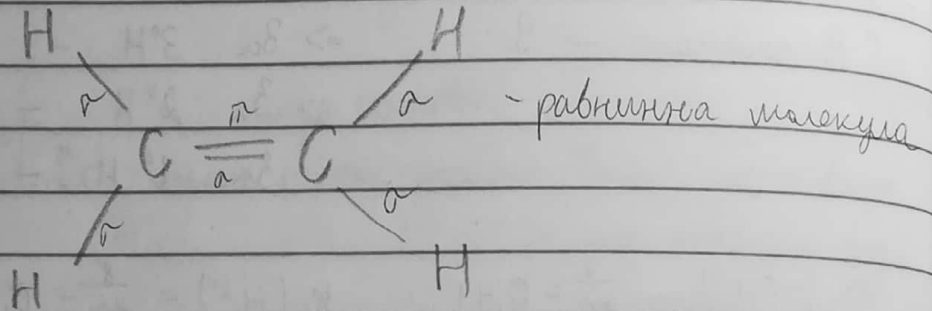


Алкени ($C_n H_{2n}$)

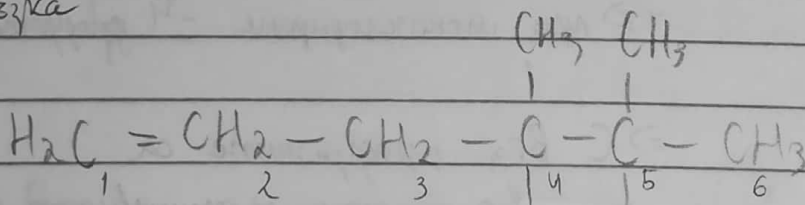
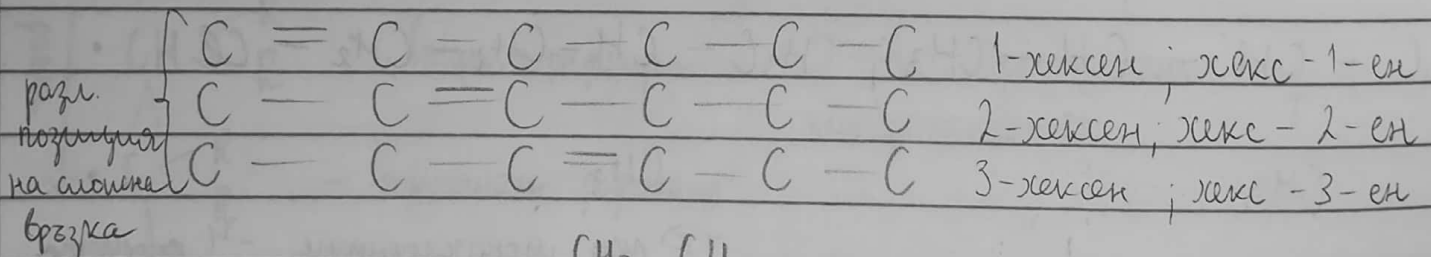
1 Общи понятия - ненаситени въглеродороди

- C_2H_4 - етен
- sp^2 хибр. на
- C атоми при двойна връзка
- поне една двойна връзка



Примери → структурна (верижна + позиционна)
↓
пространствена (геометрична + оптична (C^*))
↓
конформационна

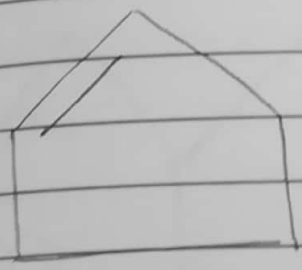
- C_6H_{12} - хексен



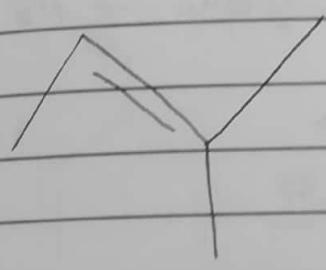
$CH_3 \quad CH_3 \Rightarrow 4,4,5,5$ -тетраметилхекс-1-ен

Наименование:

- 1) главната верига съдържа двойната връзка
- 2) приоритет при номерацията е двойната връзка

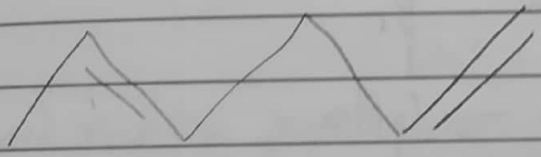


- циклоалкен



- алкен

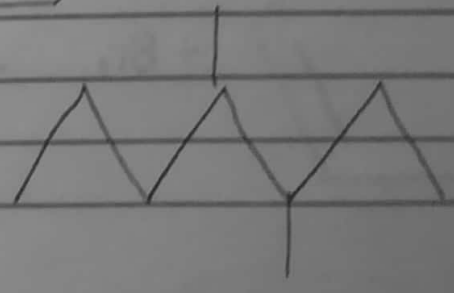
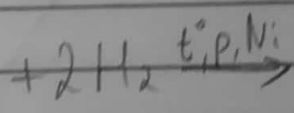
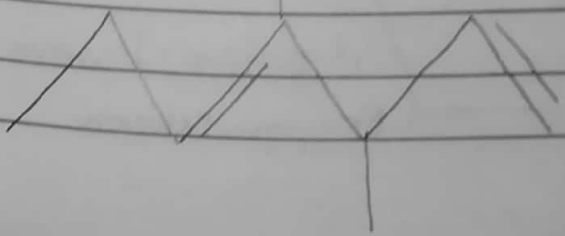
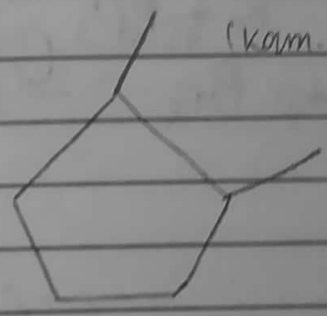
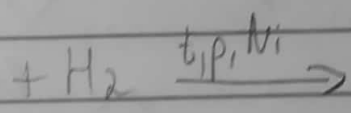
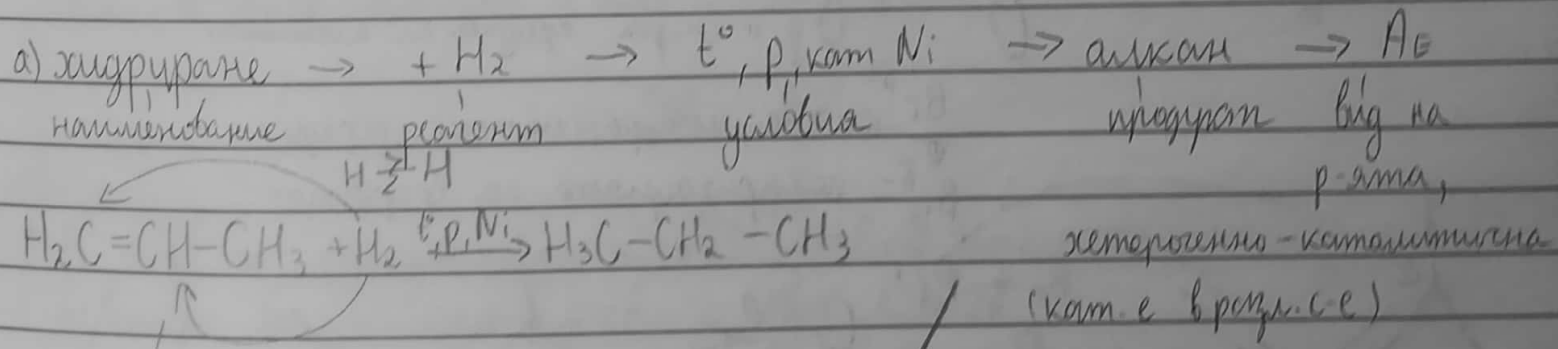
Еднакви свойства



- диен - две изолирани двойни връзки - не са спрегнати

2. Реакции при алкени ($>C=C<$)

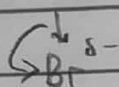
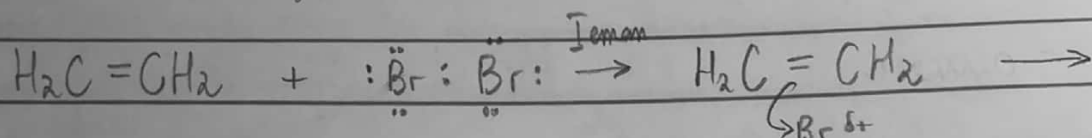
АЕ - почти всички реакции, свързани с алкени



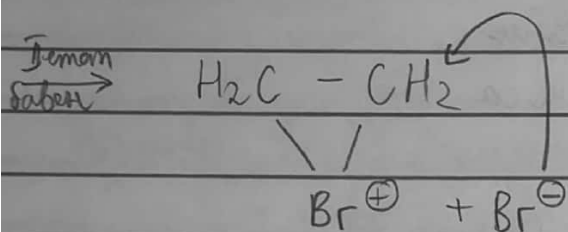
б) халогениране $\rightarrow + X_2 (Cl_2, Br_2) \rightarrow$ 1а) нест. разтв. 2а) наст. разтв.

използва се бром

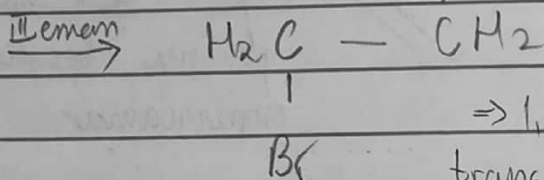
1а) неполярни разтворители - $CCl_4 \rightarrow$ дихалогенопроизводно $\rightarrow A_E$



π -комплекс

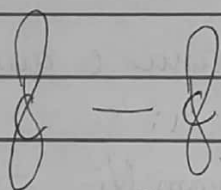


σ -комплекс



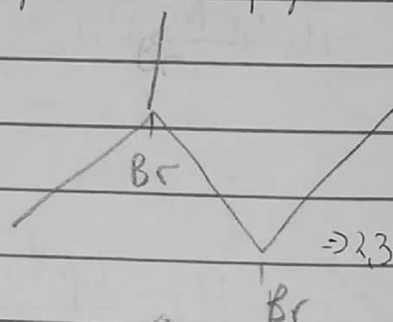
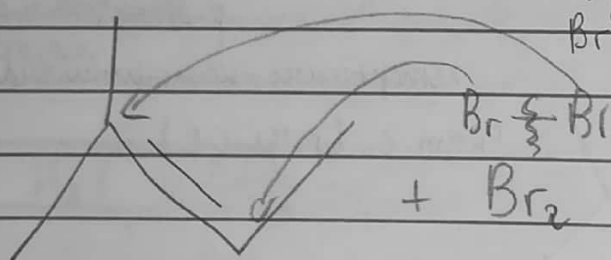
$\Rightarrow$ 1,2-дихлороетан
trans-присъединяване
 $\downarrow$ рацемизация

π -комплекс:

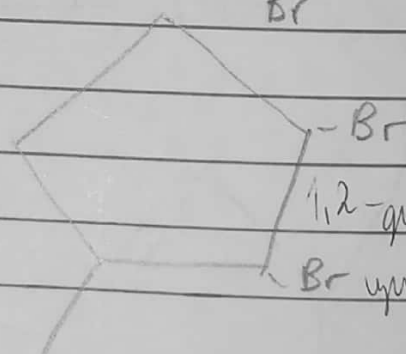
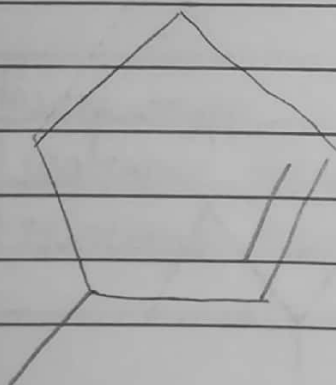


π -броджа придава ел. възможност

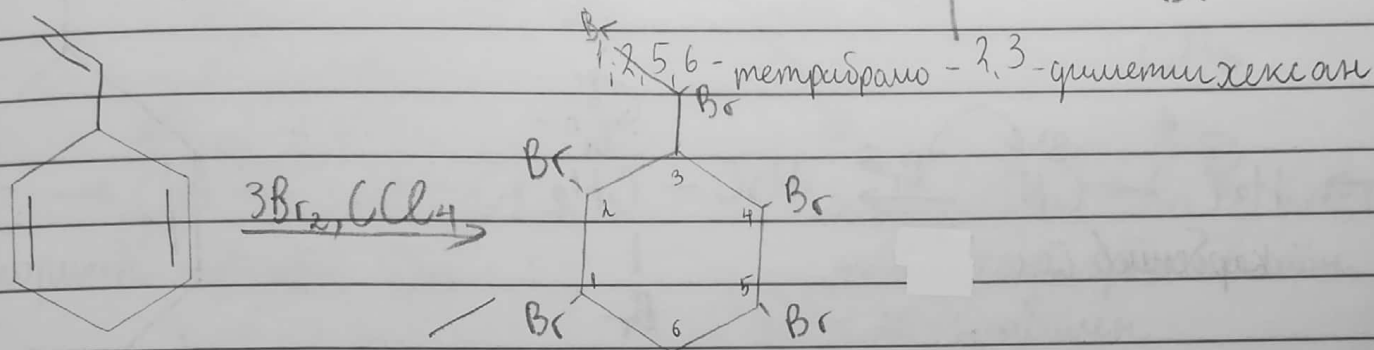
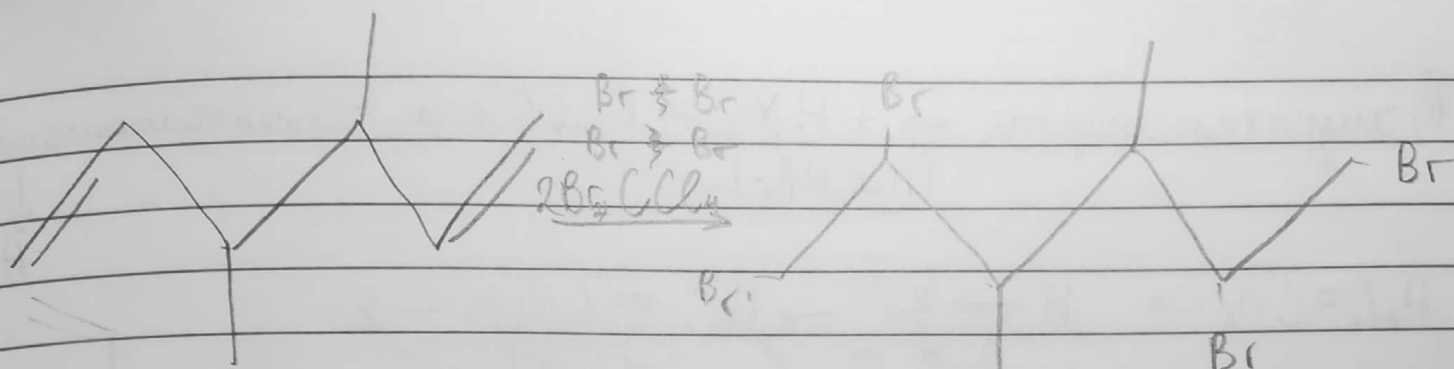
$Br^{\delta+}$ където се сътерминативно заради
 $Br^{\delta-}$ поляризацията на броджата



$\Rightarrow$ 1,3-дихлор-2-метилбутан

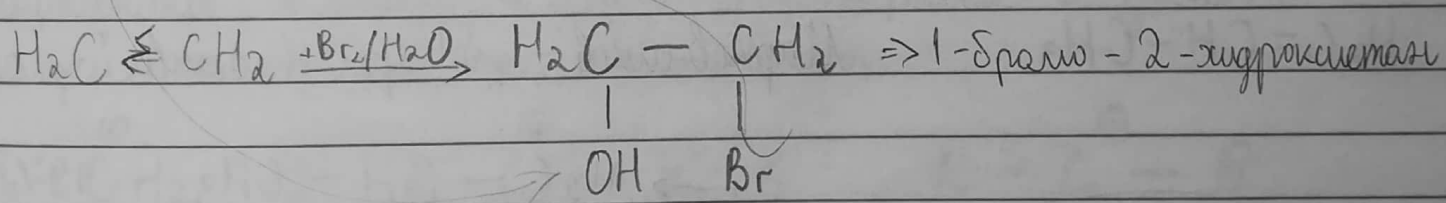
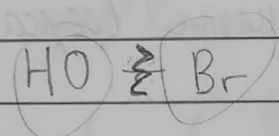
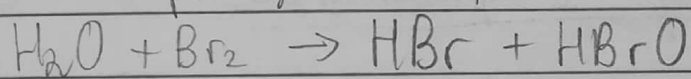


1,2-дихлор-3-метилциклопентан



2a) паярек разтворител - H_2O $\rightarrow$ халогеноалкохол $\rightarrow$ АЕ

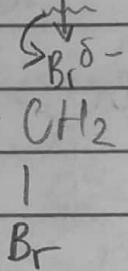
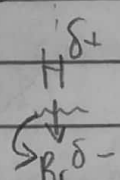
реакция с бромна вода



В хода на реакцията се изгубва $HBrO$, от системата се извлича Br_2 , и системата се обезщетява

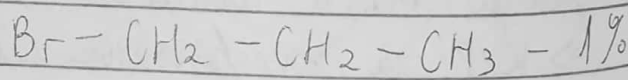
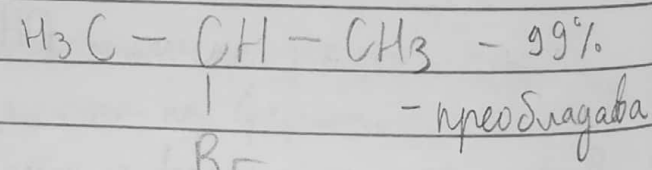
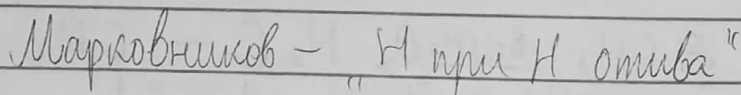
$\Rightarrow$ КХР за доказване на сложна $C-C$ връзка

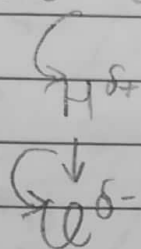
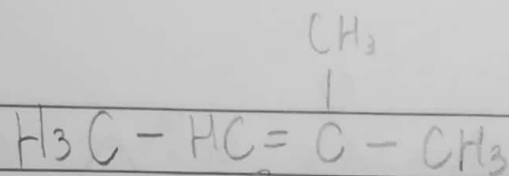
↓
AE



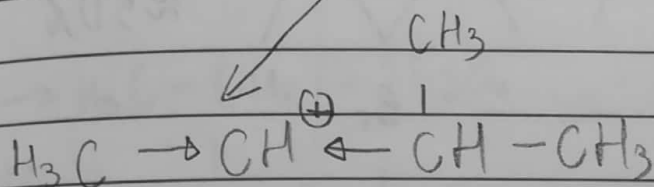
⇒ Правильно на Владимир Марковников

↓

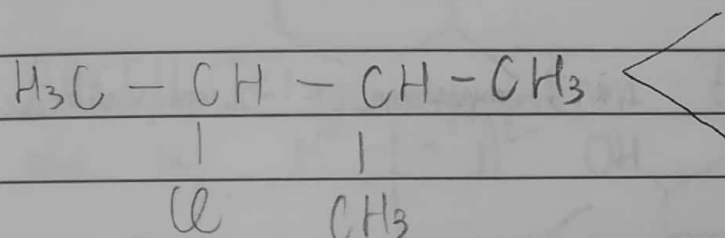
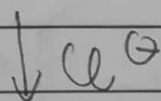




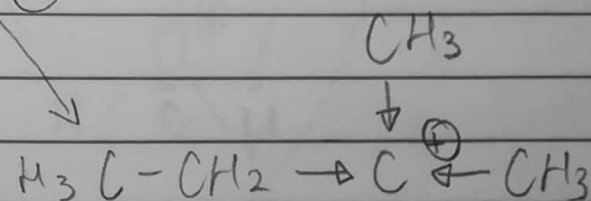
①



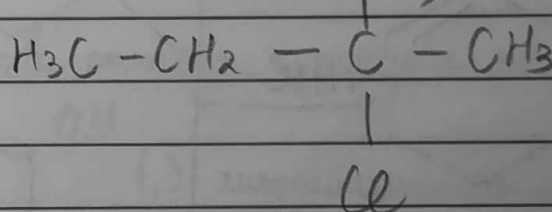
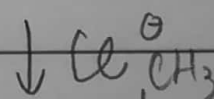
вторичен карбенив йон



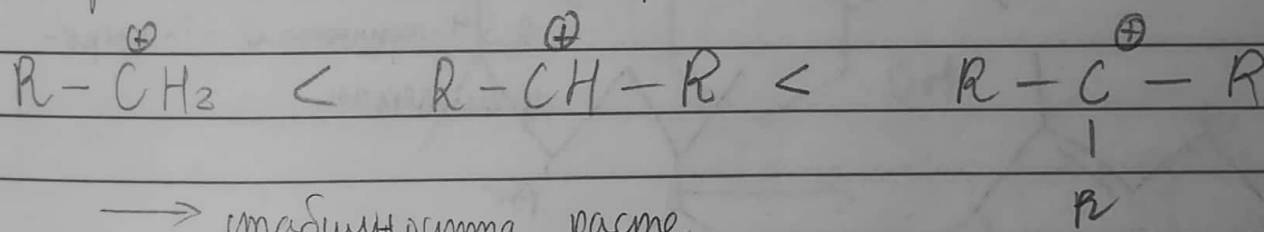
②



третицен карбенив йон
- по-стабилен

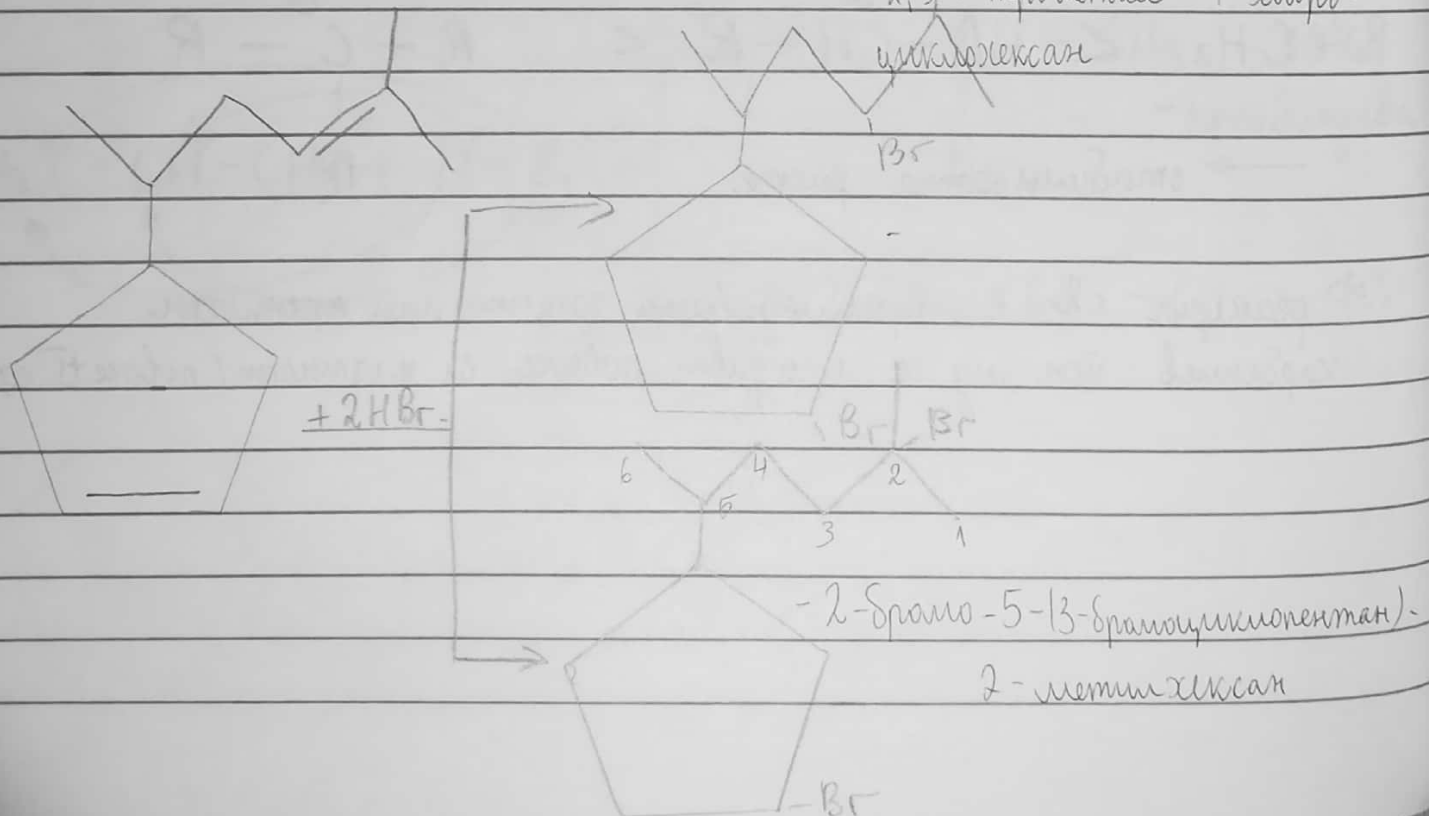
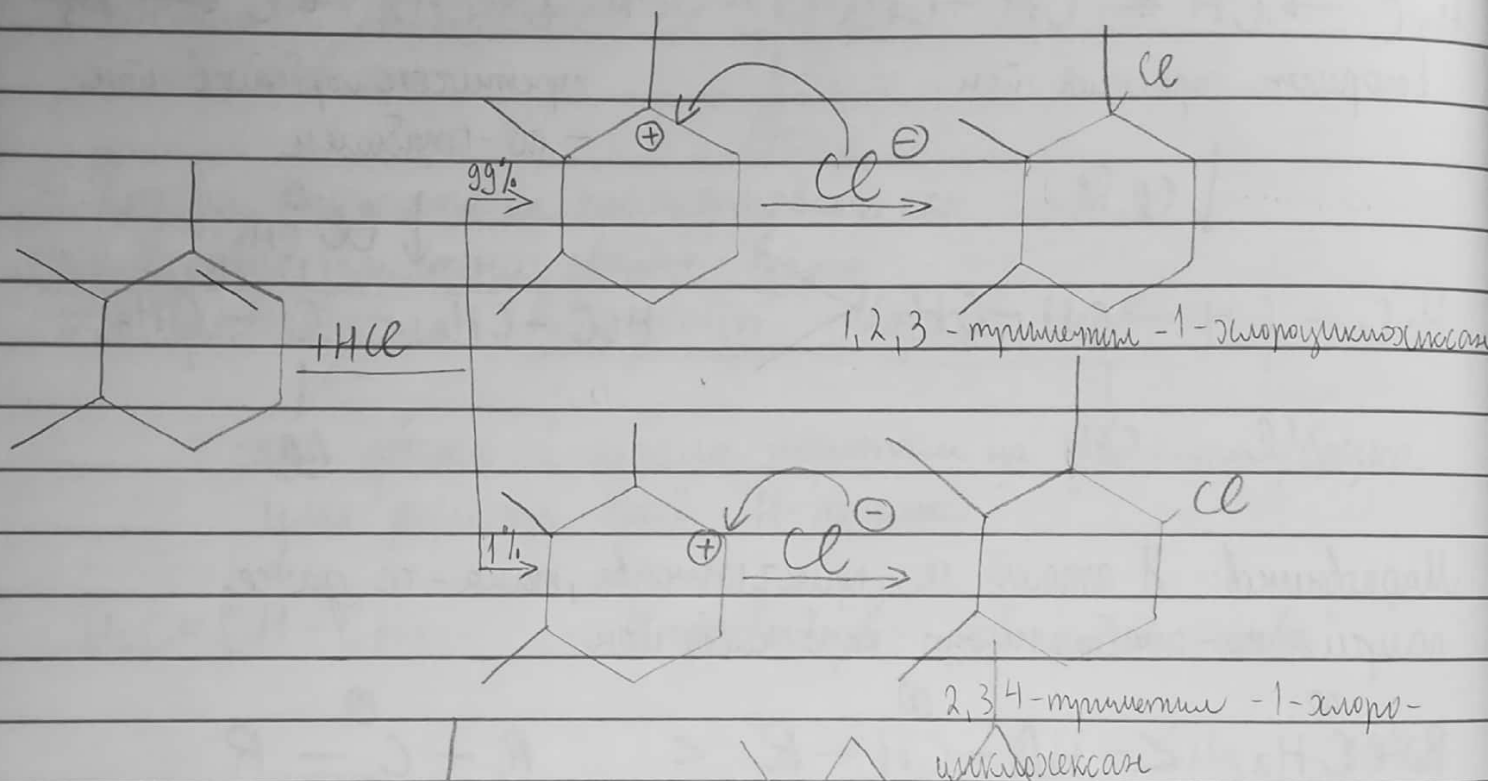
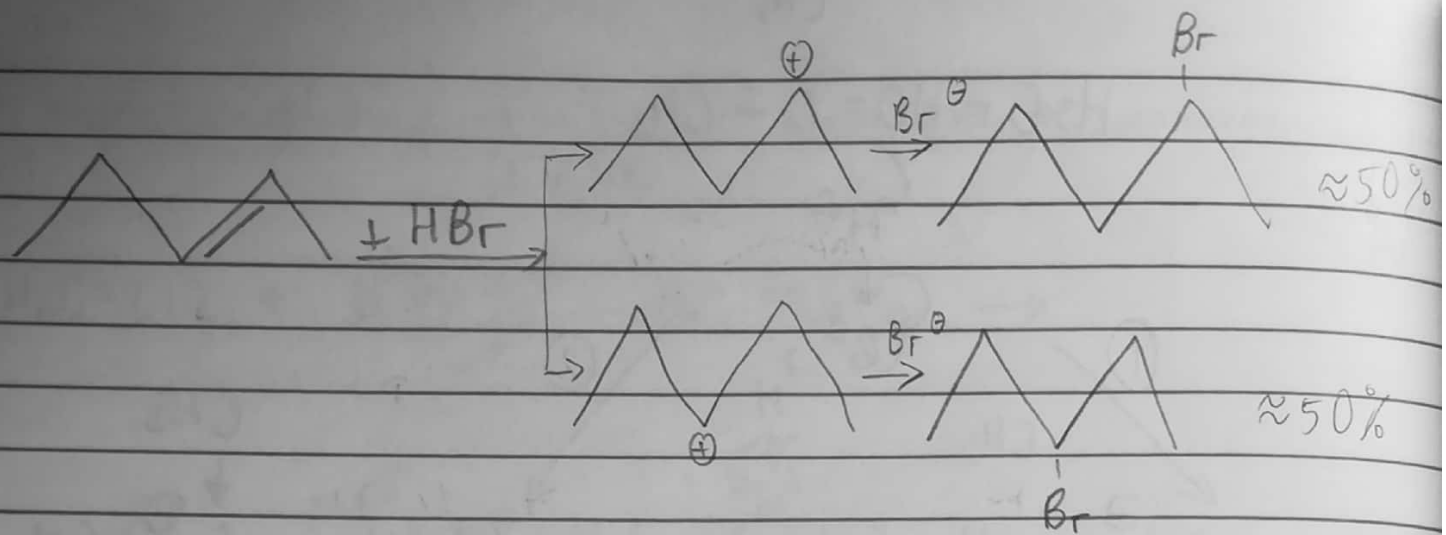


Марковников: H атом се присъединява, така-че да се получи по-стабилният карбенив йон

