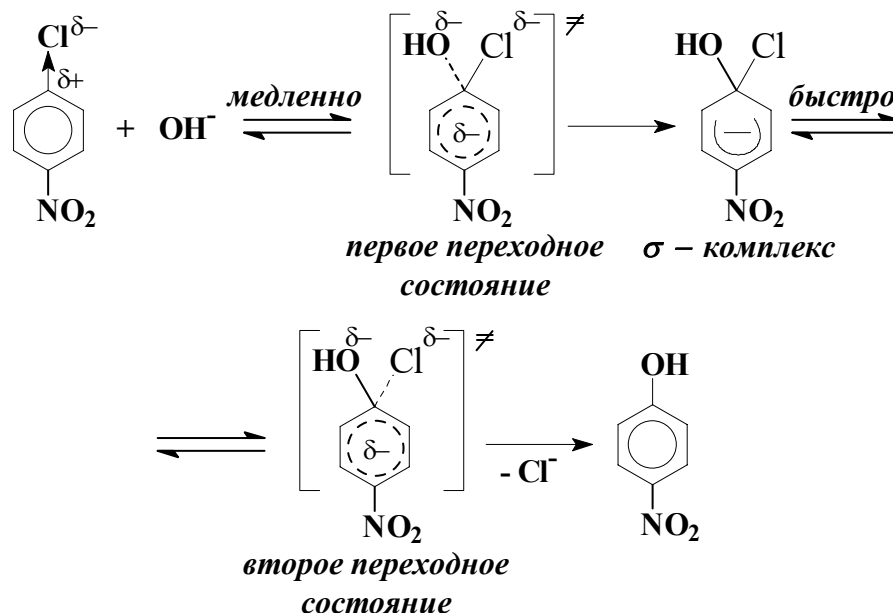
Такие арилгалогениды называются активированными. Они более легко вступают в реакции замещения, чем неактивированные арилгалогениды:



Реакция протекает без перегруппировок и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка:

$$V = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}] [\text{OH}^-].$$

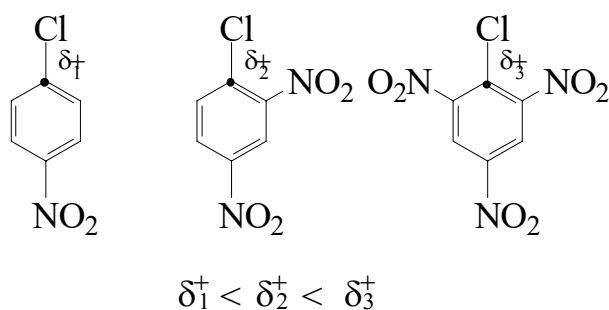
Процесс не является согласованным и включает несколько стадий:



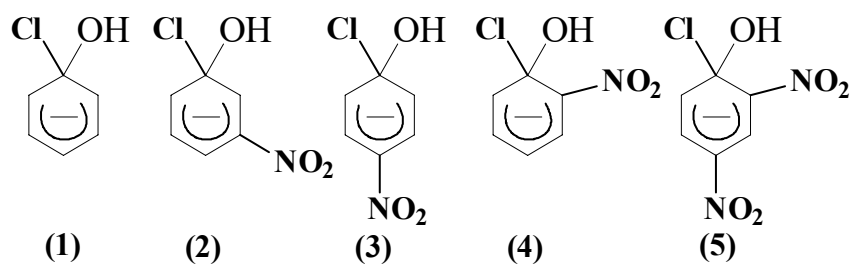
На первой лимитирующей стадии нуклеофил атакует атом углерода, связанный с хлором. Присоединение OH^- к атому углерода происходит за счет пары электронов нуклеофила. При этом тип гибридизации атома углерода изменяется от sp^2 до sp^3 . Аromaticность системы нарушается, и образуется промежуточная частица σ -комплекс. В нем на пять sp^2 -гибридизованных атомов углерода, не принимавших участие в присоединении нуклеофила, приходится 6 π -электронов. Поэтому σ -комплекс приобретает отрицательный заряд, который не локализован на каком-либо из пяти атомов углерода бензольного кольца, а делокализован между ними. Затем быстрое отщепление аниона Cl^- приводит к восстановлению ароматической системы, поскольку атом углерода, присоединивший нуклеофил, меняет гибридное состояние с sp^3 на sp^2 .

Механизм присоединения-отщепления включает в себя образование первого и второго переходных состояний.

Скорость образования первого переходного состояния зависит от полярности связи C-Hal. Чем выше электроотрицательность атома галогена, тем больше частичный отрицательный заряд на атоме углерода и тем легче формируется первое переходное состояние. Наличие в *орто*- или *пара*-положении бензольного кольца электроноакцепторного заместителя также благоприятствует атаке нуклеофила. Если поместить NO₂-группу или другую π-электроноакцепторную группу дополнительно в *орто*-положение по отношению к углероду, связанному с хлором, то частичный положительный заряд на электронодефицитном атоме углерода будет увеличиваться еще в большей степени:

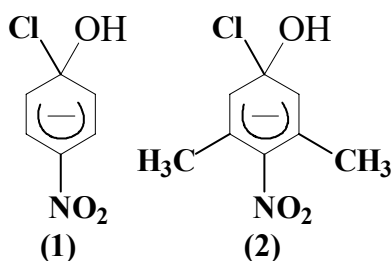


Следует отметить, что π-электроноакцепторные заместители наиболее эффективно стабилизируют σ-комплекс за счет действия –С-эффекта (отрицательного эффекта сопряжения):



Так, в ряду: $1 < 2 < 3 < 4 < 5$ устойчивость σ -комплекса возрастает, поскольку электроноакцепторный заместитель оттягивает на себя избыточный отрицательный заряд, увеличивается степень его делокализации.

Наряду с электронным фактором, не менее важное влияние имеет пространственный фактор. Так, если р-орбиталь в электроноакцепторном заместителе не располагается в одной плоскости с π -системой бензольного кольца, то наблюдается отсутствие делокализации отрицательного заряда:



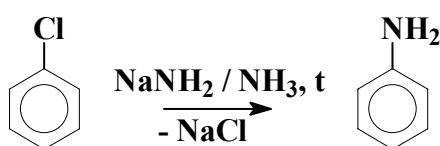
В случае 2 отрицательный эффект сопряжения – С-эффект NO_2 -группы не проявляется, поскольку она не лежит в плоскости бензольного кольца из-за наличия рядом расположенных с ней объемных метильных групп.

Легкость образования второго переходного состояния определяется легкостью отрыва уходящего заместителя. Она будет зависеть от нуклеофильности реагента и происходить легче тогда, когда уходящая частица менее нуклеофильна, чем реагент. Например, замена Cl^- на NH_2^- или OH^- . Однако могут быть случаи, когда по нуклеофильности обе частицы одинаковы или даже уходящая частица более нуклеофильна, чем реагент. В этих случаях формированию второго переходного состояния благоприятствует значительный избыток реагента, а также высокая температура и давление.

3.1.2. Механизм отщепления-присоединения (ариновый механизм)

Механизм отщепления-присоединения характерен для арилгалогенидов, в бензольном кольце которых отсутствуют активирующие электроноакцепторные заместители.

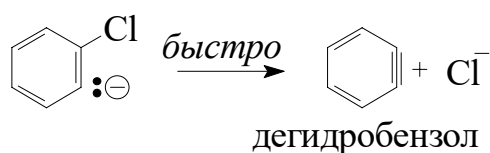
Неактивированные арилгалогениды реагируют в достаточно жестких условиях (водные растворы щелочей при нагревании под давлением) или только с очень сильными нуклеофилами – основаниями (NH_2^-):



Взаимодействие хлорбензола с амидом натрия не является простой реакцией замещения, как это кажется на первый взгляд. В действительности она включает стадии отщепления и присоединения. Первоначально происходит отщепление протона от молекулы хлорбензола под действием основания – амид-иона:



Затем в результате удаления хлорид-иона образуется неустойчивый промежуточный интермедиат – дегидробензол, производные которого в общем виде называют аринами:



В дегидробензоле между двумя атомами углерода, кроме σ - и π -связи, образуется дополнительная связь за счет бокового перекрывания гибридных орбиталей. Она лежит в плоскости σ -связи и перпендикулярна π -электронному облаку бензольного кольца (рис.4):

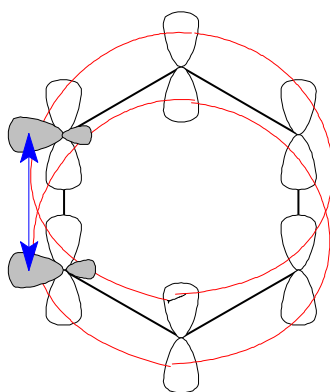
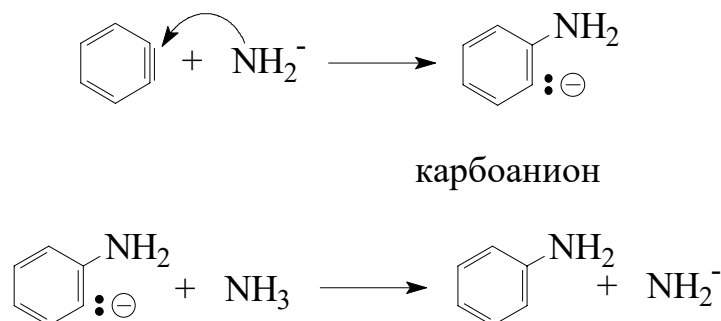


Рис. 4. Электронное строение дегидробензола

На синхронно протекающих третьей и четвертой стадиях происходит присоединение амид-иона к двухцентрковой π -связи дегидробензола с образованием карбоаниона, который далее, реагируя с аммиаком, протонируется с образованием анилина:



3.1.3. Особенности реакций галогензамещенных соединений

Итак, для галогензамещенных соединений наиболее характерными являются реакции нуклеофильного замещения и элиминирования. В зависимости от структуры субстрата, основности и нуклеофильности реагента, устойчивости карбокатиона или карбоаниона, стабильности уходящего аниона и природы

растворителя реакции с участием галогензамещенных соединений могут протекать по различным механизмам.

Для **первичных алкилгалогенидов** при взаимодействии с нуклеофильными реагентами реализуется S_N2 -механизм, а сильными основаниями механизм $E2$.

Вторичные алкилгалогениды способны вступать в реакции замещения по механизму S_N1 или S_N2 . При действии сильных оснований подвергаются элиминированию по механизму $E2$.

Третичные алкилгалогениды с малоосновными нуклеофилами в полярных растворителях вступают в реакции по механизму S_N1 или по механизму $E1$. С сильными основаниями реализуется механизм $E2$. При этом реакции $E1$ и $E2$ сопровождаются перегруппировками углеродного скелета.

Аллил- и бензилгалогениды обладают высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения, которое преимущественно осуществляется по механизму S_N1 .

Винилгалогениды неспособны в нуклеофильном замещении и элиминировании.

Для арилгалогенидов не характерны реакции замещения по механизмам S_N1 и S_N2 . Если в бензольном кольце арилгалогенидов присутствуют электроноакцепторные заместители, то реализуется механизм S_NAr . Если в бензольном кольце арилгалогенидов отсутствуют активирующие группы или присутствуют электронодонорные заместители, то под действием сильного основания галоген замещается по механизму “отщепления-присоединения”.

4. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

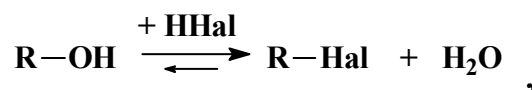
4.1. Реакции нуклеофильного замещения. Механизмы

Одноатомные спирты содержат в своем составе одну гидроксильную группу OH, связанную с углеводородным радикалом. В этом разделе будут рассмотрены предельные (насыщенные) спирты, имеющие общую формулу – **ROH**, где **R = C_nH_{2n+1}**.

Наиболее важными для спиртов являются реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы, которые протекают в присутствии сильных кислот Бренстеда или Льюиса. Ключевая роль кислоты состоит в превращении плохой уходящей группы – гидроксид-иона (OH⁻) в хорошую уходящую группу – молекулу воды.

4.1.1. Реакции с галогеноводородами

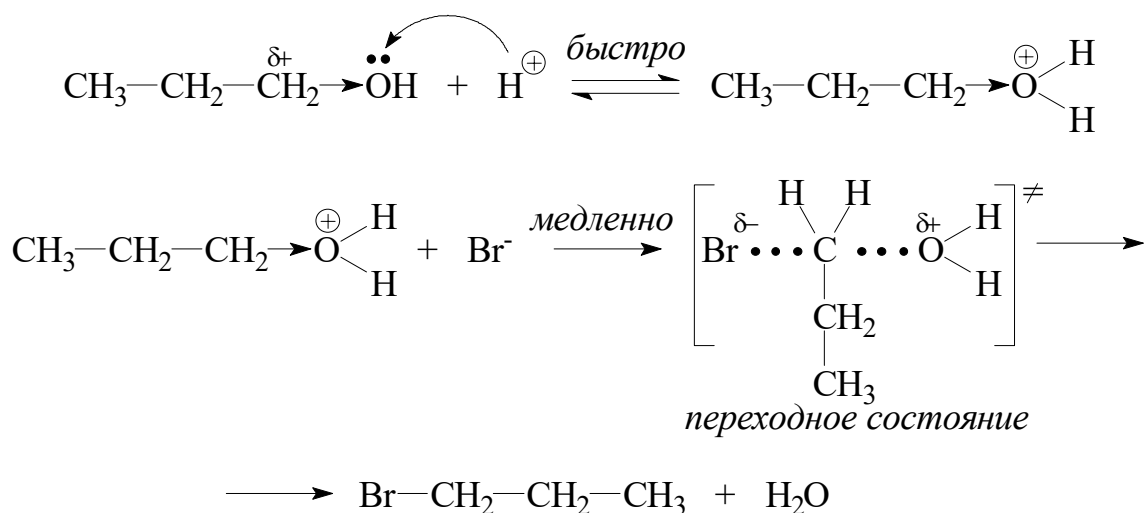
Спирты реагируют с галогеноводородами с образованием алкилгалогенидов и воды:



где Hal = Cl, Br и I.

Условия протекания реакции зависят от строения спирта и природы галогеноводорода. Так, реакционная способность галогеноводородных кислот, выполняющих одновременно роль катализатора и источника нуклеофила увеличивается в ряду $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$, что связано с увеличением силы кислоты и нуклеофильности при переходе от хлорид- к иодид-иону. Иодо- и бромоводородная кислоты легко вступают в реакции со всеми спиртами. Хлороводородная кислота легко реагирует при комнатной температуре с третичными спиртами, а с первичными и вторичными только в присутствии катализатора – хлорида цинка.

