МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

И. В. Рашевская, И. Г. Кольчугина

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2017

УДК 577.1
Р28

Р е ц е н з е н т
доктор химических наук,
профессор кафедры «Физика и химия»
Пензенского государственного университета
архитектуры и строительства
Н. Г. Вилкова

Рашевская, И. В.
Р28 Органическая химия : учеб.-метод. пособие / И. В. Рашевская, И. Г. Кольчугина. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2017. – 104 с.

Представлены краткие теоретические сведения, вопросы для самостоятельной подготовки обучающихся к практическим занятиям, задачи для самостоятельного решения и лабораторные работы по органической химии.

Работа подготовлена на кафедре «Химия» ПГУ и предназначена для обучающихся по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

УДК 577.1

© Пензенский государственный
университет, 2017

Содержание

Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ 4
Номенклатура органических соединений 8
Изомерия органических соединений 17
Сопряженные системы, электронные эффекты 27
Алифатические углеводороды и циклоалканы 32
Арены 45
Лабораторная работа № 1. Углеводороды 55
Галогенопроизводные углеводородов, спирты, фенолы, простые эфиры 62
Лабораторная работа № 2. Спирты, фенолы, простые эфиры 65
Карбонильные соединения 70
Лабораторная работа № 3. Свойства альдегидов и кетонов 73
Карбоновые кислоты и их производные 79
Лабораторная работа № 4. Свойства карбоновых кислот 81
Азотсодержащие органические соединения 84
Лабораторная работа № 5. Азотсодержащие органические соединения 87
Углеводы 94
Полимеры 96
Примерные варианты самостоятельных и контрольных работ 98
Амины. Аминокислоты 101
Библиографический список 102

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Многие из неорганических и органических веществ являются токсичными или легковоспламеняющимися или теми и другими одновременно. Поэтому при работе в химической лаборатории **необходимо осторожно обращаться со всеми веществами и строго соблюдать основные правила техники безопасности** независимо от того, какой выполняется эксперимент.

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

ВНИМАНИЕ! Все опыты необходимо проводить при включенной вытяжной вентиляции.

1. Категорически **запрещается работать одному в лаборатории**, так как в экстренном случае будет некому оказать пострадавшему первую помощь и ликвидировать последствия неудавшегося эксперимента. Работать следует только в отведенное время **с разрешения преподавателя и под контролем преподавателя или других сотрудников**.

2. Необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок. Нельзя отвлекаться от работы и отвлекать своих товарищей.

3. Лабораторный стол необходимо содержать в чистоте. Запрещается держать на нем посторонние предметы (сумки, учебники и т.д.).

3. Категорически запрещается в лаборатории принимать и хранить пищу, пить воду, другие напитки и курить.

4. Необходимо знать, где находятся средства индивидуальной защиты, аптечка, средства для тушения пожара.

5. В лаборатории необходимо находиться в застегнутом хлопчатобумажном халате. Это обеспечивает индивидуальную защиту и позволяет избежать загрязнения одежды.

6. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу после окончания эксперимента.

7. В процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попадали на кожу, так как многие из них вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

8. Не разрешается бросать в раковину стекла от разбитой посуды, бумагу и вату.

9. Приступать к работе можно только после усвоения всей техники ее выполнения. Работу на собранной установке можно начинать только после того, как ее проверит преподаватель. Необходимо соблюдать все

меры предосторожности, указанные в инструкции к работе или сообщенные преподавателем устно.

10. После завершения работы необходимо отключить газ, воду, вытяжные шкафы и все электроприборы.

11. Обо всех нештатных ситуациях и несчастных случаях необходимо **сразу же** сообщить преподавателю или лаборанту.

Обращение с химическими реактивами

1. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества следует осторожно, сосуд держать на расстоянии 25–30 см от лица, направляя к себе пары или газы движением руки, при этом не следует делать полный вдох.

2. Все емкости, в которых хранятся вещества, должны быть снабжены этикетками с соответствующими названиями.

Все пробирки и колбы, в которых выполняется эксперимент должны быть подписаны соответствующим образом.

3. Жидкие реактивы запрещается набирать в пипетки ртом, для этого необходимо использовать резиновые груши и другие приспособления.

4. Все реактивы для проведения опытов следует брать только в таком количестве и такой концентрации, какие указаны в инструкции к данному опыту. Излишек реактивов не выливать (не высыпать) обратно в сосуд, из которого он был взят, а поместить в отдельную посуду!