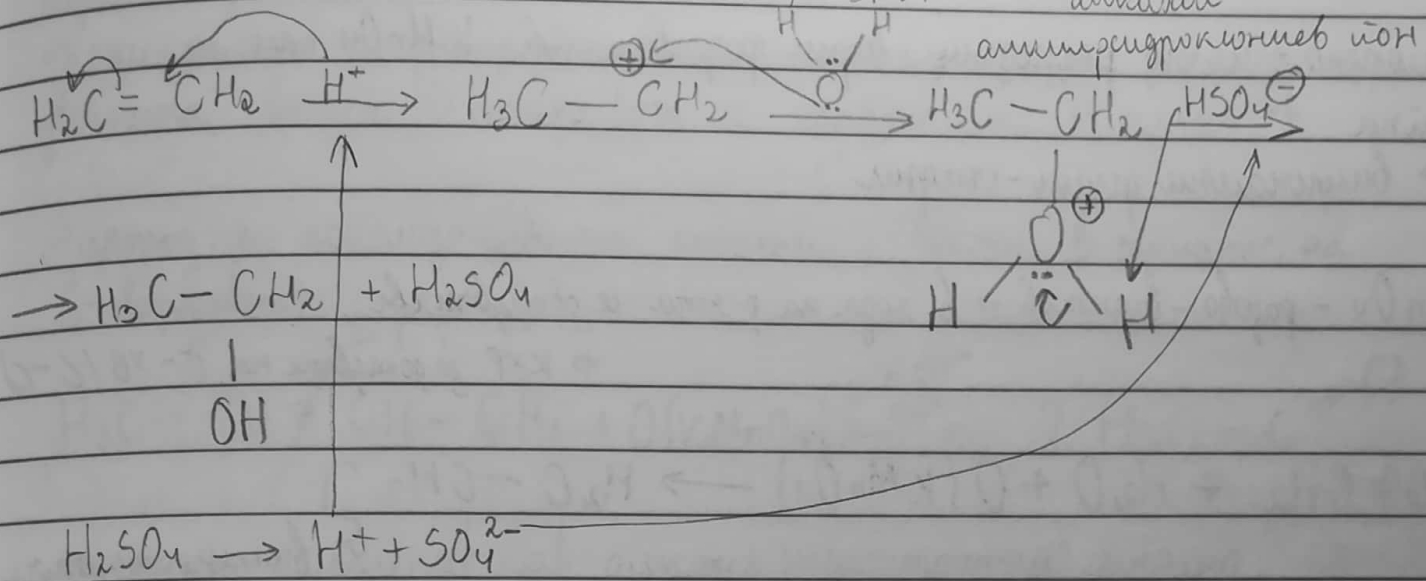


→ стабилността расте

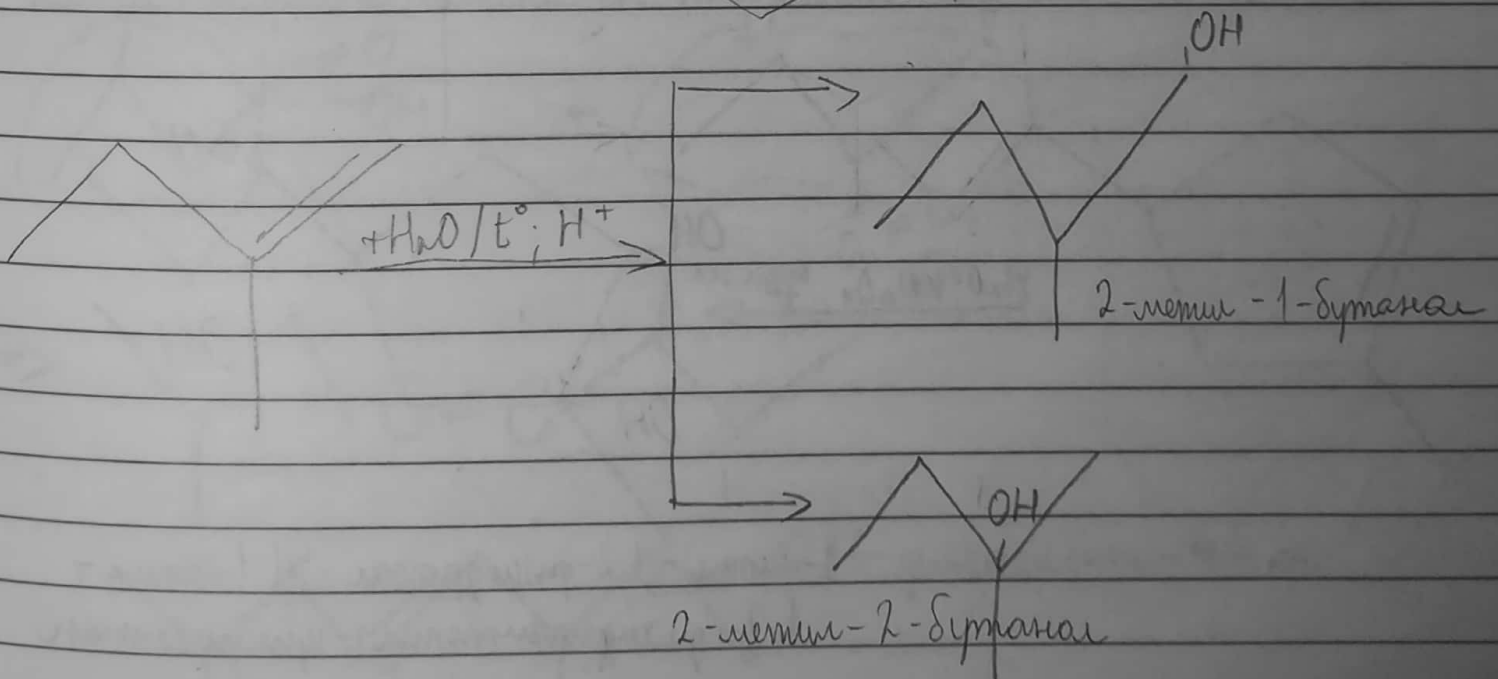
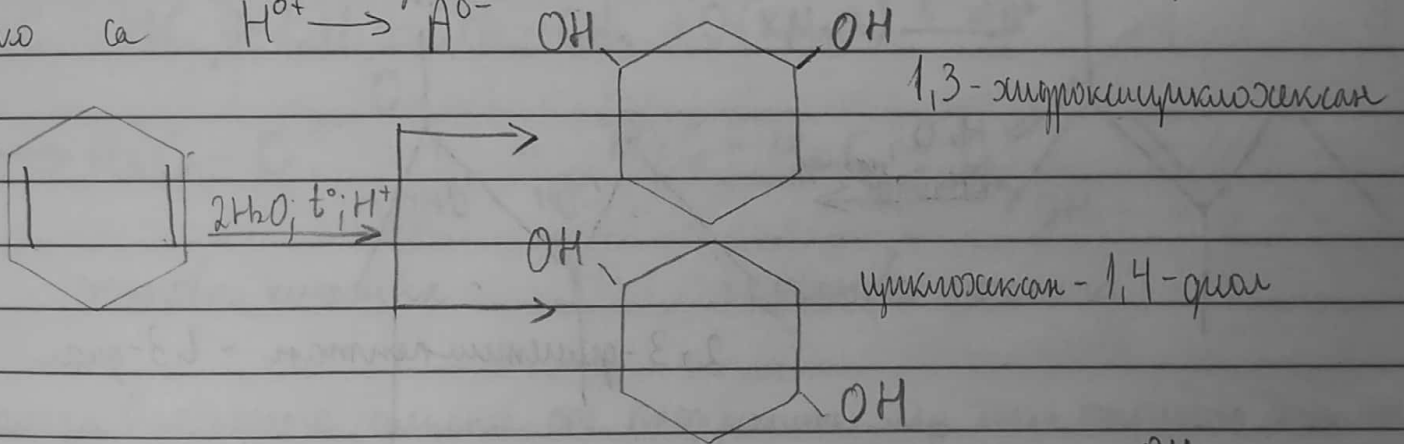
⇒ реакция 2 е преобладаваща, защото при третицен карбенив йон му се придава повече ел. плътност (повече + ефект)



2) гидратация $\rightarrow +H_2O \rightarrow$ сильн минерални к-ти $\rightarrow$ едновалентен $\rightarrow$ АБ
 $H_2SO_4; H_3PO_4$ алкалии амфотернохидроксилен ион



АЛКЕНИТЕ привеждияват всякакви полярни молекули по АБ
 или са $H^{\delta+} \rightarrow A^{\delta-}$ OH



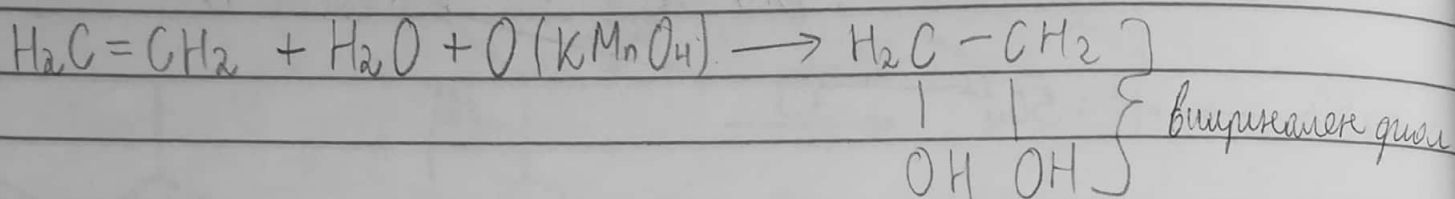
g) реакции на окисление - алкениите са много податливи на окисление

• умерено - много разредени водни разтвори на KMnO_4 при стайна $^\circ$

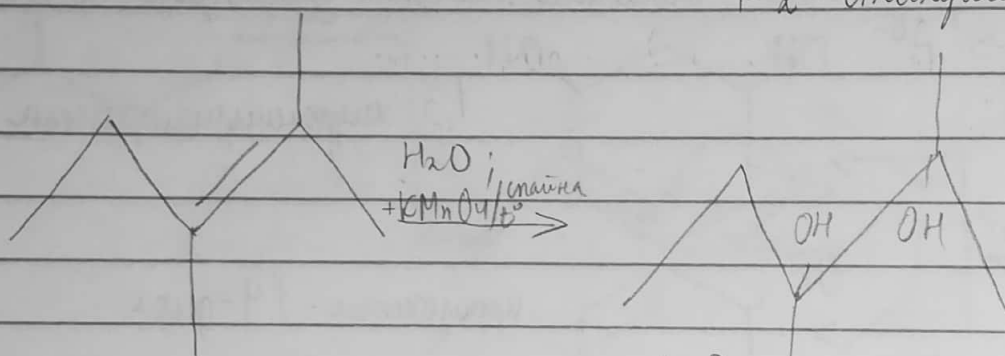
$\Rightarrow$ вицинални диол - съедин

KMnO_4 - розово - виолетов $\Rightarrow$ в хода на р-ята се обезцветява

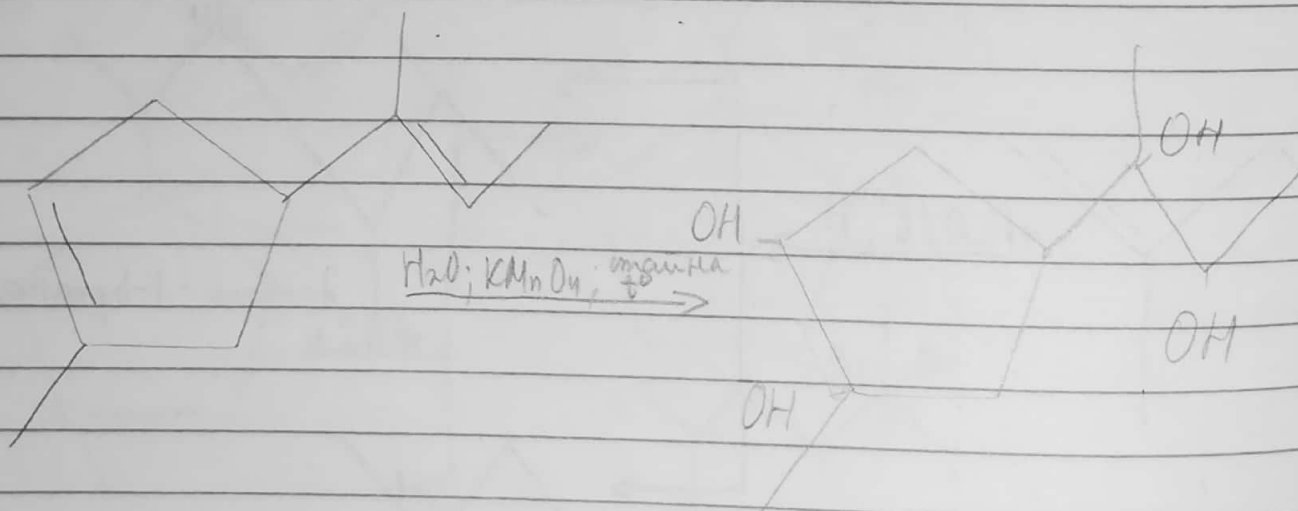
$\Rightarrow$ КХР за доказване на π -ХВ (C=C)



1-2 - етандиол



2,3-диметилпентан - 2,3-диол

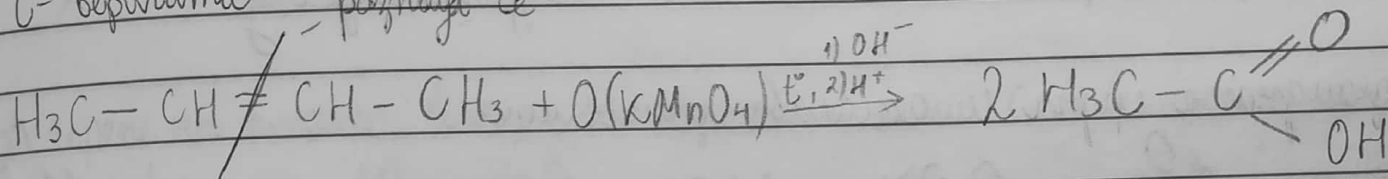


1-метил - 1,2-дихидрокси - 4(1-метил - 1,2-дихидроксициклопентан) - циклопентан

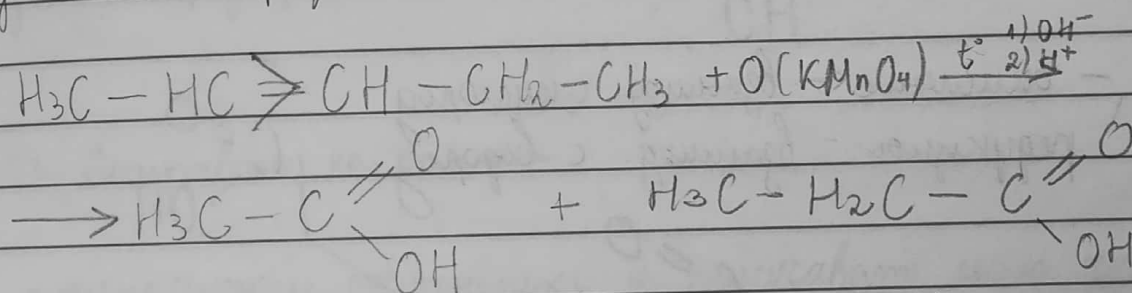
• енергично - горещ концентриран омавен р-р на KMnO_4 и последващо потискаване на реакц. смес

$\Rightarrow$ окислението е деструктивно, т.е. молекулата се разпада при двойната връзка $\Rightarrow$ получават се карбоксилни киселини

- метод за локализация на сложни връзки в рамките на C-веригата - разпада се



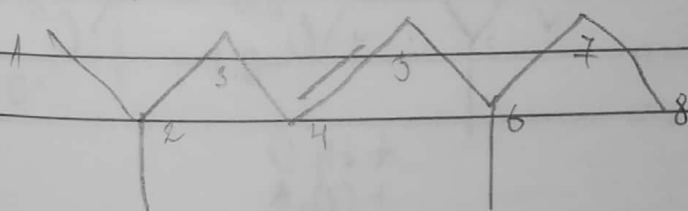
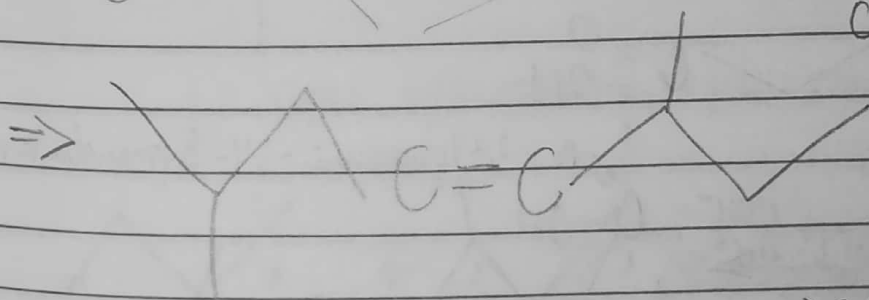
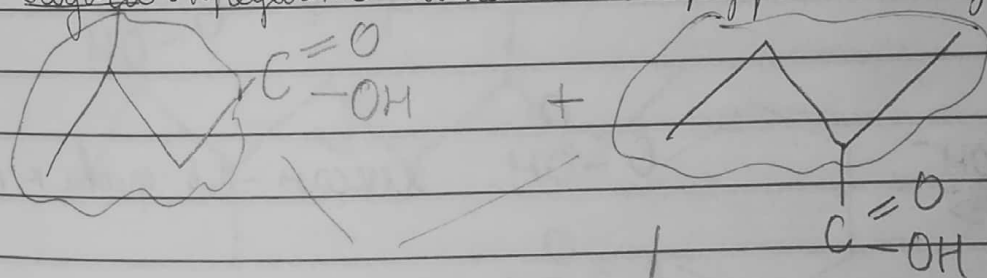
- енергично окисление на алкени, несиметрични спрямо двойната връзка



етанова киселина

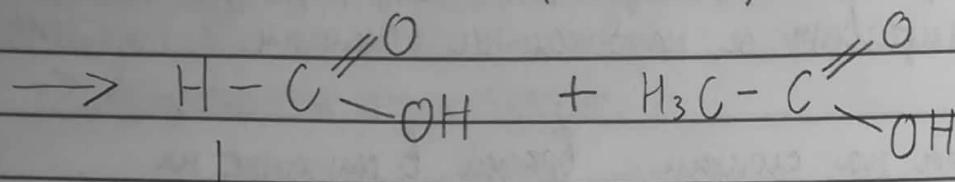
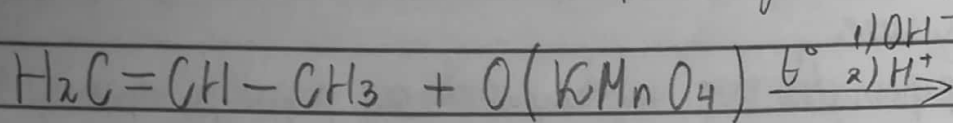
пропанова киселина

Задача: Определете алкена от продуктите му при енергично окисление



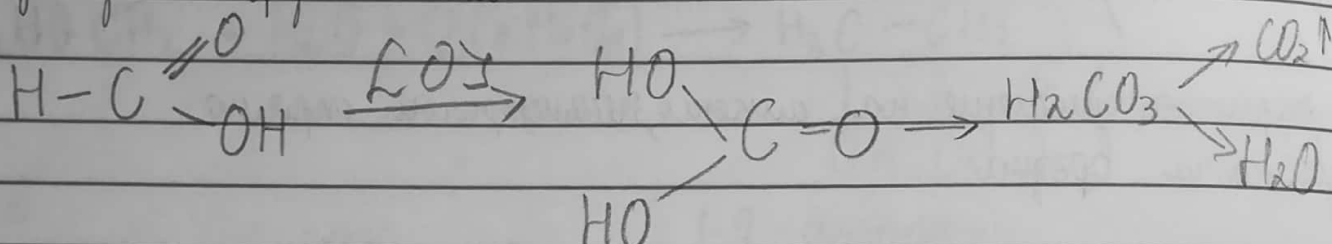
$\Rightarrow$ 2,6-диметил-окт-4-ен

- окисление на алкены с крайна двойна връзка

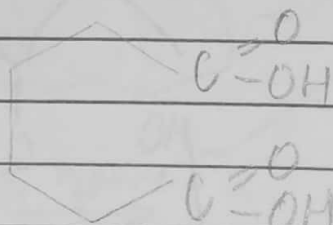
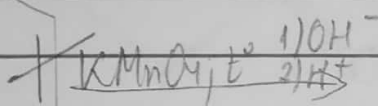
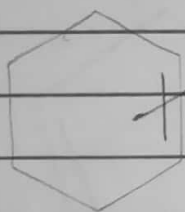
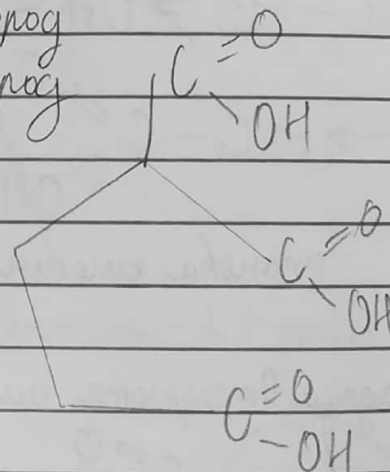
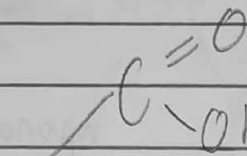
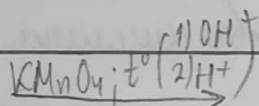
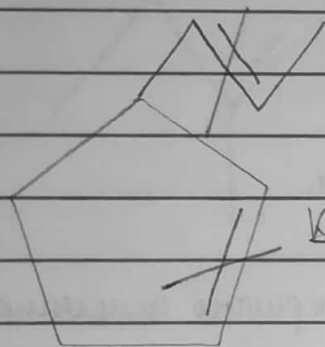


пропенова / метанова киселина - гидроксиалдехид

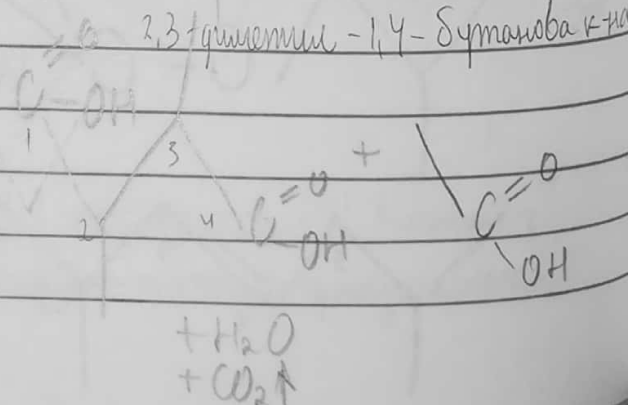
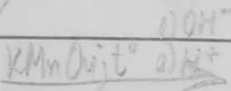
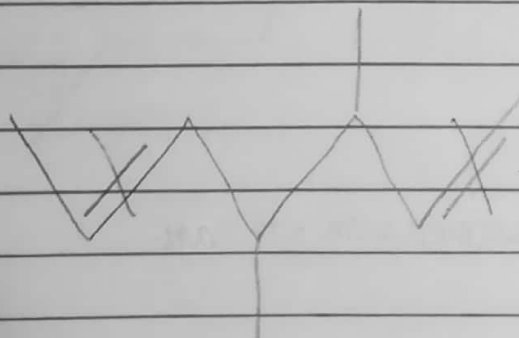
Алдеhidната група се окислява много лесно



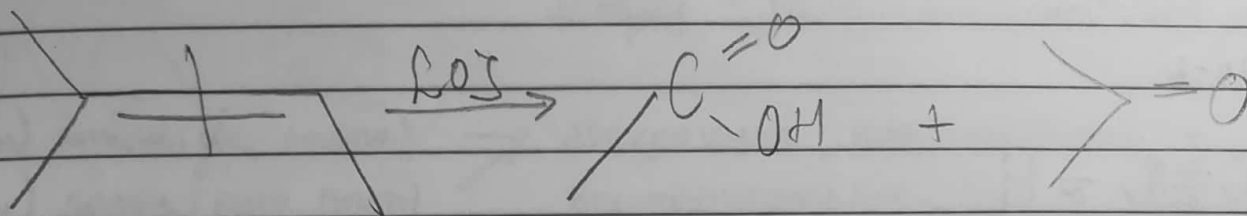
В орг. химия - окисление - взаимод. с хлором
редукция - взаимод. с водород



хексам - 1,6-дифовна К-на



- окисление на алкен с двойна връзка при C^3 атом
 $\Rightarrow$ получава се кетон, продължава окислението и до смес от карбоксилни киселини



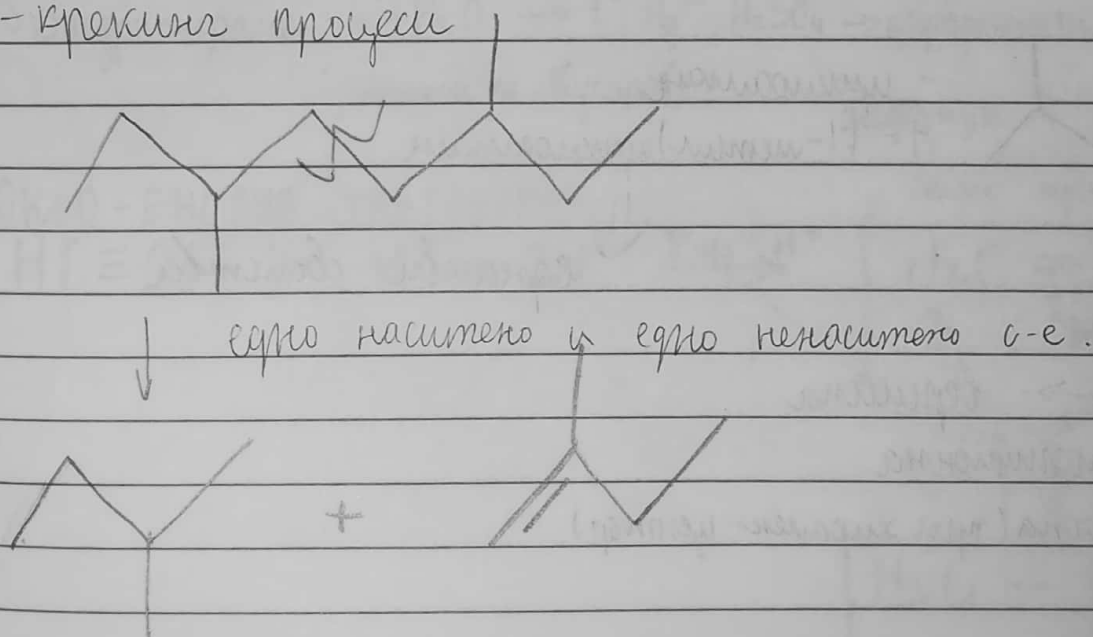
- 2) горене на алкени - всички ОС, съдържащи само C, H, O, горят до получаване на CO_2 и H_2O

- 3) полимеризация

3. Полиране на алкени

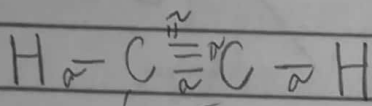
- ненаситени съединения се полират само чрез реакции на елиминирание (E) - лабораторно

- крекинг процеси

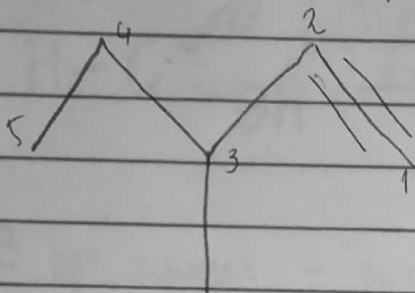


Алкини ($C_n H_{2n-2}$)

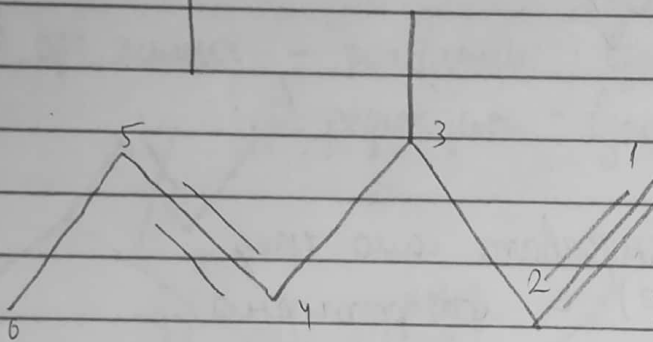
1. Общи понятия
 $C_n H_{2n-2}$



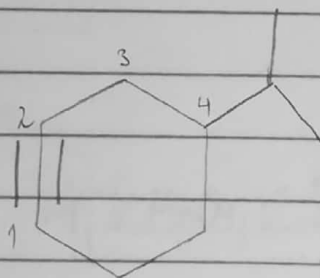
- sp хибр. състояние на C атоми
- 1 тройна връзка



- една тройна връзка
- 3-метилпент-1-ин



- две или повече отделни тройни връзки (изомерни)
- 3-метилхека-1,4-дин



- циклоалкин
- 4-(1-метил)циклоалкин

⇓
еднакви свойства

Изамери → верижна
 ↓
 позиционна
 ↓
 оптична (при хирален център)

2. Реакции при алкини

а) гидриране $\rightarrow +H_2 \rightarrow$ (и) t°, p, Ni, Pt, Pd

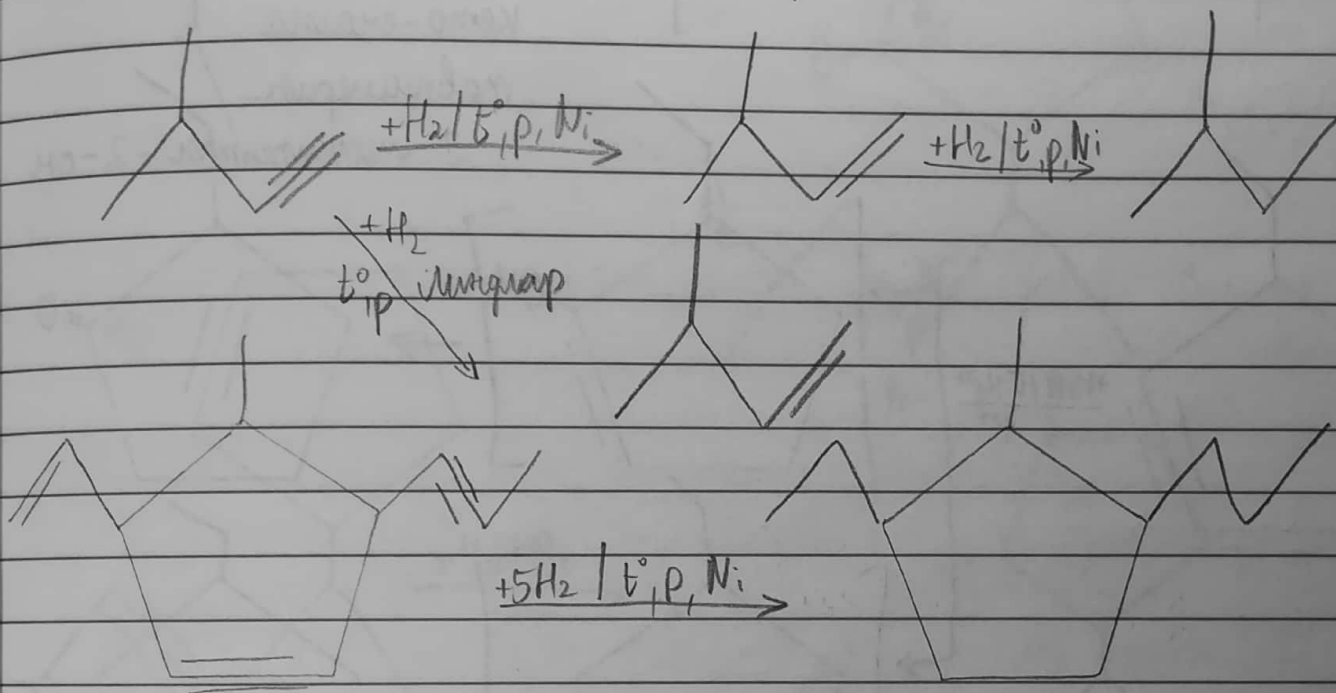
2а) катализатор на

линдлар - Pd / цедективирани с $Pb(CH_3COO)_2$

(и) алкан (два етапа)

2а) алкен (една етап)

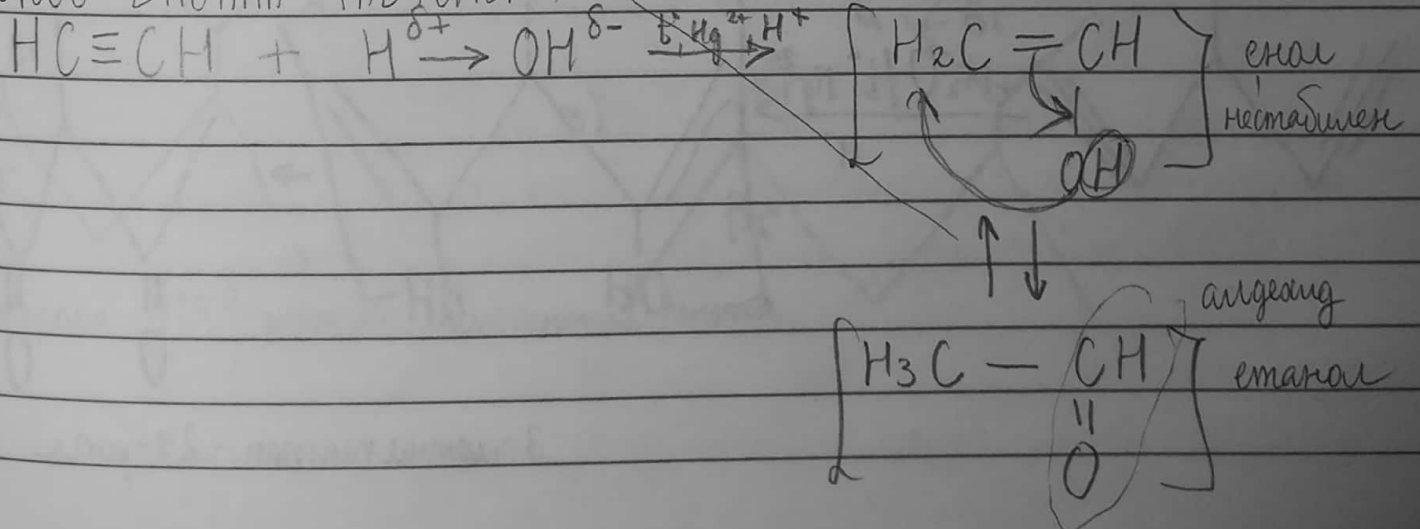
$\rightarrow$ хетерогенно - каталитично
присъединяване