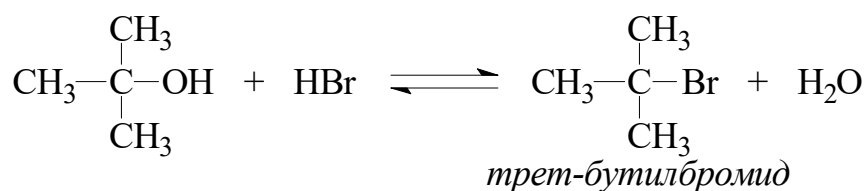
Первичные спирты вступают во взаимодействие с галогеноводородами по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, который включает стадии образования алкилгидроксониевого иона с последующим замещением молекулы воды на атом галогена:



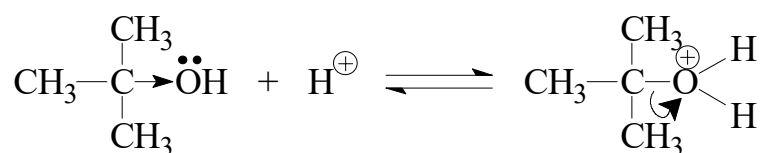
Поскольку в данном механизме бромид-ион атакует электронодефицитный атом углерода с тыльной стороны молекулы, то наблюдается образование продукта с обращением конфигурации. При этом реакция не сопровождается перегруппировкой. По мере

увеличения длины углеводородного радикала в первичном спирте скорость S_N2 -замещения уменьшается из-за пространственных затруднений, создаваемых алкильным заместителем около связи $C^{\delta+} - OH$.

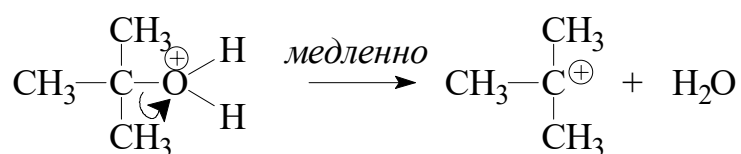
Третичные спирты вступают во взаимодействие с галогеноводородами по механизму S_N1 . Так, реакция *трет*-бутилового спирта с бромоводородом является обратимой и приводит к образованию *трет*-бутилбромида:



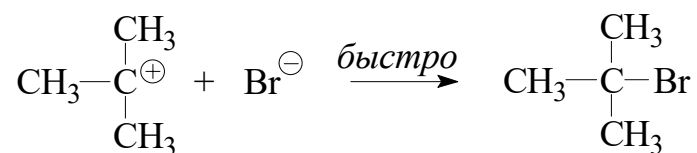
На первой стадии происходит протонирование молекулы спирта с образованием алкилгидроксониевого иона:



Затем на скоростьопределяющей стадии процесса алкилгидроксониевый ион подвергается диссоциации:



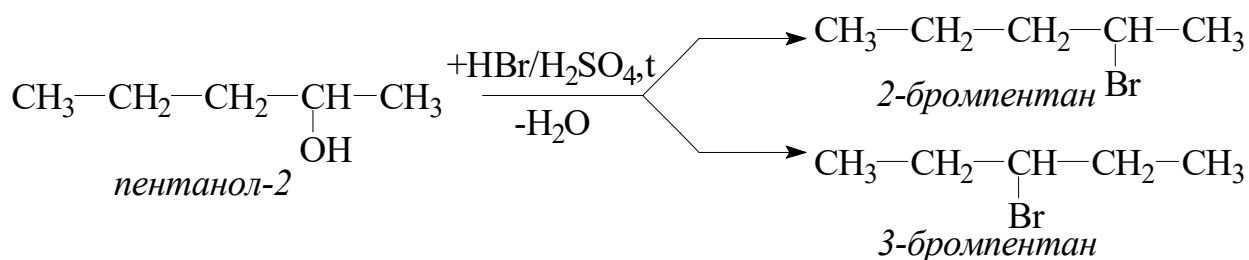
Образующийся при этом третичный карбокатион обладает достаточно высокой стабильностью и на завершающей стадии присоединяет бромид-ион:



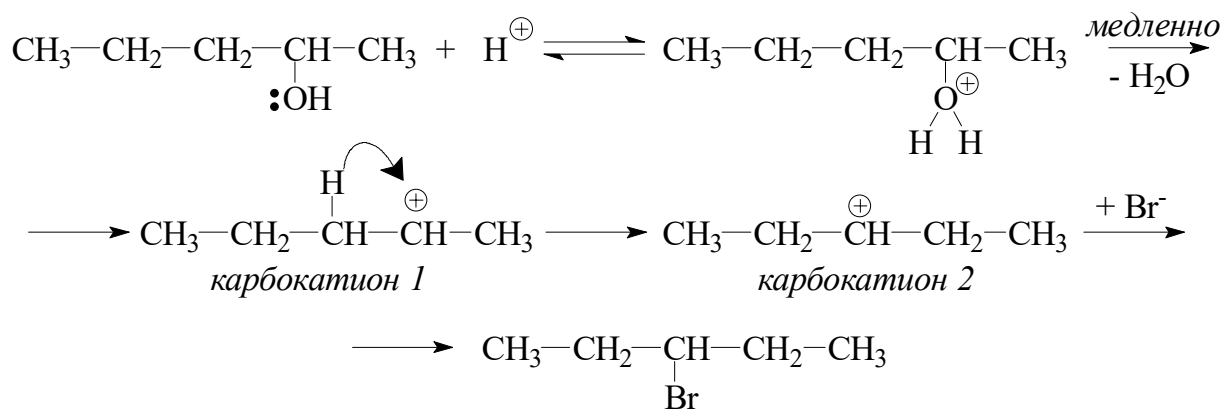
Таким образом, скорость реакции зависит только от концентрации спирта, а ее кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}].$$

Вторичные спирты могут вступать в реакции с галогеноводородами по промежуточному S_N1 и S_N2 -механизму. При этом образуется как основной продукт, так и продукт перегруппировки:

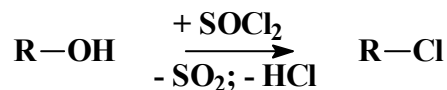
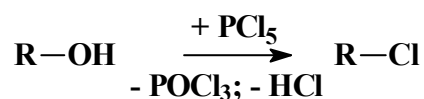
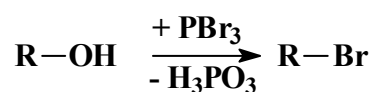


Образование 3-бромпентана связано с 1,2-гидридным сдвигом во вторичном карбокатионе (1), который превращается в карбокатион (2):



4.1.2. Реакции с галогенидами фосфора и серы

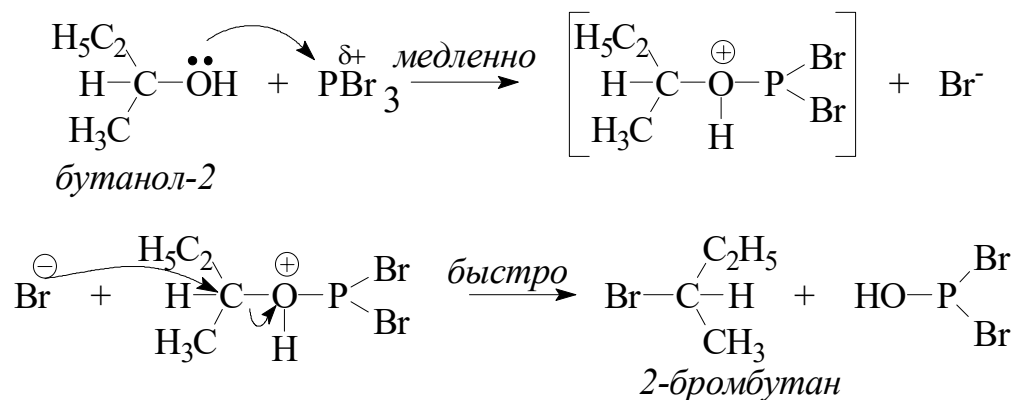
Наиболее удобным способом синтеза алкилгалогенидов из спиртов является использование вместо галогеноводорода галогенидов фосфора и серы (PI_3 , PBr_3 , PCl_5 , SOCl_2):



Эти реакции протекают достаточно быстро и не приводят к образованию побочных продуктов.

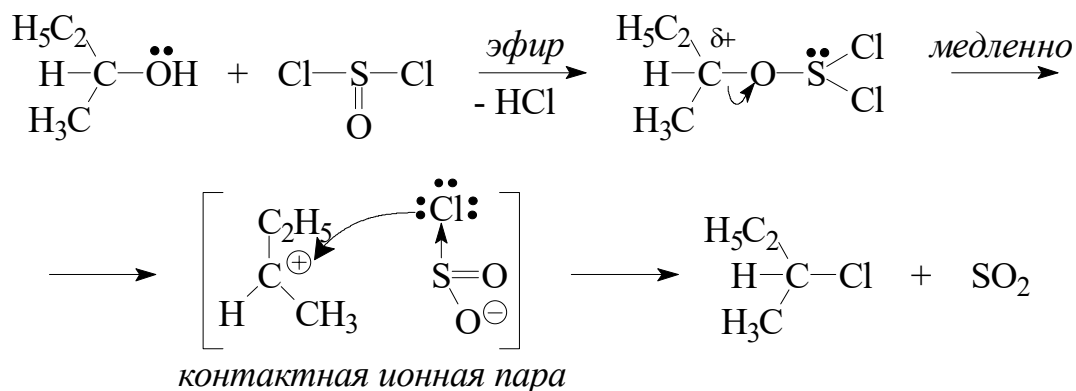
В зависимости от строения углеводородного радикала в спирте замещение OH -группы может происходить как по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, так

и по механизму S_N2 . В третичных спиртах реализуется механизм S_N1 , а в первичных и вторичных спиртах – S_N2 :



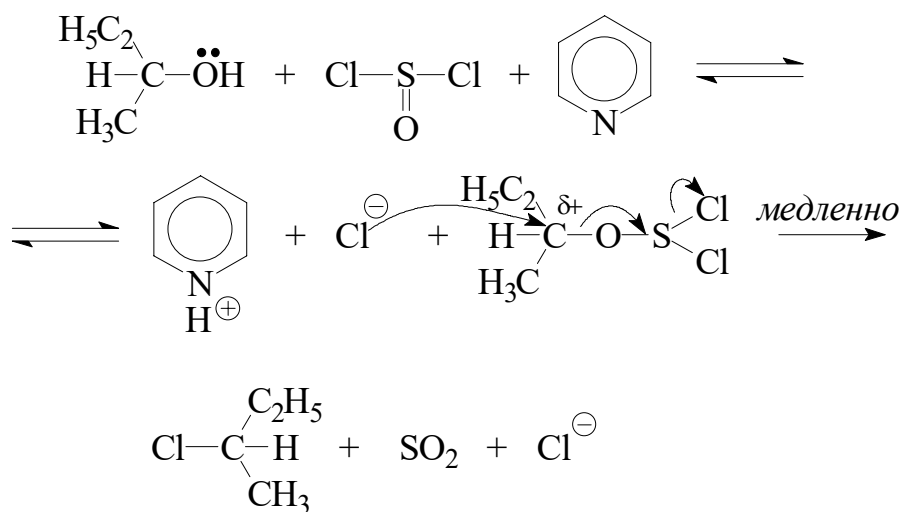
Образующийся в ходе реакции НОРВr_2 вновь реагирует со спиртом аналогичным образом, в результате чего оба атома брома принимают участие в реакции замещения.

Самым удобным способом превращения спиртов в алкилхлориды является их взаимодействие с тионилхлоридом (SOCl_2), так как выделяющиеся в ходе реакции хлороводород и диоксид серы газообразны и это облегчает выделение продукта. Обычно реакцию проводят в среде эфира или диоксана. Образование алкилгалогенидов в этих условиях протекает по механизму **внутримолекулярного нуклеофильного замещения S_Ni** , который включает следующие стадии:



Реакция идет без рацемизации, так как карбокатион пространственно экранирован уходящей группой в составе контактной ионной пары.

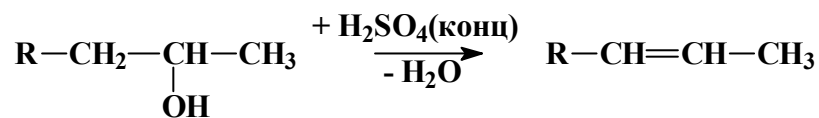
Реакция спиртов с тионилхлоридом в среде пиридина протекает по механизму S_N2 :



4.2. Реакции и механизм элиминирования

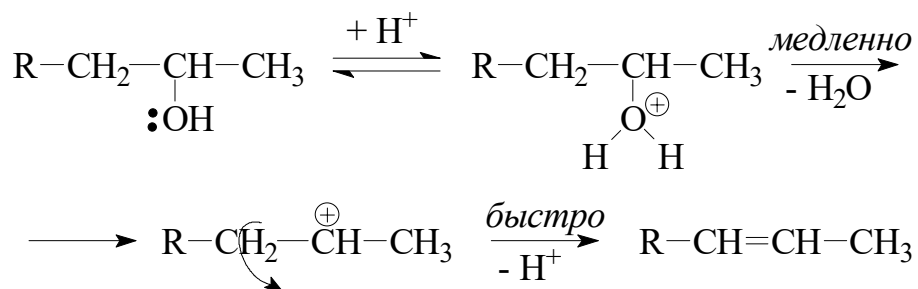
Элиминирование (внутримолекулярная дегидратация) спиртов происходит в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4) или кислот Льюиса (AlCl_3 , FeBr_3) при нагревании. В случае

вторичных и третичных спиртов дегидратация подчиняется правилу Зайцева: водород отщепляется от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода:



При переходе от первичных спиртов к третичным скорость элиминирования возрастает. Так, первичные спирты дегидратируются в серной кислоте при температуре 170-200 °С. Вторичные и третичные спирты отщепляют воду в присутствии менее концентрированной кислоты в интервале температур от 80 до 150 °С.

Дегидратация вторичных и третичных спиртов в условиях кислотного катализа протекает по механизму E1. Он включает в себя стадию быстрого протонирования молекулы спирта, медленную диссоциацию алкилгидроксониевого иона с удалением воды и образованием алкил-катиона и быстро протекающую стадию отщепления протона под действием любого слабого основания (молекулы воды, спирта, аниона кислоты) с образованием алкена:



Предполагается, что дегидратация первичных спиртов также протекает по E1-механизму. Механизм E2 маловероятен, так как для его реализации требуется сильное основание, способное отщеплять протон от атома углерода. Поскольку дегидратация катализируется кислотой, то сильное основание будет быстрее протонироваться, чем спирт.

5. ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

5.1. Реакции нуклеофильного замещения

Одноатомными фенолами называются производные аренов, в которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу. Они имеют общую формулу – ArOH.