5. Запрещается нагревать, смешивать и взбалтывать реактивы вблизи лица. При выполнении опыта нельзя наклоняться над реакционным сосудом и смотреть в его открытое отверстие. При нагревании нельзя держать пробирку или колбу отверстием к себе или в направлении работающего товарища. Нагревание стеклянных сосудов надо проводить постепенно. Сосуд должен быть вытерт насухо снаружи.

6. Склянки с реактивами нельзя поднимать или переносить, держа за горлышко. Их нужно брать, держа рукой сбоку. После употребления сосуды необходимо закрыть и возвратить на место! Разборные штативы с пробирками нельзя держать только за верхнюю часть, обязательно нужно придерживать и дно штатива.

7. Пролитые или просыпанные реактивы необходимо сразу убрать (как – спросить лаборанта или преподавателя), стол нужно сразу вымыть.

8. Концентрированные кислоты и щелочи, а также токсичные реактивы нельзя выносить на рабочие столы, работать с ними нужно под тягой.

9. Остатки солей серебра, концентрированные кислоты и щелочи, остатки органических реактивов выливают в специальные емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

Оказание первой помощи при несчастных случаях в химической лаборатории

1. При возгорании не следует задувать пламя или заливать его водой. Горящую жидкость в сосуде следует осторожно накрыть каким-либо негорючим предметом, а разлитую горящую жидкость тушат песком.

При возникновении пожара гасят горелки, отключают электроприборы и применяют огнетушители.

2. При термических ожогах первой степени (краснота и припухлость) обожженное место надо обработать 96 % этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степеней (пузыри и язвы) допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия, после чего необходимо обратиться к врачу.

3. При ожогах кислотами необходимо промыть пораженное место большим количеством проточной воды, а затем 3 % раствором гидрокарбоната натрия, после чего – снова водой.

4. При ожогах щелочами нужно промыть очаг поражения проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислоты.

5. При попадании щелочи или кислоты в глаза необходимо промыть их проточной водой (3–5 мин), а затем раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи) или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты), после чего обратиться к врачу.

6. При попадании токсичных веществ на кожу нужно быстро и тщательно вымыть место попадания с мылом.

7. При небольших порезах стеклом нужно удалить из раны осколки ватой, смоченной спиртом или перманганатом калия, обработать края раны раствором йода, в случае необходимости – остановить кровотечение раствором пероксида водорода, рану перевязать.

8. При раздражении дыхательных путей следует выйти на чистый воздух.

Порядок работы и оформление отчета

1. Подготовка к работе.

Прежде всего, **до занятия**, необходимо разобрать теоретический материал, относящийся к работе, по учебнику или конспекту лекций. Затем прочитать и самостоятельно усвоить описание работы по данному практикуму. В рабочей тетради нужно **заранее** подготовить соответствующие расчеты, рисунки приборов и написать схемы химических реакций.

Перед началом работы нужно проверить и подготовить все необходимое оборудование и реактивы, а со стола убрать все ненужные предметы.

2. Проведение опыта.

При проведении эксперимента необходимо точно соблюдать поря-

док и последовательность операций. Если что-то непонятно, то необходимо спросить преподавателя или лаборанта, а не соседа по столу.

Все наблюдаемые явления и результаты опыта нужно по возможности **сразу же отмечать в рабочей тетради**.

По окончании опыта приборы разбирают, а посуду (за исключением той, которую используют в дальнейшем) моют.

3. Оформление отчета.

Отчет о проделанной работе должен содержать:

1) название работы, дату выполнения, цель работы;

2) название и описание опыта, рисунки и схемы приборов и установок, если это необходимо в данном опыте;

3) наблюдения происходящих изменений и результаты опытов;

4) уравнения или схемы реакций;

5) выводы;

6) ответы на контрольные вопросы и решенные задачи по данной теме (если они приведены после лабораторной работы).

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цели занятия: освоить классификацию органических соединений; научиться в соответствии с правилами номенклатуры называть органические соединения и составлять структурные формулы веществ по номенклатурным названиям номенклатуры органических соединений.

Вопросы для подготовки

1. Классификация органических соединений по строению углеродного скелета.

2. Понятие функциональной группы и определение принадлежности соединения к классу.

3. Номенклатуры органических соединений: тривиальная, заместительная номенклатура ИЮПАК, рациональная, радикально-функциональная.

3.1. Понятия: органический радикал, родоначальная структура, характеристическая группа, заместитель.