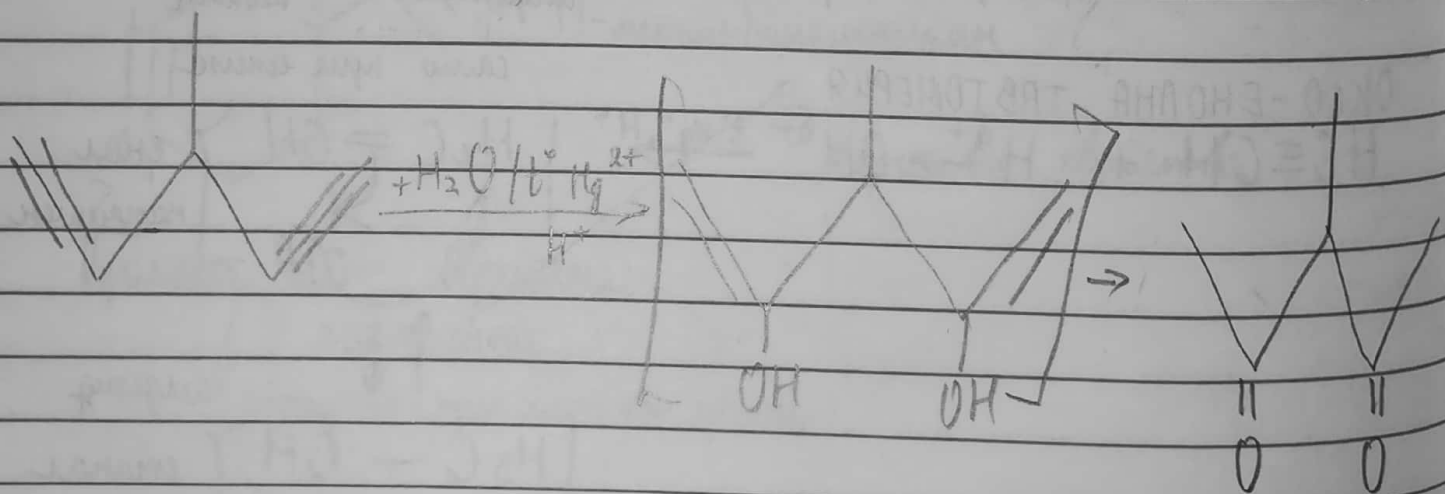
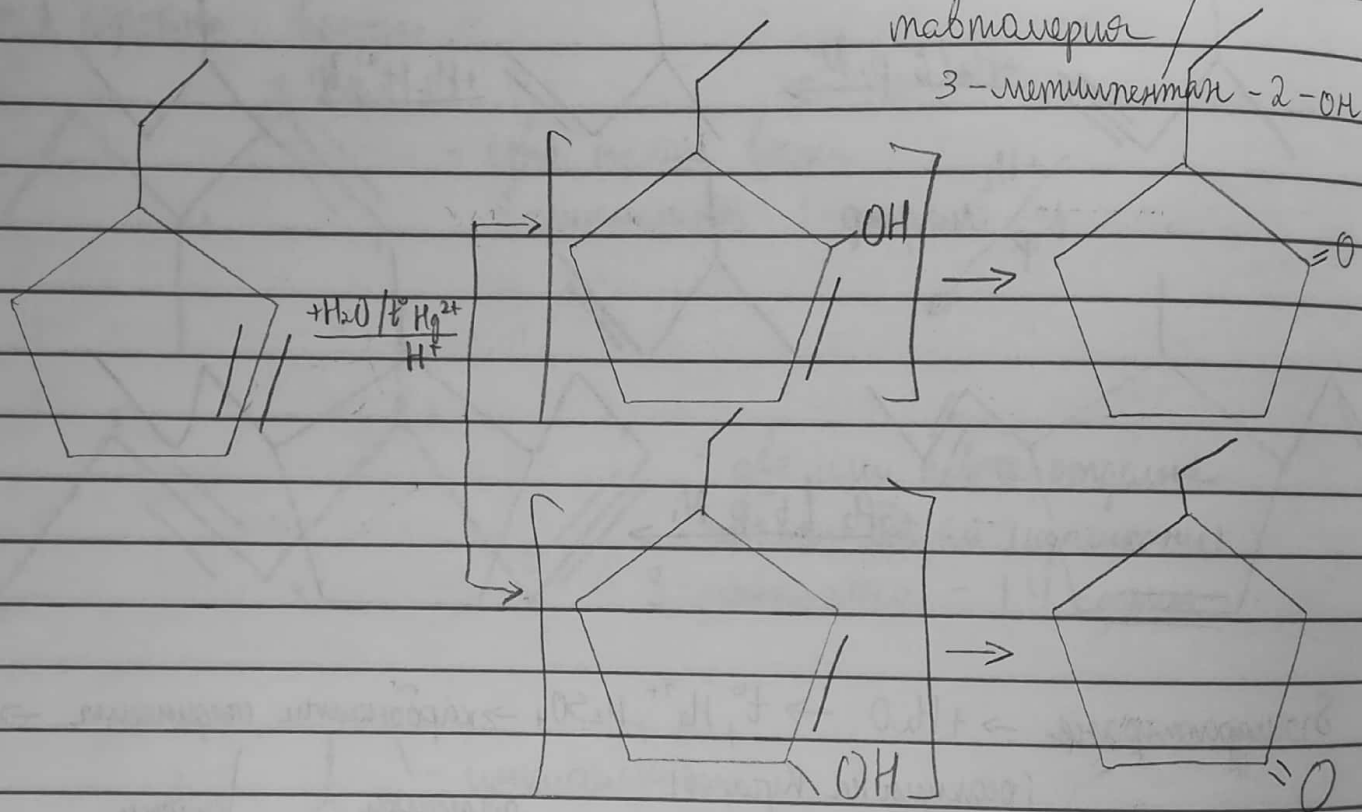
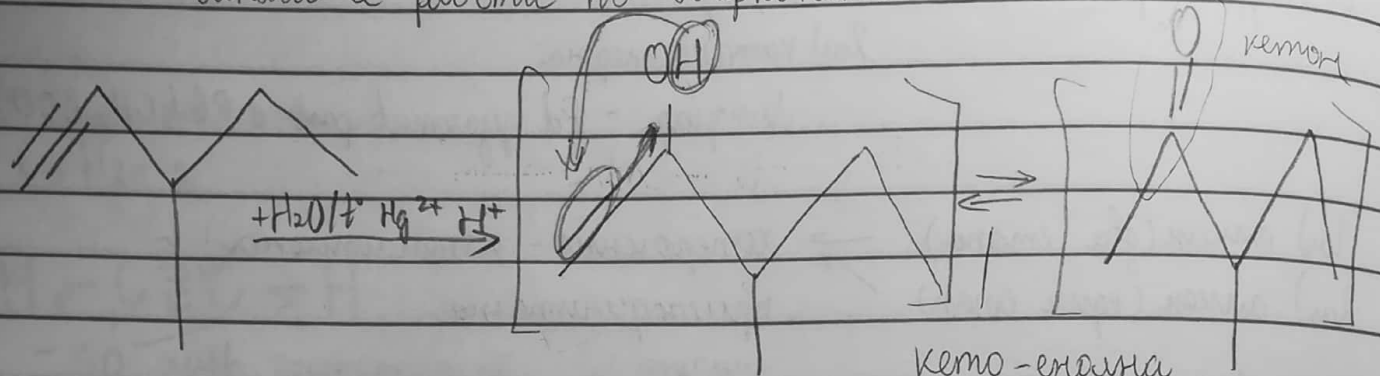
б) гидратизиране $\rightarrow +H_2O \rightarrow t^\circ, Hg^{2+}, H_2SO_4 \rightarrow$ карбоксилни съединения $\rightarrow AB$
(реакция на Кузнецов)

алдехиди / кетони
само при етин

ОКСО-ЕНОЛНА ТАВТОМЕРИЯ



- При несиметрична тройна връзка при присъединяване на H-E винаги се работи по Марковников

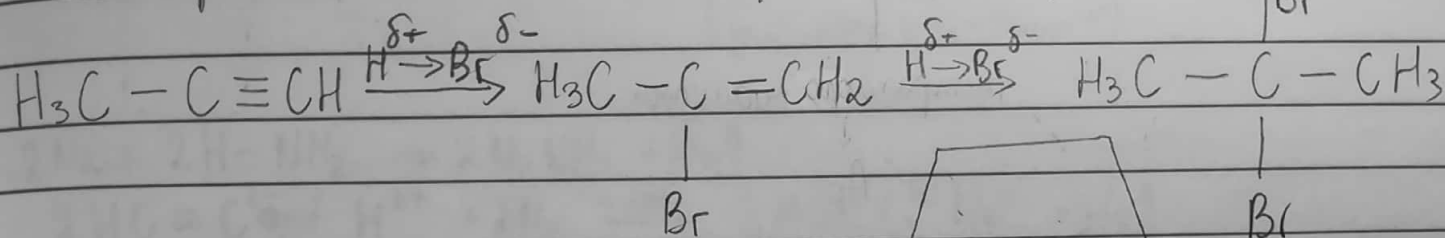


3-метилпентан-2-он

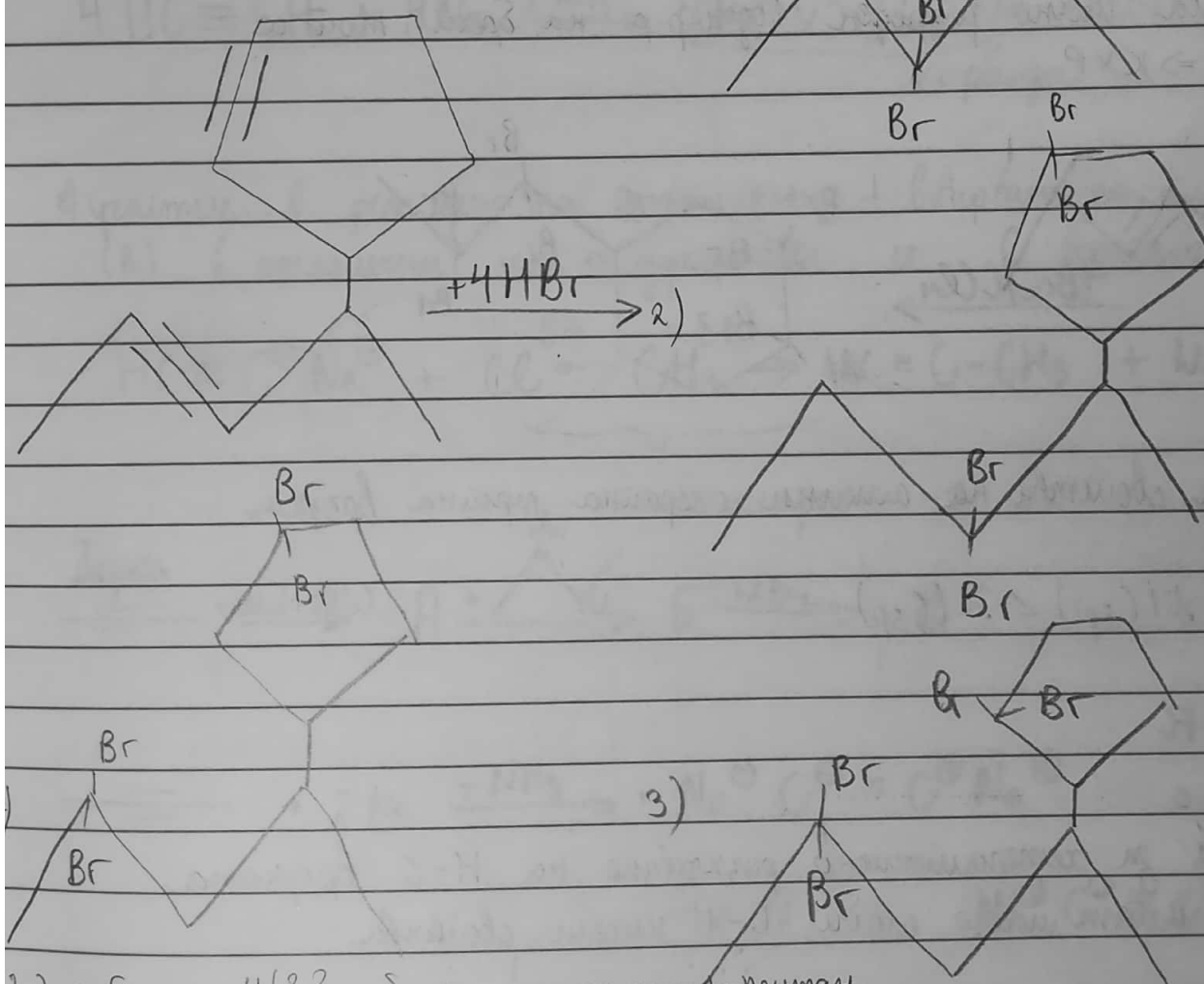
б) присоединяване на халогеноводород

→ два етапа, по МАРКОВНИКОВ

→ Симметрични или несимметрични дихалогенопроизводни → HBr



1)



3)

2,2-дихлоро - 4(3,3-дихлорометил)пентан

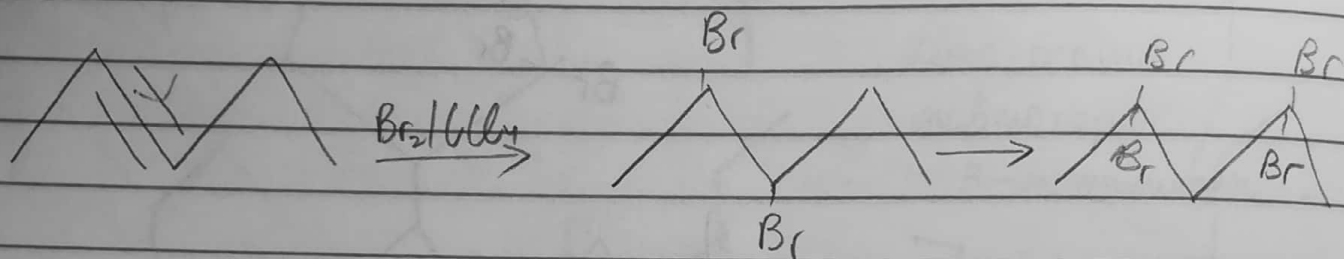
2) приобертаване на халоген $\rightarrow + X_2 \rightarrow$ два етапа

непосредствено р-ритие CCl_4

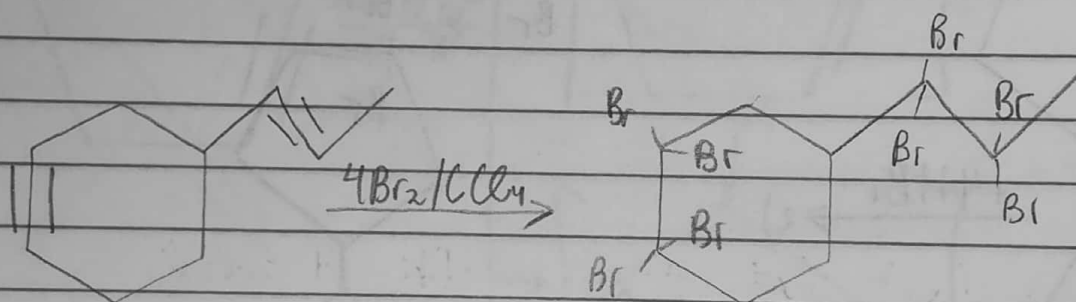
р-ритие H_2O

тетрахалогеналкани

AE

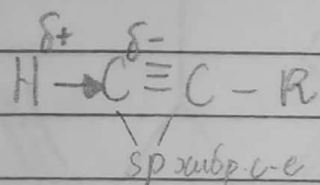


Ако се използва много разрежен воден р-р на бром, той се обезцветява $\Rightarrow KHP$



g) CH -кисели свойства на алкини с крайна тройна връзка

$$\chi(C_{sp^3}) < \chi(C_{sp^2}) < \chi(C_{sp})$$

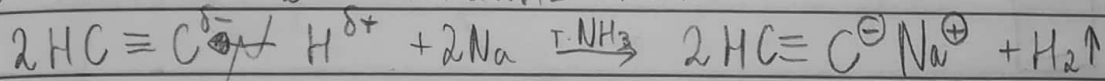
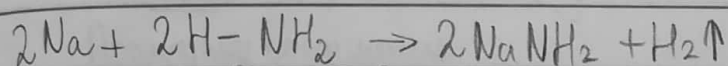
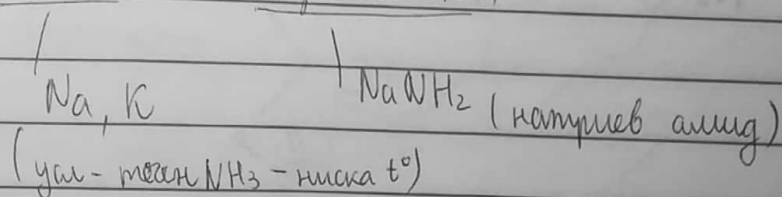


$\Rightarrow$ предпоставка за хетеролитично разкъсване на $H-C$ връзката
1-алкините имат много слаби $C-H$ кисели свойства

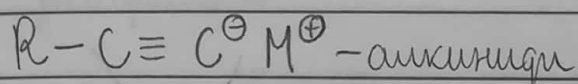
и) горене - отделят CO_2 и H_2O - + Q

C_2H_2 - и се отделя голямо к-во топлина

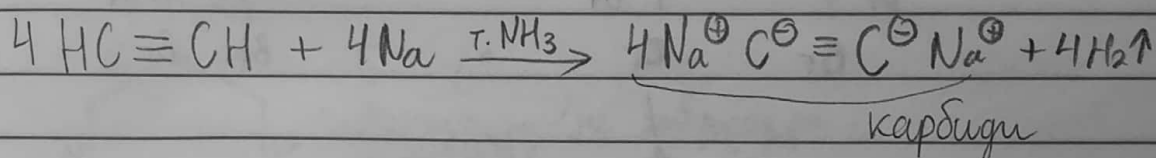
⇒ 1-алкените реагират с метали и базы (амини)



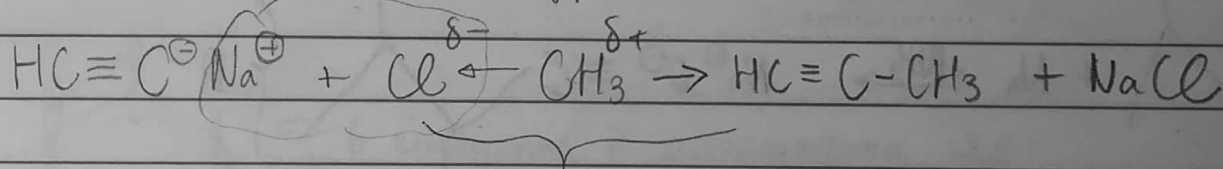
органична сол - натриев етинид



орг. соли - много реактивностособни, използват се в орг. синтез

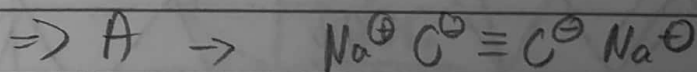
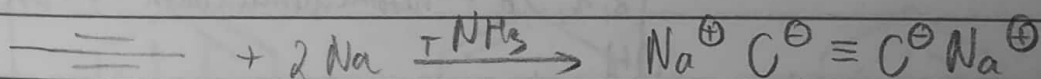
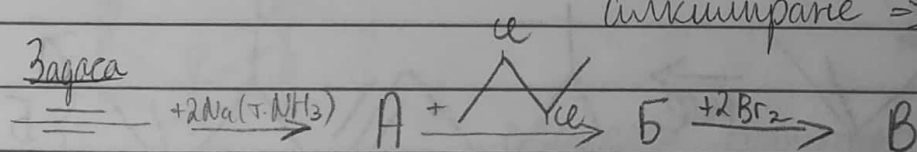


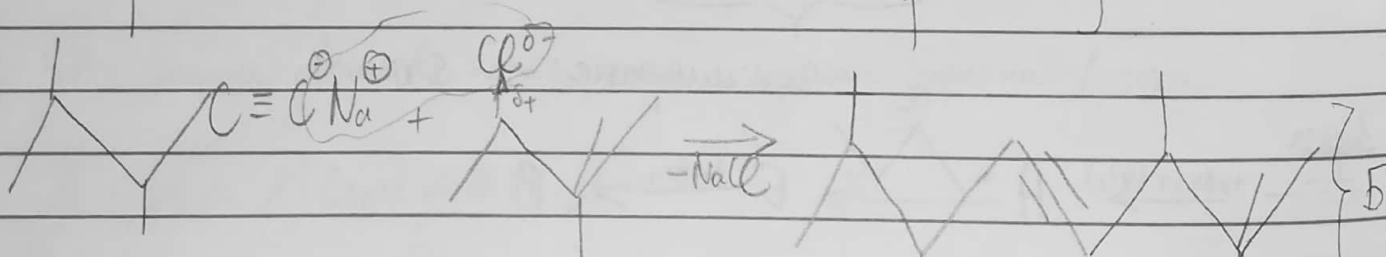
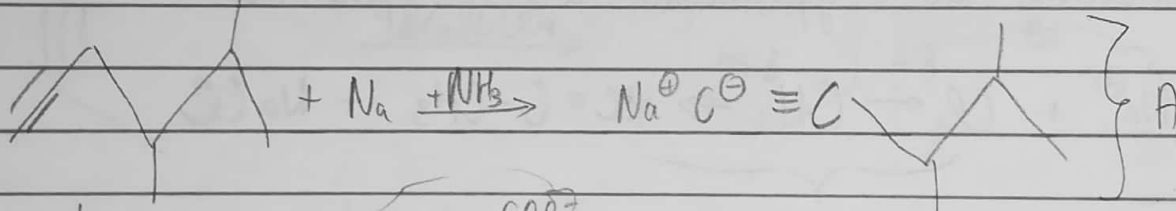
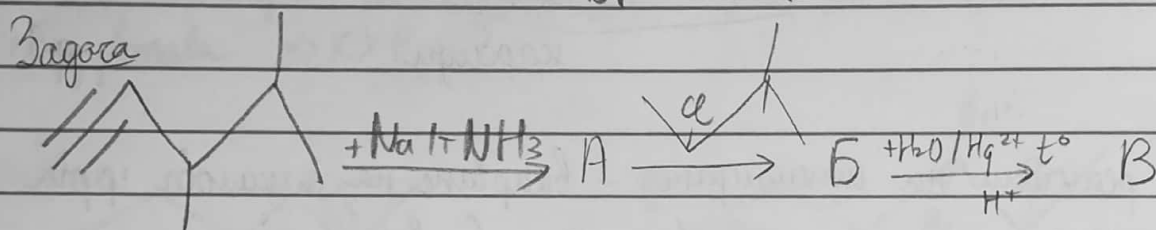
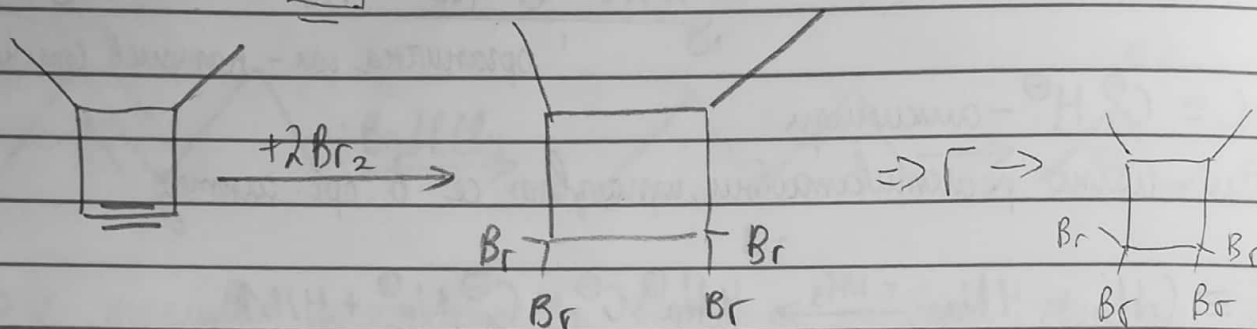
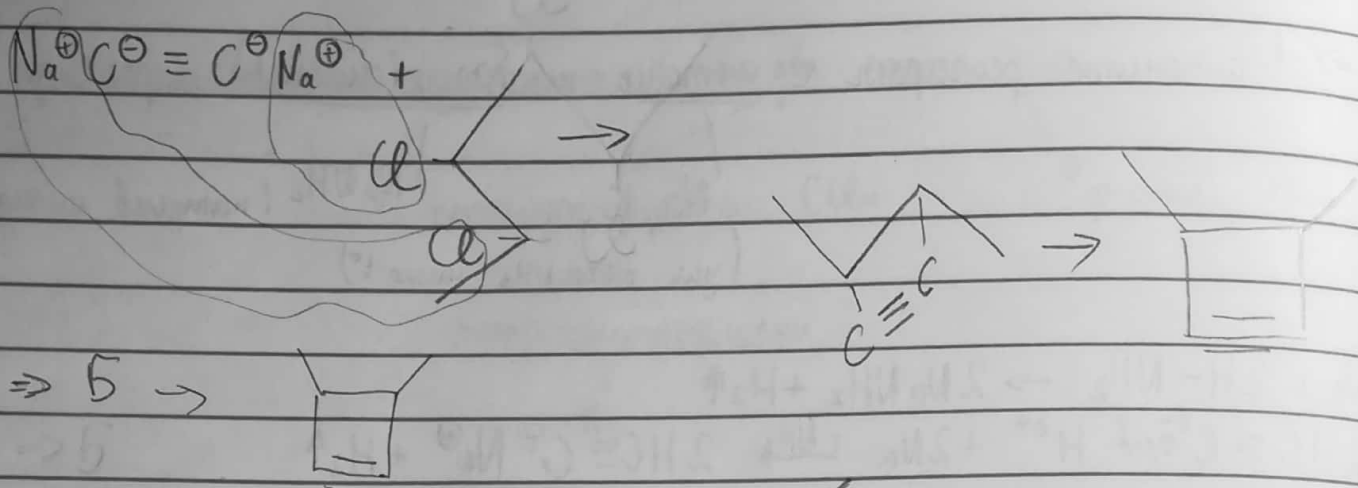
е) участие в реакции на алкилиране - вкарване на алкилова група (R) в органична сол ⇒ дължи се на C веригата



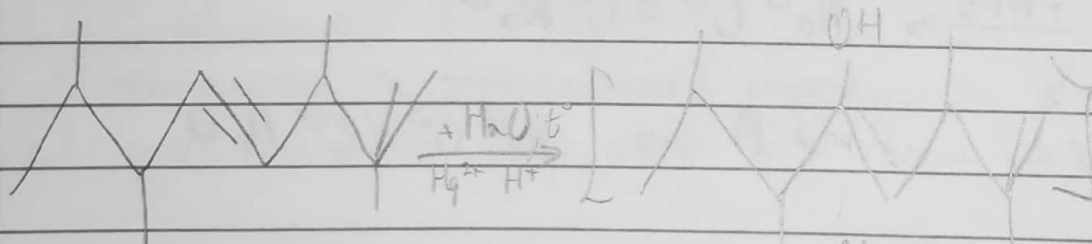
алкилиране ⇒ S_N

Задача

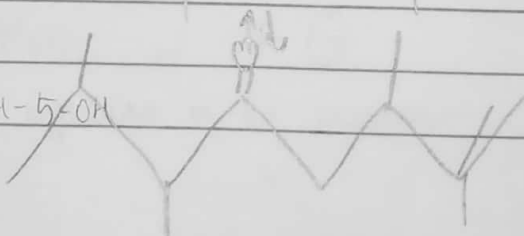




2,2,3,6,7-пентаметилокт-4-ен

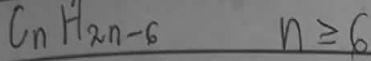


2,2,3,6,7-пентаметилоктан-5-ол



Ароматни въглеродороди Арени

1. Общи понятия

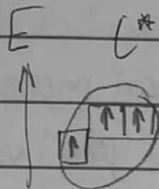
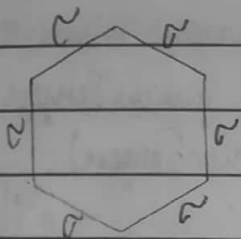


Ароматно съединение

1) да е циклично

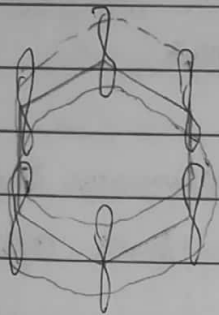
2) всички π -връзки в цикъла да са третични

[Критерии на Хюкел за ароматност]



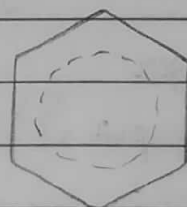
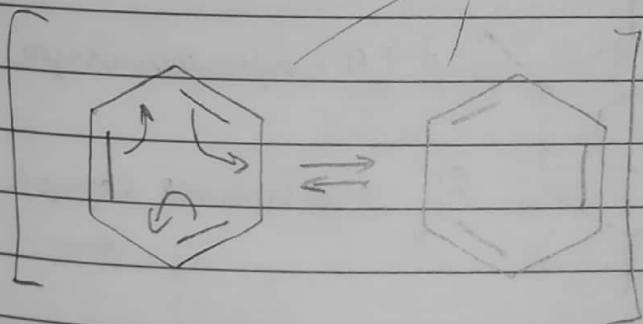
не хибридува

sp^2 хибридува $\Rightarrow$ 3 σ връзки за всеки атом

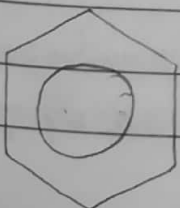


$\Rightarrow$ 6 електронна π -делокализирана ХВ

резонантни структури



- резонансен хибрид

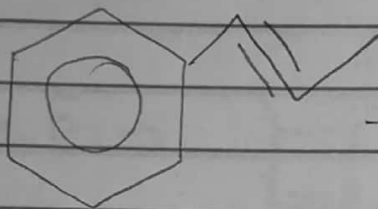


- ароматно ядро - изкл. стабилно

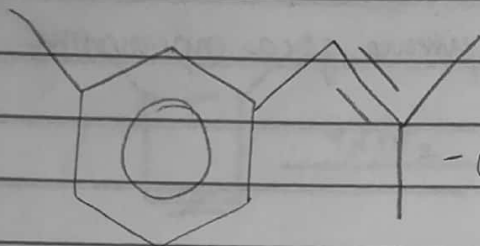
2. Класификация и позиционна изomerия при ароматите

еднозвръзени аромати - едно ароматно ядро Ar

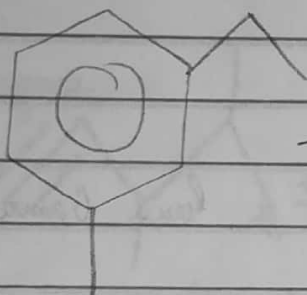
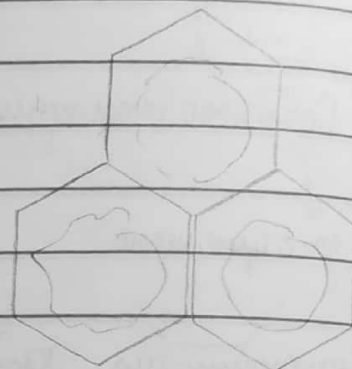
полизвръзени аромати



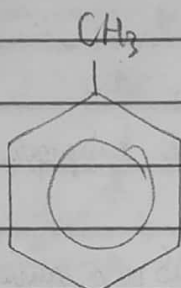
- алкиларен



- алкенарен



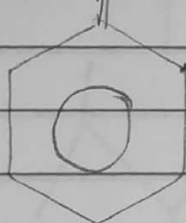
- алкиларен



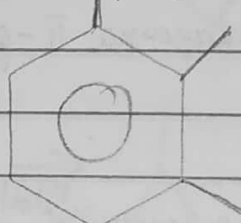
- най-простия алкилбензен - толуен (метилбензен)

При два алкилови заместителя - позиционна изomerия

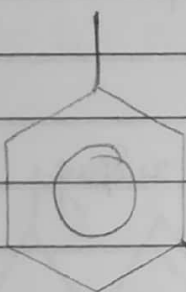
При три алкилови заместителя - позиционна изomerия



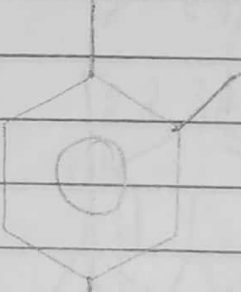
- 1,2-диметилбензен
O - ортопозиция



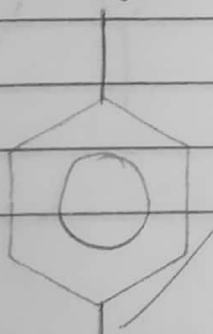
- 1,2,3-триметилбензен
V - вървиновна позиция