Фенолы в отличие от спиртов не превращаются в арилгалогениды при действии галогеноводородов или галогенидов фосфора и серы, поскольку обладают высокой прочностью связи C_{sp2}-OH из-за p-, π-сопряжения негибридной p-орбитали атома кислорода с π-системой бензольного кольца (рис. 5):

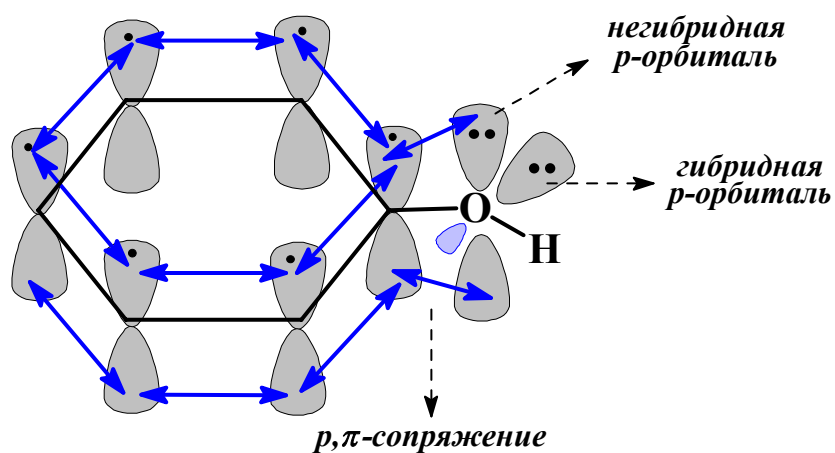
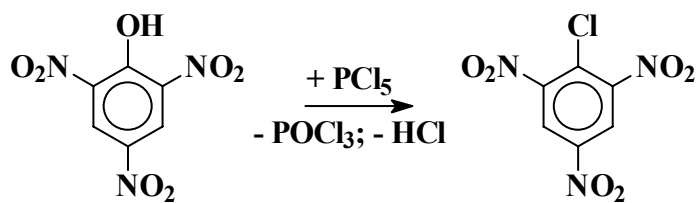


Рис. 5. Электронное строение молекулы фенола

Введение в *орто*- и *пара*-положения фенола электроноакцепторных групп позволяет заместить ОН-группу на хлор по механизму присоединения-отщепления:

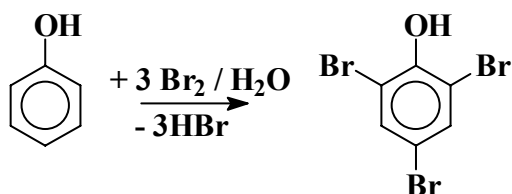


пикриновая кислота *2,4,6-тринитрохлорбензол*

5.2. Реакции электрофильного замещения

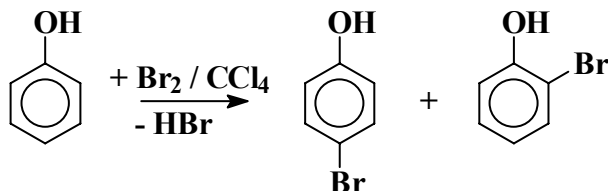
Гидроксильная группа в феноле является сильным электронодонором. Она существенно повышает электронную плотность в бензольном кольце и значительно облегчает протекание реакций электрофильного замещения по сравнению с бензолом.

Галогенирование фенолов проводят бромной или хлорной водой при комнатной температуре в отсутствие катализатора:

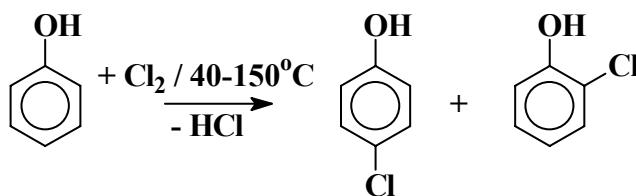


2,4,6-трибромфенол

При эквимольных соотношениях реагентов без растворителя или в среде низкополярных растворителей при комнатной температуре можно получить моногалогенфенолы:

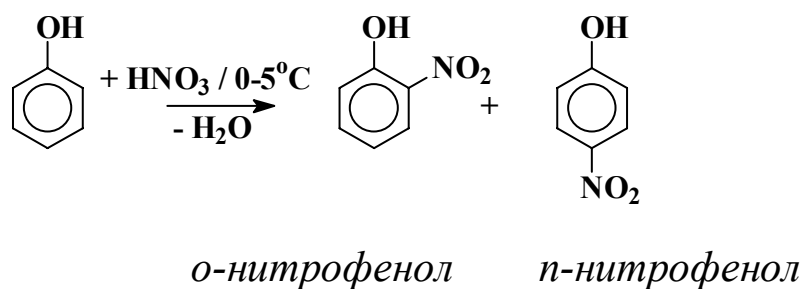


p-бромфенол o-бромфенол



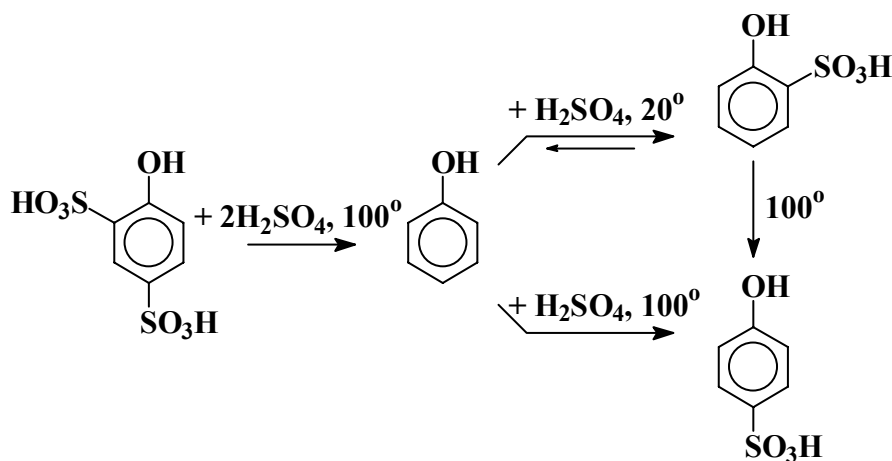
p-хлорфенол o-хлорфенол

Нитрование. Мононитрофенолы легко получаются при действии на фенол 20 % азотной кислотой:



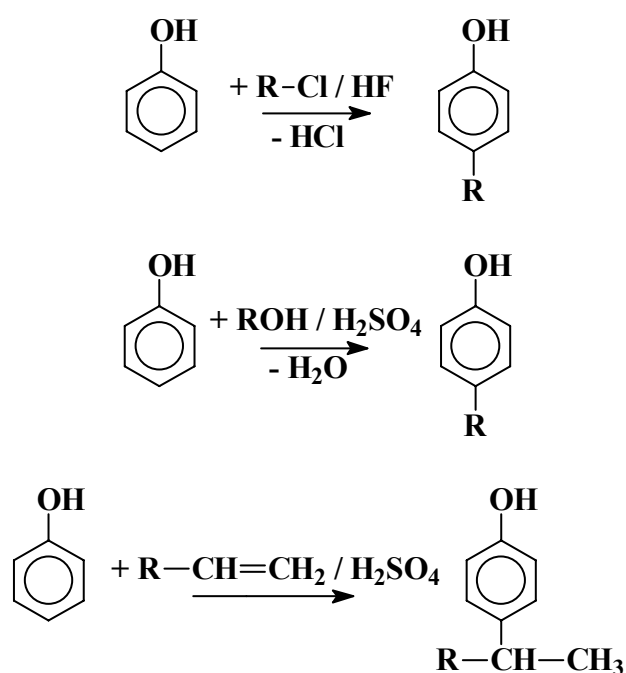
При этом смесь *орто*- и *пара*-нитрофенолов образуется в соотношении 3:1.

Сульфирование. В этой реакции на строение и выход продуктов сульфирования оказывает влияние температура реакции, концентрация и количество сульфлирующего агента, а также время проведения реакции:

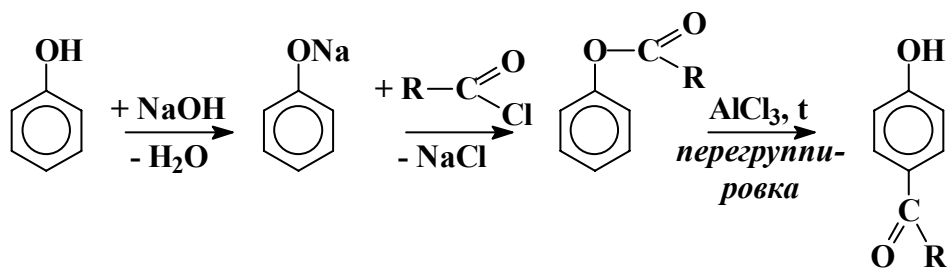


При низкой температуре образуется *орто*-сульфофенол, который при нагревании до 100 °С превращается в *пара*-изомер. Использование избытка серной кислоты при 100 °С приводит к образованию 2,4-дисульфофенола.

С-Алкилирование фенолов в условиях реакции Фриделя – Крафтса затруднено тем, что кислоты Льюиса (AlCl_3 и др.) образуют с неподеленной парой электронов кислорода ОН-группы нерастворимые феноляты алюминия – ArO-AlCl_2 . Поэтому в качестве алкилирующих агентов чаще всего используют спирты или алкены в присутствии серной или фосфорной кислоты. При этом в основном образуется *пара*-изомер:



С-Ацилирование. Как и в случае С-алкилирования, хлорид алюминия в качестве катализатора реакции не используется. Проводят не прямое ацилирование, в ходе которого происходит миграция ацильной группы сложных эфиров фенолов при их взаимодействии с хлоридом алюминия (перегруппировка Фриса):



6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегидами называются соединения, в которых карбонильная группа ($>\text{C}=\text{O}$) связана с углеводородным радикалом и атомом водорода ($\text{R}-\text{COH}$), где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Группу $\text{C}(\text{O})\text{H}$ называют также альдегидной.

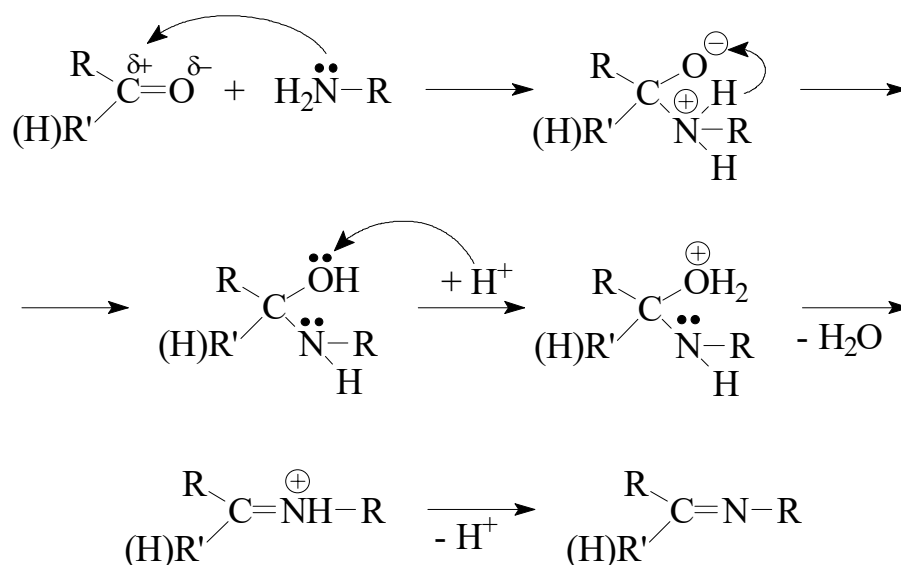
Кетонами называются карбонильные соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами (R_2CO). Группу $>\text{C}=\text{O}$, входящую в состав кетонов, называют кетонной или кетогруппой.

Наличие в альдегидах (кетонах) электронодефицитного атома углерода в составе карбонильной группы обуславливает протекание реакций нуклеофильного присоединения, благодаря которым можно получать соединения различных классов.

6.1. Реакции присоединения азотсодержащих соединений

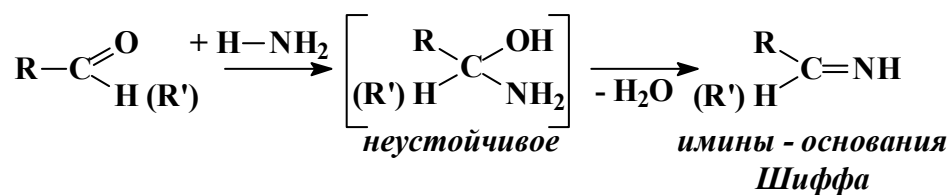
Альдегиды и кетоны вступают в реакции с различными N-нуклеофилами общей формулы $\text{R}-\text{NH}_2$, где $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и др.). При этом нуклеофильное

присоединение первоначально приводит к образованию неустойчивого аминспирта, который затем подвергается внутримолекулярной дегидратации и переходит в конечный продукт. Таким образом, реакции с N-нуклеофилами включают основные стадии нуклеофильного присоединения (Ad_N) и отщепления (E), а механизм классифицируют как $Ad_N - E$:

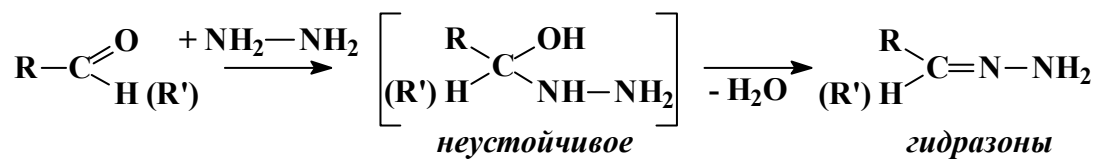


Первоначально происходит присоединение нуклеофила к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы (стадия Ad_N) с последующим переносом протона с атома азота на более электроотрицательный кислород. Поскольку реакция катализируется кислотами, то на третьей стадии осуществляется протонирование гидроксильной группы благодаря наличию у нее неподеленной электронной пары. Образующееся при этом промежуточное соединение стабилизируется за счет отщепления молекулы воды (стадия E). На завершающей стадии в результате депротонирования образуется продукт реакции.