3.2. Основные правила составления названий по заместительной номенклатуре ИЮПАК и по радикально-функциональной номенклатуре.

Материал для самостоятельного изучения

Номенклатура – система правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному соединению.

Названия могут быть **систематическими** (полностью составленные из специально созданных или выбранных слогов, например, гексан, октадиен-1,4), **тривиальными** (исторически сложившиеся, не отражающие строение вещества, например, уксусная кислота, толуол).

Систематическая (заместительная) номенклатура основана на принципах Женевской (1892) и Льежской номенклатуры (1930). Правила систематической номенклатуры ИЮПАК приняты комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (1957, 1965).

В основе названия лежит выбор **родоначальной структуры.**

В качестве родоначальной структуры используют **главную цепь** атомов углерода в ациклических соединениях или **основную циклическую структуру** в карбоциклических и гетероциклических соединениях.

Название состоит из *префиксов, корня и суффиксов.* Префиксами и суффиксами обозначают число, характер и положение функциональных групп. Корень обозначает название главной углеродной цепи или циклической структуры. Кратные связи обозначают суффиксами.

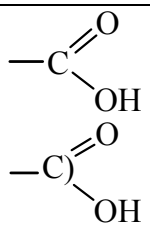
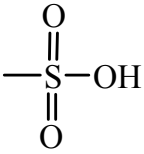
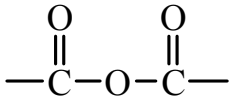
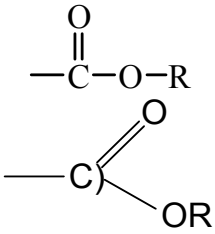
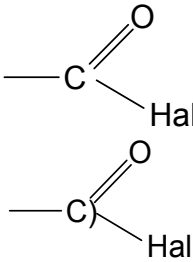
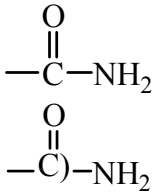
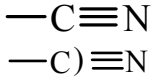
Правила:

1. Нужно выбрать все функциональные группы и определить **старшую** (табл. 1). Только она **указывается в суффиксе** и **определяет принадлежность к классу**. Остальные группы называются в префиксах.

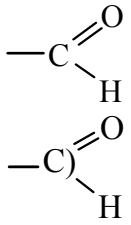
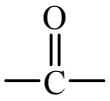
2. Определить родоначальную структуру – главную цепь или цикл.

Таблица 1

Порядок старшинства характеристических групп (в порядке убывания старшинства) [5]

Класс	Функциональная группа	Приставка	Суффикс
1	2	3	4
Карбоновые кислоты		карбокси- –	-карбоновая кислота -овая кислота*
Сульфокислоты		сульфо-	-сульфоновая кислота
Ангидриды		–	-овый ангидрид
Сложные эфиры		R-оксикарбонил- –	карбоксилат -ил...оат*
Галоген-ангидриды		галоформил– –	-карбонилгалогенид ……-оилгалогенид*
Амиды		карбамоил- –	-карбоксамид -амид*
Нитрилы (цианиды)		циано- –	-карбонитрил -нитрил*

Окончание табл. 1

1	2	3	4
Альдегиды		формил- оксо-	-карбальдегид -аль*
Кетоны		оксо-	-он
Спирты и фенолы	–OH	гидрокси-	-ол
Тиолы	–SH	меркапто-	-тиол
Амины	$-NH_2$, –NHR, $-NR_2$	амино-	-амин
Имины	=NH	имино-	-имин
Гидразины	$-NH-NH_2$	гидразино-	-гидразин
Алканы	–C–C–	–	-ан
Алкены	–C=C–	–	-ен
Алкины	—C≡C—	–	-ин

Примечание.* Углеродный атом входит в родоначальную структуру.

Как выбрать главную цепь в ациклических соединениях.

Каждый последующий критерий используют тогда, когда предыдущий не приводит к однозначному выводу:

– главная цепь должна обязательно включать старшую группу или атом углерода, с которым она связана; должна содержать максимальное число характеристических групп, обозначаемых как префиксами, так и суффиксами;

– должна иметь максимальное число кратных связей;

– должна быть наиболее длинной.

– должна иметь максимальное число характеристических групп, обозначаемых только префиксами.

3. Пронумеровать атомы углерода так, чтобы старшая группа получила первый или наименьший номер. При прочих равных условиях предпочтение отдается двойной, затем тройной связи. В гетероцикле нумерацию определяет гетероатом.