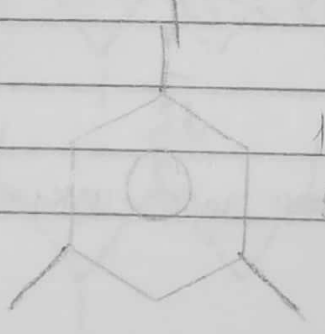
1,3-диметилбензен
M - метапозиция



1,2,4-триметилбензен
AS - асиметрична позиция



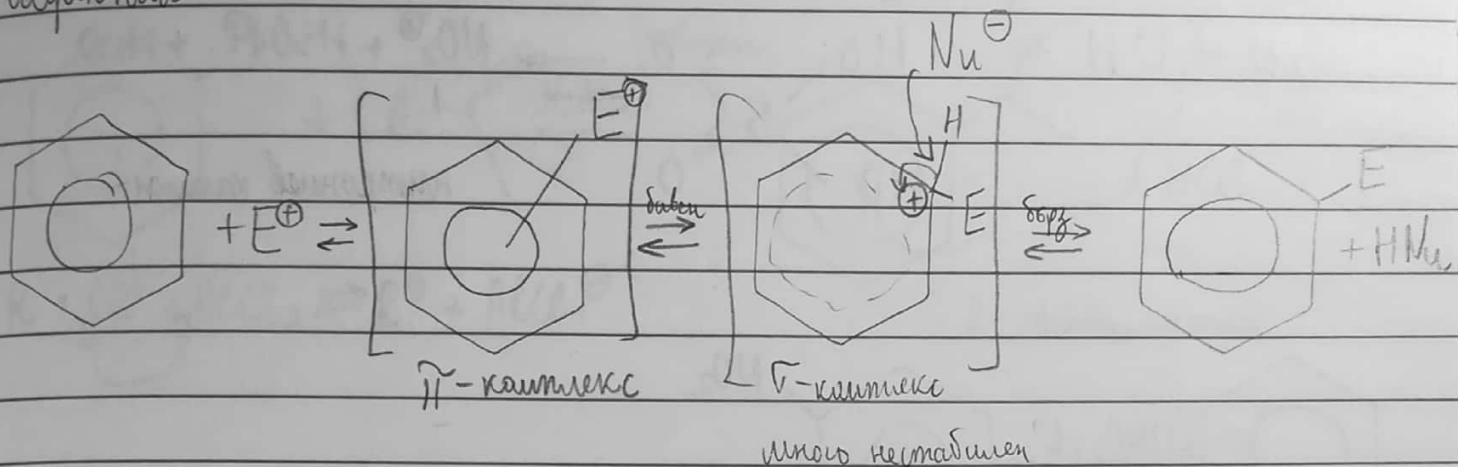
1,4-диметилбензен
P - пара позиция



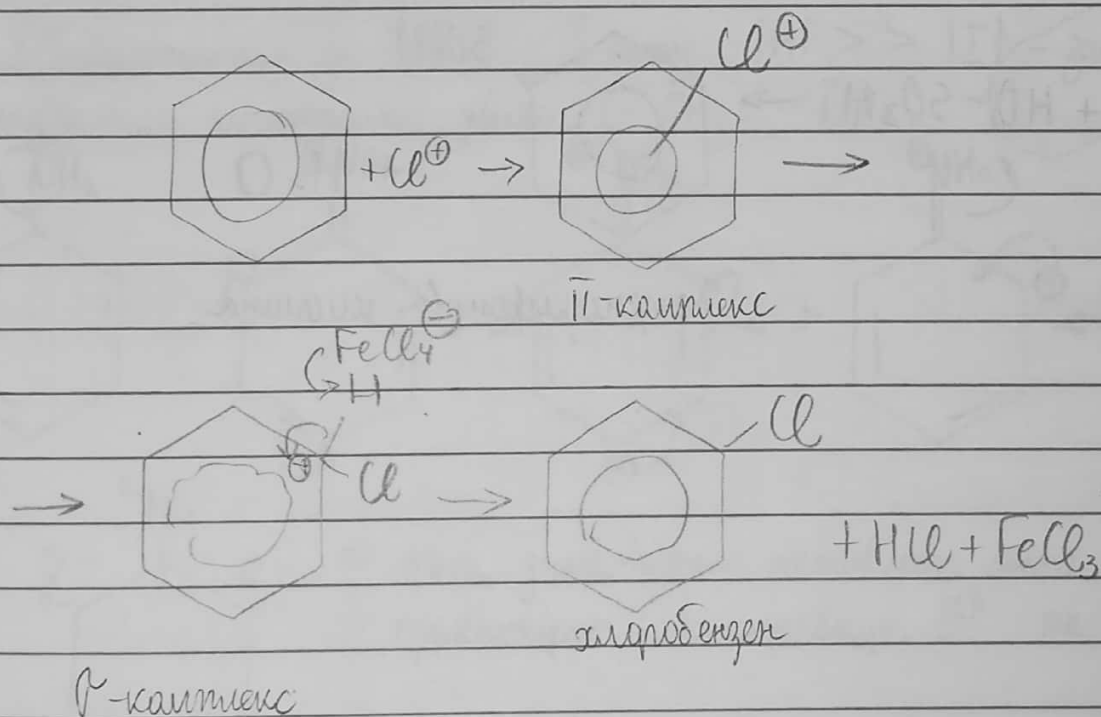
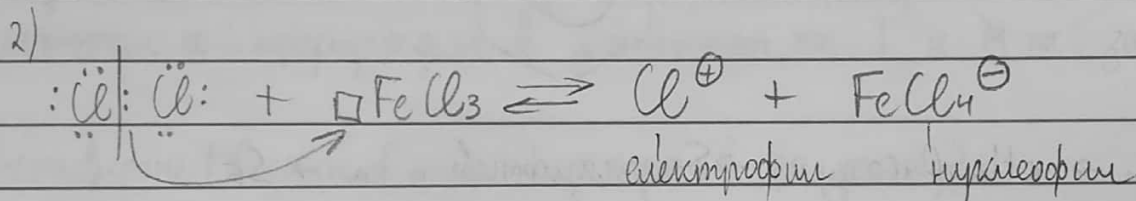
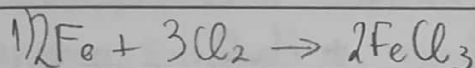
1,3,5-триметилбензен
S - симетрична позиция

3. Реакции при арили

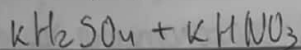
а) электрофильно замещение - SE - най-характерно за ароматни съединения



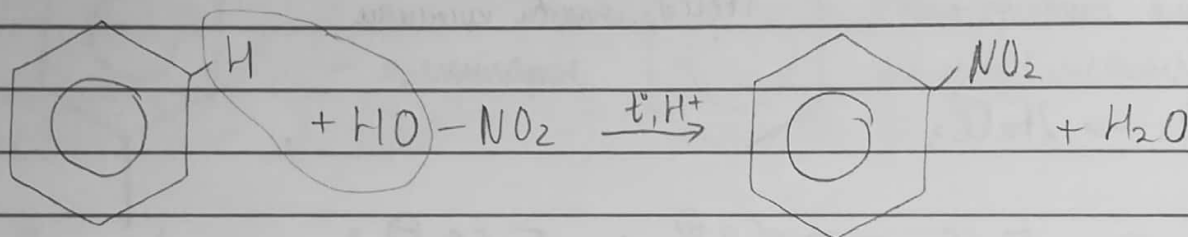
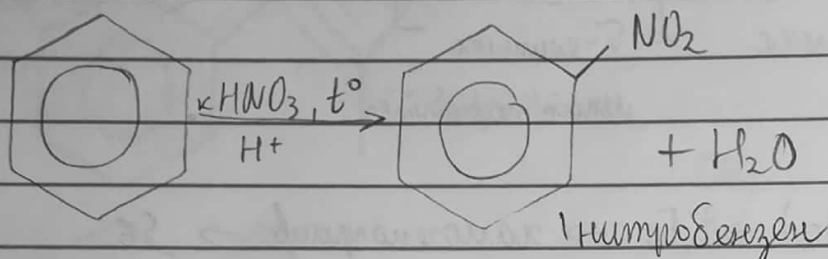
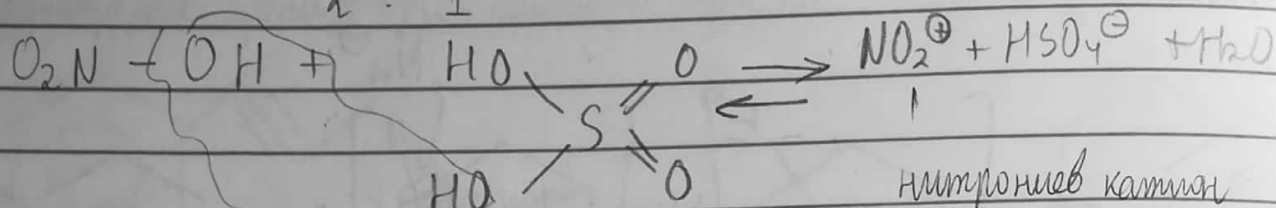
б) халогениране $\rightarrow +X_2 (Cl_2, Br_2) \rightarrow t^{\circ}, Fe \rightarrow$ халогенопроизв. $\rightarrow SE$
 (FeX_3) - катализатор



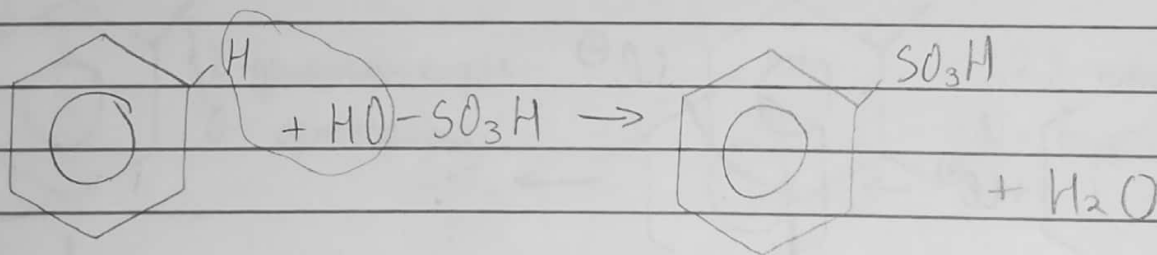
В) нитруване $\rightarrow$ нитрирна смес $\rightarrow$ нитропроизв. $\rightarrow t^\circ \leq 50^\circ \rightarrow SE$



2 : 1

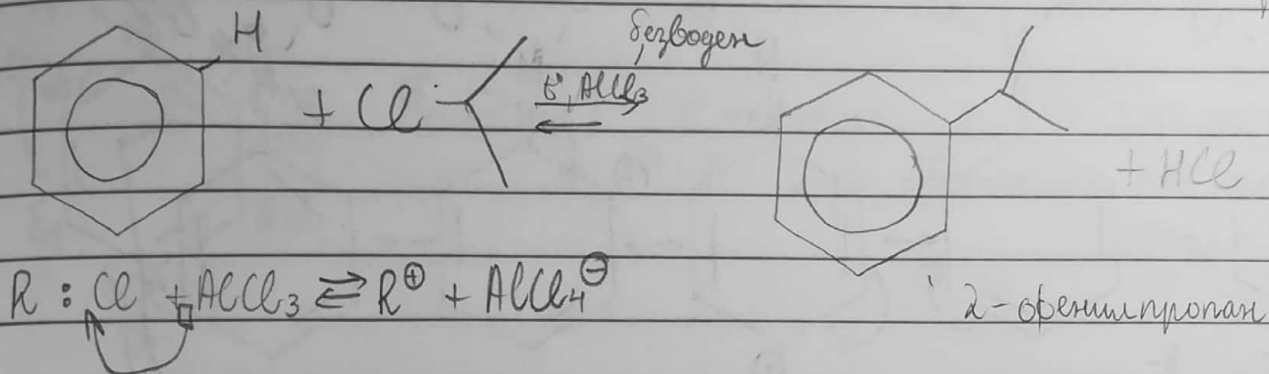


2) сулфониране $\rightarrow K_2SO_4$ (алум) $\rightarrow$ бензенсулфонова к-на $\rightarrow SE$



бензенсулфонова киселина

г) алкилиране по Фриел-Крафтс $\rightarrow$ халогенироув $\rightarrow$ $t^+ AlCl_3$
 нискова к-на $\downarrow$
 алкилиране

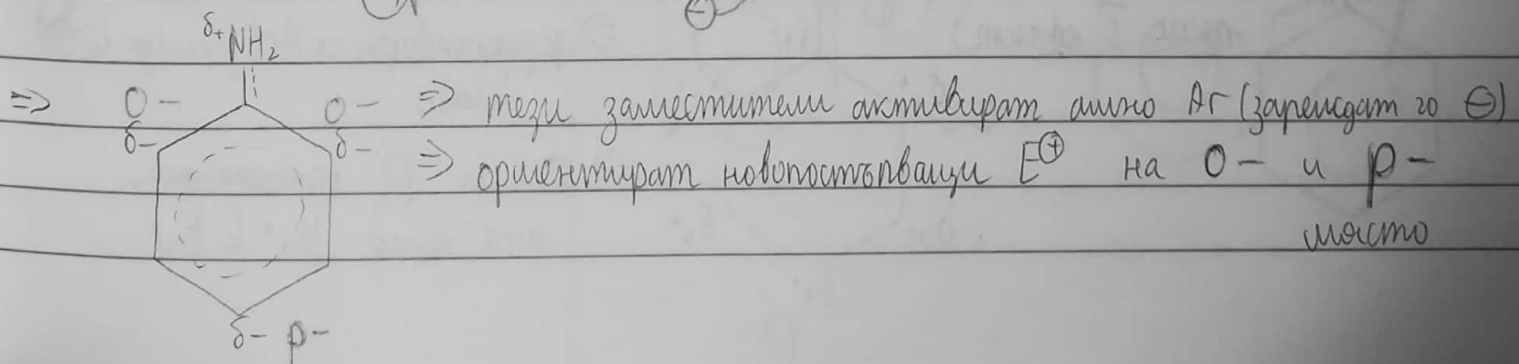
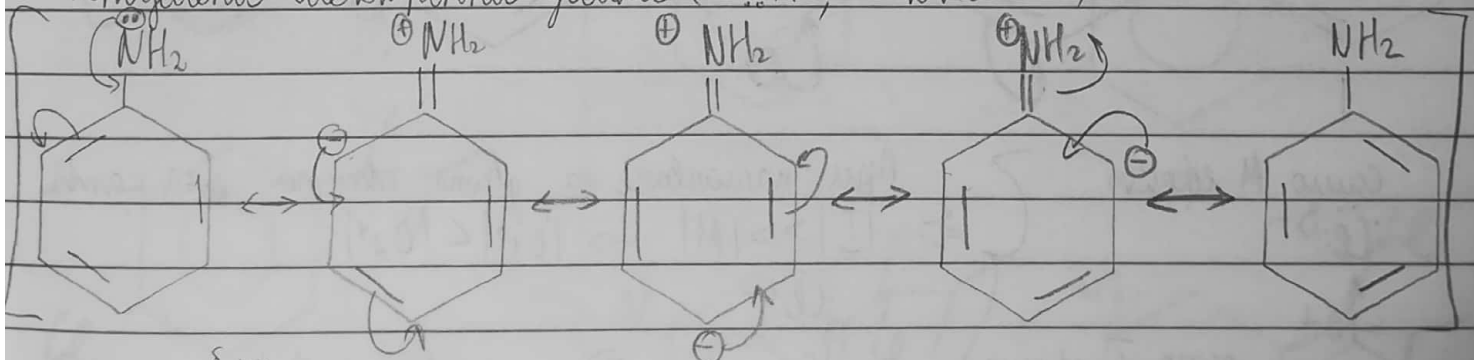


4. Активирани и дезактивирани заместители в ароматните системи. Теория на ориентиранието. Ефект на заместителя

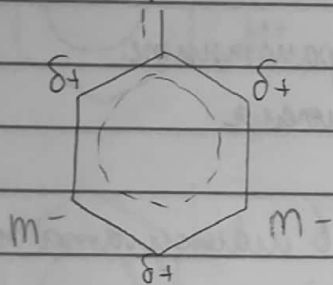
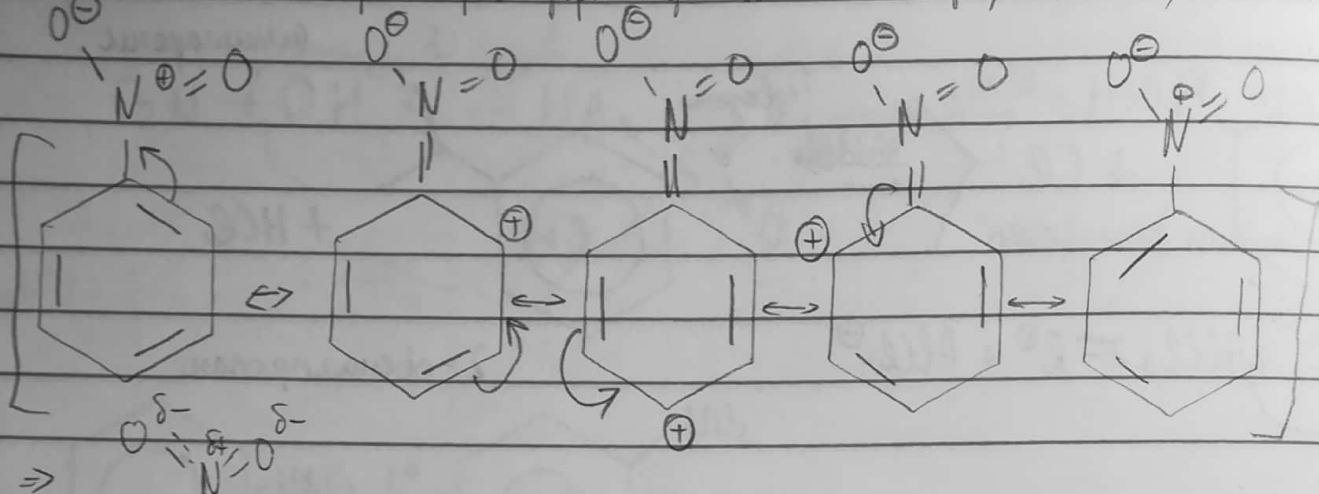
- електронната плътност е равномерно разпределена в молекулата на бензена. Когато се появи заместител в ароматното ядро, ел. плътност се преразпределя в зависимост от I и M на заместителя

Активирани / Дезактивирани - участие в SE реакция

1а) Заместители с +M и -I, като $|M| \gg |I|$ - заместители с неподелени електронни двойки ($-OH$, $-NH_2$...)

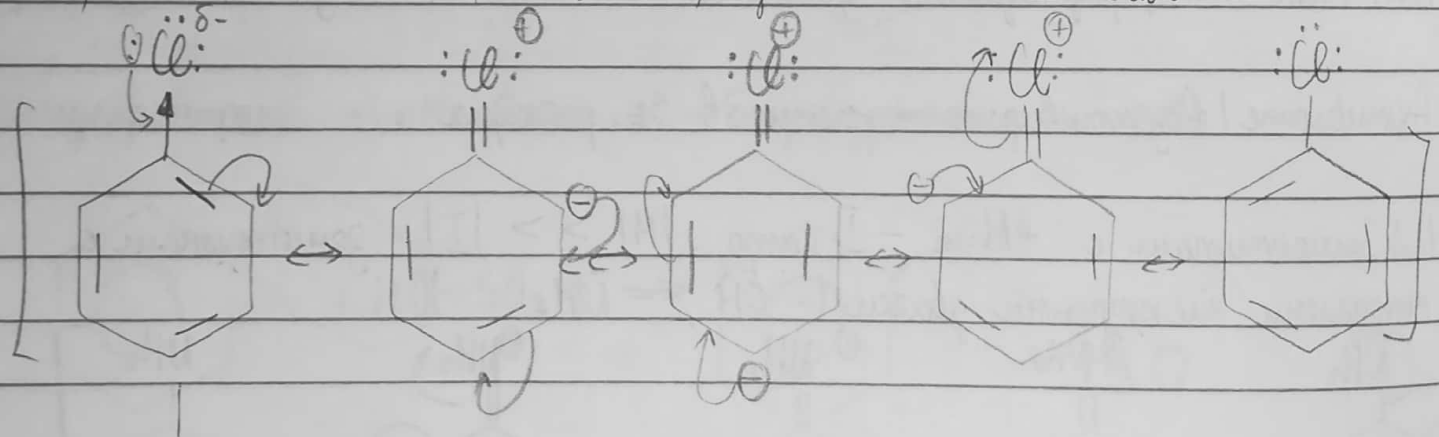


Зап) Заместители с $-M$ и $-I$ - всеки заместители с
ненасыщен характер (образуящи двойни връзки $+NO_2, -SO_3H, -COOH$)

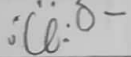


$\Rightarrow$ дезактивира се Аг (зарядът го $\oplus$) илюно
 $\Rightarrow$ ориентират новопатяващи E^+ на m^- място
най-малък δ^+

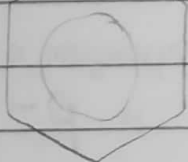
Зап) Заместители с $+M$ и $-I$, където $|M| < |I|$ - халогени



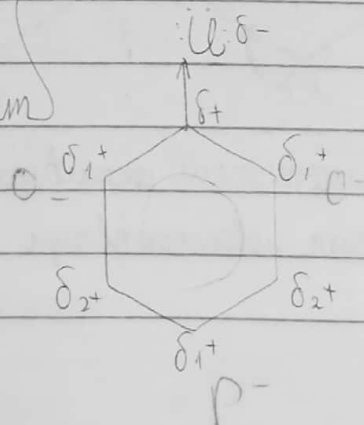
само M ефект



само I ефект



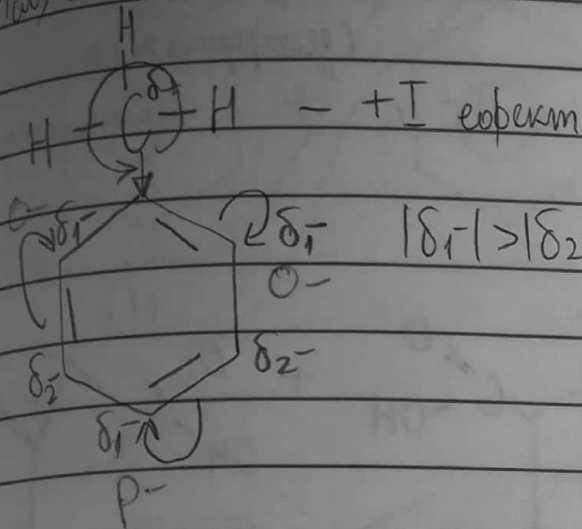
При наслагване на двата ефекта, тъй като
 $\Rightarrow |I| > |M| \Rightarrow |\delta_1^+| < |\delta_2^+|$



$\Rightarrow$ дезактивира се Аг (зарядът го $\oplus$)
'амабо

$\Rightarrow o^-$ и p^- ориентанти,
тъй като $|\delta_1^+| < |\delta_2^+|$

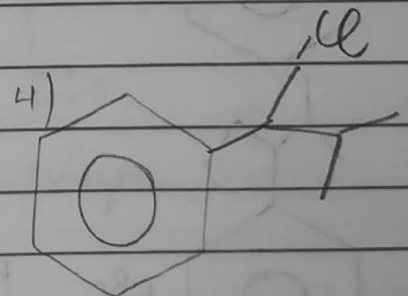
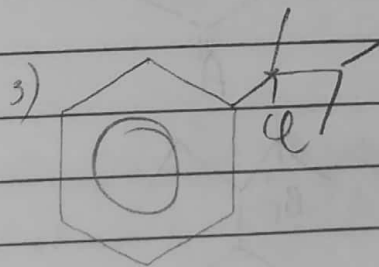
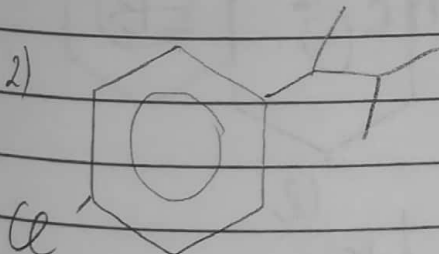
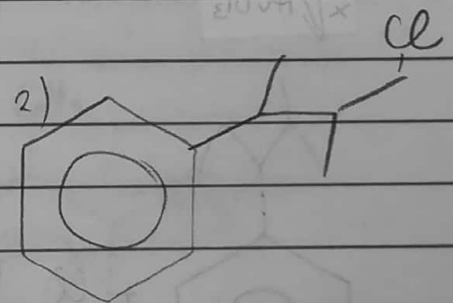
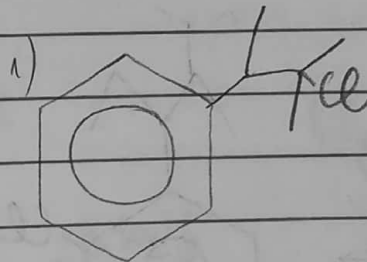
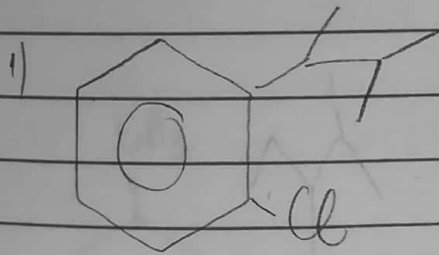
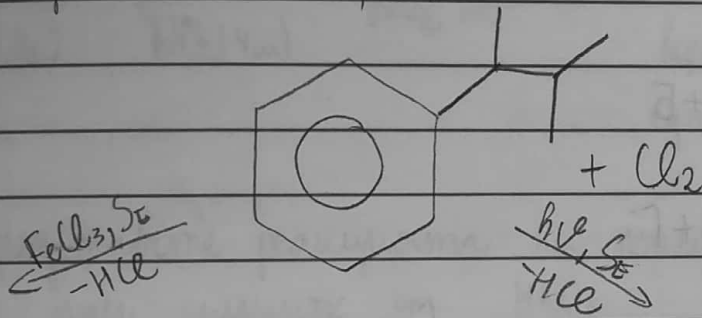
4а) Заместители с $+M$ и $+I$, при этом $|I| > |M|$ - алкильные группы



или σ - p -сдвиг

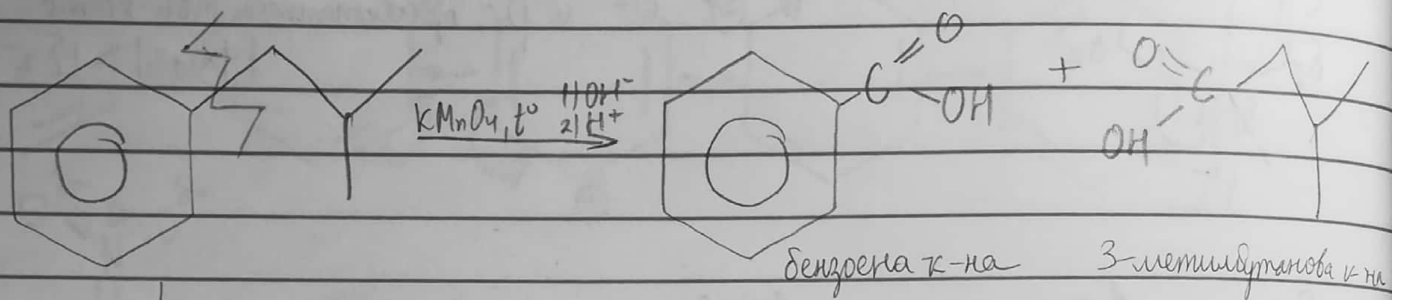
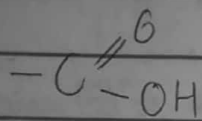
5. Реакции в страничната верига на алкилбензени

а) халогениране $\rightarrow +X_2 (Cl_2, Br_2) \rightarrow HX$

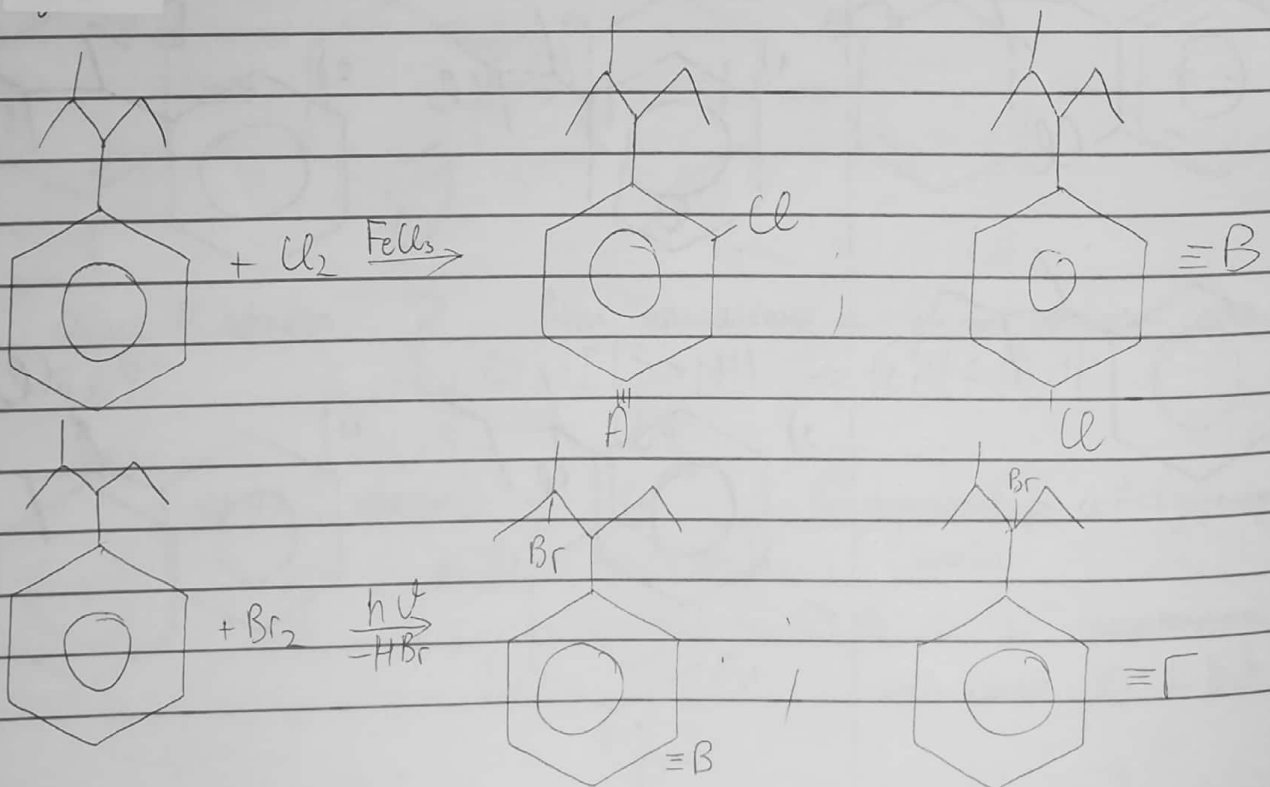
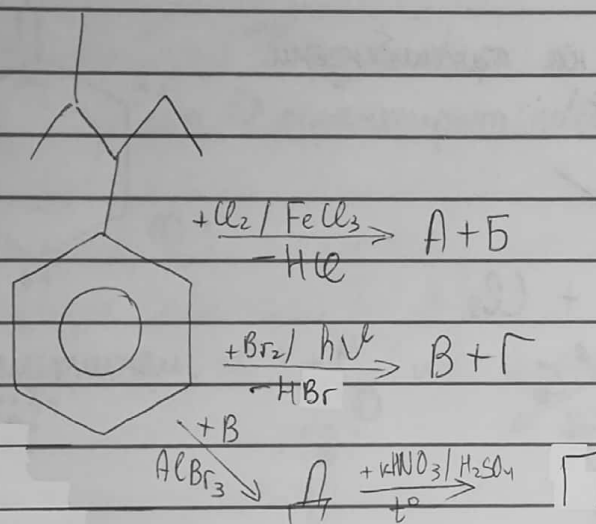


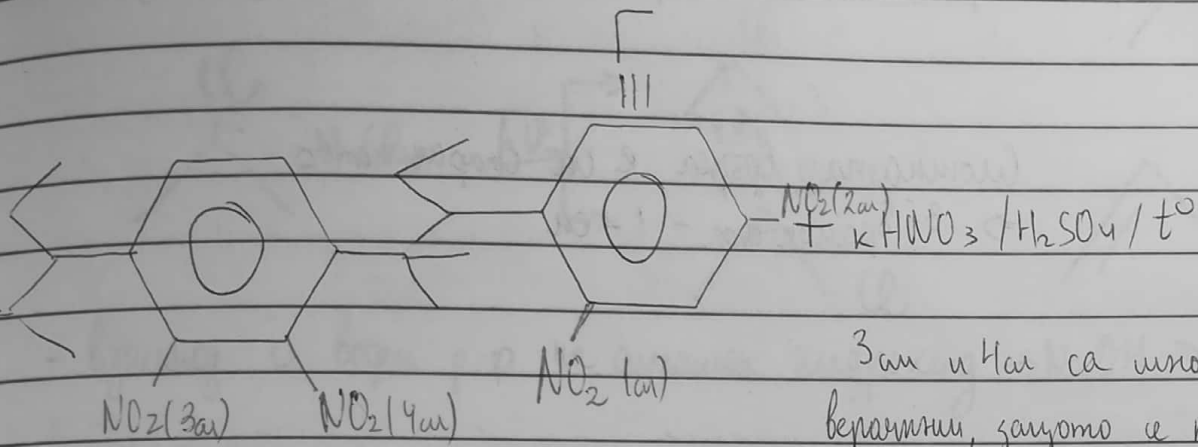
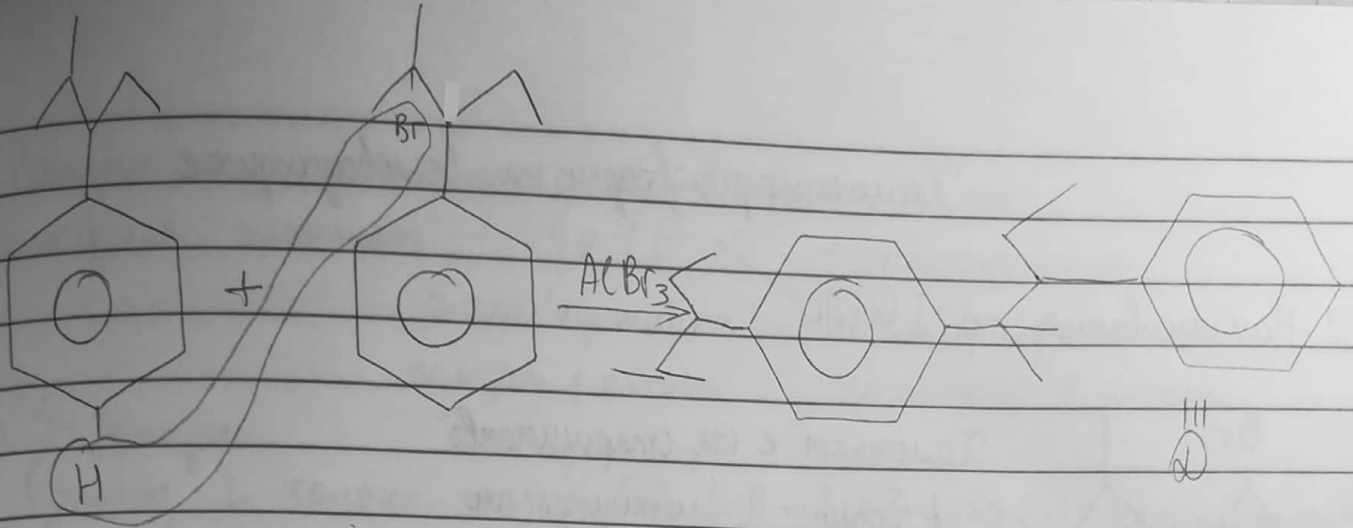
8) окисление $\rightarrow$ энергично $\rightarrow \text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, t^\circ \xrightarrow[2) \text{H}^+]{1) \text{OH}^-} \rightarrow$ карбоксильные кислоты
(деструкция на молекулы)