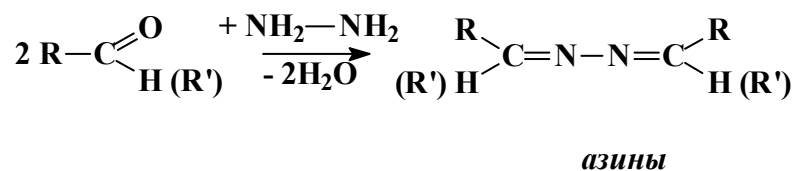
Реакция с аммиаком;



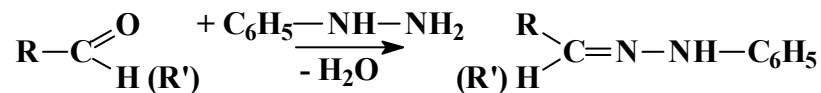
Реакция с гидразином в соотношении 1:1:



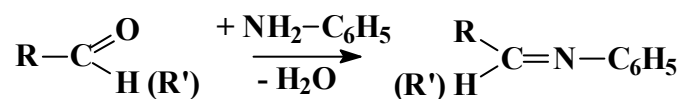
Реакция с гидразином в соотношении 2:1:



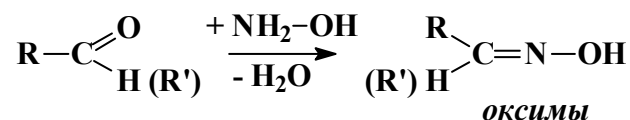
Реакция с фенилгидразином:



Реакция с анилином:

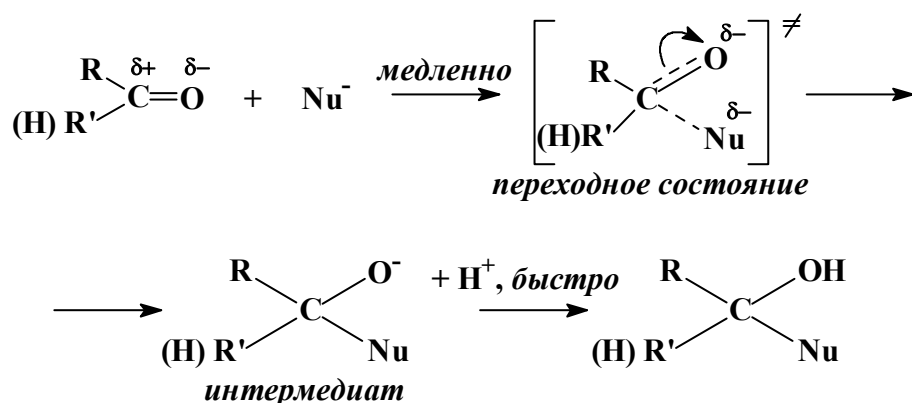


Реакция с гидроксиламином:



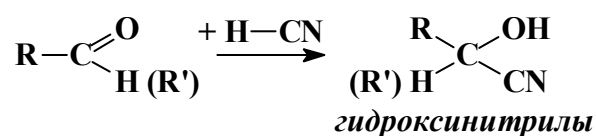
6. 2. Реакции присоединения углерод- и серосодержащих соединений

Эти реакции включают две стадии, поскольку не сопровождаются внутримолекулярной дегидратацией. Они приводят к образованию устойчивых продуктов присоединения. В этом случае Ad_N -механизм имеет вид:

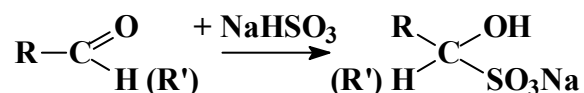


На первой медленной стадии процесса происходит формирование переходного состояния, в котором нуклеофил (Nu^-) частично подает свою пару электронов на образование σ -связи с электронодефицитным атомом углерода карбонильной группы. Одновременно с этим π -связь $\text{C}=\text{O}$ поляризуется еще в большей степени. В результате ее гетеролитического разрыва пара электронов переходит к атому кислорода с образованием интермедиата, который является сильным основанием и легко взаимодействует с любой, даже слабой, кислотой.

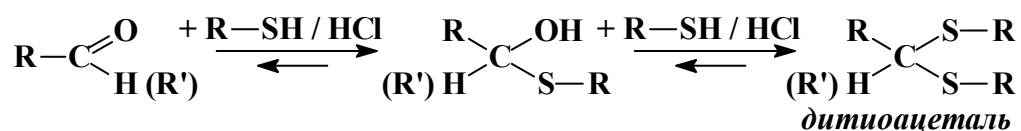
Реакция с циановодородной (синильной) кислотой:



Реакция с гидросульфитом натрия:



Реакция с тиолами:



6.3. Влияние электронного и пространственного факторов на нуклеофильное присоединение

Легкость нуклеофильной атаки по атому углерода карбонильной группы альдегида или кетона зависит от величины частичного положительного заряда на этом атоме и его пространственной доступности. Альдегиды легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения, чем кетоны, как с точки зрения пространственного, так и электронного фактора.

При переходе от алифатических альдегидов к кетонам частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы ($>\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$) уменьшается вследствие действия

+I (индукционного) эффекта со стороны алкильных групп. В результате этого взаимодействие с нуклеофилом затрудняется. Ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны в нуклеофильном присоединении, чем алифатические, из-за сопряжения π -связи группы $>C=O$ с π -системой бензольного кольца. Предполагается, что вследствие π -, π -сопряжения δ^+ -заряд на карбонильном атоме углерода уменьшается.

Замена атома водорода в альдегидах на алкильную или арильную группу приводит к росту пространственного экранирования заместителями электронодефицитного атома углерода карбонильной группы и уменьшению реакционной способности кетонов в нуклеофильном присоединении.

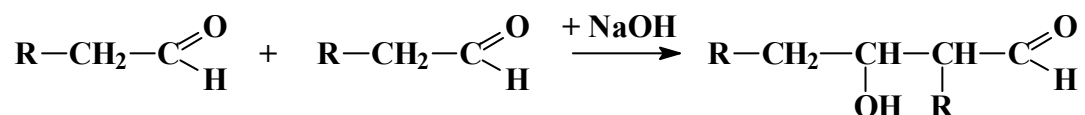
6.4. Реакции конденсации и их механизмы

Характерной особенностью альдегидов и кетонов являются реакции конденсации. Причина их протекания связана с наличием в молекулах альдегидов и кетонов слабого α -СН-кислотного центра. Под влиянием -I (отрицательного индукционного) эффекта со стороны карбонильной группы α -водородные атомы этих карбонильных соединений приобретают подвижность и под действием оснований могут отщепляться с образованием карбоанионов. Они выступают в качестве нуклеофилов по отношению к неионизированным формам альдегидов и кетонов и,

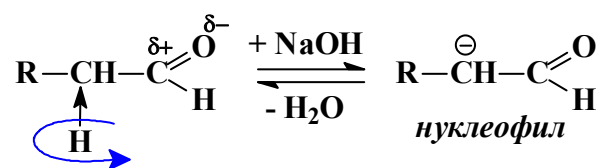
присоединяясь к ним, приводят к наращиванию углеродного скелета молекулы.

Альдольная конденсация (альдольное присоединение)

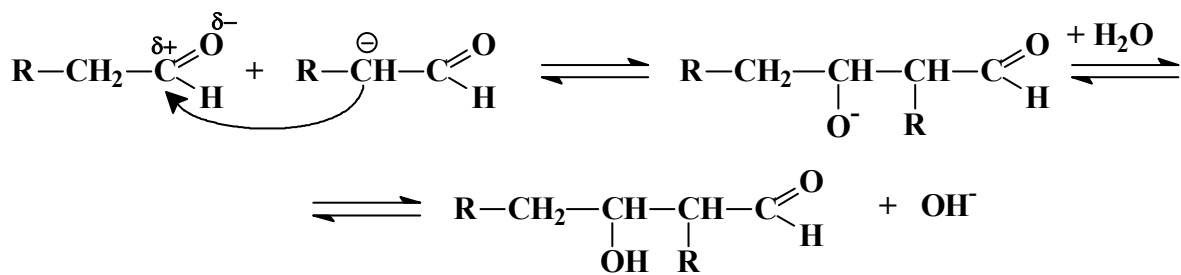
Протекает при действии разбавленных растворов щелочей на алифатические альдегиды (кетоны) с образованием β -гидроксиальдегидов (β -гидроксикетонов):



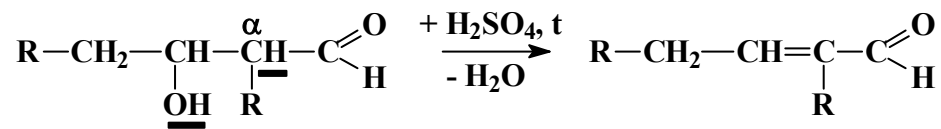
Эта реакция подчиняется механизму нуклеофильного присоединения. Первоначально под действием основания происходит образование карбаниона, который является сильным нуклеофилом:



Затем енолят-анион присоединяется к карбонильной группе неионизированной молекулы альдегида (кетона) с последующим протонированием алкоксид-иона и регенерацией катализатора – гидроксид-иона:

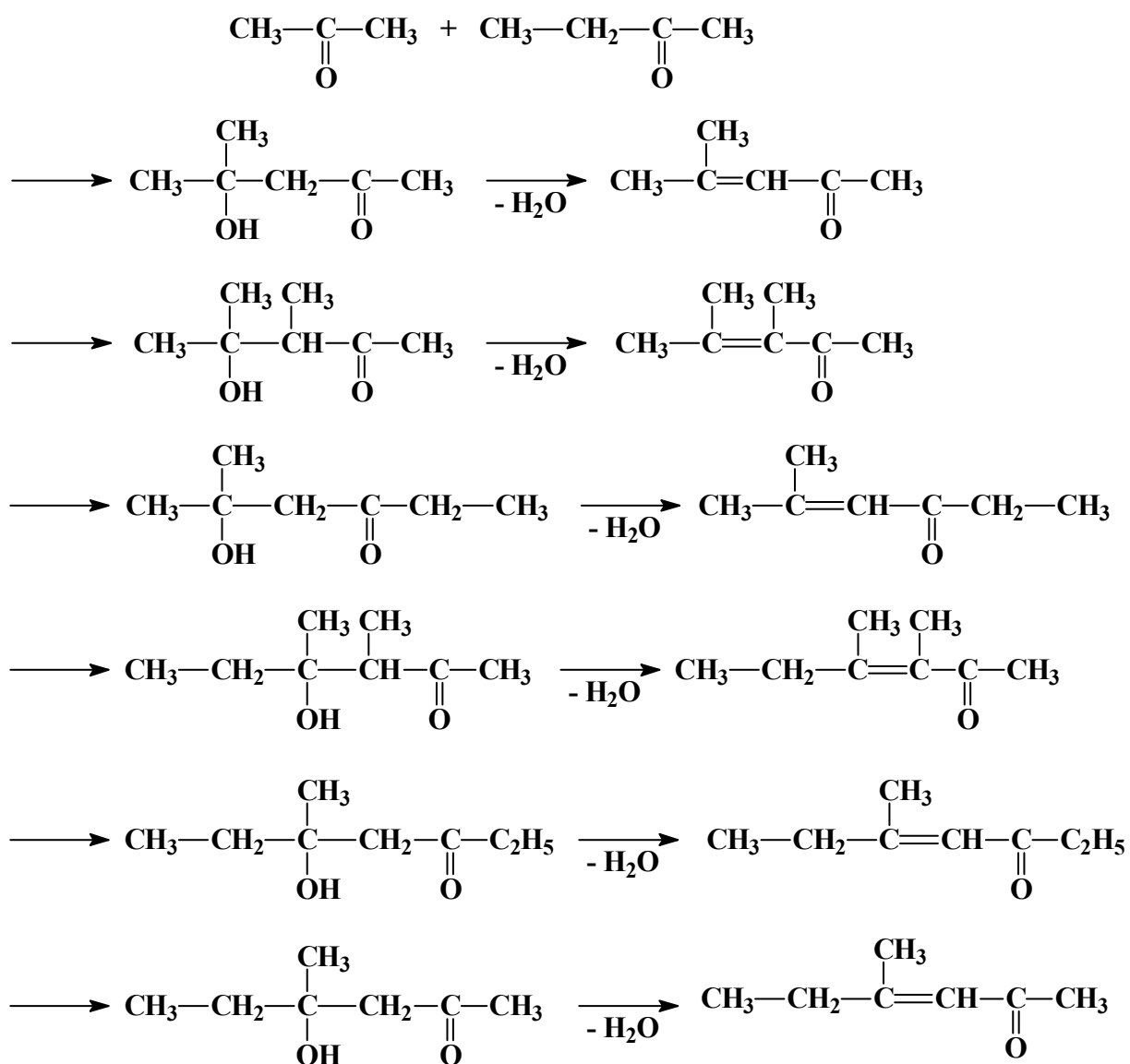


Кротоновая конденсация сопровождается внутримолекулярной дегидратацией, приводящей к образованию α -, β -ненасыщенного альдегида (кетона):

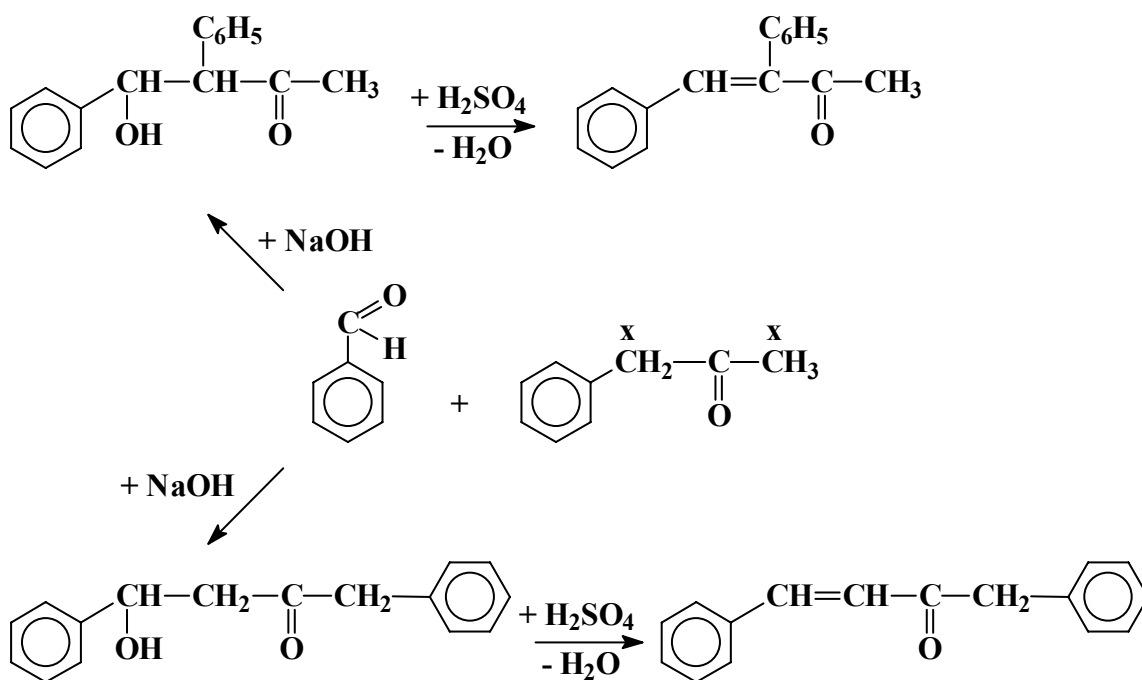


Моно- α -замещенные альдегиды (кетоны) вступают в альдольную конденсацию, но не вступают в кротоновую. Ди- α -замещенные альдегиды (кетоны) не вступают ни в альдольную, ни в кротоновую конденсацию.