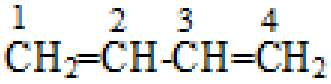
Если по этому правилу невозможно сделать выбор, то решающим для выбора меньшего номера является:

1) суммарная ненасыщенность;

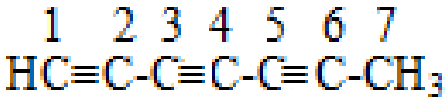
2) наименьшие номера заместителей (правило наименьших локантов).

4. Дать название главной цепи с учетом суффиксов, показывающих ненасыщенность и греческих числительных, показывающих количество кратных связей или функциональных групп.

Если родоначальная структура – насыщенная цепь или цикл, то ее обозначают суффиксом **-ан** (бутан, циклопентан); если есть двойные связи, то суффиксом **-ен;** суффикс **-ин** употребляется для тройной связи:



бута**диен-1,3** (две двойные связи после первого и третьего атомов углерода);



гепта**триин-1,3,5** (три тройные связи после первого, третьего, пятого атомов углерода).

После в суффиксе указывают положение **старшей характеристической группы** цифрами: …*-ин-2-тиол-4* – тройная связь после второго атома углерода, тиол, SH-группа у четвертого углерода, …*-диаль*-1,3 – две альдегидных группы. Для функциональных групп цифры в суффиксе могут стоять как после их названия, так и перед. Если старшая группа находится у первого атома углерода, то в названии номер можно не ставить.

5. Заместители (другие функциональные группы) называют префиксами, перед которыми ставят номера атомов углерода, у которых они стоят (локанты). Если при одном атоме углерода несколько одинаковых заместителей, то цифры повторяются (3,3,3- *тригидроксо-)*. Заместители указывают по алфавиту. Количественная приставка при этом не учитывается. Можно указывать заместители по старшинству (но лучше по алфавиту).

Если в заместителе (радикале) есть другие заместители, то нумерацию углерода в радикале начинают от атома углерода со свободной валентностью (с места соединения с родоначальной структурой).

6. Названия заместителей могут быть и тривиальные.

Двухвалентные радикалы имеют окончание **-ен** (метилен $–CH_2-$, этилен $–CH_2–CH_2-$) или **-иден (**$CH_3–CH<$-эилиден, $C_6H_5–CH<$-бензилиден).

Есть группы, обозначаемые только префиксами (табл. 2).

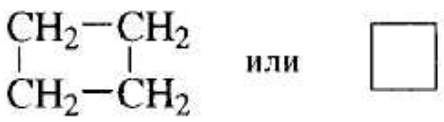
Таблица 2

Функциональные группы, обозначаемые в заместительной номенклатуре только префиксами

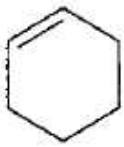
Класс	Функциональная группа	Приставка	Суффикс
Галогенпроизводные	–F, –Cl, –Br, –I	галоген-	-галогенид (в радикально-функциональной номенклатуре)
Нитрозопроизводные	–NO	нитрозо-	–
Нитропроизводные	$–NO_2$	нитро-	–
Простые эфиры*	–O–R	алкокси-	–
Сульфиды*	–SR	алкилтио-	–

Примечание. * В некоторых литературных источниках указываются перед галогенпроизводными.

В *алициклических соединениях* главной цепью считают замкнутую цепь углеродных атомов. В названии этой цепи применяют префикс *цикло-*.

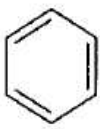


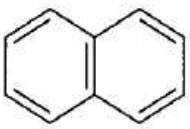
или

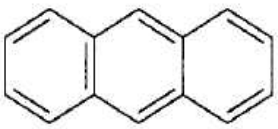


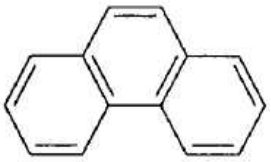
циклобутан циклопентан циклогексен

В основе названий *ароматических* углеводородов лежат тривиальные названия.



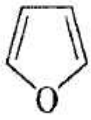


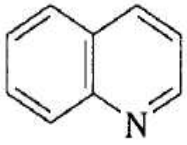




бензол нафталин антрацен фенантрен

В гетероциклических соединениях за основу берут название соответствующего гетероцикла.