Визуал ще се пази при свързване на АГ с



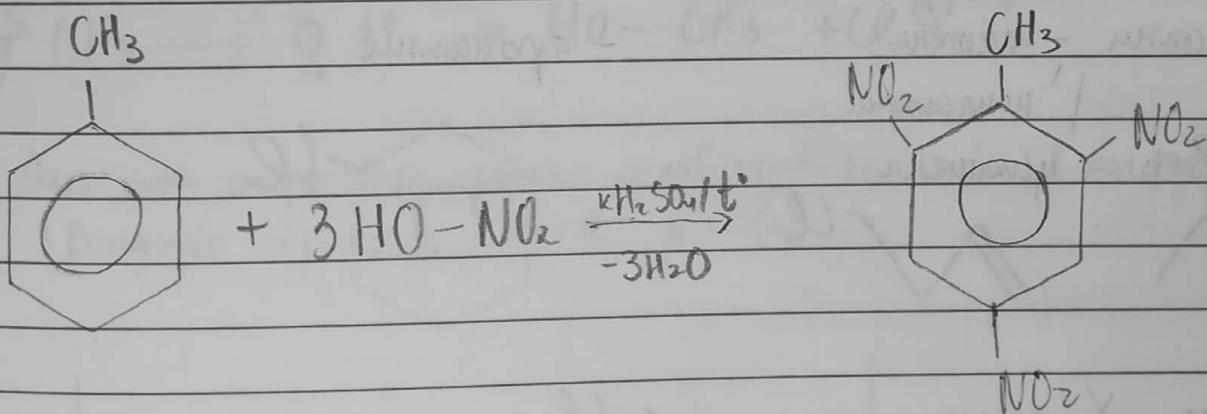
Задача





Зам и 4a са много по-малко
вероятни, защото е нагата O-, за
едното Ar, но m-за другото

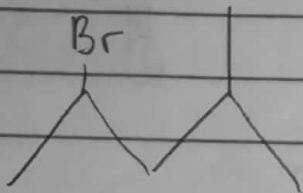
Задача Представете реакцията на толуен и азотна
киселина при гримовик от HNO_3



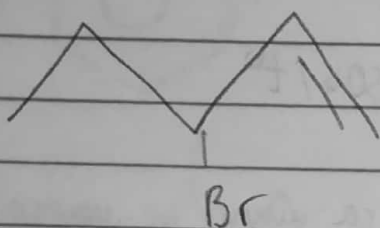
2,4,6-тринитротолуен
TNT

Халогенопроизводни на въглеводородите

1. Наименования по IUPAC



Халогенът е със старшинство
 $\Rightarrow$ 2-бром - 4 - метилпропан



Сложната връзка е със старшинство
 $\Rightarrow$ 3-бромопент - 1 - ен

2. Класификация на халогенопроизводните

а) според вида на халогена

хлоропроизв. (Cl)

бромопроизв. (Br)

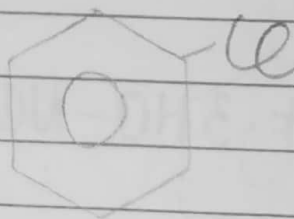
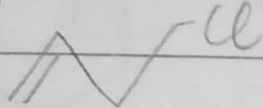
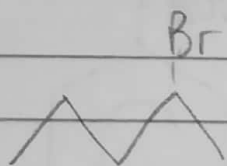
йодопроизв. (I)

б) вида на въглеводородния остатък

- мастни - наситени

- ароматни

ненаситени
 циклически

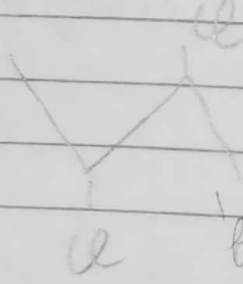
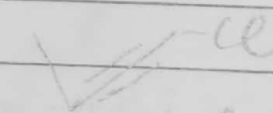


в) броя на X - атоми

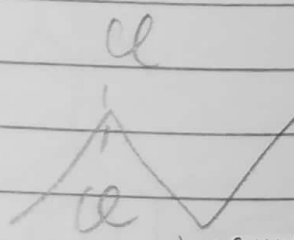
- монохалогенопроизводни

- дихалогенопроизводни

- трихалог. и т.н.



визуални



2-метилпропан

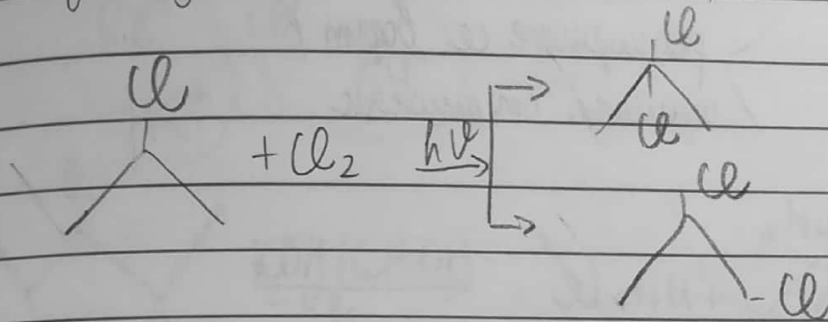
3. Реакции на монохалогенпроизводни - в зависимост от нуклеофила протичат - S_N / E - конкуренция

силни нуклеофили по-малки нуклеофили

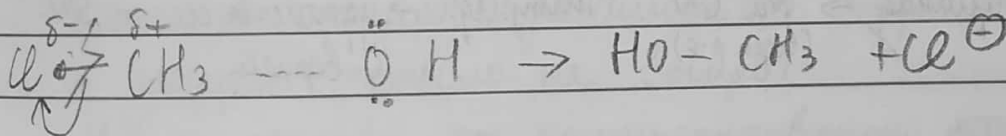
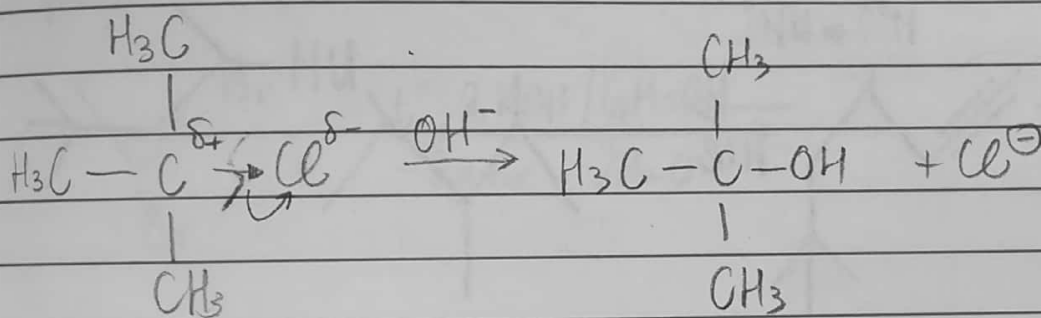
полярни р-ритети неполярни р-ритети

а) S_N -реакции

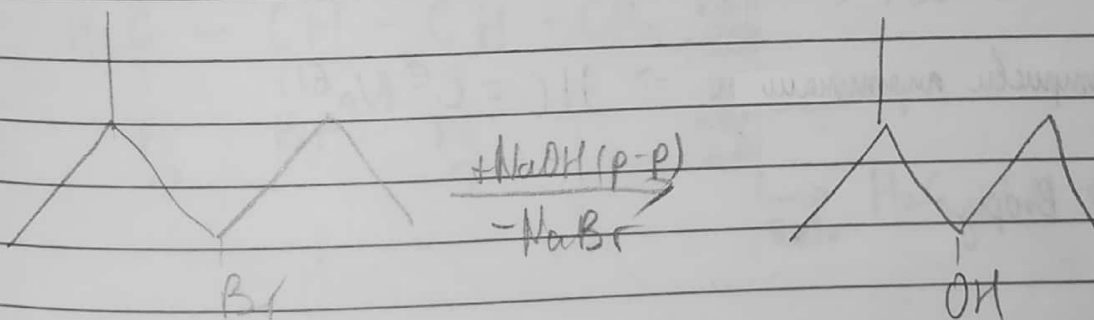
- взаимодействие с халоген $\rightarrow + X_2 (Cl_2, Br_2) \xrightarrow{h\nu}$ - ди-(три)-халогенпроизв. $\downarrow S_N$



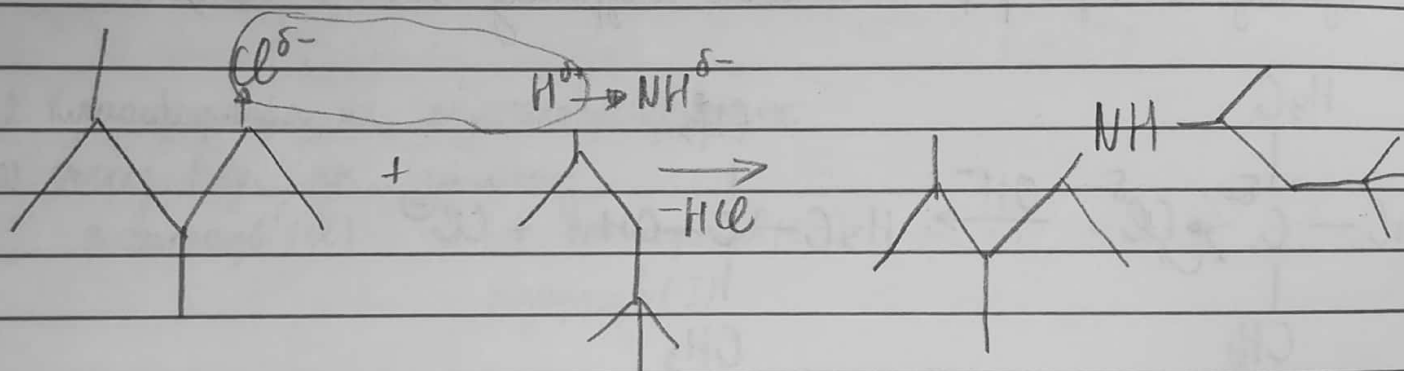
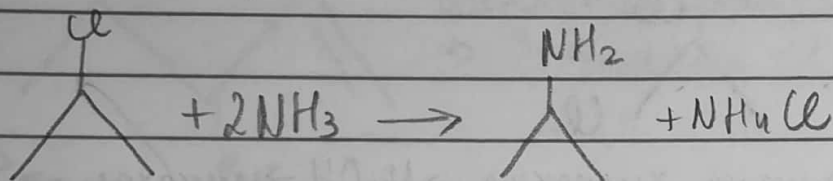
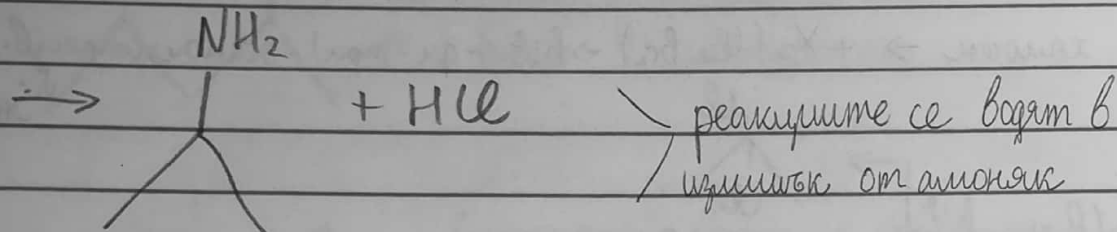
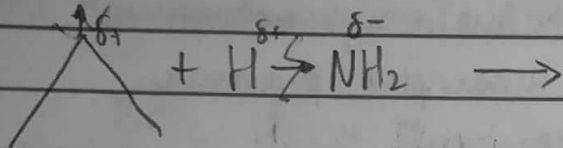
- взаимодействие с воден р-р на алкален хидроксид $\rightarrow NaOH \rightarrow$ алкохол $\rightarrow S_N$



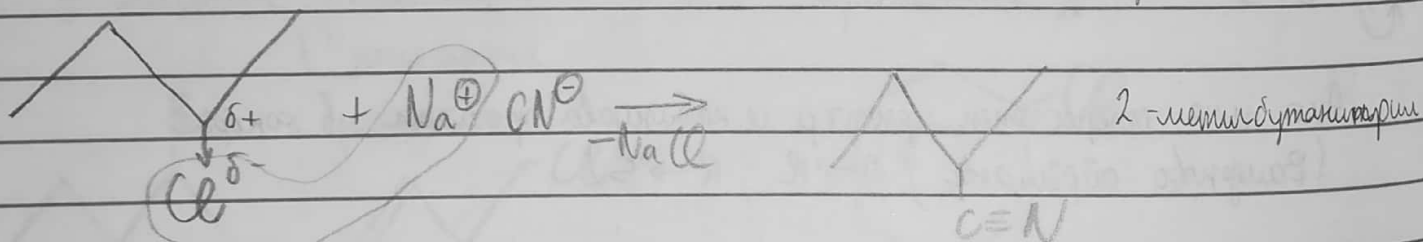
Ако има стереогенен център се наблюдава промяна в конфигурацията (Вандервоо обръщане; $S \rightarrow R$; $R \rightarrow S$)



- взаимодействие с аммиаком / амины $\rightarrow$
 - + NH_3 - первичен
 - + $\text{R}-\text{NH}_2$ - вторичен
 - + $\text{R}-\text{N}-\text{R}$ - третичен



- взаимодействие с алкален цианидом $\rightarrow \text{Na}^+ \text{CN}^-$ (воден p-p) $\rightarrow$ нитрили $\rightarrow$ удължава се C верига $\rightarrow \text{SN}$



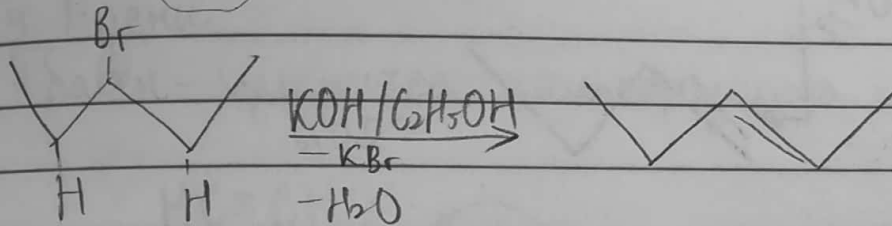
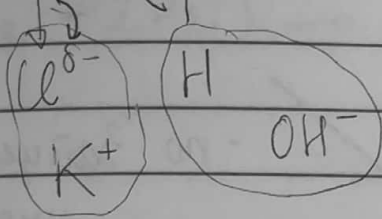
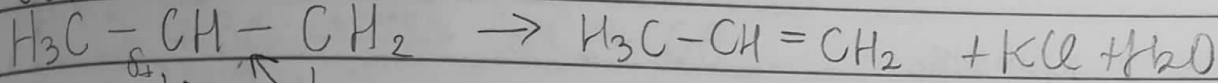
- взаимодействие с натриеви ацетилениди $\rightarrow \text{HC} \equiv \text{C}^- \text{Na}^+$

- синтез на Вюрца

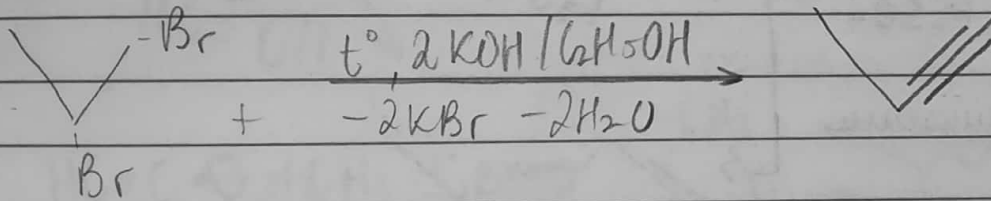
б) реакции на елиминирање (Е) на $HX \rightarrow$ алкални основи, р-рети в; t°
 неполярни р-рети

$\rightarrow$ слаби нуклеофити $\rightarrow$ алкени

- монохалогеноалкани



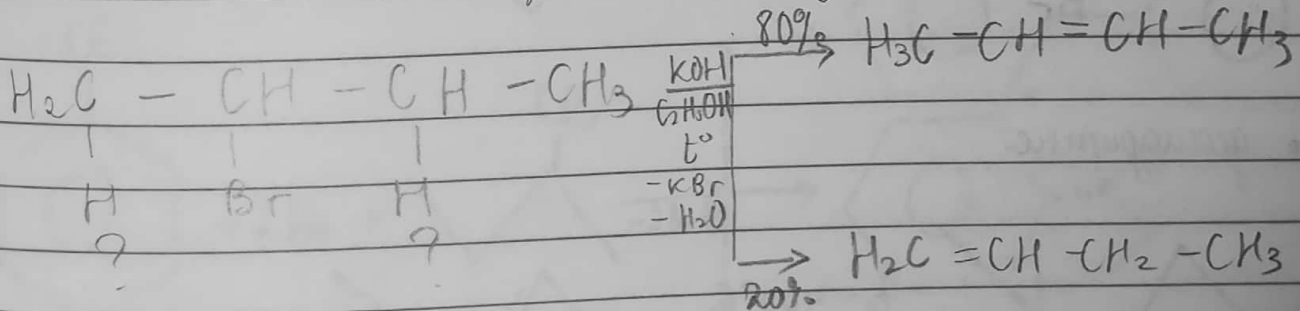
- диалогеноалкани



- Посока на процеса, в зависимость от структурата на полуцавацуня
 се продукт (правило на Зайцев)

- HX се отцепва от халогенопроизводното, така се да се
 пацни по-заместеният алкен!

възм. най-много заместители при остатъка



Получаване на въглеродороди

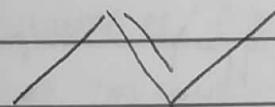
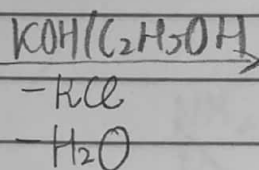
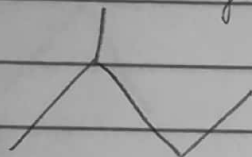
1. Алкани $\rightarrow$ крекинг + синтез на Вюрцу

2. Алкени $\rightarrow$ крекинг

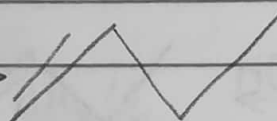
- лабораторно $\rightarrow$ Е реакции

се

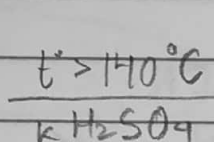
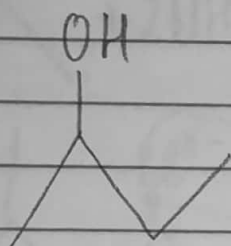
дехидрохалогениране



- по Зайцев - 80%



- 20%



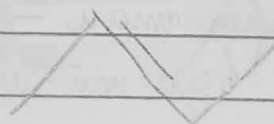
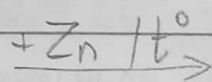
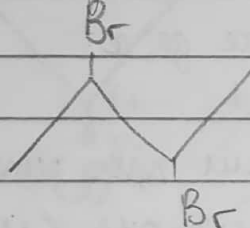
+ H₂O

дехидратация на алкохол



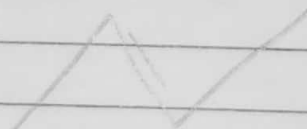
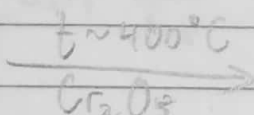
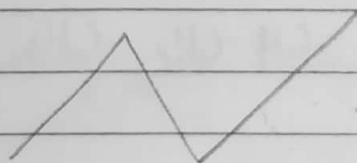
+ H₂O

• дехалогениране - вициални дихалогенопроизводни



+ ZnBr₂

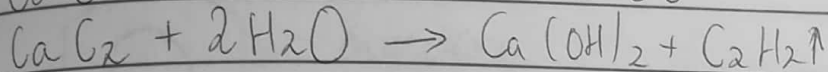
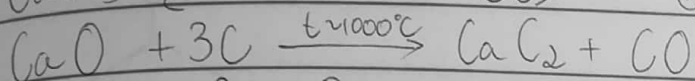
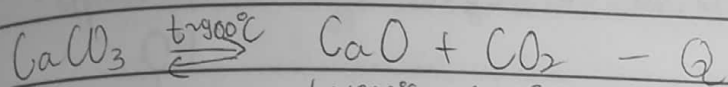
• дехидриране



+ H₂O

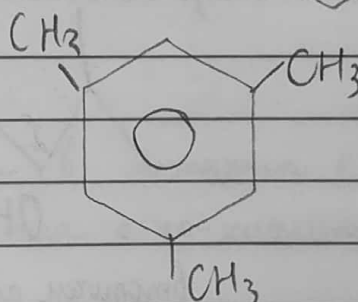
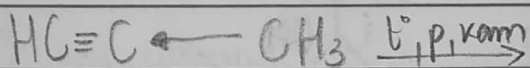
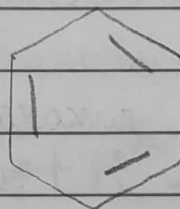
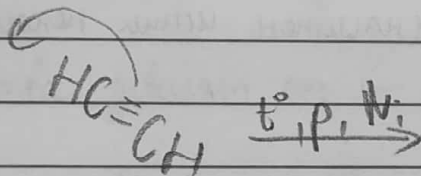
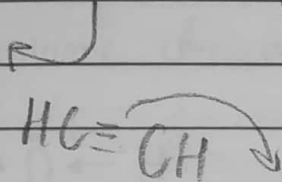
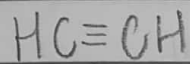
3. Ацетилен → крекинг.

- этилен (ацетилен) - C_2H_2 - от варовник



4. Арены

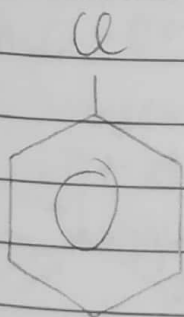
- Бавен - циклическая полимеризация на этилен



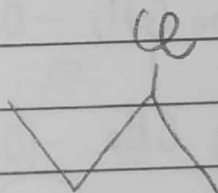
- Фридел - Крафтс (алкилирование)

- синтез на Вюрц - Фиттинг

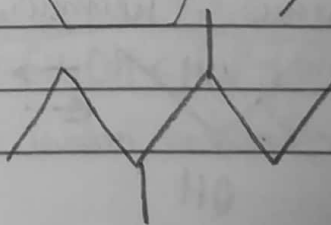
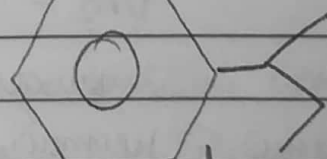
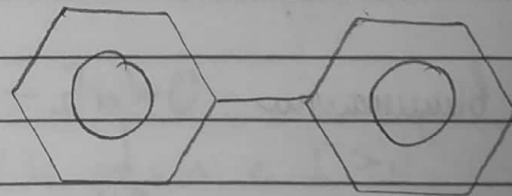
дифенил



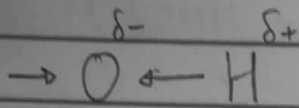
+ 2Na +



- 2HCl

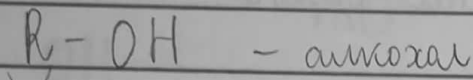
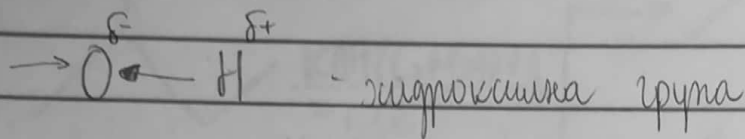


Гидроксильни производни на въглеродородите Алкохоли и феноли



1. Общи понятия

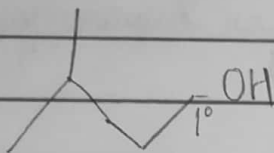
• алкохоли



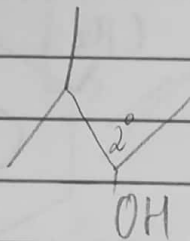
неароматен остатък (наситен или ненаситен)

— наситени алкохоли

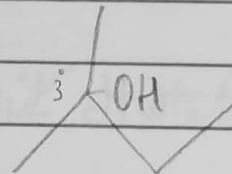
• едновалентни — 1 гидроксилна група



первичен алкохол



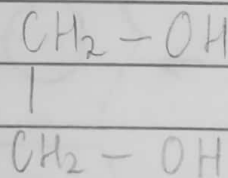
вторичен алкохол



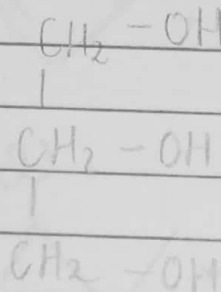
третичен алкохол

• многовалентни — по-малко от 1 OH група

— вицинални

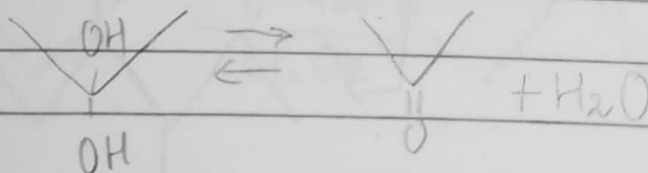


глицерол

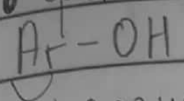


глицерол

— глицеролни — нестабилни



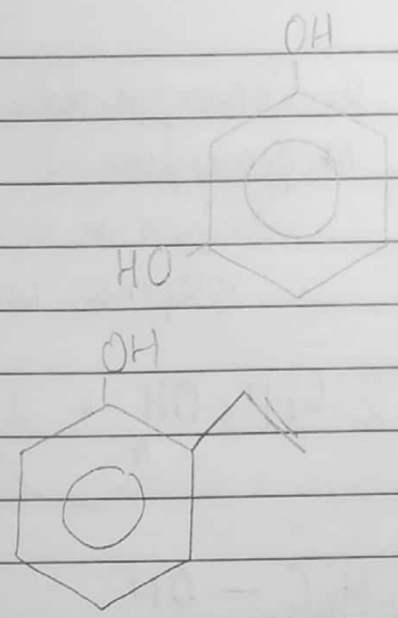
• феноли



ароматно ядро - пряко свързано



- бензенол $\Rightarrow$ фенол

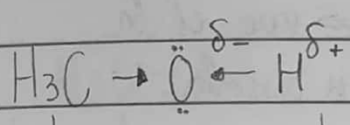


Задача: подредете по нарастване на кис. свойства:

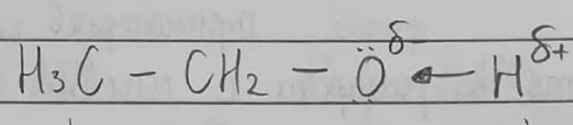
метанол, етанол, глицерол, вода, фенол

Киселинните свойства зависят от:

- полярност на O-H връзка
- стабилност на образуения анион



метанол



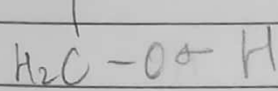
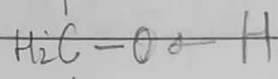
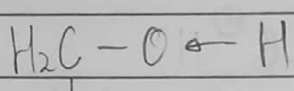
етанол

I_1 - инд. ефект

I_2

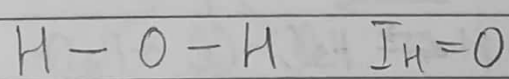
$I_1 < I_2 \Rightarrow$ O-H връзката в метанола е по-полярна

$\Rightarrow$ метанол е по-киселинен от етанола

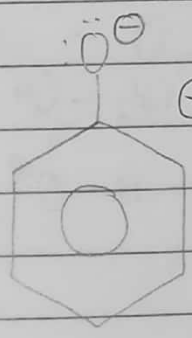
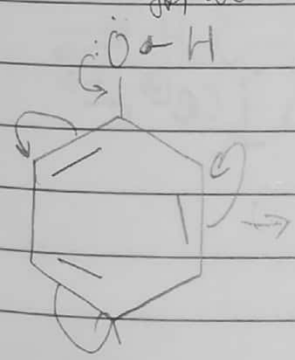


глицерол

- при почти повечето OH групи от метанола при обикн. условия $\Rightarrow$ по-киселинн е от него

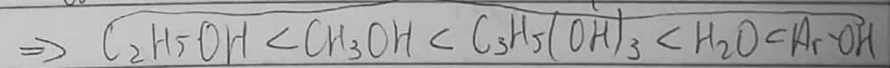


$\Rightarrow$ по-киселинн е от с-а с $I > 0$



$\ominus$ се спротя $\Rightarrow$ стабилен йон

- слаба к-на $\Rightarrow$ амфотерни

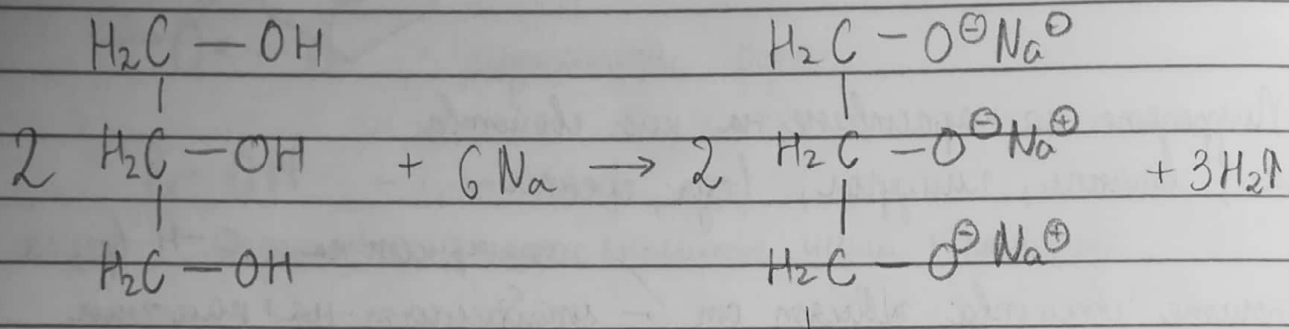
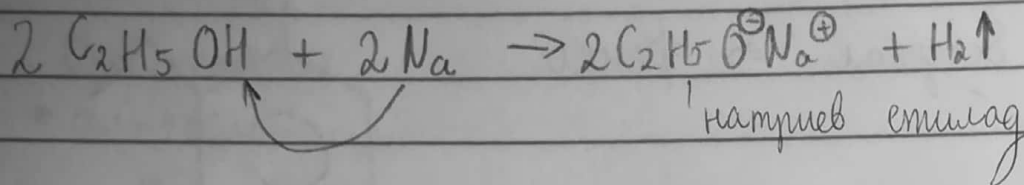


$\Rightarrow$ алкохолите имат по-слаба кис. св-ва от H_2O

2. Реакции на алкохоли - киселинно-основни свойства

а) реакции с метали

умерена скорост $\rightarrow$ или алкални
само алкални

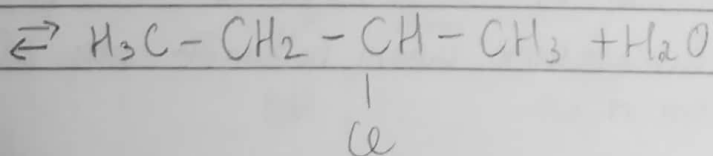
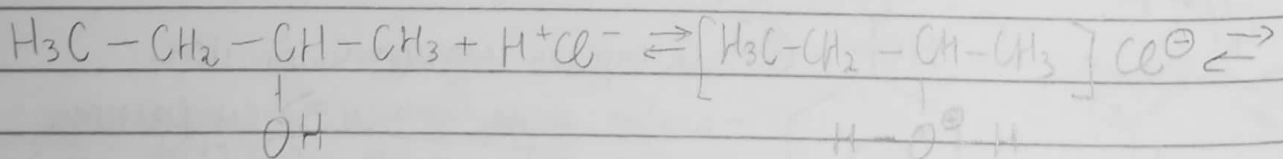
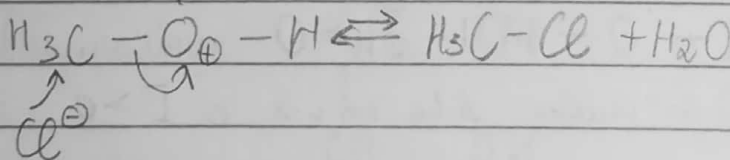
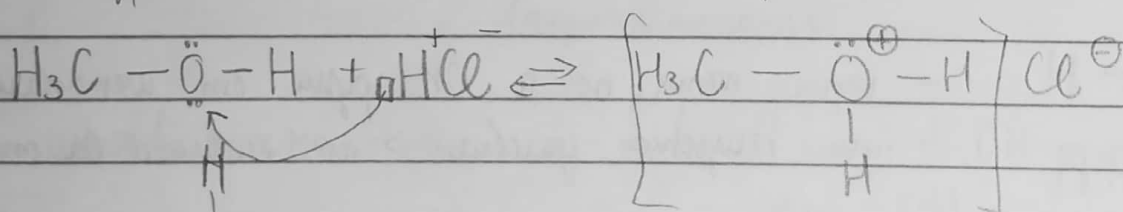