Если альдольная конденсация проводится в смешанном варианте, то есть в реакцию вступают два различных альдегида или кетона, а также альдегид и кетон, то образуется несколько продуктов реакции:



Жирно-ароматическая конденсация (Конденсация Кляйзена – Шмидта) представляет собой взаимодействие ароматических альдегидов с алифатическими или жирно-ароматическими альдегидами (кетонами) в присутствии водной щелочи с образованием α -, β -ненасыщенных альдегидов (кетонов). При этом количество α -СН-протонов (х) равно количеству нуклеофилов и, соответственно, числу продуктов жирно-ароматической конденсации:

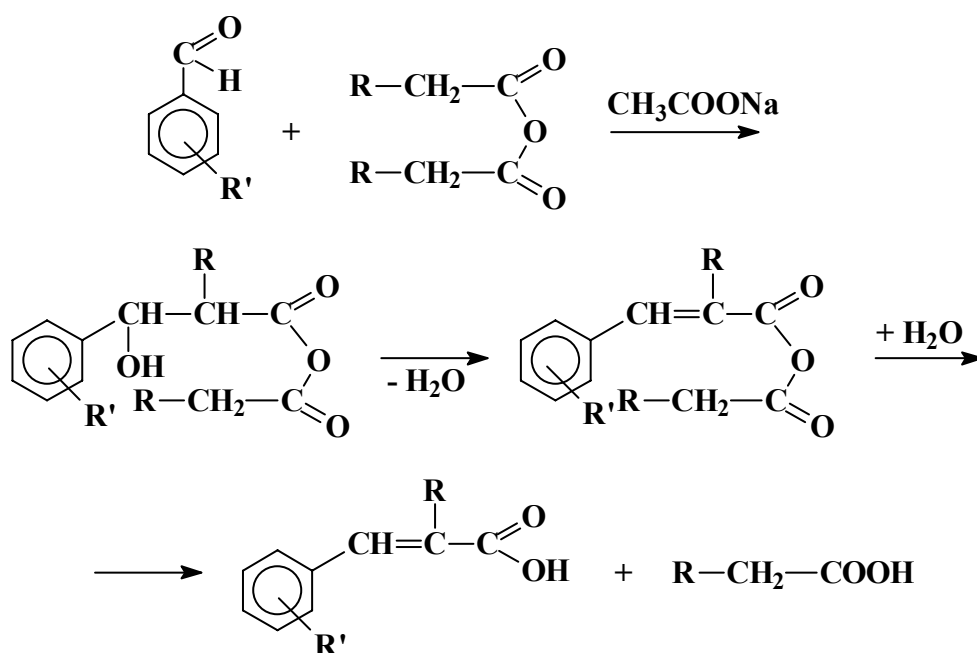


Механизм данной реакции аналогичен механизму конденсации алифатических альдегидов и кетонов.

Конденсация альдегидов с ангидридами карбоновых кислот.

Реакция Перкина

При взаимодействии ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот, имеющими α -атом водорода, образуются α -, β -ненасыщенные карбоновые кислоты. В качестве катализаторов этой реакции используют натриевые или калиевые соли карбоновых кислот или карбонаты калия или натрия:

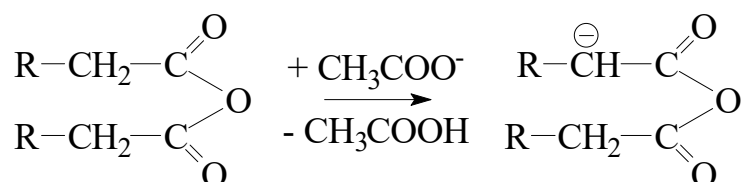


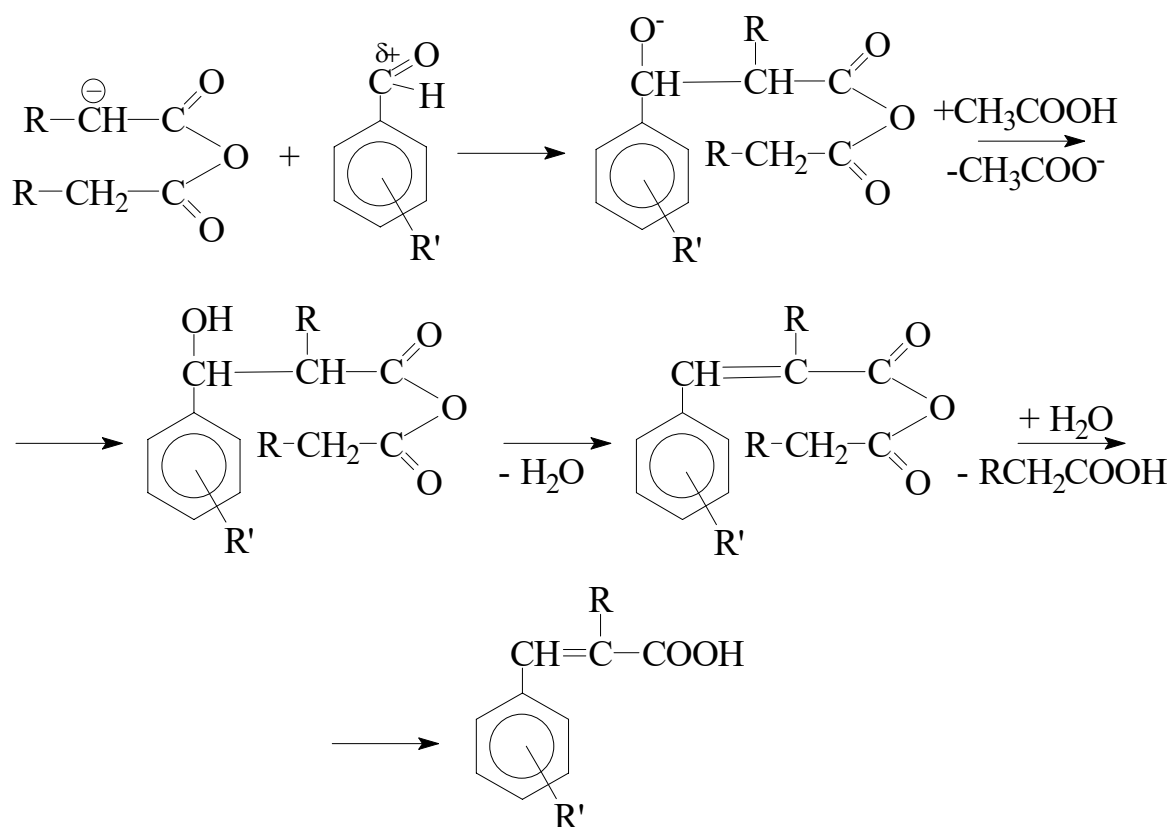
Здесь $\text{R}' = \text{H}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($\text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$ и др.), а $\text{R} = \text{H}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($\text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$ и др.).

Реакционная способность ангидридов карбоновых кислот определяется кислотностью α -СН-связи, на которую влияет электронодонорная способность R.

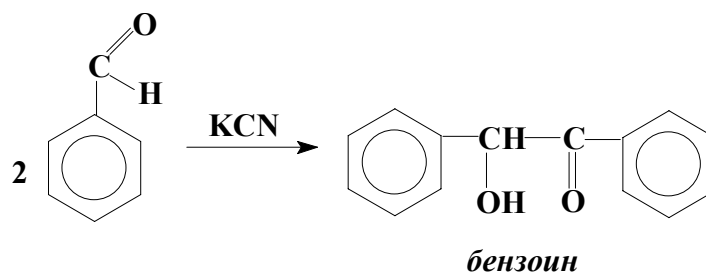
Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу ароматического альдегида существенно облегчает реакцию в отличие от электронодонорных заместителей, которые способствуют уменьшению частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода. Алифатические альдегиды в реакцию Перкина не вступают.

Механизм конденсации аналогичен механизму кротоновой конденсации:

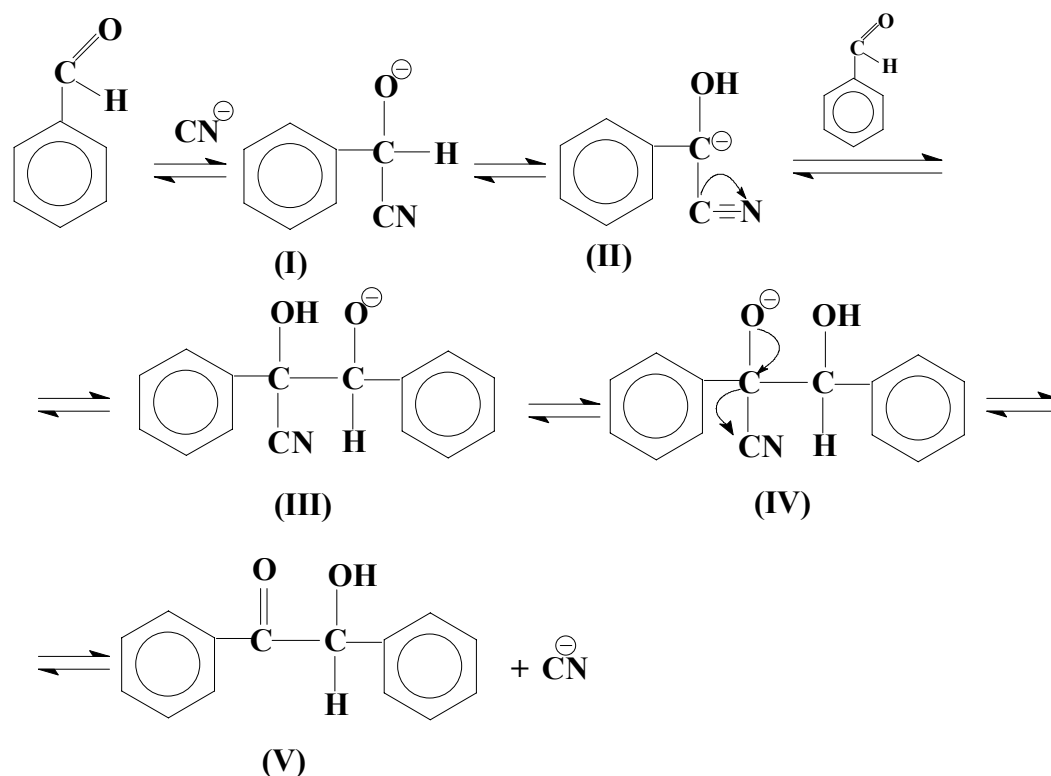




Бензоиновая конденсация представляет собой взаимодействие между двумя молекулами ароматического альдегида в бензоин, которое катализируется цианид-ионом:



Механизм реакции имеет вид:



На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение цианид-иона к электронодефицитному атому углерода бензальдегида с образованием карбоаниона (I), который в результате отщепления протона от СН-связи переходит в карбоанион (II). Затем на медленно протекающей стадии процесса осуществляется его взаимодействие со второй молекулой бензальдегида, приводящее к образованию карбоанионов (III) и (IV). На завершающей стадии процесса в результате удаления цианид-аниона образуется продукт конденсации.

7. ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Соединения, содержащие карбоксильную группу – COOH, связанную с различным по природе углеводородным радикалом (насыщенным (R), ароматическим (Ar)), называют **карбоновыми кислотами**.

Карбоксильная группа представляет собой *p*-, π -сопряженную систему, образующуюся в результате взаимодействия *p*-орбитали атома кислорода гидроксильной группы с *p*-орбиталью атома углерода карбонильной группы (рис. 6):

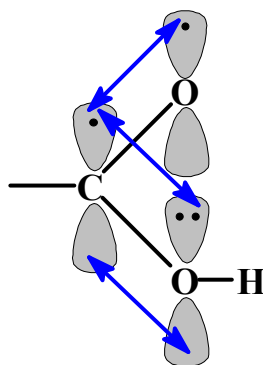


Рис. 6. Электронное строение карбоксильной группы

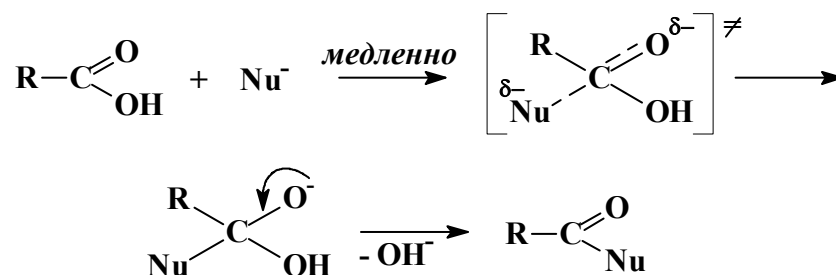
Исходя из строения карбоксильной группы, в карбоновых кислотах выделяют: **ОН-кислотный центр**; **СН-кислотный центр**, возникающий у α -атома водорода за счет действия – I (индукционного) эффекта карбоксильной группы; **основный центр**, обусловленный наличием оксогруппы (C=O) с неподеленной парой электронов, которая протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения; **электрофильный центр** – атом

углерода карбоксильной группы, благодаря участию которого карбоновые кислоты и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения.

7.1. Механизм и реакции нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение у sp^2 -гибридного атома углерода карбоксильной группы является одной из наиболее важных групп реакций, характерных для карбоновых кислот, в результате которых гидроксильная группа замещается на другой нуклеофил.

В общем виде нуклеофильное замещение проходит через переходное состояние в две стадии, включая формирование промежуточного тетраэдрического интермедиата. После отщепления от него OH^- образуется продукт замещения и восстанавливается sp^2 -гибридное состояние атома углерода:

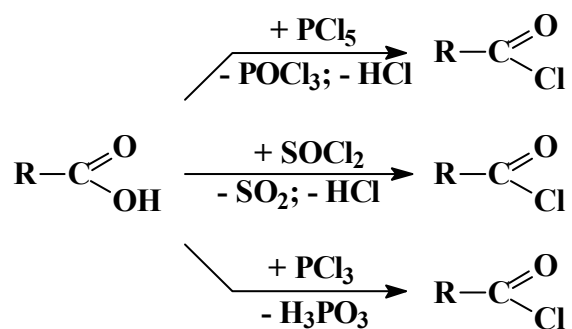


В качестве нуклеофила (Nu^-) выступают Cl^- , Br^- , RO^- , а также NH_3 , RNH_2 , $(\text{R})_2\text{N}$.

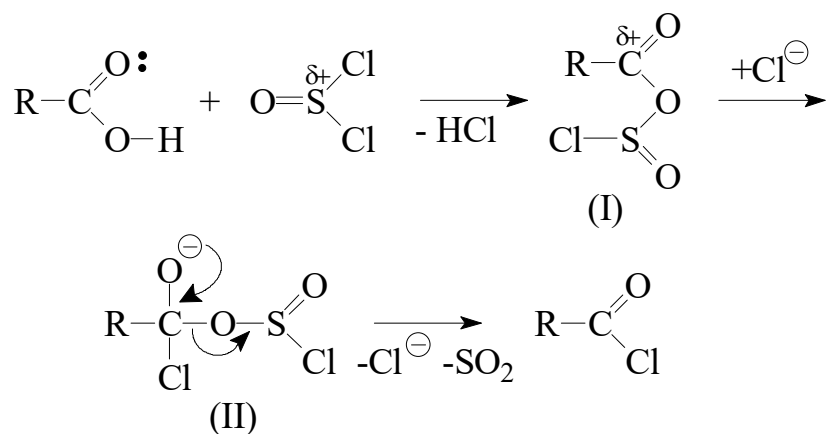
На скорость протекания первой стадии благоприятное воздействие оказывает электроноакцепторное влияние R, которое способствует повышению δ^+ -заряда на sp^2 -гибридном атоме углерода и таким образом облегчает атаку нуклеофила и образование переходного состояния. Наличие объемных групп, связанных с карбонильным углеродом оказывает обратный эффект из-за возникновения стерических помех при подходе нуклеофила к sp^2 -гибридному атому углерода.