тринатриев глицерат $\rightarrow$ кис. св-ва

- алкохолите не реагират с основни оксиди и основи

б) възник. с халогеноводород $\rightarrow$ въз. H_2O р-р $\rightarrow$ киселини $\rightarrow$ халогенотрифи

[супероксониеви йони] - временно овладение



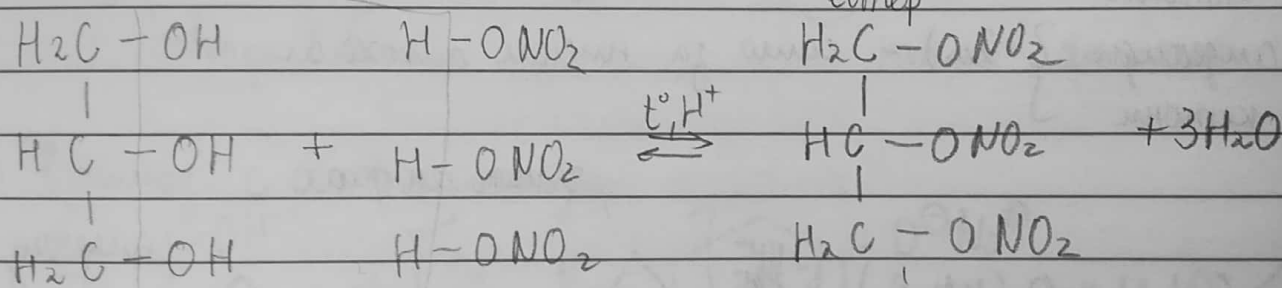
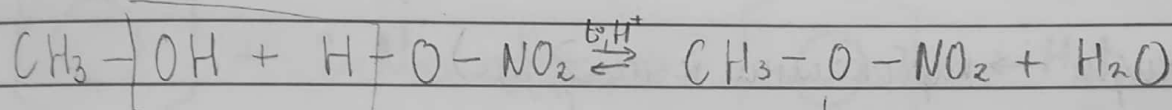
б) естерификация - получаване на естери с неорганични киселини

реакция, при която реагира киселина + алкохол и се получава естер и вода (сulfur и sulfur)

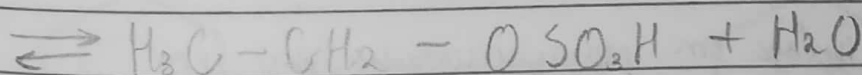
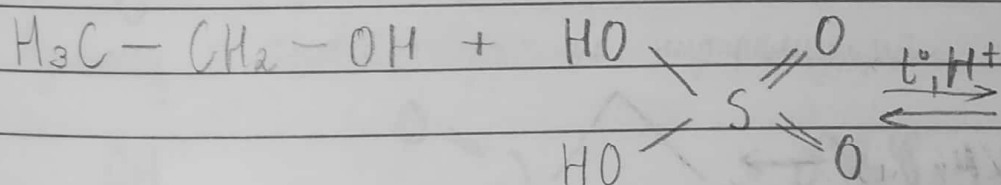
- 1) бавен
- 2) молекулен
- 3) обратим процес

киселини

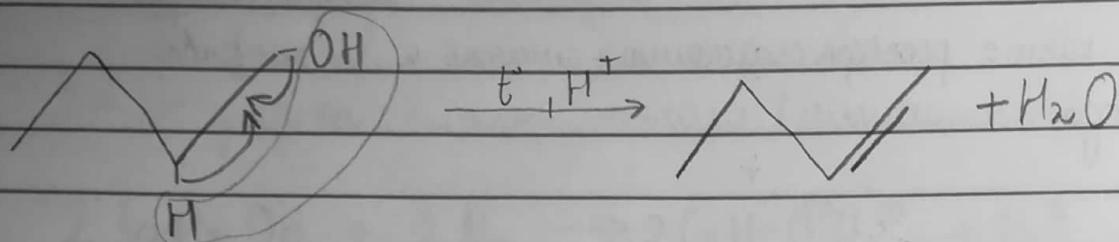
органична $\Rightarrow$ алкохола е като киселина
неорг. $\Rightarrow$ алкохола е като основа



тринитроетер
нитроглицерин



2) дехидратация $\rightarrow$ к. H_2SO_4 , $100^\circ\text{C} \rightarrow$ вътрешна молекула $\rightarrow$ алкен



г) окисление на първични и вторични алкохоли

1а) р-р на $\text{KMnO}_4 / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 H^+, t°

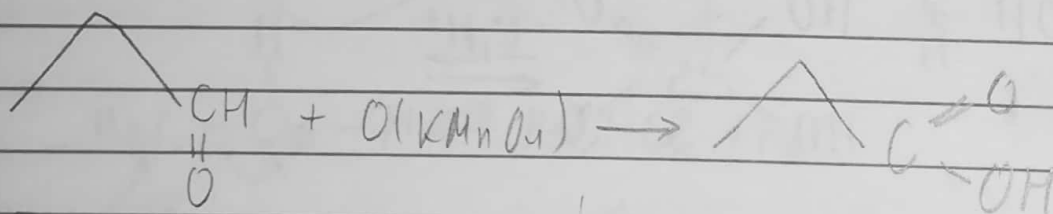
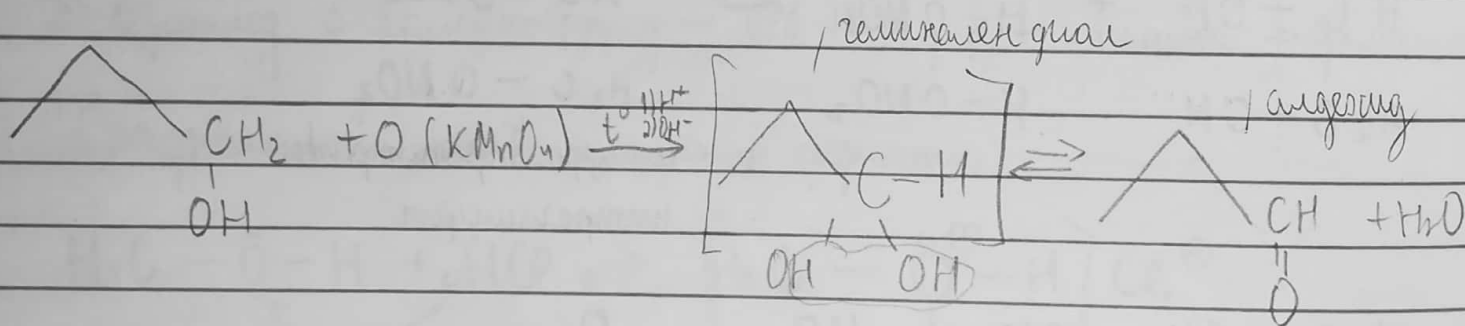
2а) $+ \text{O}_2$ / t°

$1^\circ \rightarrow$ алдехиди $\rightarrow$ карбоксилни к-ни } 1а)

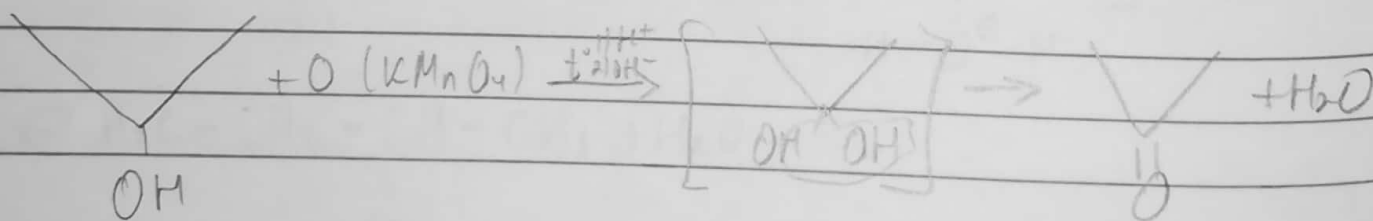
$2^\circ \rightarrow$ кетони

$1^\circ \rightarrow$ алдехиди } 2а) - само за ниски алкохоли

$2^\circ \rightarrow$ кетони

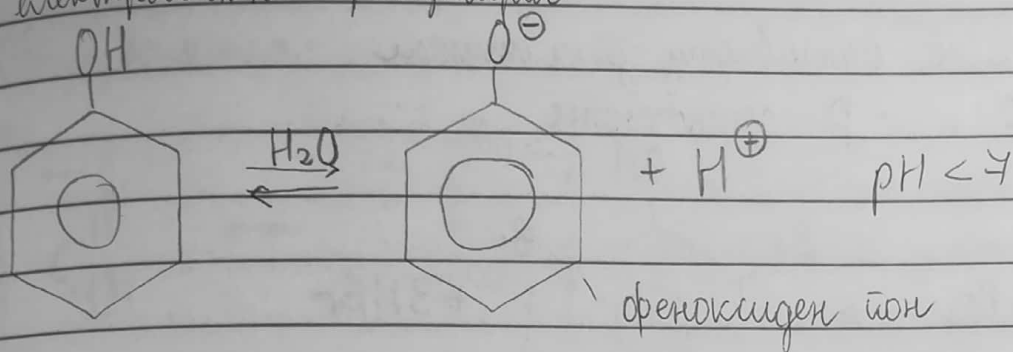


освен ако алдехидът не се изведе от реакц. система, то се получава карбоксилна киселина

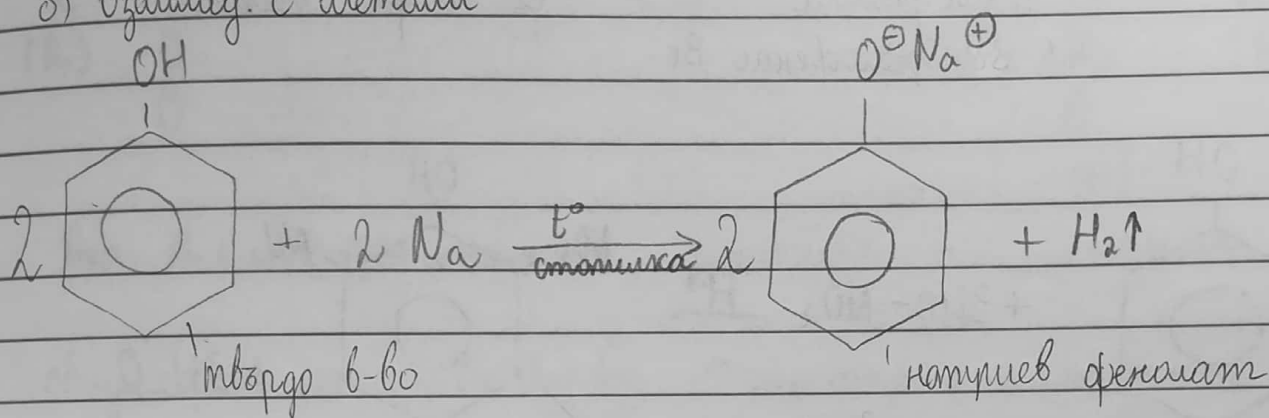


3. Реакции с фенолами

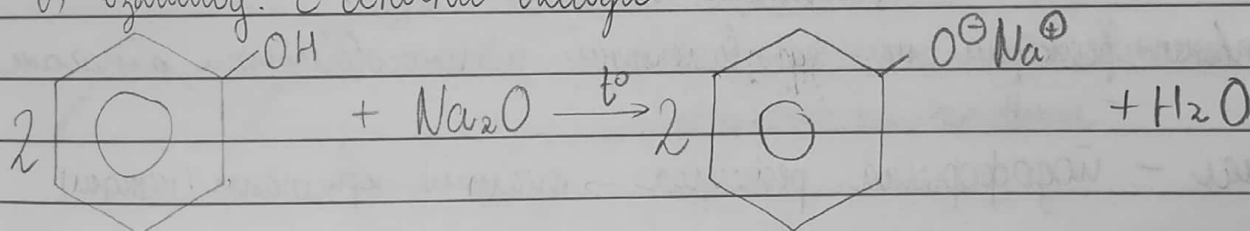
а) электролитная диссоциация



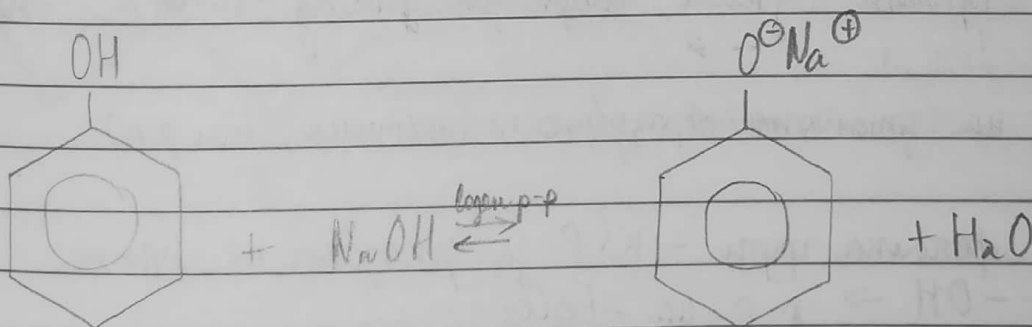
б) взаимодей. с металлами



в) взаимодей. с основни оксиди

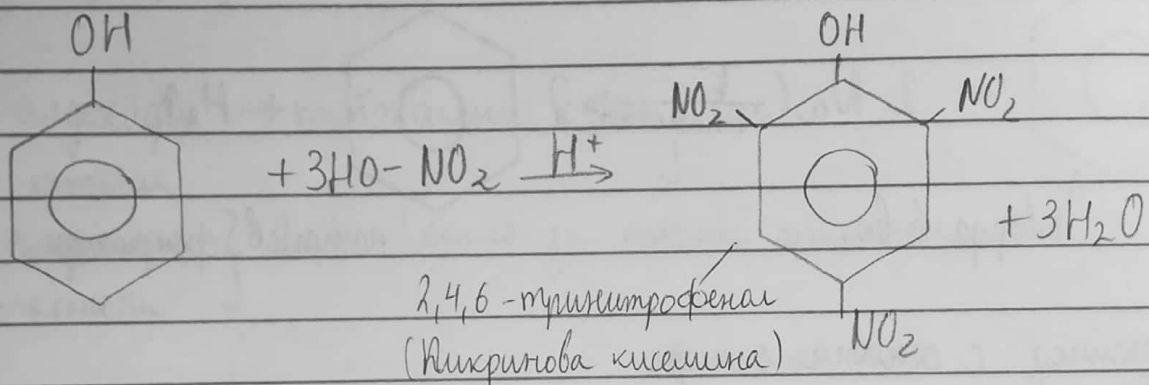
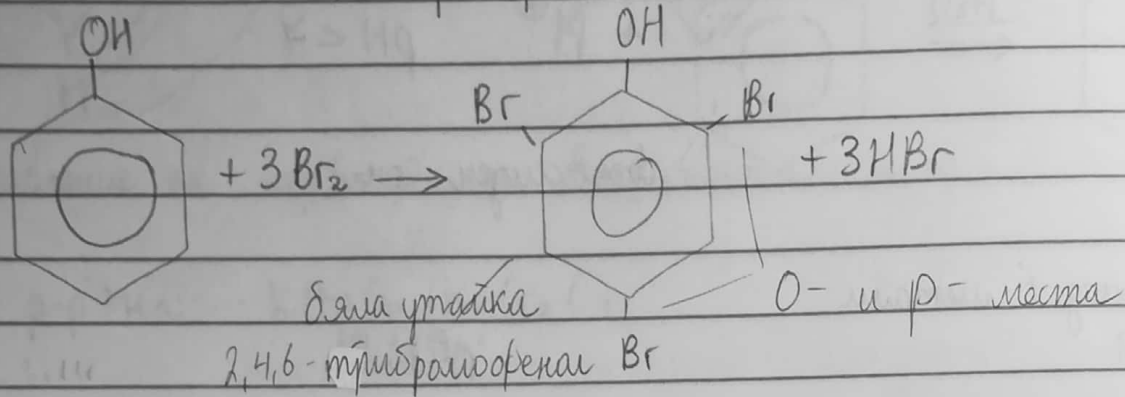


г) взаимодей. с основи - обратима неутрализация



g) SE реакции при феноли в ароматното ядро

-OH { - много активиращ заместител
- o и - p ориентанти



4. Качествени реакции на едновалентни и многовалентни алкохоли

а) етанол - Йодоформна реакция → жълти кристали (кетони)

б) възник на мизера - всички вициални алкохоли се доказват с пряко утайка меден дихидроксид - $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - небесно син утайка

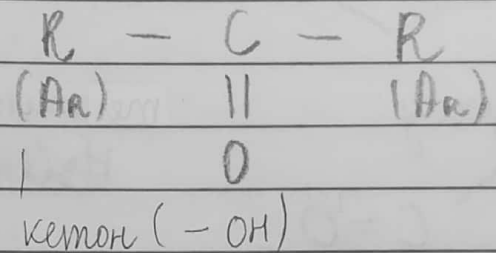
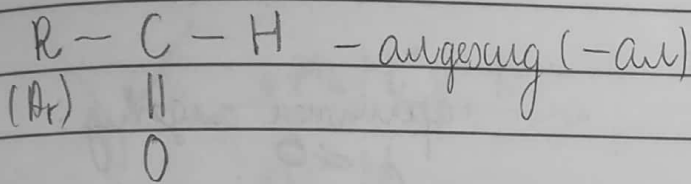
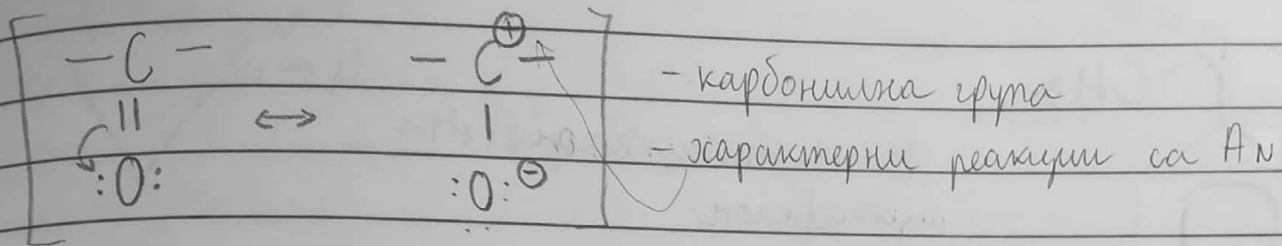
↓ признак
разтваряне на утайката (образуване на мастено или р-р)

в) доказване на фенолна група - КХР за доказване на пряко свързани $\text{Ar}-\text{OH} \rightarrow$ р-р на FeCl_3

↓ признак
'оранжев' - червено-виолетово оцветяване на р-ра

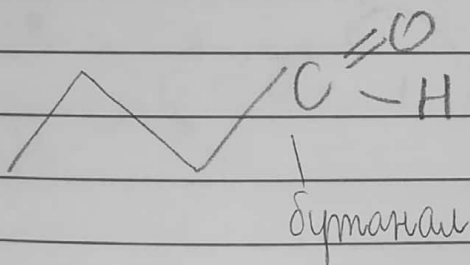
Карбонилни съединения

1. Общи понятия

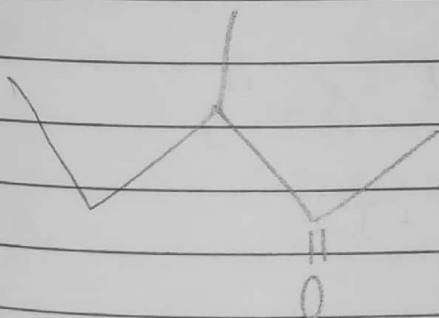


Ако R е някакъв остатък — алканал и алканон

обща формула — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ $\Rightarrow$ алдехидите и кетоните са функционални изомери

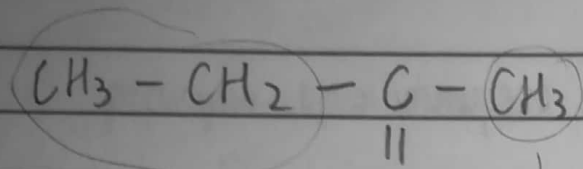


— алдехидната група винаги е в началото на веригата



— кетон

3-метилпент — 2-он

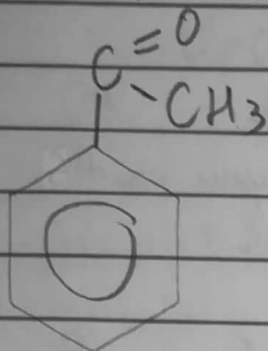


етил



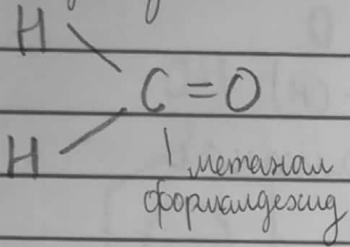
метил

=> етилметилкетон

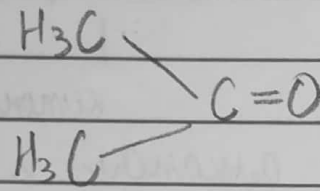


- фенилметилкетон
ацетофенон

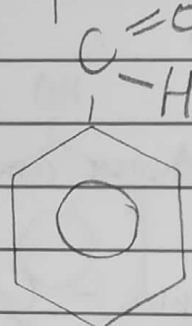
алдехид:



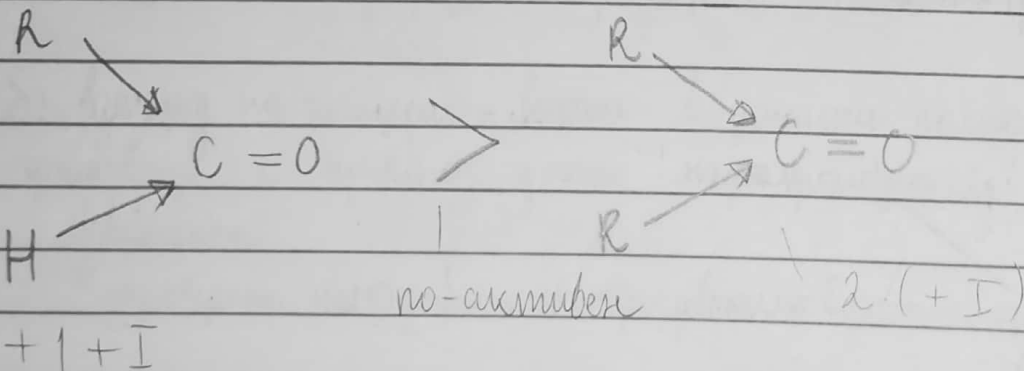
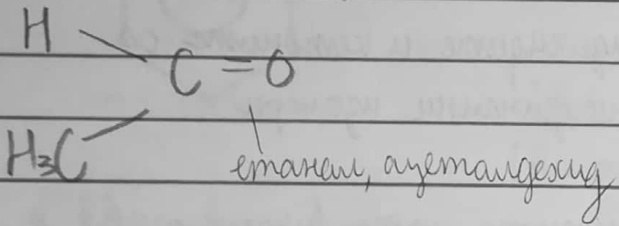
кетон:



ароматен алдехид:



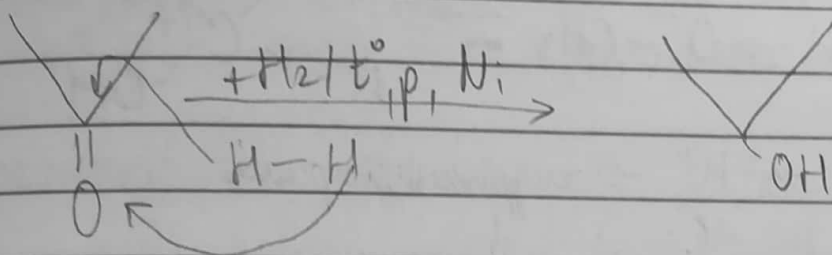
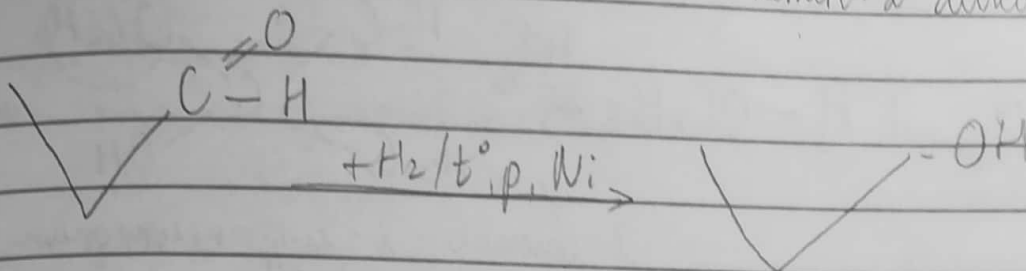
- Бензалдехид



Алдехидите и кетоните участват в едни и същи реакции, но алдехидите са в по-голяма степен реактивоспособни

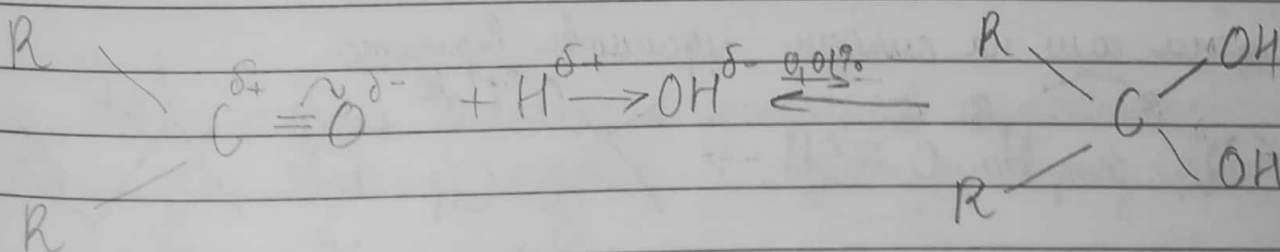
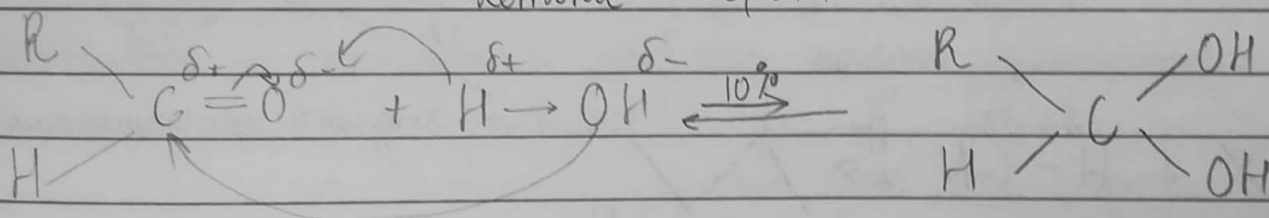
2. Реакции с карбонильным соединением - А

а) гидрирование $\rightarrow +H_2 \rightarrow t^{\circ}, p, Ni \rightarrow$ алд: 1° спирты
кетон: 2° спирты

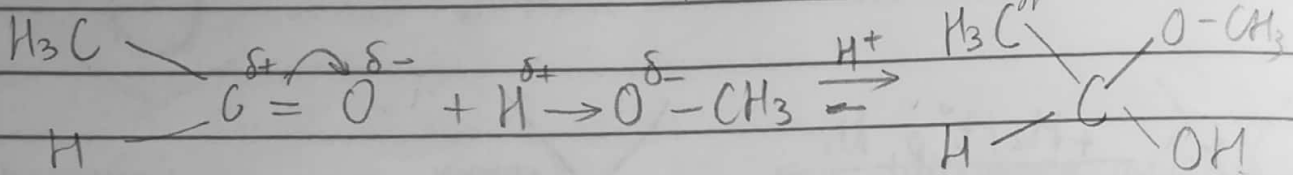
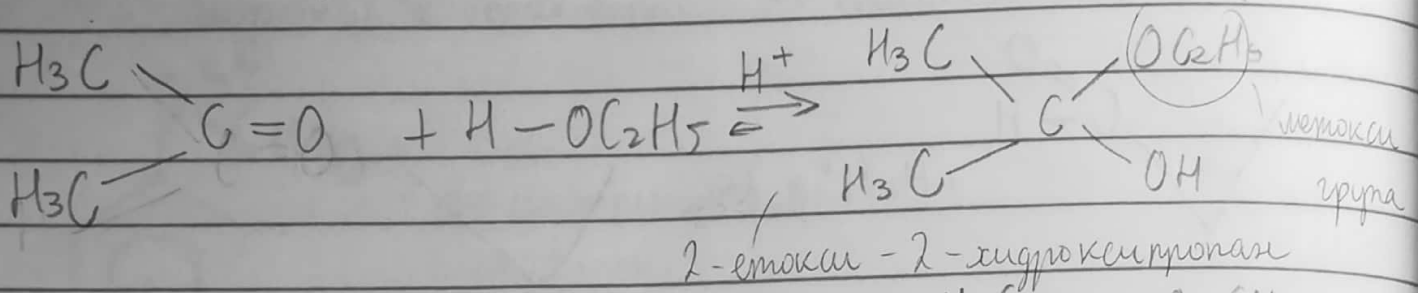


б) гидратация $\rightarrow +H_2O \xrightarrow[H^-]{H^+} \text{гидрат} \rightleftharpoons$ (гидраты, алко гидраты, обратимы)

Долив на гидрат: алdehyde - 10%
кетон - 0,01%

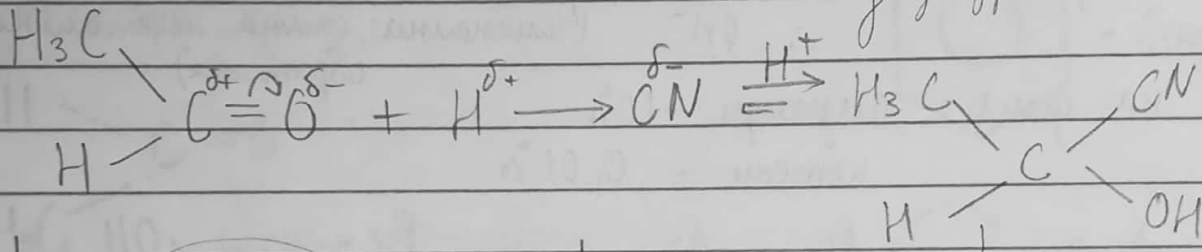


б) алкохол $\rightarrow \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+}$ $\rightarrow$ полуацетани или ацетани $\rightarrow$ разделение

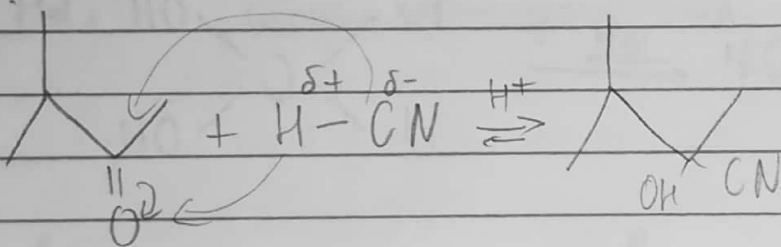


в) циановодород $\rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ \rightarrow$ хидроксинитрил
(цианхидриране)

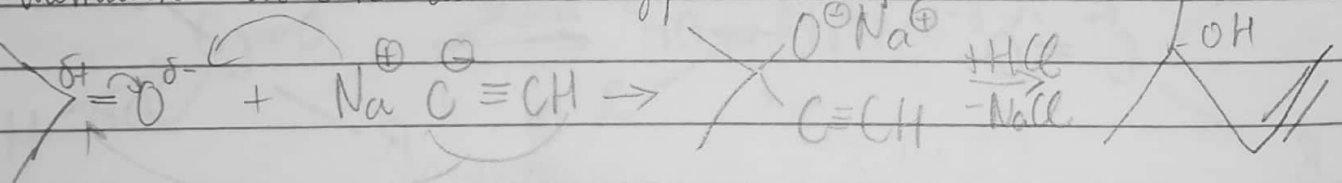
метод за удължаване на C-веригата



2-хидроксипропаннитрил



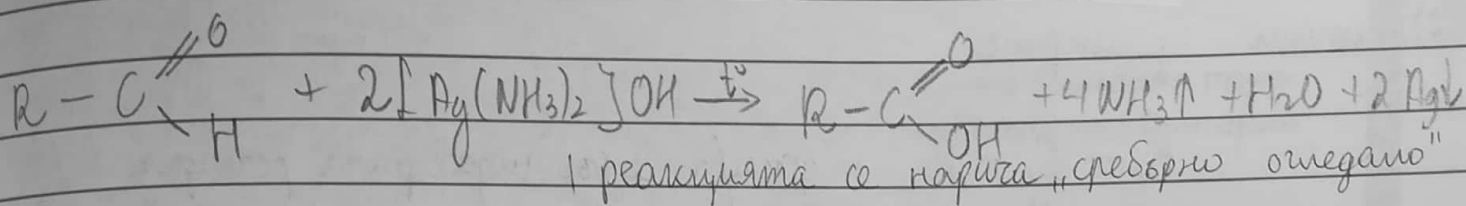
г) метални соли на алкани - удължава веригата



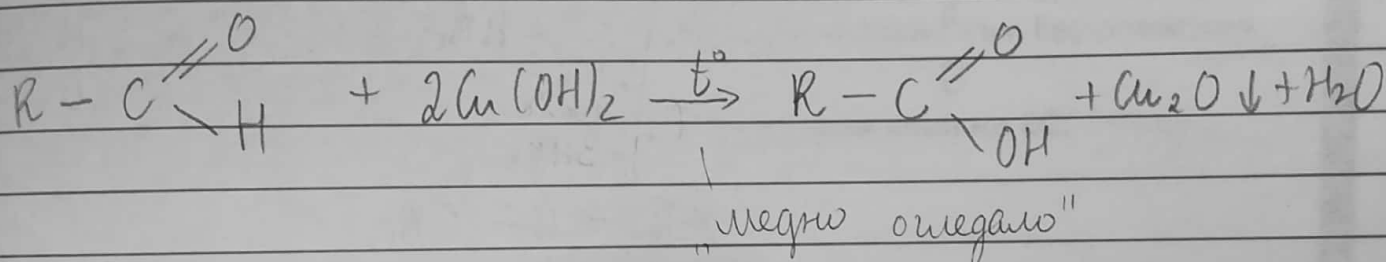
Всяка по-силна киселина измества по-слабите от тяхни соли във воден р-р.

е) окисление при алдехиди - изключително податливи на окисление, много изразни редукционни свойства и се окисляват от много слаби окислители (КХР за доказване на алдехидна група)

реактив на Толенс - $+ \begin{matrix} \text{AgNO}_3 \\ \text{NH}_4\text{OH} \end{matrix} \rightarrow \text{[Ag(NH}_3)_2]\text{OH}$ слаб окислител



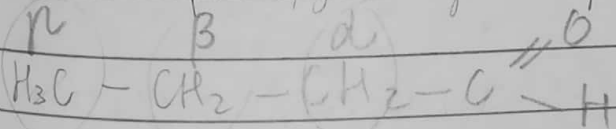
- реактив на Фелинг - $+ \begin{matrix} \text{CuSO}_4 \\ \text{NaOH} \end{matrix}$ или пряко утаен $\text{Cu}(\text{OH})_2$



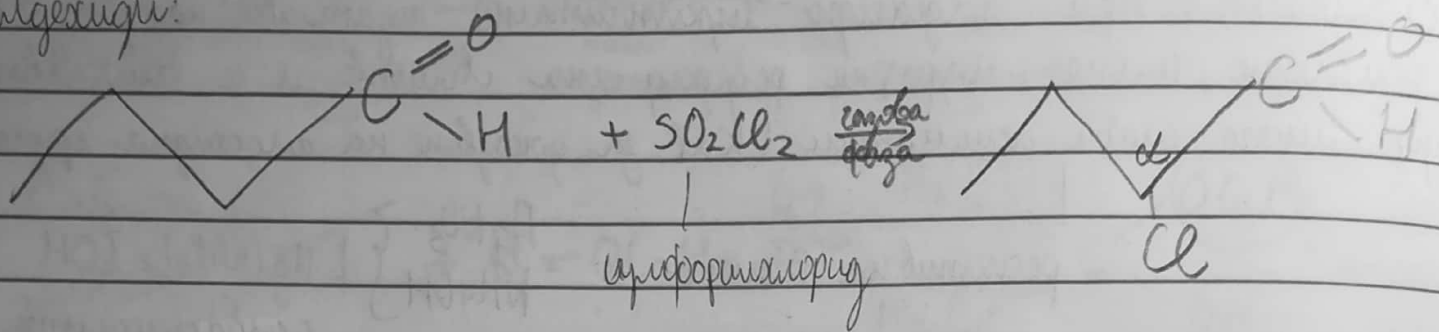
- кетоните са относително стабилни спрямо окислител - окисляват се само енергично (KMnO_4 ; t° ; H^+ / OH^-)

и) редукция при алдехиди и кетони - водородод. съединения - NaBH_4 редуцират

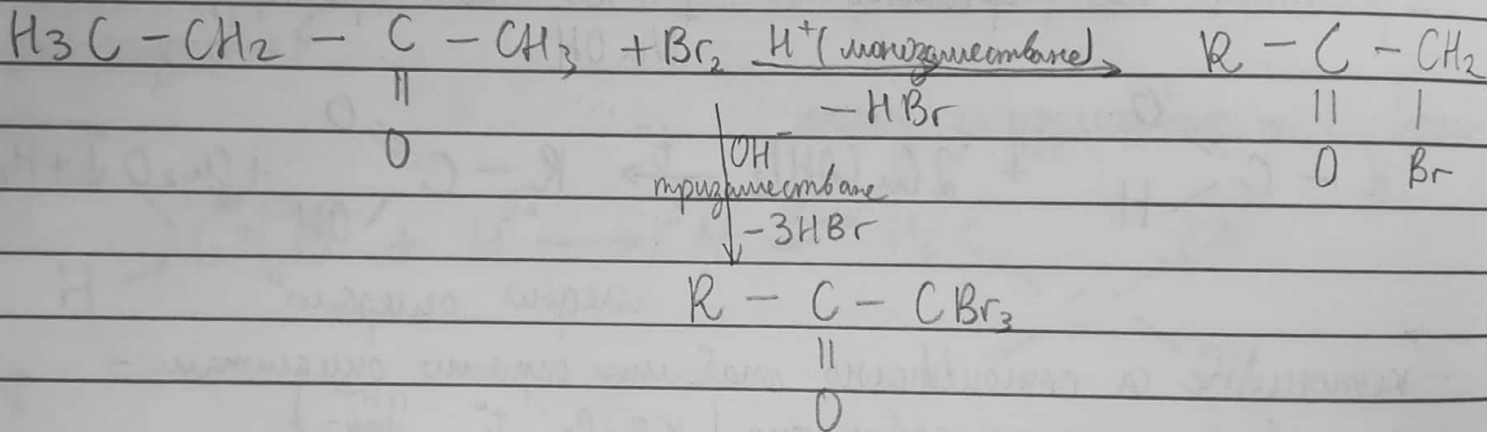
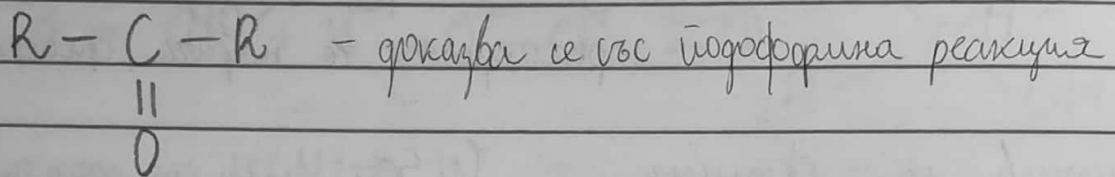
з) реакции, засягащи въглеродния остатък (α-халогениране) - халогениране, засягащо оредения C атом на функц. група



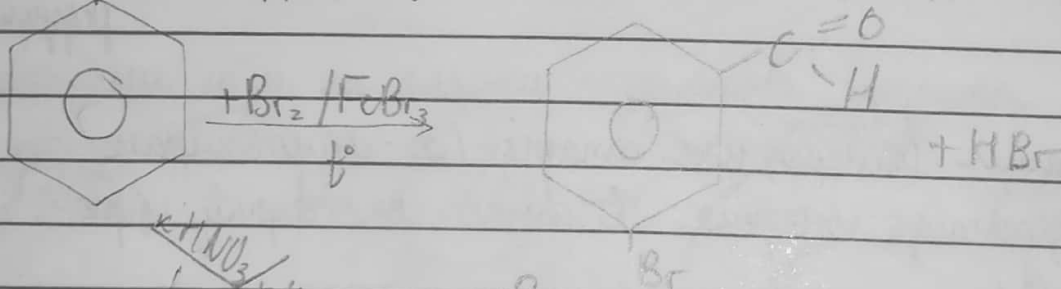
1) алдехиди:



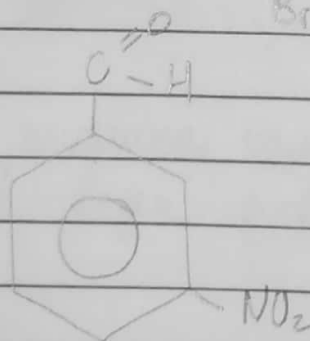
2) кетони: бромирање



и) SE реакции при ароматни алдехиди (бензалдехид)



нитрирањето се
всрн с нитрирање мнес



к) горене $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Въглехидрати

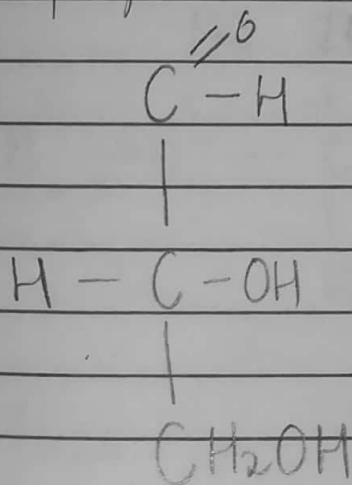
въглехидрати - монозахариди, дисахариди, тризахариди... полизахариди

1. Класификация на монозахаридите по броя на C атоми

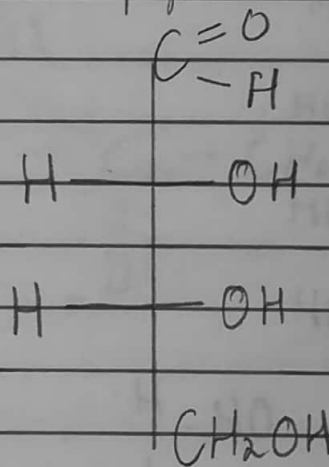
$C_n(H_2O)_n$ - обща формула

Във всички въглехидрати се съдържат → 1) карбонилна група (алдехидна или кетонна)
2) хидроксилна група (поне 2)

триози - 3 C атома



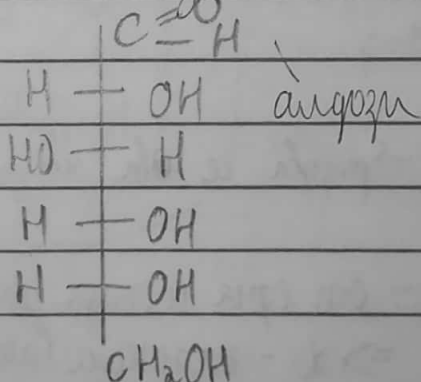
тетрози - 4 C атома



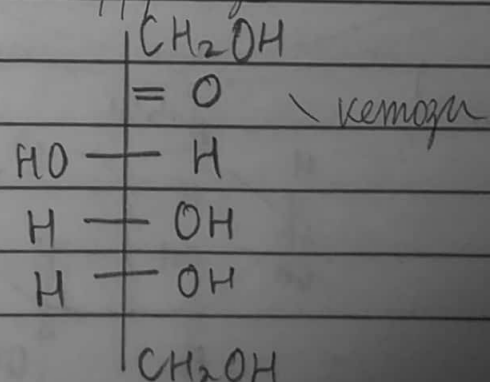
Най-важни са хексозите!

Биолог. активните → D-стереоен ред

D-глюкоза



D-фруктоза

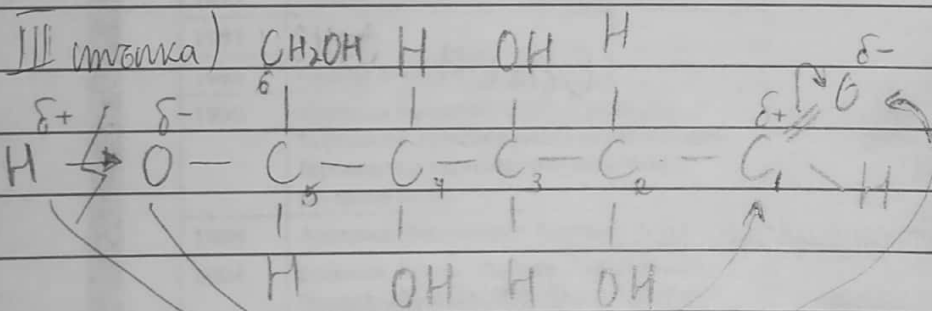
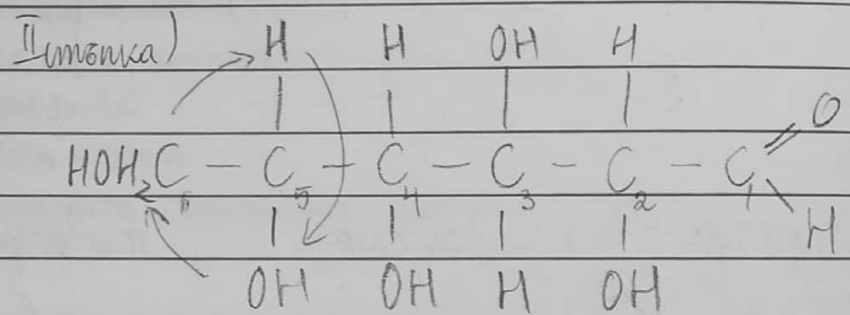
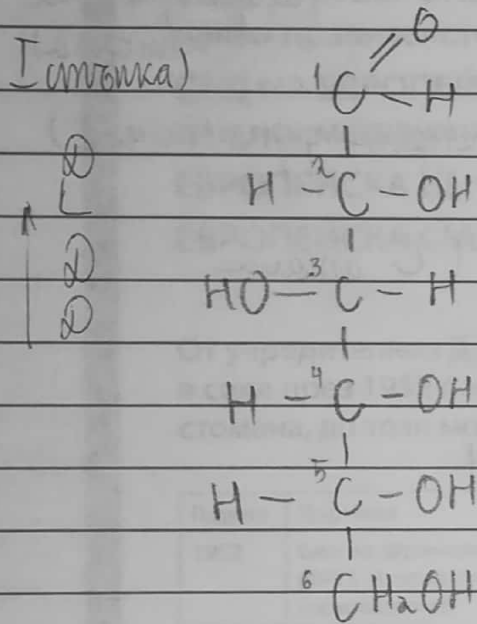


2. Изразяване на ациклически и пръстенни формули на моно-, ди-... и полизахариди чрез проекционни формули

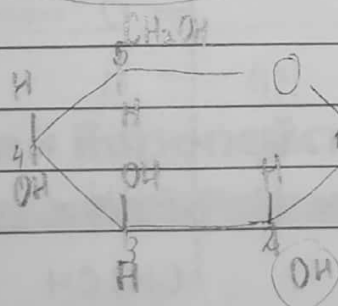
- проекционни формули на Фийшер - ациклически форми
- проекционни формули на Хауърд - циклически форми

Въвеждане на формули на Хауърд на произволни монозахариди, епитимери на глюкозата и фруктозата

↓ Измери, разглеждайки се по конфигурацията само на 1 C атом



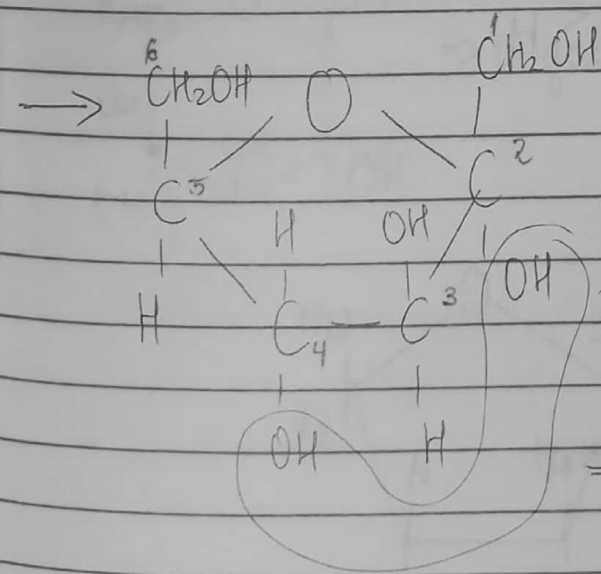
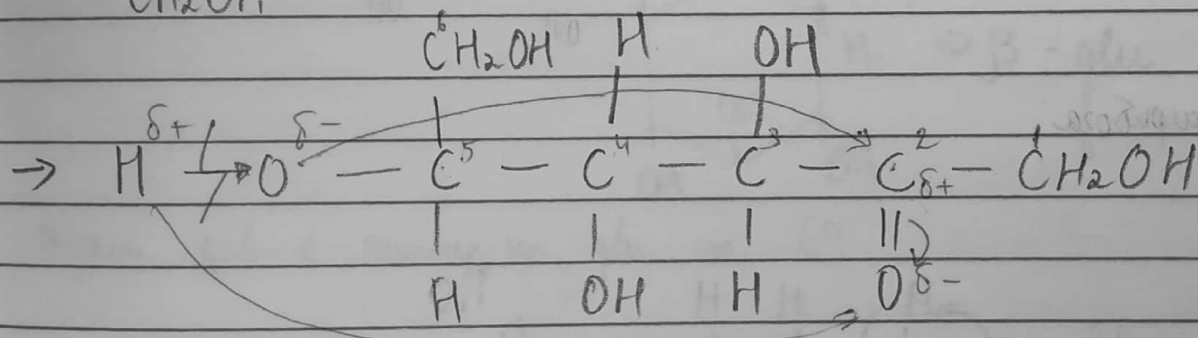
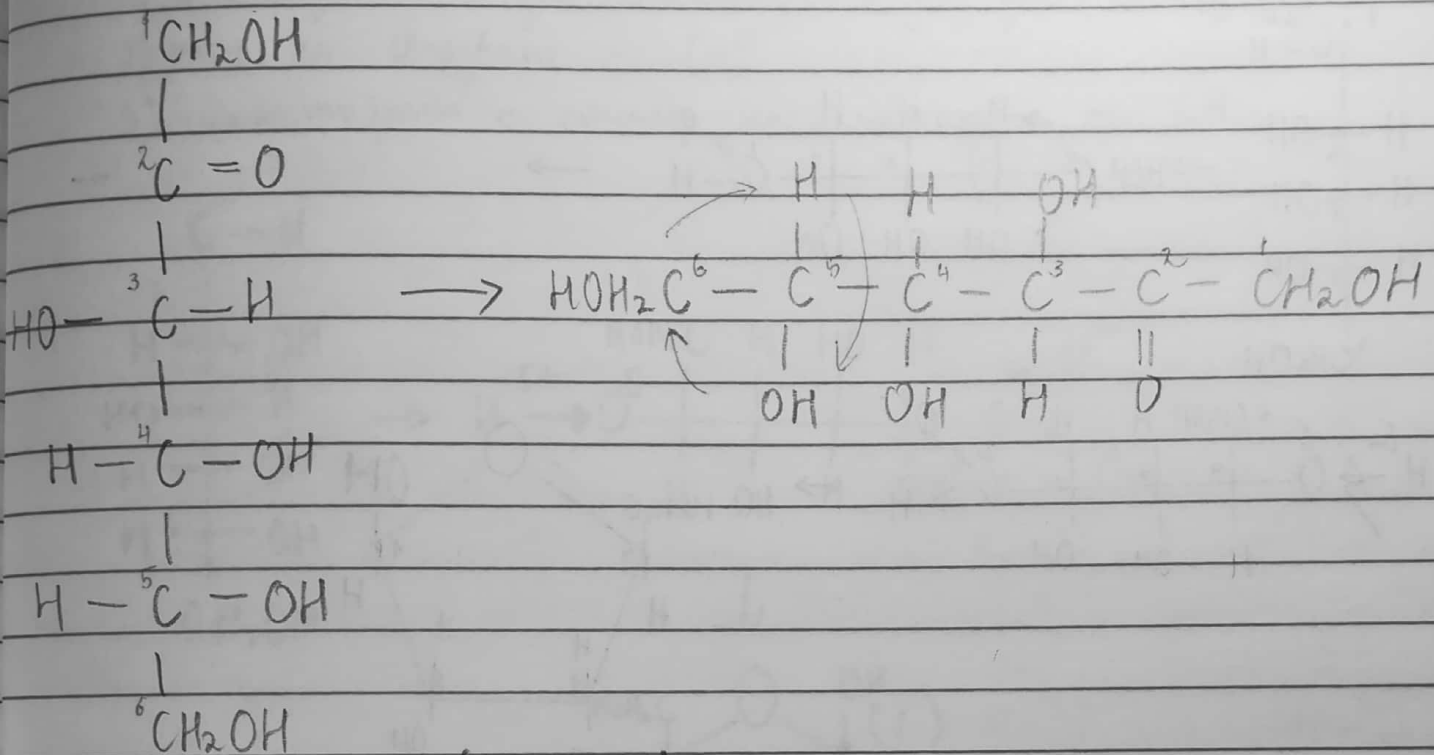
IV стъпка)



⇒ гликозидна група
образува се нова гидроксилна група

от една и съща равнина
⇒ d-глюкоза (ако са от разн-β)

Задача Составьте формула на Хауорд за D-глю

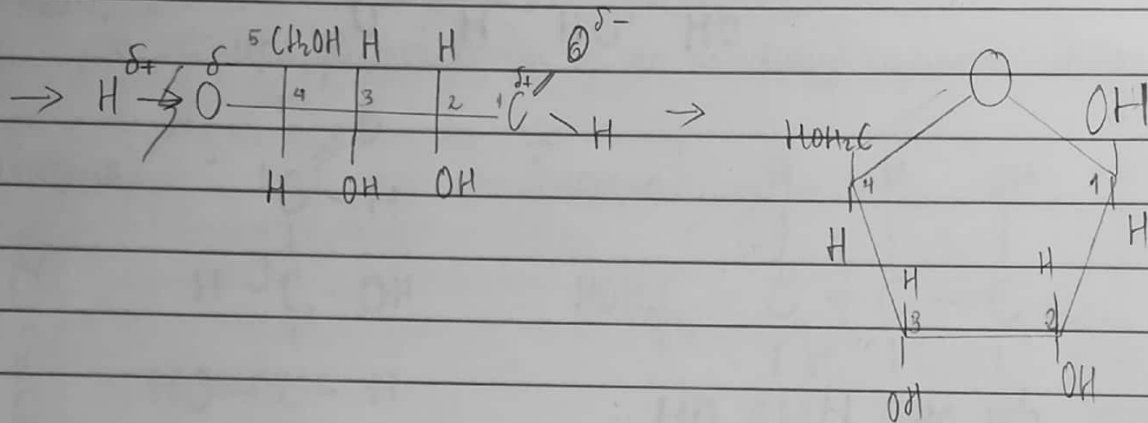
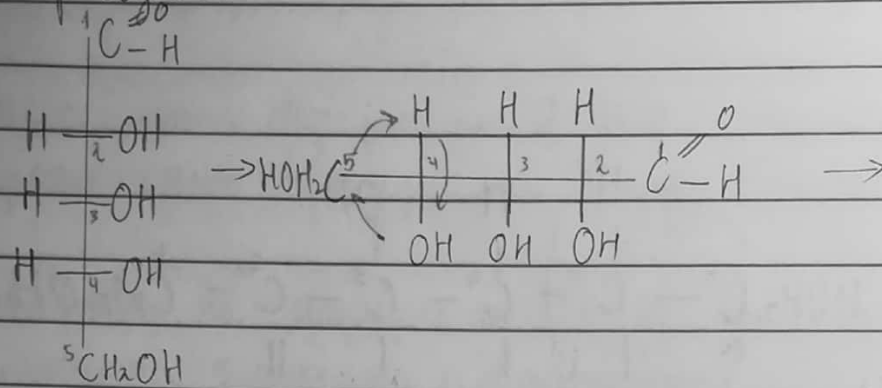


при глюкозата (при цикли от 5 атома)
 d-гли е при еднакви групи от една
 равнина през един атом

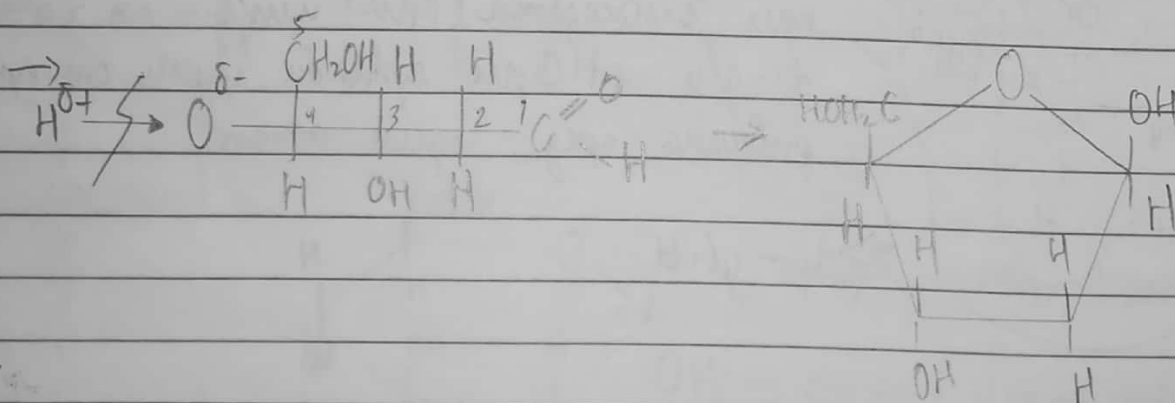
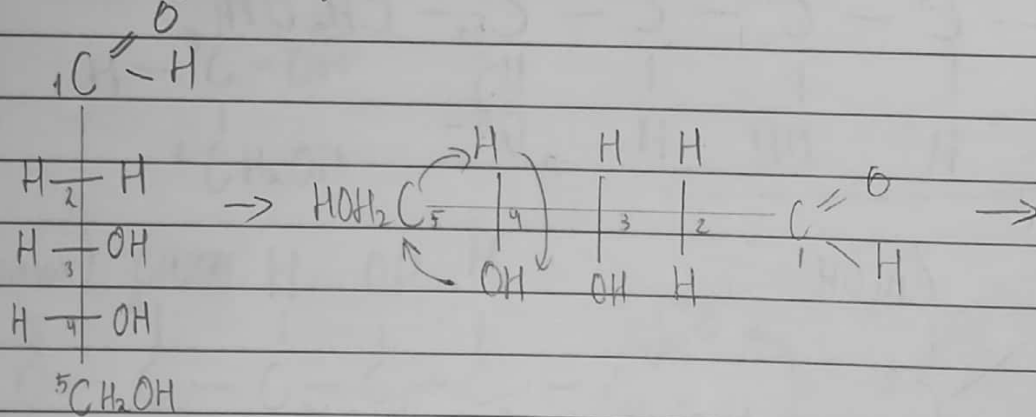
$\Rightarrow$ d-гли

Задача: Запишете с формули на Хауард:

a) D-рибоза



8) D-2-дезоксирибоза

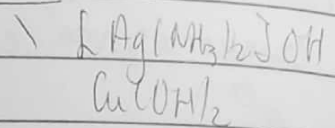
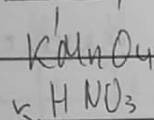


3) Галактоза е епитер на глюкозата по C4



3. Реакции на монозахариди

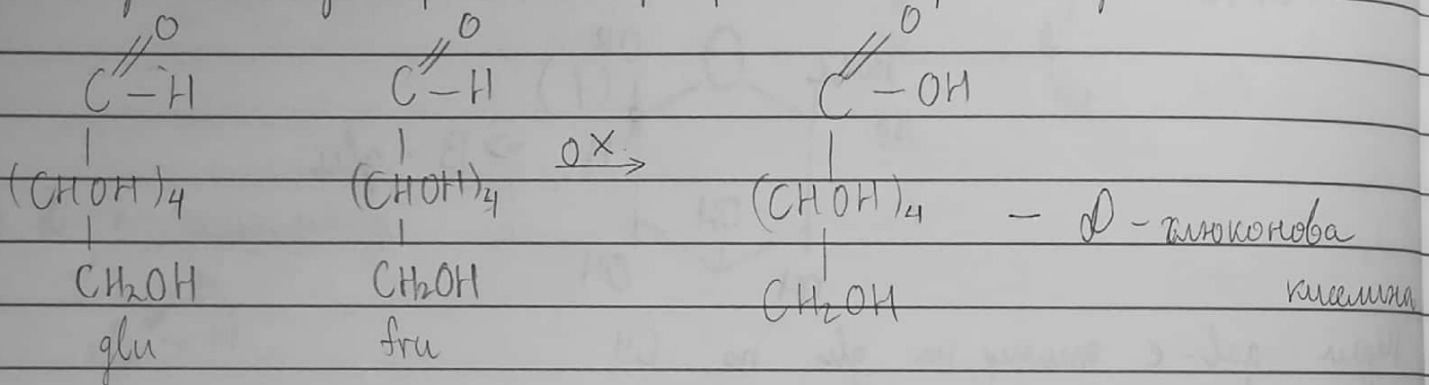
а) окисление $\rightarrow$ както от алки, така и от алаби $\rightarrow$



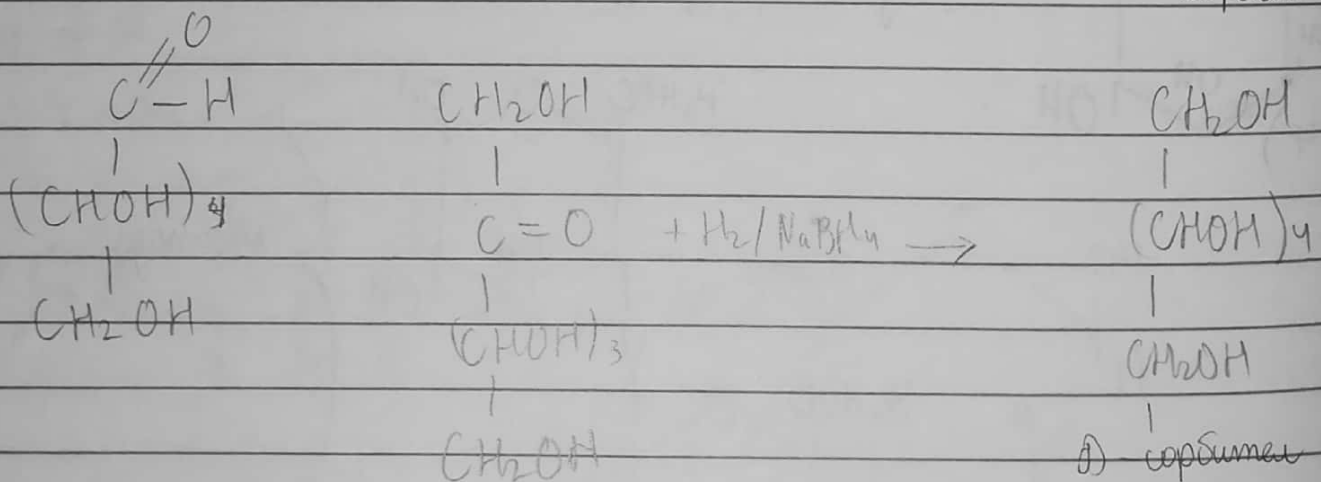
$\rightarrow t^\circ \rightarrow$ глюконова киселина

Във воден разтвор гли и fru непрекъснато се превръщат една в друга

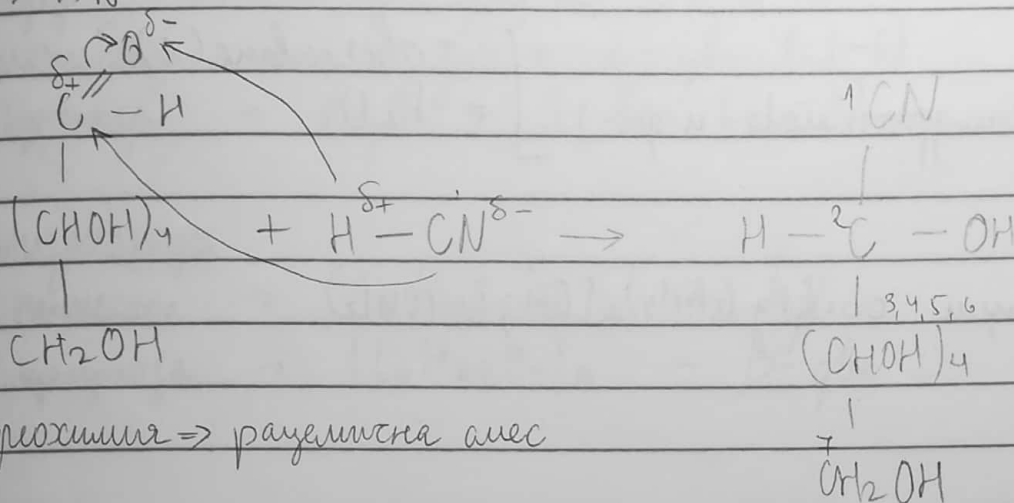
гли и fru не могат да се развият с Фелинг и Малени - и двете съед. правят сребърен и меден огледало