Образование галогенангидридов

При взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (III) или фосфора (IV), а также с тионилхлоридом ($SOCl_2$) и фосфорилхлоридом ($POCl_3$) образуются галогенангидриды карбоновых кислот:

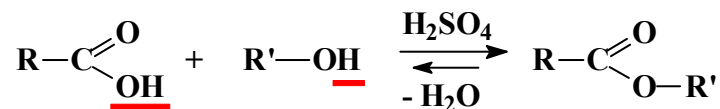


В случае с тионилхлоридом механизм реакции включает образование промежуточного ангидрида карбоновой и сернистой кислот (I), который подвергается нуклеофильной атаке хлорид-ионом и через тетраэдрический интермедиат (II) превращается в хлорангидрид:

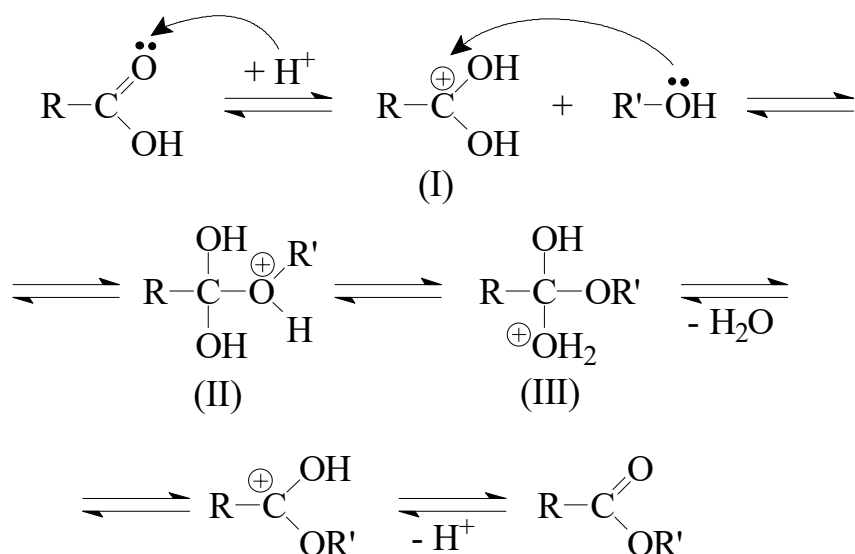


Образование сложных эфиров

При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии катализаторов – сильных минеральных кислот образуются сложные эфиры. Эта реакция называется этерификацией (реакцией Фишера – Шпайера):



Она, наряду со стадиями присоединения-отщепления, включает стадию катализа и обозначается как A_{AC2} , то есть кислотнокатализируемая ацильная бимолекулярная реакция:



На первой стадии катализа происходит протонирование карбонильного атома кислорода карбоновой кислоты с последующим образованием карбокатиона (I). Он обладает более сильными электрофильными свойствами, чем исходная карбоновая кислота, и поэтому легко присоединяет молекулу спирта, которая является слабым нуклеофилом. Это приводит к образованию карбокатиона (II). Затем осуществляется перенос протона к одной из гидроксильных групп и образуется хорошая уходящая группа – молекула воды. После ее отщепления от карбокатиона (III) регенерируется катализатор и образуется сложный эфир.

Образование амидов

При комнатной температуре карбоновые кислоты образуют с аммиаком аммонийные соли, которые при нагревании переходят в амиды карбоновых кислот:

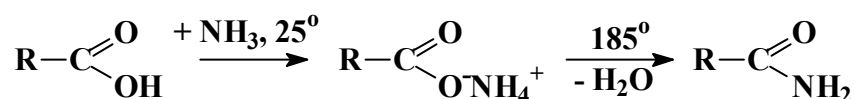
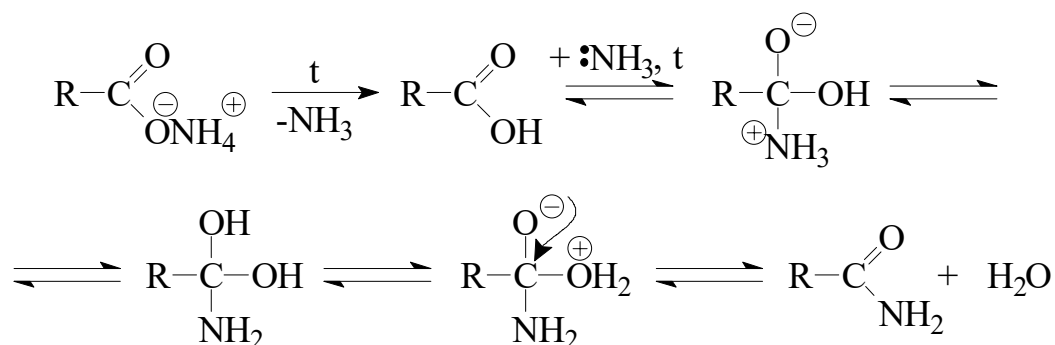
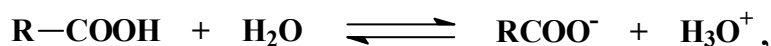


Схема реакции включает в себя не только стадии присоединения-отщепления, но и термическое разложение аммонийной соли и внутримолекулярный перенос протона:



7.2. Кислотные свойства

Карбоновые кислоты обладают более сильными кислотными свойствами, чем спирты и фенолы. Это связано с тем, что их анионы, образующиеся при диссоциации:



стабилизированы за счет p -, π -сопряжения. В анионе происходит делокализация электронной плотности, в результате чего отрицательный заряд распределяется между двумя атомами кислорода (рис. 7):

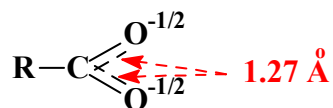
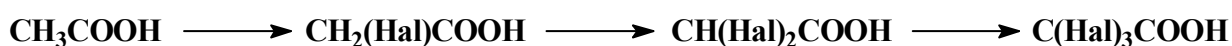


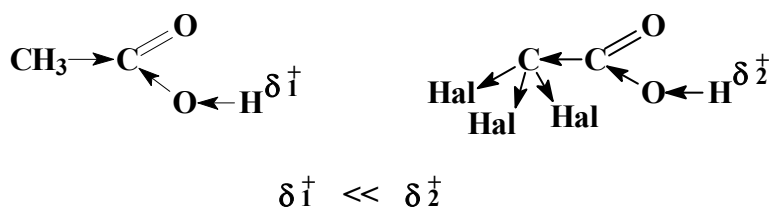
Рис. 7. Распределение отрицательного заряда в карбоксилат-ионе

Легкость отщепления протона от карбоновой кислоты зависит от электронодонорных и электроноакцепторных свойств заместителя (R).

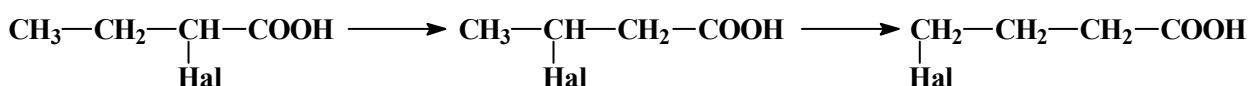
Электроноакцепторные заместители (Hal = F, Cl, Br, I) усиливают кислотность. В ряду:



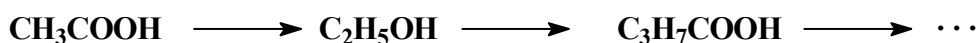
сила кислоты возрастает. Увеличение кислотности объясняется действием – I-эффекта атома галогена, который увеличивается по мере накопления галогена у α -атома углерода:



Удаление атома галогена от карбоксильной группы приводит к уменьшению $-I$ -эффекта, в результате чего сила кислоты уменьшается:



Электронодонорные заместители, связанные с карбоксильной группой, уменьшают силу кислот. При этом длина и разветвленность насыщенного алкильного радикала несущественно влияют на протонодонорную способность. В ряду:



сила кислоты уменьшается. Это связано с увеличением $+I$ -эффекта со стороны алкильных групп, который несколько дестабилизирует анион кислоты (RCOO^-).

Ненасыщенные и ароматические кислоты обладают большей кислотностью, чем насыщенные алифатические кислоты. Так, бензойная кислота является более сильной, чем уксусная. Введение в *мета*- или *пара*-положение бензойной кислоты электроноакцепторного заместителя способствует делокализации

отрицательного заряда в анионе и повышает кислотность. Противоположное влияние оказывают электронодонорные заместители, находящиеся в *пара*-положении бензольного кольца. Заместители в *орто*-положении способствуют увеличению кислотности независимо от их электронодонорной или электроноакцепторной природы. **Таким образом, ароматические кислоты с заместителем в *орто*-положении являются более сильными кислотами, чем в *мета*- и *пара*-положении, независимо от типа заместителя.**

8. АМИНЫ

Амины рассматривают как производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода замещены на различные по природе углеводородные радикалы. Они оказывают непосредственное влияние на строение, и как следствие, на химические свойства этого класса соединений.

В молекулах алифатических аминов (RNH_2 , $(\text{R})_2\text{NH}$, $(\text{R})_3\text{N}$) атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии. Он образует три σ -связи и имеет одну орбиталь, занятую неподеленной парой электронов. В соответствии с принципом наименьшего отталкивания электронных пар пространственное расположение трех σ -связей у атома азота и гибридной орбитали приближается к геометрии тетраэдра (рис. 8):

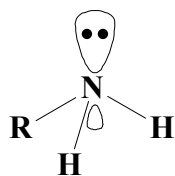


Рис. 8. Строение первичных алифатических аминов

В ароматических аминах атом азота находится в sp^2 -гибридном состоянии. Он образует три σ -связи, а его неподеленная пара электронов участвует в сопряжении с π -системой бензольного кольца. Так, в анилине аминогруппа лежит в плоскости углеродного σ -остова молекулы, а p -орбиталь атома азота находится в сопряжении с π -системой по типу p, π (рис. 9):

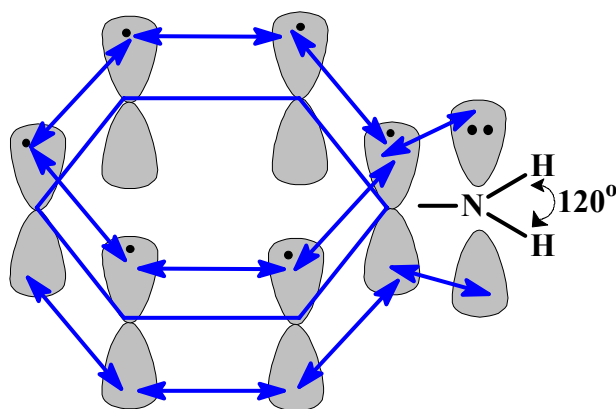
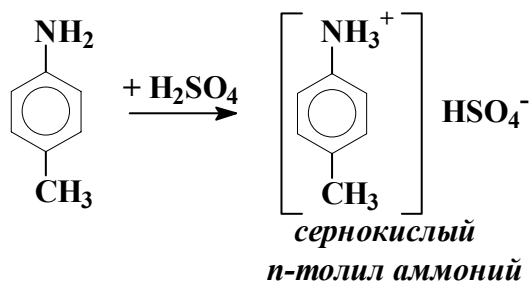
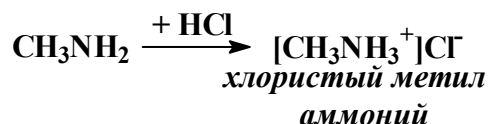


Рис. 9. Электронное строение анилина

8.1. Основные свойства

За счет наличия неподеленной электронной пары у атома азота амины обладают основными свойствами. При взаимодействии с сильными минеральными кислотами они образуют аммонийные соли:



Первичные алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, благодаря электронодонорному влиянию алкильной группы, проявляющей +I-эффект. Увеличение числа алкильных заместителей у атома азота должно способствовать росту основности аминов. Исходя из этого, третичные амины должны быть более сильными основаниями по сравнению со вторичными и первичными. Однако чем сильнее экранирована неподеленная электронная пара атома азота в амине углеводородными радикалами, тем труднее ее взаимодействие с протоном. Поэтому в газовой фазе, где эффекты сольватации исключены, наибольшей основностью обладают первичные и вторичные амины со сравнительно короткими и неразветвленными заместителями.

Основность ароматических аминов значительно ниже, чем у аминов алифатического ряда. Это объясняется тем, что неподеленная пара электронов атома азота вступает в сопряжение с π -электронами бензольного кольца (см. рис. 9).

Если в бензольном кольце находятся электронодонорные заместители, то они повышают основность аминов в отличие от электроноакцепторных.

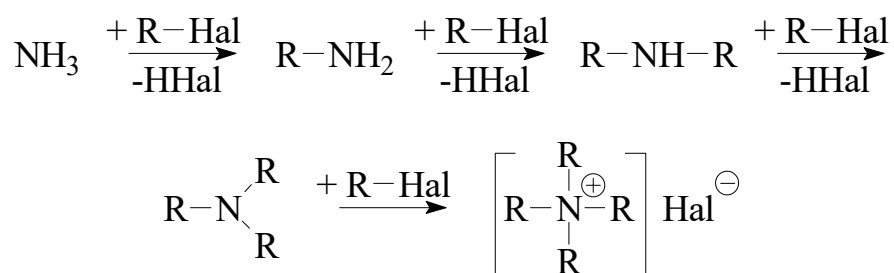
Увеличение числа фенильных заместителей, связанных с атомом азота, приводит к понижению основности амина, что объясняется увеличением делокализации неподеленной электронной пары атома азота за счет p -, π -сопряжения. Поэтому при переходе от анилина к дифениламину и трифениламину основность уменьшается.

8.2. Нуклеофильные свойства

Нуклеофильные свойства аминов, как и основные, связаны с наличием неподеленной электронной пары у атома азота. Поэтому амины участвуют в реакциях нуклеофильного замещения в качестве реагентов – нуклеофилов.

Алкилирование

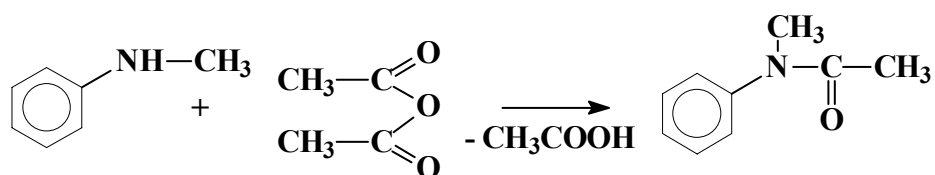
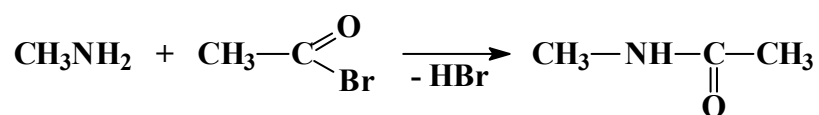
Первичные, вторичные и третичные амины, а также аммиак вступают в реакции с алкилгалогенидами с образованием первичных, вторичных и третичных аминов, а также четвертичных аммониевых солей:



Амин может быть не только алифатическим, но и ароматическим. Реакции протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения, рассмотренному в разделе 2.1.2.

Ацилирование

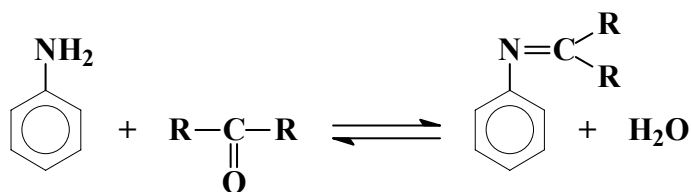
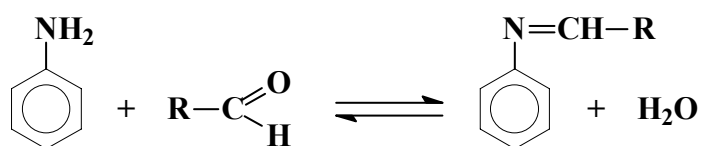
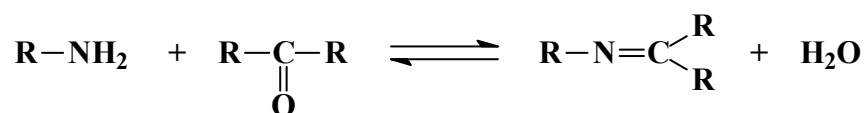
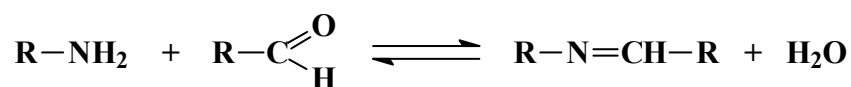
Все первичные и вторичные алифатические и ароматические амины взаимодействуют с ацилирующими агентами (галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот) с образованием моно- и дизамещенных амидов соответственно:



Третичные амины в реакцию ацилирования не вступают.

8.3. Реакции с альдегидами и кетонами

Первичные амины вступают во взаимодействие с альдегидами и кетонами с образованием *иминов*. При этом имины ароматического ряда (основания Шиффа) являются более устойчивыми, чем алифатические имины:

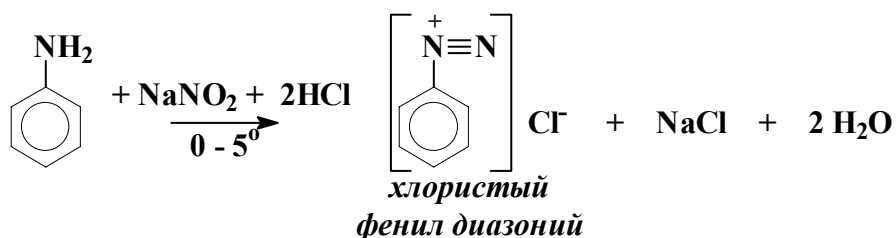


Реакции протекают по механизму нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, который подробно рассмотрен в разделе 7.1.

8.4. Реакции с азотистой кислотой

8.4.1. Первичные ароматические амины

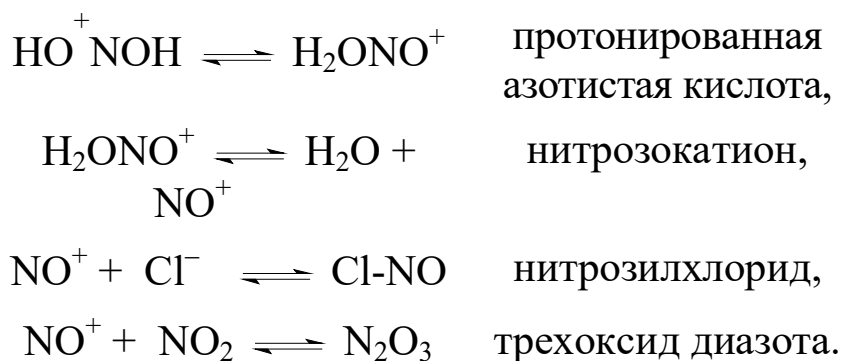
При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой при низких температурах в присутствии сильных минеральных кислот образуются соли арилдиазония. При этом реакция называется *диазотированием*:



Она подчиняется кинетическому уравнению третьего порядка, а ее скорость зависит от концентрации амина, азотистой и минеральной кислот:

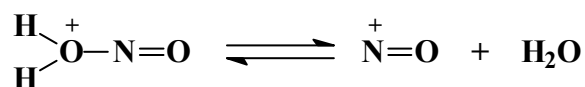
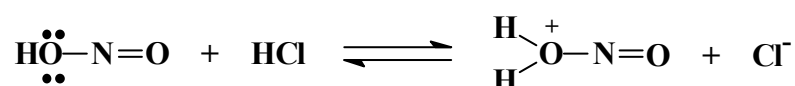
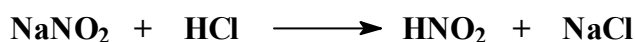
$$V = k [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+].$$

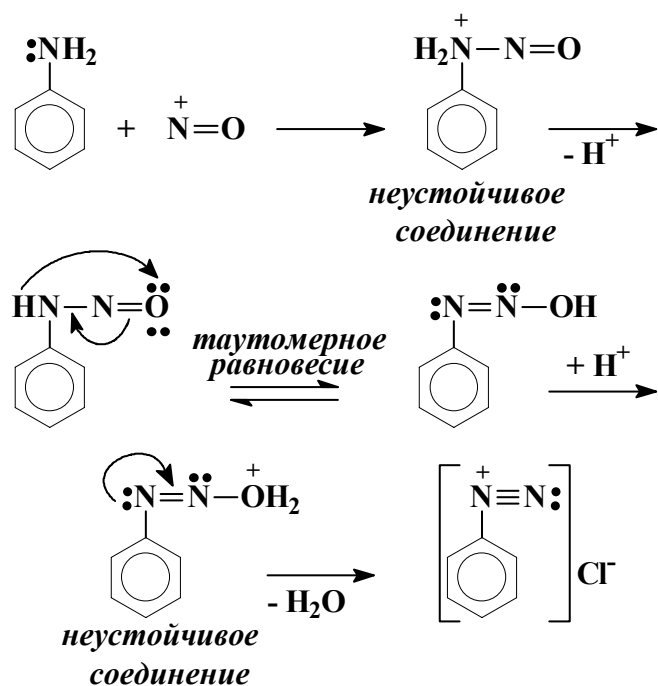
В зависимости от условий проведения реакции в качестве нитрозирующей частицы (электрофил) может выступать протонированная азотистая кислота (HO^+NO), диоксид азота (III) (N_2O_3), нитрозилхлорид (NOCl) или нитрозил-катион (NO^+), образующийся при взаимодействии нитрита натрия и минеральной кислоты:



В сильноокислой среде в качестве нитрозирующей частицы выступает нитрозил-катион, который взаимодействует со свободным амином, находящимся в равновесии с аммониевым ионом. При этом электрофильной атаке подвергается свободный амин, а не его соль.

Первоначально происходит образование нитрозил-катиона, который атакует неподеленную электронную пару атома азота ароматического амина. Образующийся катион стабилизируется за счет выброса протона и превращается в N-нитрозоамин, который перегруппировывается в диазогидроксид. Затем он протонируется и отщепляет воду, образуя катион диазония.

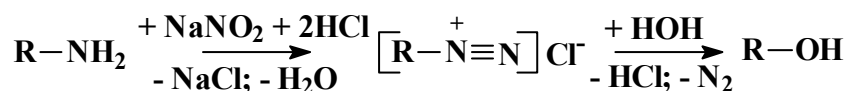




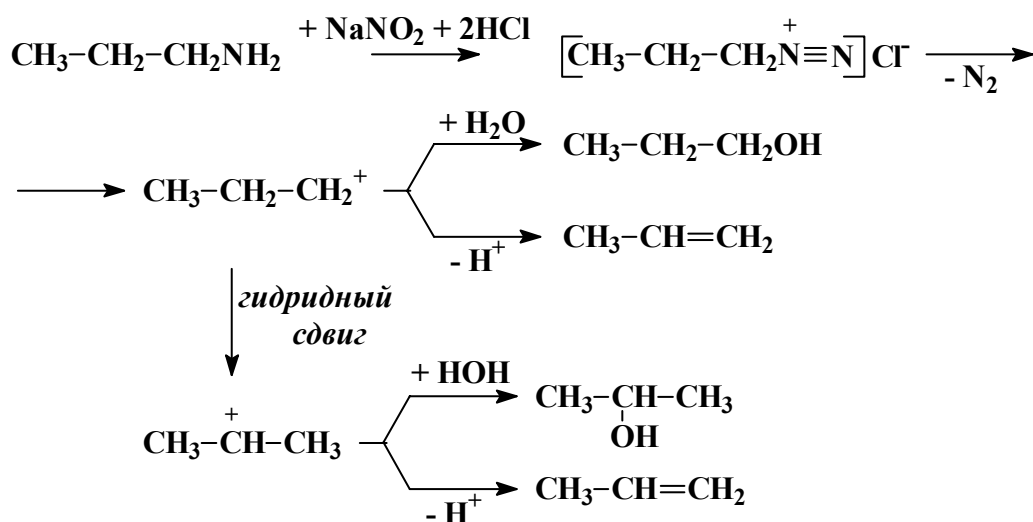
Амины с высокой основностью, то есть содержащие в бензольном кольце электронодонорные заместители, хорошей растворимостью в воде диазотируют в разбавленных растворах в слабокислой среде. Напротив, амины с низкой основностью диазотируют в концентрированной серной кислоте.

8.4.2. Первичные алифатические амины

Эти амины в отличие от первичных ароматических аминов при действии на них азотистой кислоты подвергаются дезаминированию вследствие их лабильности. Первоначально первичные алифатические амины образуют соли диазония, по вышеуказанному механизму, а затем разлагаются даже при низких температурах:

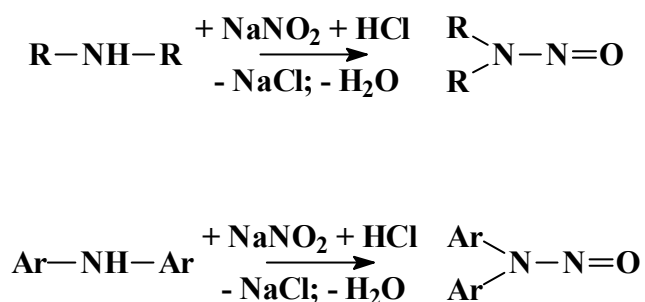


При этом могут образовываться различные продукты реакции, благодаря образовавшемуся карбокатиону, который присоединяет различные нуклеофилы, имеющиеся в реакционной смеси. Кроме того, карбокатионы могут перегруппировываться и образовывать другие по строению соединения:



8.4.3. Вторичные амины

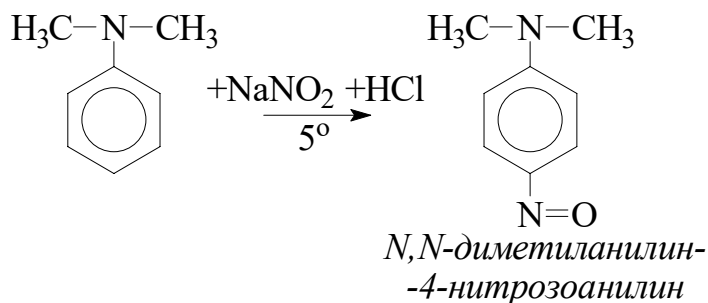
Вторичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозосоединения:



При этом в механизме диазотирования реализуются только первая и вторая стадии процесса.

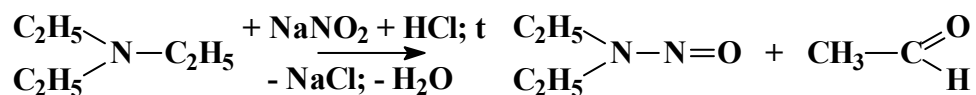
8.4.4. Третичные ароматические амины

Отсутствие атомов водорода у амино-группы способствует протеканию реакции электрофильного замещения в бензольное кольцо. В этой реакции в качестве электрофила выступает нитрозил-катион (NO^+), а механизм процесса аналогичен таковому при замещении атома водорода в бензоле на хлор, бром, нитро-группу,сульфо-группу и другие:



8.4.5. Третичные алифатические амины

При низких температурах реакция не идет. При нагревании происходит дезалкилирование третичного амина с образованием вторичного N-нитрозоамина и окислением отщепившегося углеводородного радикала в соответствующий альдегид:



9. Ароматические диазосоединения

9.1. Реакции с выделением азота

Ароматические диазосоединения имеют общую формулу ArN_2X , где X – анион сильной кислоты или ковалентно связанная группа. Атомы азота в диазогруппе находятся в sp -гибридном состоянии. Они линейно расположены в плоскости бензольного кольца (рис. 10):

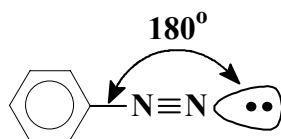
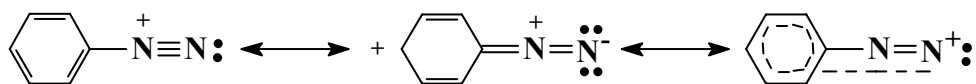


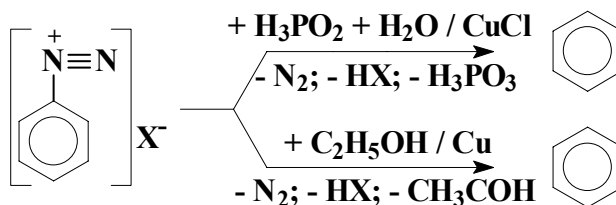
Рис. 10. Электронное строение катиона фенилдиазония

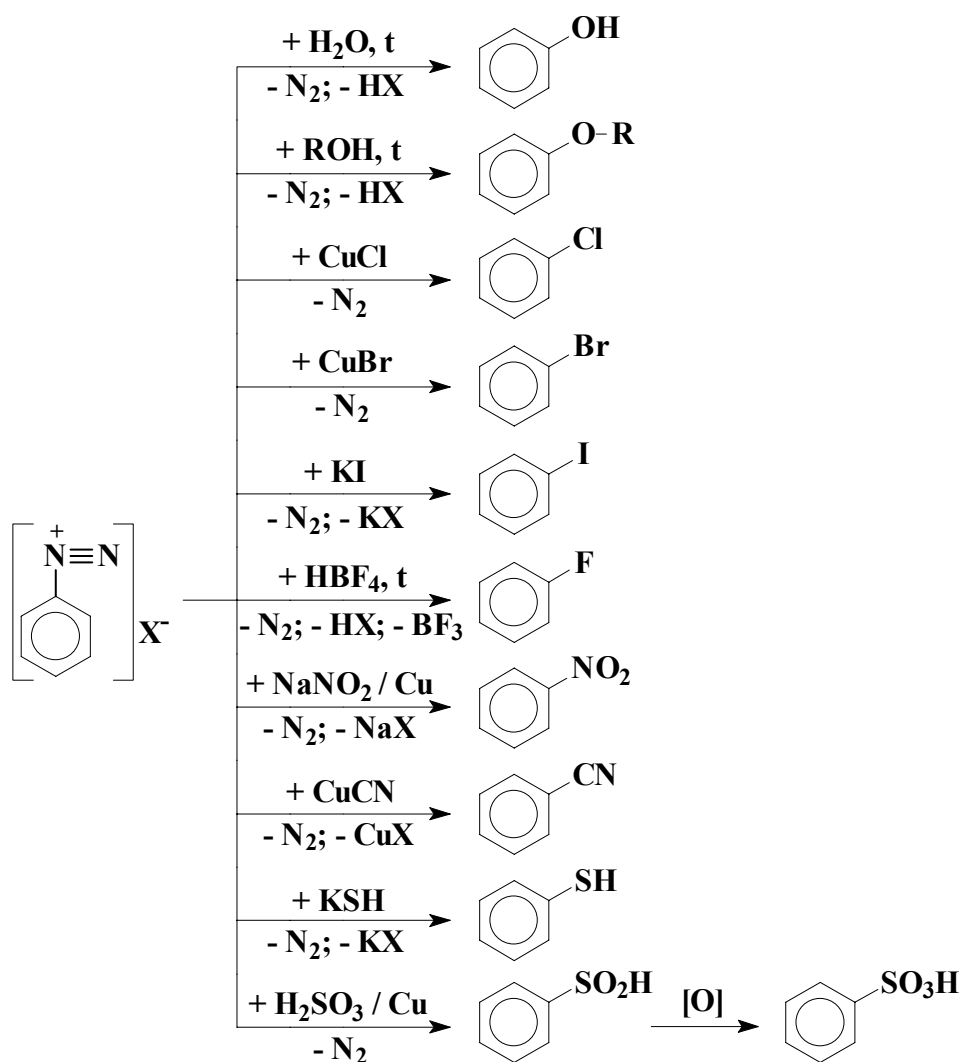
По характеру связь между двумя атомами азота приближается к тройной, поскольку расстояние между атомами азота равно 0,109 нм, что близко к длине тройной связи в алкинах 0,12 нм. При этом расстояние между связью $\text{C}_{sp^2} - \text{N}$ равно 0,138 нм, что близко к длине двойной связи в алкенах 0,134 нм. Поэтому строение катиона диазония выражается набором резонансных структур:



Последняя структура показывает, что ароматический диазоний-катион стабилизирован сопряжением диазогруппы с ароматическим ядром.