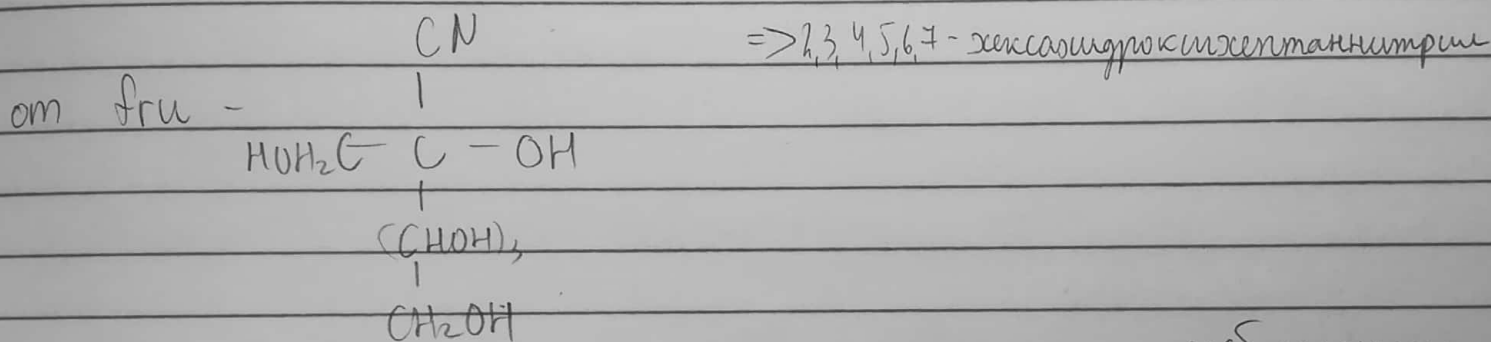
б) редукция $\rightarrow$ $\begin{array}{l} +\text{H}_2 \rightarrow t^\circ, \text{P, Ni} \\ \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{p-p} \end{array} \rightarrow$ шествалентен алкохол $\Rightarrow$ сорбитол



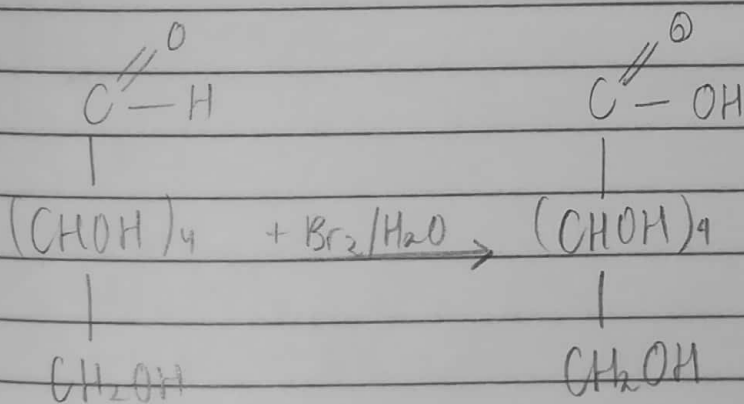
б) при свързване на циановодород $\rightarrow$ цианхидриране $\rightarrow + \text{H-CN} \rightarrow$
 $\rightarrow$ удължава се C веригата $\rightarrow$ цианхидрин $\rightarrow$ полихидроксинитрил
 $\rightarrow \text{HN}$



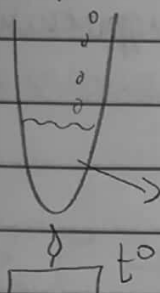
стереохимия $\rightarrow$ рацемична смес



2) взаимодействие с неорганични киселини $\rightarrow$ брашна вода $\rightarrow \text{HBrO} \rightarrow$ ^{слаб окислител}
 $\rightarrow$ обезцветяване $\rightarrow$ кхр за доказване на алдози; използване за
различаване на glu от glu



4. Методи, приложими за експериментално доказване на хидрати

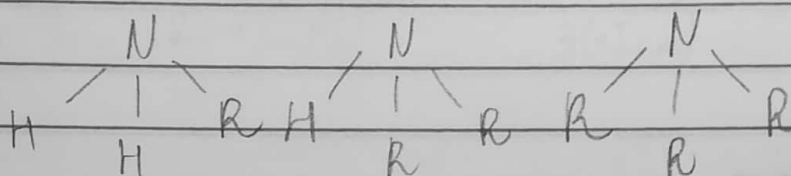
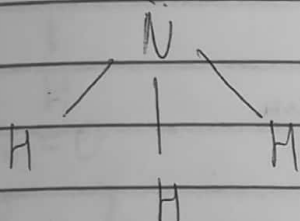
а)  }
 възмезидрат (моно- и ди-) }
 - овзгяване (с)
 - H_2O

б) специфични реакции с $[Ag(NH_3)_2]OH$; $Cu(NH_4)_2$

Амини

1. Маслени и ароматни амини, кватернерни амониеви соли
амониеви соли в орг. химия

- амини - производни на амониак

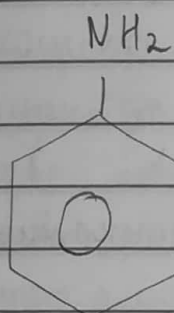


первичен амин

вторичен амин

третичен амин

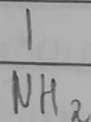
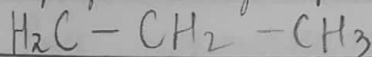
маслени амини



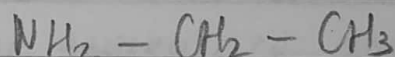
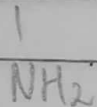
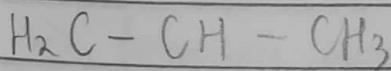
ароматен амин
(анилин)

2. Измерения и хомология при амините

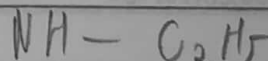
1) позиционна измерия:



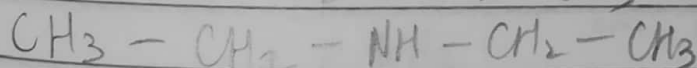
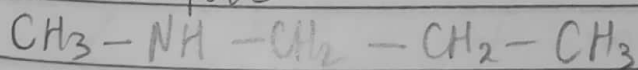
и



пр.



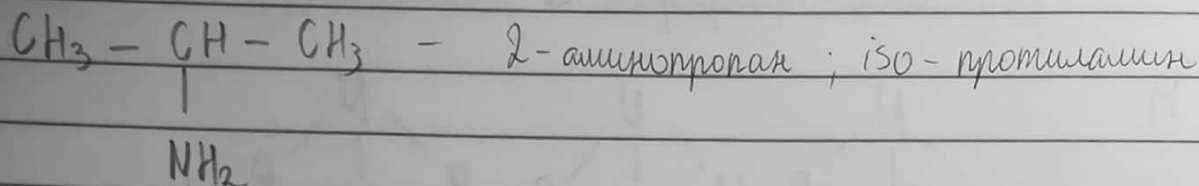
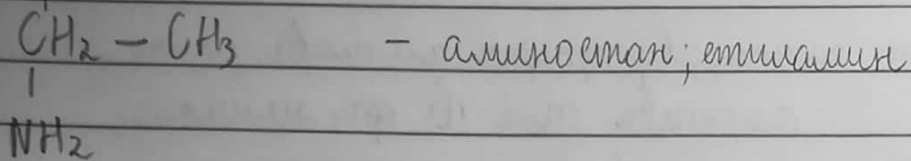
2) метамерия



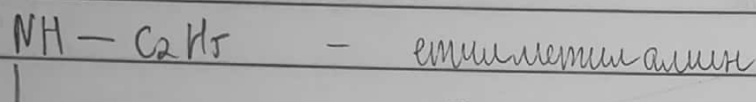
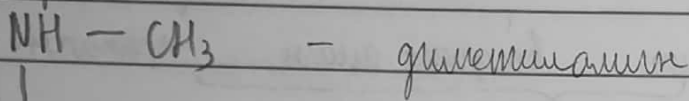
при вторични и третични амини

3. Наименования по ИУПАС

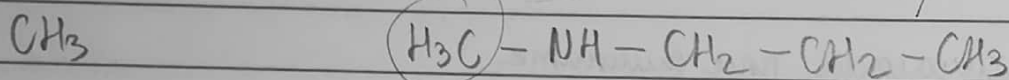
а) первични



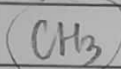
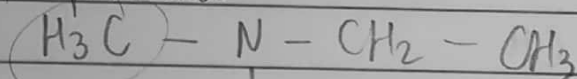
б) вторични



N-метилпропанамин



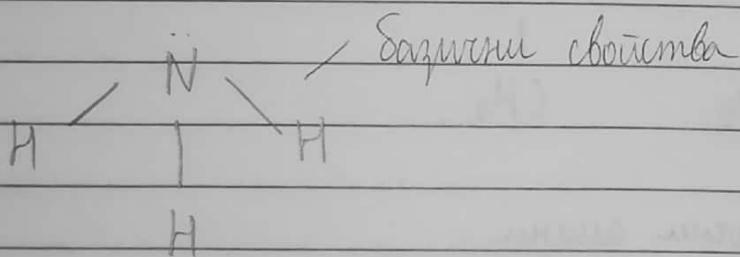
в) третични



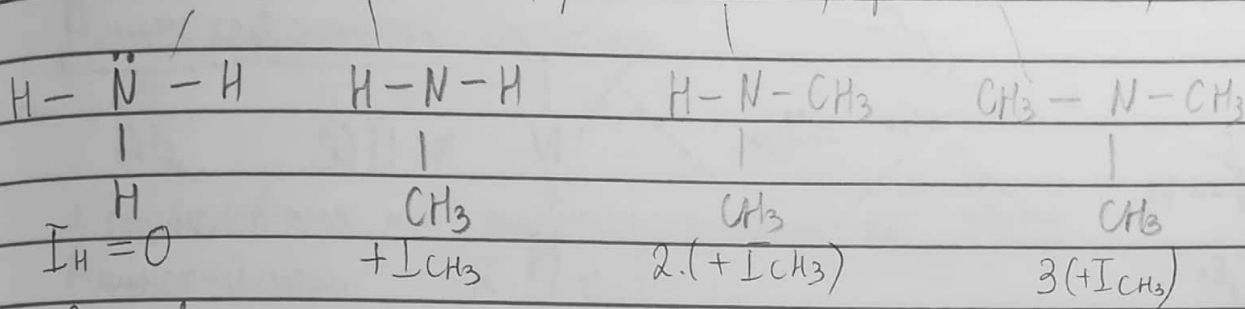
N,N-диметиламин

4. Основност на алифатни и ароматни амини

Алифатни = маслени



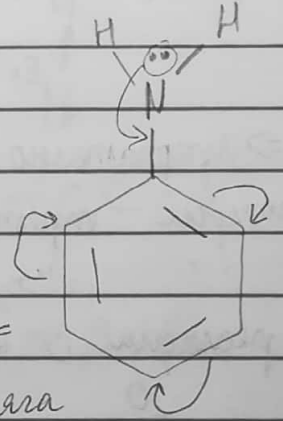
Задача: Подгледете по намаляване на основните св-ва на с-ята
: NH_3 , метиламин, диметиламин, триметиламин, амини



а) в газова фаза

↓
както по-голям е I ефекта,
приложен от заместителите на N,
такова повече ще са издани основните
свойства

общата ел. ⇐
двойка се спряга
и става алаба киселина

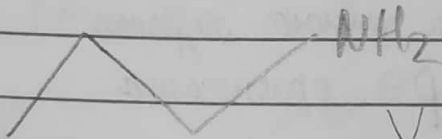


⇒ трет. амини > вторични амини > първични амини > NH_3 > ароматни амини

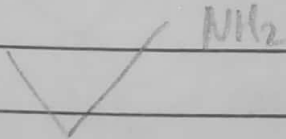
б) във воден разтвор

При третичните и вторичните амини се проявява
стерично пречене (запреждане на атакуващи частица от
обемните заместители)

⇒ вторични амини ≈ третични амини > първични ...

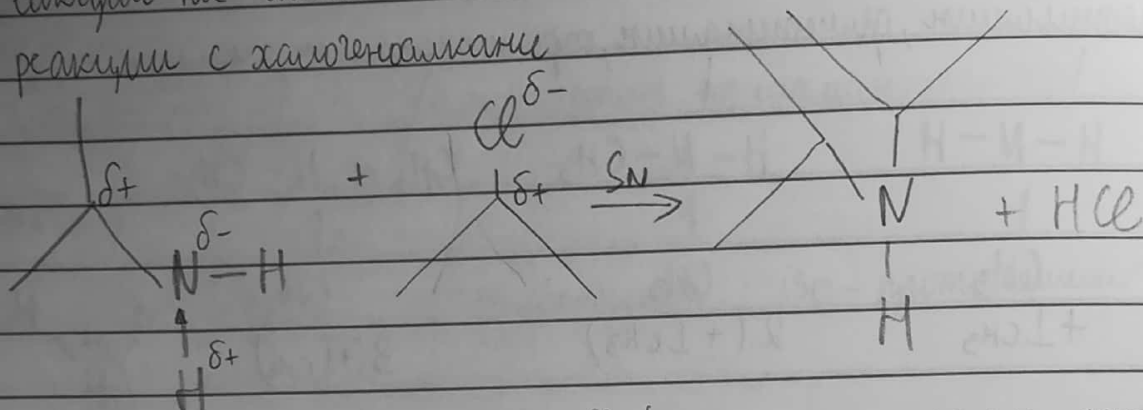


✓ - по-основни св-ва - по-голям + I ефект
от алкиловия остатък



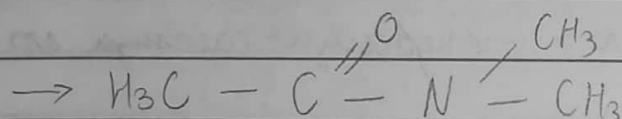
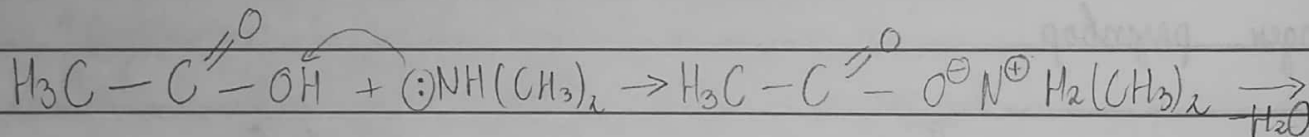
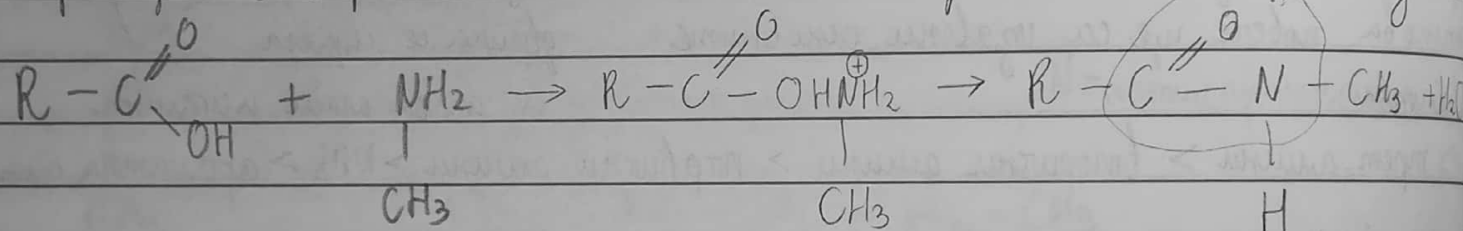
5. Реакции на амините

а) реакции с халогеноалкани



⇒ Изчерпателно аминиране по Хосфман - ще продължи докато не се получи третичен амин

б) реакции с карбоксилни киселини → амиди



в) Заместителни реакции в ароматно ядро на ароматни амини

+ MNH_2

- INH_2

$|\text{MNH}_2| > |\text{INH}_2|$

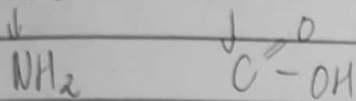
⇒ активира силно ядрото

⇒ o- и p- ориентация

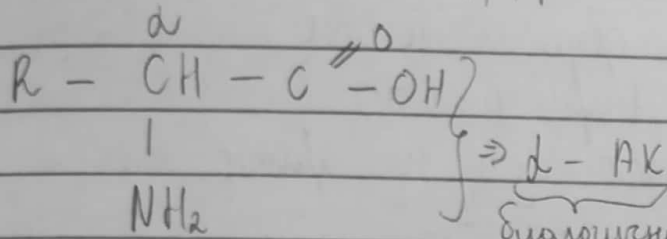


Аминокиселини

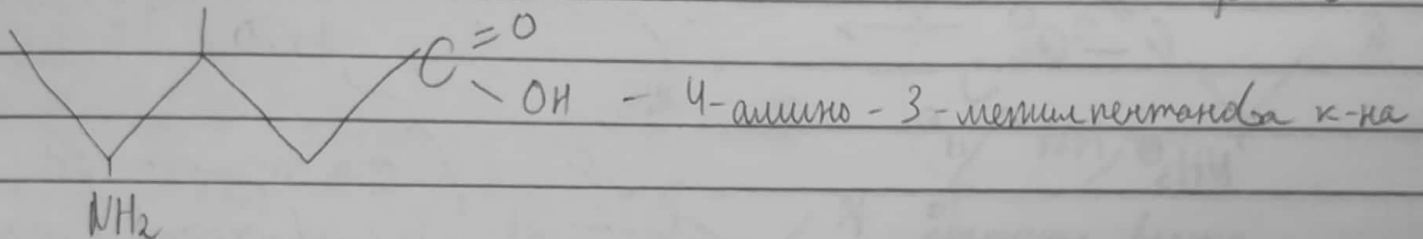
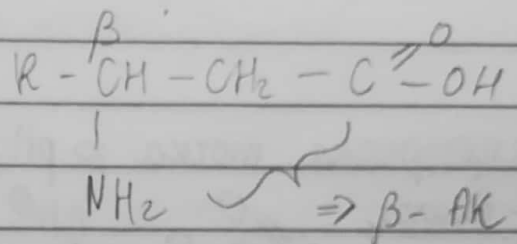
Аминокиселини



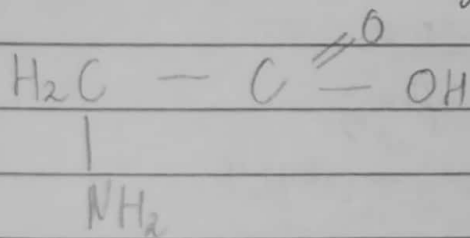
1. Наименования на аминокиселините по IUPAC
Аминокиселини - $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$



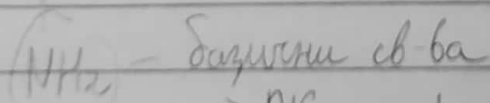
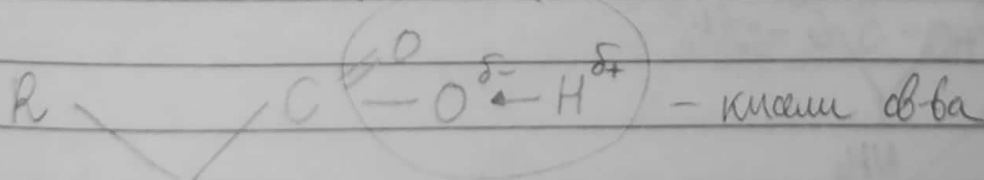
Биологично активни



α -АК са оптично активни $\Rightarrow$ еноантиомери
изключение: глицин (gly)

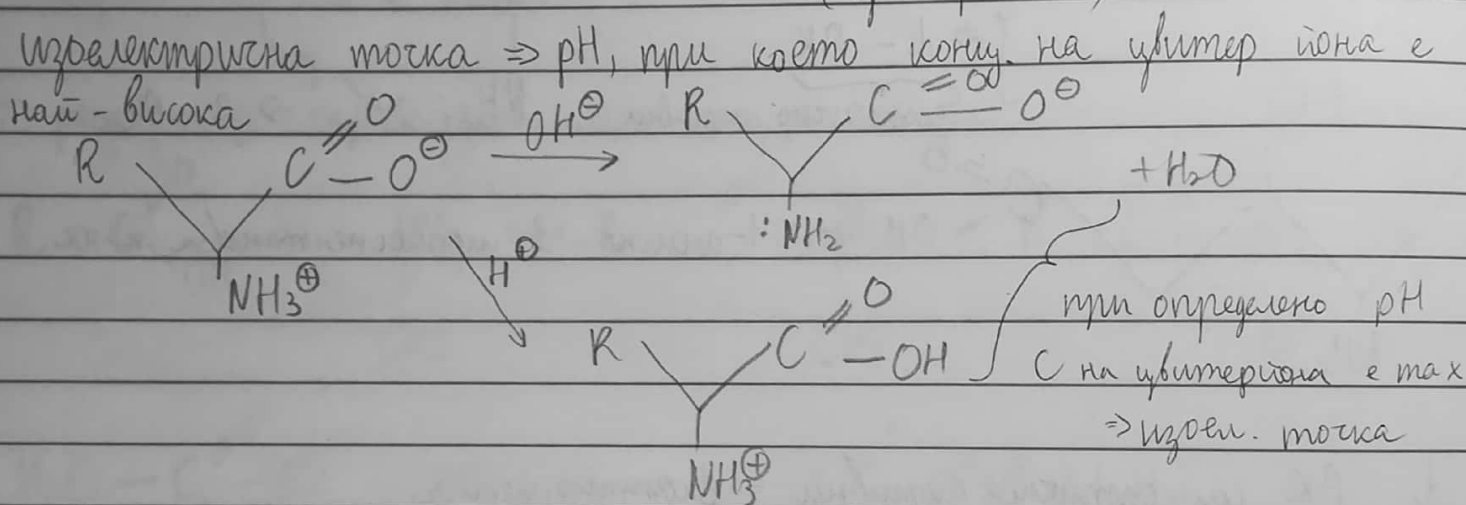
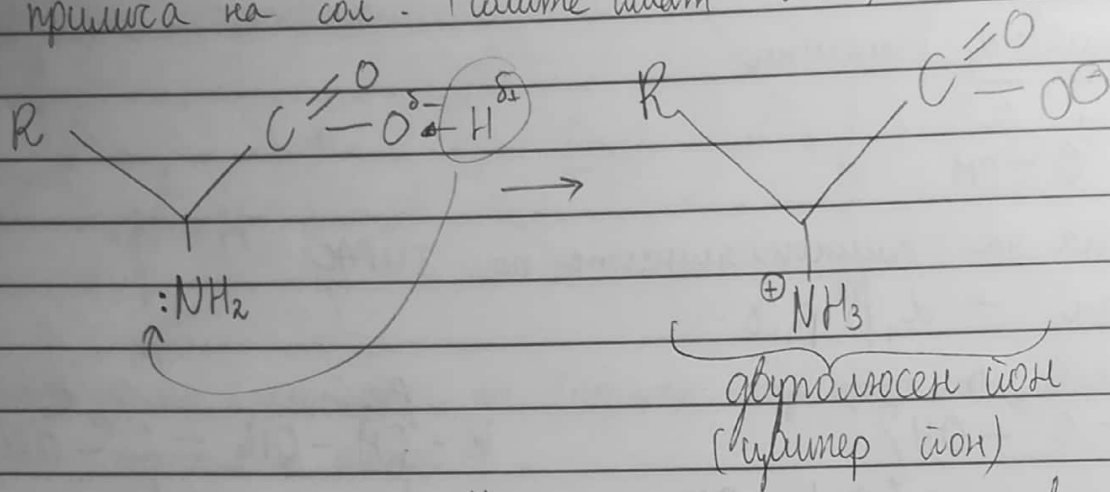


2. Киселинко-основни свойства на АК



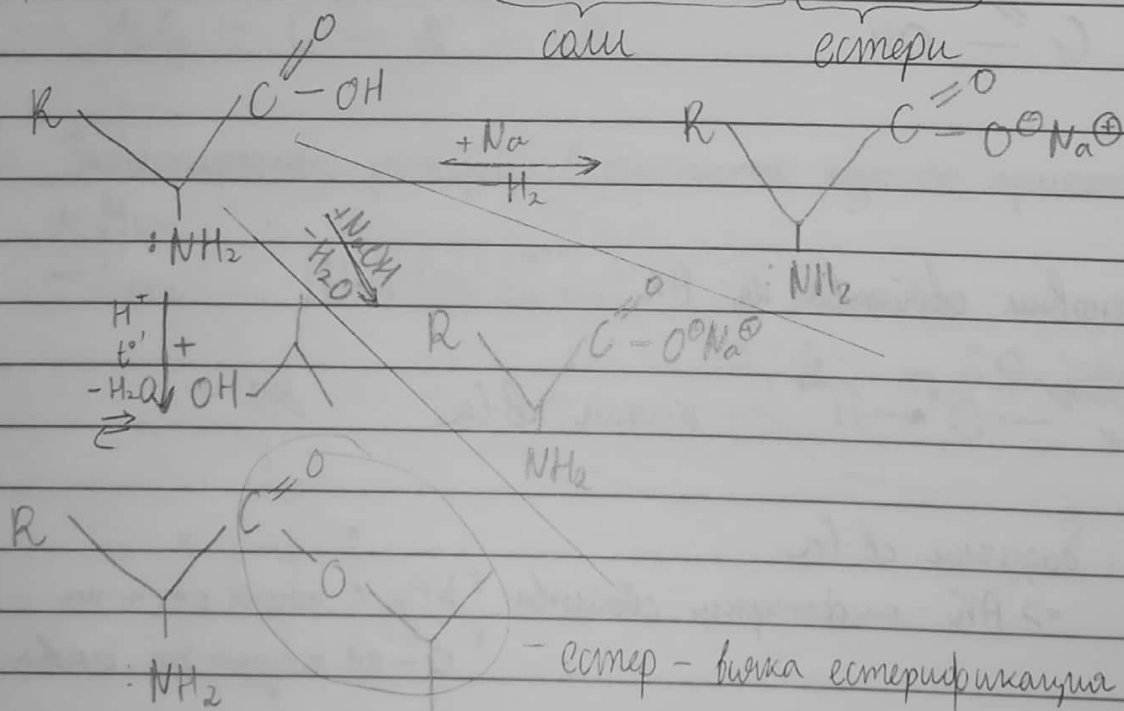
$\Rightarrow$ АК - амфотерни свойства $\left[\begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ е атакувано от к-ни} \\ \text{C}(=\text{O})\text{OH} \text{ е атакувано от основи} \end{array} \right]$

амини $\rightarrow$ твърдо б-во, $t_k \sim 200^\circ\text{C}$, р-ливо във вода
 $\Rightarrow$ прилика на сол? (самите имат $\bar{K}P$)

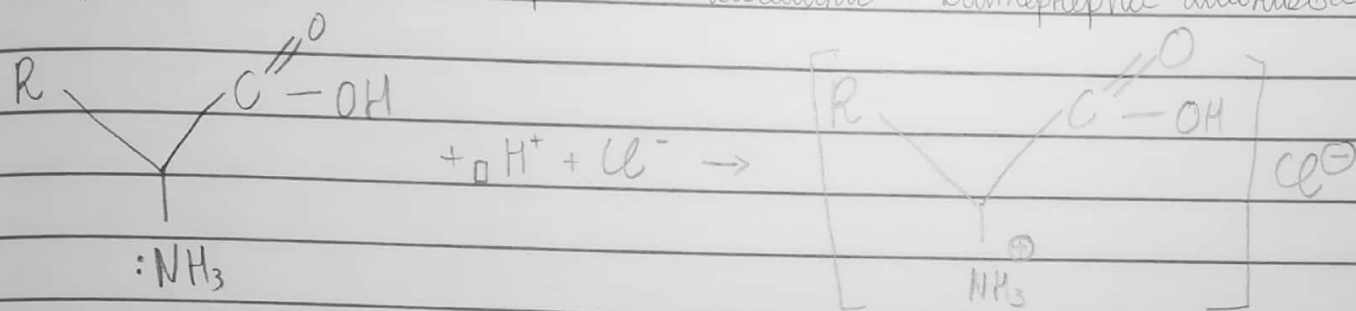


3. Реакции на α -аминокиселини

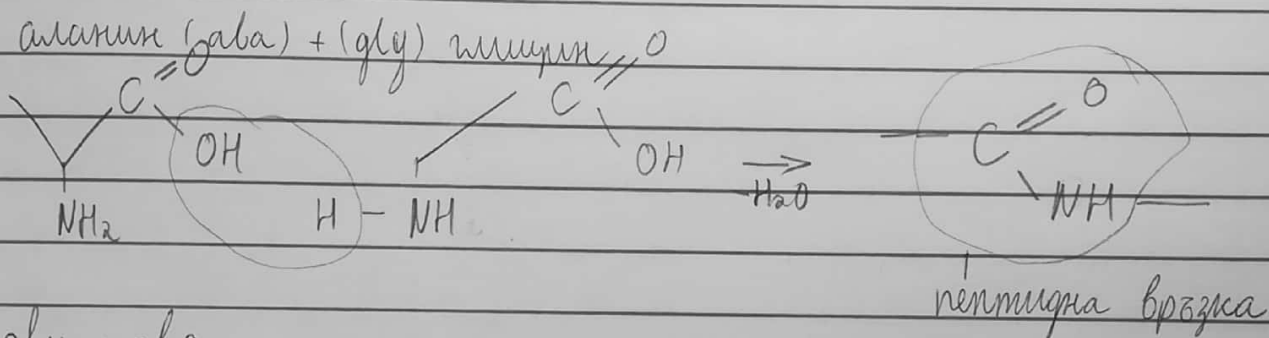
а) киселин св-ва $\rightarrow$ + метали, основи, алкохоли
 соли естери



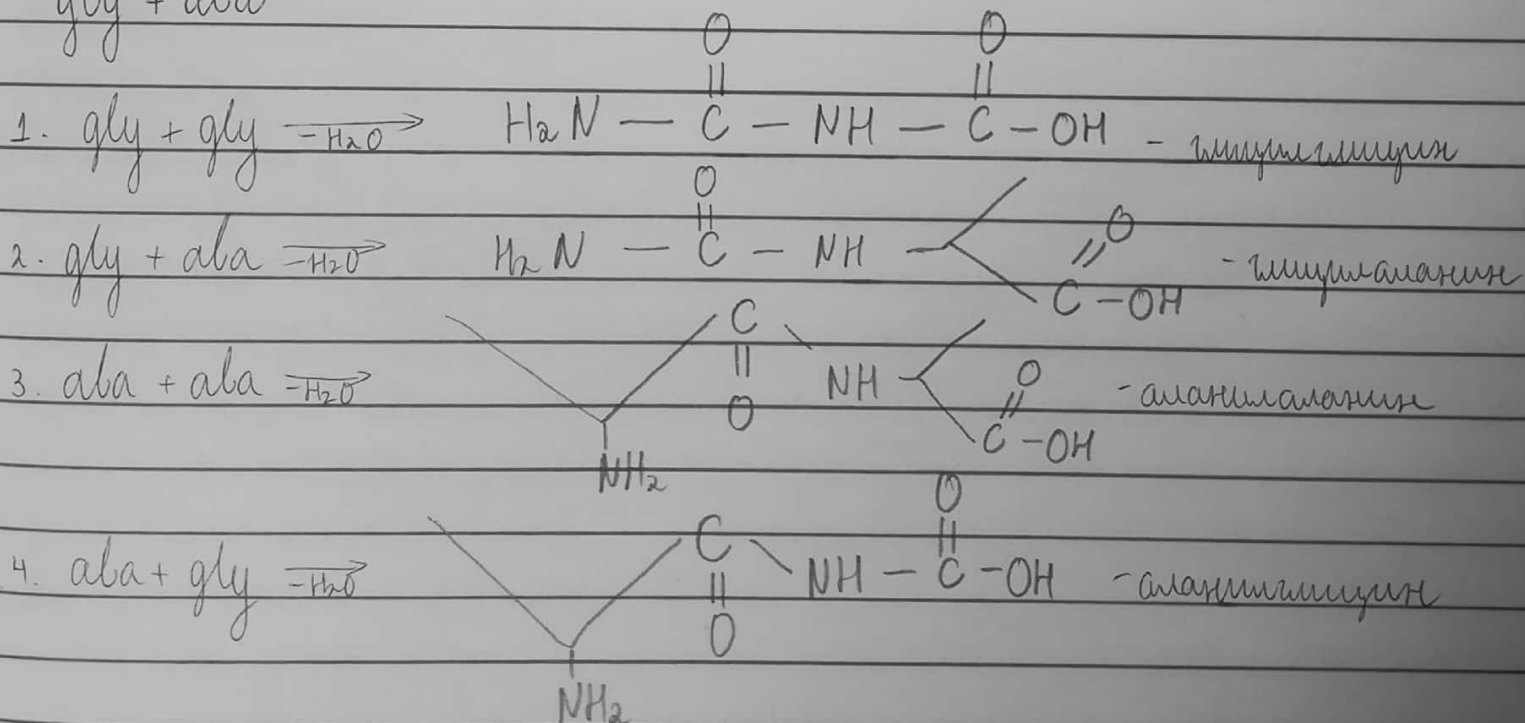
б) Базисни свойства $\rightarrow$ неорганични киселини $\rightarrow$ кватернирна амониева сол



в) образуване на дипептиди; полипептиди $\rightarrow$ поликондензация
от 2 АК $\rightarrow$ 4 дипептида



gly + aba



- ксанто - протешкова реакция - остава по кошата мъртви петна - к HNO₃
- Бюртсера реакция $\rightarrow$ LiSO₄ / NaOH
КХР за Бюртсера