Реакции с участием диазогруппы имеют большое значение, поскольку позволяют в достаточно мягких условиях ввести в ароматическое кольцо те функциональные группы, введение которых другими способами связано со значительными трудностями или просто неосуществимо:





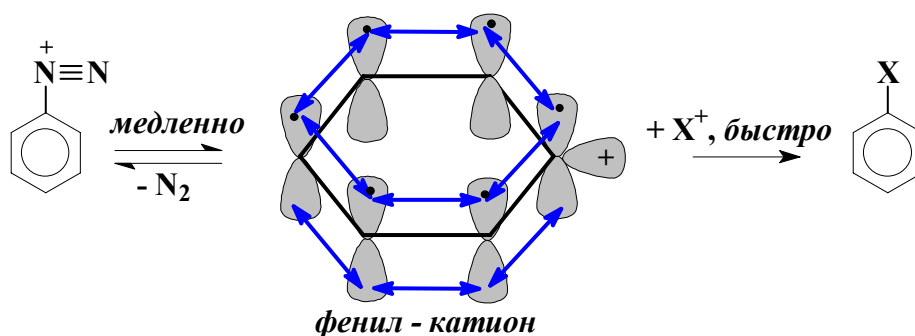
В качестве X- могут выступать: Cl^- , Br^- , HSO_4^- .

Замена диазогруппы может протекать либо по механизму мономолекулярного арильного нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1_{\text{Ar}}$, либо по механизму мономолекулярного ион-радикального нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{RN}}1$.

В случае реакции $\text{S}_{\text{N}}1_{\text{Ar}}$ скорость процесса пропорциональна только концентрации арилдиазония:

$$V = k [\text{ArN}_2^+].$$

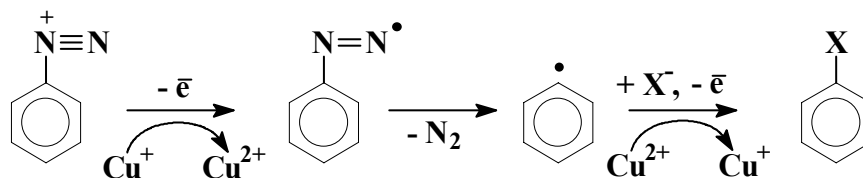
Первоначально в результате медленного гетеролитического разрыва связи $C_{sp^2}-N$ катион диазония обратимо диссоциирует с образованием арил-катиона (фенил-катиона) и молекулы азота. На второй стадии неустойчивый фенил-катион быстро соединяется с нуклеофилом:



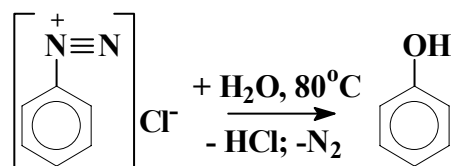
Неустойчивость фенил-катиона обусловлена невозможностью участия π -электронов ароматического кольца в делокализации положительного заряда, так как π -система бензольного кольца не может взаимодействовать с расположенной в плоскости σ -скелета вакантной sp^2 -гибридной орбиталью. При этом электроноакцепторные заместители, находящиеся в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях к уходящей диазогруппе дестабилизируют фенил-катион и уменьшают скорость замещения. Напротив, электронодонорные заместители оказывают обратный эффект. Исключение составляют π -электронодонорные заместители, находящиеся в *пара*-положении к диазогруппе.

Механизм $S_{RN}1$ реализуется в присутствии солей меди (I), а также при УФ-облучении. Ион Cu^+ , окисляясь в ион Cu^{2+} , отдает один электрон катиону диазония, который превращается в свободный

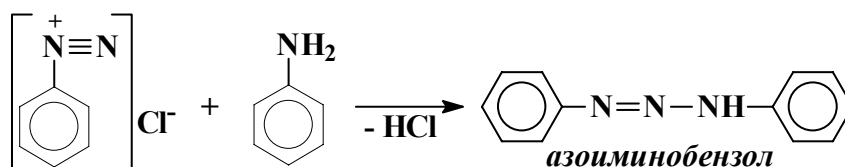
радикал. Он отщепляет молекулу азота, в результате чего образуется фенил-радикал. При последующем взаимодействии его с галогенид- или цианид-ионом образуется конечный продукт:



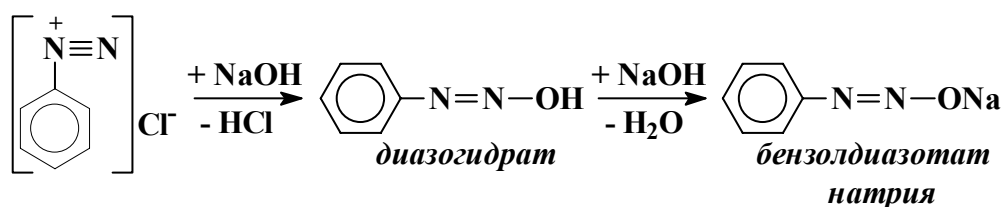
Ароматические диазосоединения устойчивы только при низких температурах ($0-5\text{ }^\circ\text{C}$). При повышении температуры до $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение диазосоединений, которое сопровождается выделением азота:



Вторым условием устойчивости диазосоединений является кислая среда. При недостаточной кислотности протекает побочная реакция:

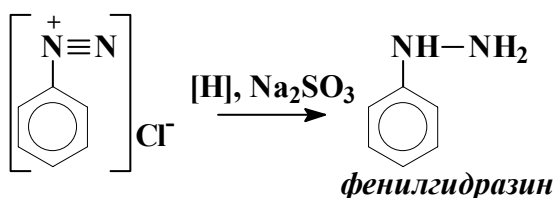


В щелочной среде они превращаются в ковалентно построенные диазогидраты, а затем в диазотаты:



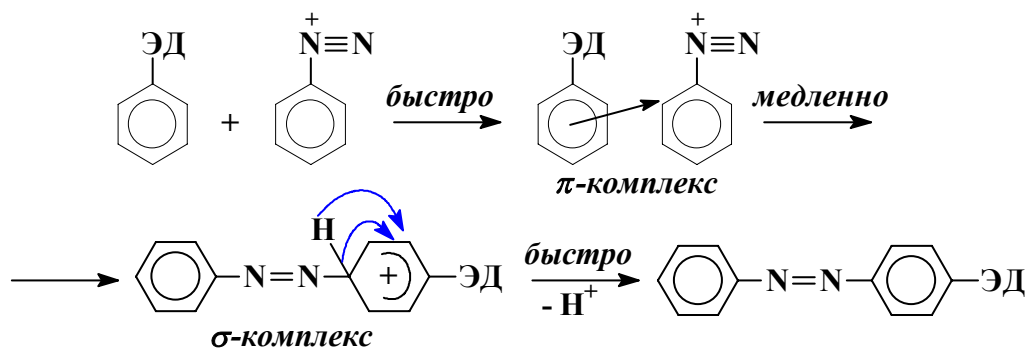
9.2. Реакции без выделения азота

Соли фенилдиазония (арилдиазония) подвергаются **восстановлению** в соответствующие гидразины:



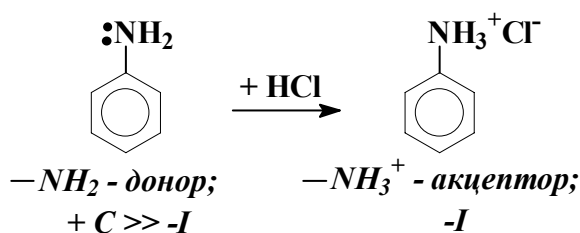
Однако в практическом отношении важную группу реакций с участием диазосоединений составляют реакции **азосочетания**, в результате которых образуются **азосоединения**. В реакции азосочетания принимают участие диазосоединения и азосоставляющие, в качестве которых выступают ароматические амины и фенолы, то есть молекулы, имеющие в своем составе π -электронодонорные заместители (NH_2 , NHR , $\text{N}(\text{R})_2$, OH^- , OR). Они необходимы для того, чтобы существенно повысить электронную плотность в бензольном кольце, т. к. азосочетание протекает по механизму электрофильного замещения, а диазоний-катион в отличие от NO_2^+ ; HSO_3^+ и др. является слабым электрофилом.

Механизм реакции азосочетания аналогичен механизму электрофильного замещения в бензоле и других ароматических соединениях:



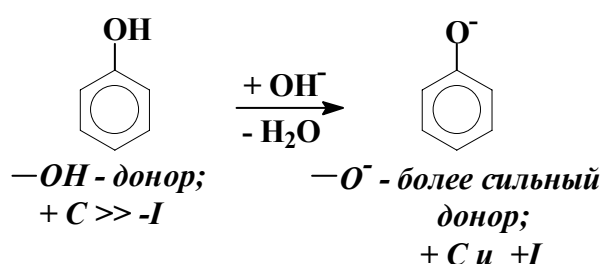
Из-за большого объема диазокатиона реакция главным образом проходит в *пара*-положение по отношению к π -электронодонорному заместителю (ЭД), находящемуся в бензольном кольце. Если оно занято, то диазокатион атакует *орто*-положение.

Азосочетание с аминами проводят в слабокислой среде, поскольку в сильнокислой среде ароматический амин протонируется. При этом образуется аммонийная группа, которая является электроноакцепторным заместителем. Она дезактивирует ароматическое кольцо к реакции азосочетания.

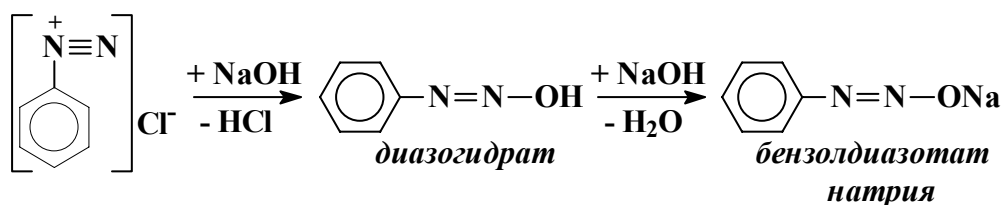


В слабокислой среде амин находится в равновесии со своей протонированной формой. При этом концентрация свободного амина достаточно высокая, что обеспечивает протекание реакции азосочетания.

Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (рН=8 – 10). При этих значениях рН-среды фенол превращается в феноксид-ион, который проявляет +I и +С-эффекты и является одним из самых сильных электронодонорных заместителей. Он существенно повышает электронную плотность бензольного кольца и благоприятствует протеканию реакции азосочетания.



В сильнощелочной среде диазосоединение переходит в диазотат:



Диазотат является нуклеофильной частицей, и поэтому реакция азосочетания не протекает.

Библиографический список

1. Травень, В. Ф. Органическая химия. В 2 т. / В. Ф. Травень. М.: Академкнига, 2004. Т. 1. 727 с.
2. Реутов, О. А. Органическая химия. В 2 т./ О.А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. М.: Моск. гос. ун-т, 2017. Т. 1. 568 с.
3. Реутов, О. А. Органическая химия. В 2 т./ О.А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. М.: Моск. гос. ун-т, Органическая химия. 2018. Т. 2. 624 с.
4. Ли, Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Ли. М.: Бином, 2009. 456 с.
5. Юровская, М. А. Основы органической химии/ М. А. Юровская. М.: Бином, 2010. 236 с.
6. Илиел, Э. Основы стереохимии/ Э. Илиел. М.: Бином, 2005. 120 с.
7. Органическая химия. В 2 т. / под ред. Н. А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2002. Т. 1. 640 с.
8. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия/Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. М.: Дрофа, 2005. Т.1. 544 с.
9. Оганесян, Э. Т. Органическая химия/Э. Т. Оганесян. М.: Академия, 2004. 432 с.
10. Зурабян, С. Э. Органическая химия / С. Э. Зурбарян, А. П., Лузин. М. :ГЭОТАР-Медиа, 2013. 384 с.
11. Грандберг, И. И. Органическая химия/ И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. М.: Юрайт, 2012. 608 с.
12. Яновская, Л. А. Современные теоретические основы органической химии/ Л. А. Яновская. М.: Химия, 1978. 358 с.

13. Артеменко, А. И. Органическая химия/ А. И. Артеменко. М.: Высш. шк., 2009. 560 с.
14. Юровская, М. А. Основы органической химии/ М. А. Юровская, А. В. Куркин. М.: Бином, 2012. 240 с.
15. Илиел, Э. Основы органической химии/ Э. Илиел, С. Вайлен, Р. Дойл. М.: Бином, 2007. 704 с.
16. Галочкин, А. И. Органическая химия/А. И. Галочкин, И. В. Ананьева. М.: Дрофа, 2010. 432 с.
17. Бакстон, Ш. Введение в стереохимию органических соединений/ Ш. Бакстон, С. Робертс. М.: Мир, 2005. 312 с.
18. Шабаров, Ю. С. Органическая химия/ Ю. С. Шабаров. М.: Химия, 2000. 848 с.
19. Робертс, Дж. Основы органической химии. В 2 т./ Дж. Робертс, М. Касерио. М.: Мир, 1978. Т. 1. 842 с.
20. Днепровский, А. С. Теоретические основы органической химии/ А. С. Днепровский, Т. И. Темникова Л.: Химия, 1991. 560 с.

Учебное издание

Петров Олег Александрович

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ
МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ МЕХАНИЗМЫ**

Учебное пособие

Редактор О. А. Соловьева

Подписано в печать 18.05.2018 . Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 5,5. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО “Ивановский государственный химико-технологический
университет”
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7