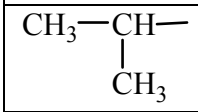
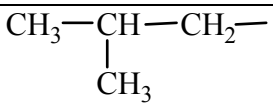
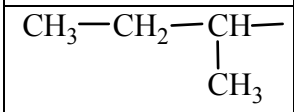
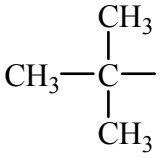
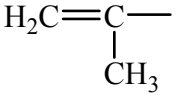




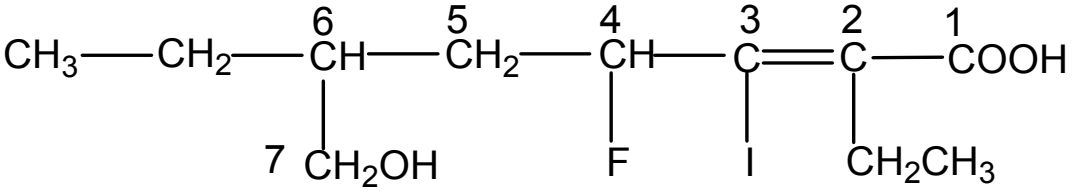
фуран пиррол тиофен пиридин пиримидин хинолин

Таблица 3

Названия некоторых радикалов

$CH_3–$	метил	$HC(O)–$	формил
$CH_3–CH_2–$	этил	$CH_3–C(O)–$	ацетил
$CH_3–CH_2–CH_2–$	пропил	$–C(O)–C(O)–$	оксалил
	изопропил		изобутил
	втор-бутил	$CH_2 = CH–$	этенил (винил)
	трет-бутил	$CH_3–CH = CH–$	пропен-1-ил
		$CH_2 = CH–CH_2–$	пропен-2-ил, аллил
$C_6H_5–$	фенил		изопропенил
$C_6H_5–CH_2–$	бензил		
$C_6H_5–C(O)–$	бензоил	$ClCH_2–$	хлорметил
$CH_3–CHCl–$	1-хлорэтил	$ClCH_2–CH_2–$	2-хлорэтил

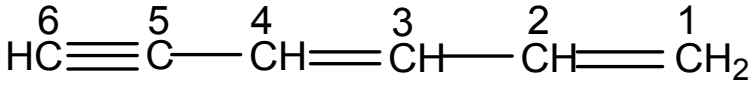
Примеры:



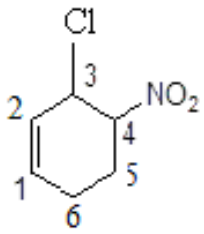
7-гидрокси-3-йод-4-фтор-2,6-диэтилгептен-2-овая кислота

Здесь старшей группой является карбоксильная –COOH, есть гидроксильная группа –OH, галогены F, I. Нумеруем с карбоксильной группы и так, чтобы все функциональные группы входили в родоначальную структуру, которой является гептен-2. С нею связаны два углеводородных этильных радикала.

Если кратные связи при нумерации с разных сторон цепи получают одинаковые номера, то предпочтение отдается двойной связи.

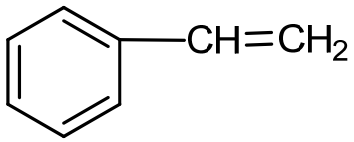


гексадиен-1,3-ин-5 (можно 1,3-гексадиен-5-ин)



4-нитро-3-хлор-циклогексен-1

Хлор и нитро-группа в заместительной номенклатуре обозначаются только в префиксах (см. табл. 2), поэтому нумеруем с двоесвязанного атома углерода и так, чтобы группы получили меньшие номера.

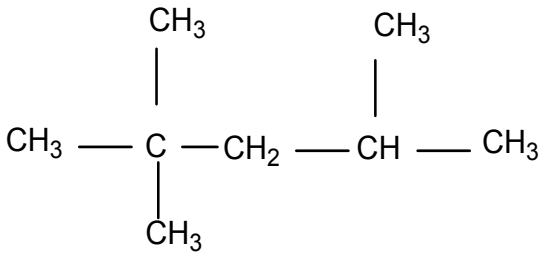


тривиальная номенклатура: стирол;

заместительная номенклатура ИЮПАК: фенилэтен (родоначальная структура – цепь), винилбензол (родоначальная структура – бензол).

Рациональная номенклатура

За основу берется название простейшего представителя класса, к которому добавляются названия заместителей – одновалентных радикалов, начиная с простейшего. Количество при необходимости указывается при помощи приставок умножения.



рациональная номенклатура: изопропил-*трет*-бутилметан;
заместительная номенклатура ИЮПАК: 2,2,4-триметилпентан;
тривиальная номенклатура: изооктан.

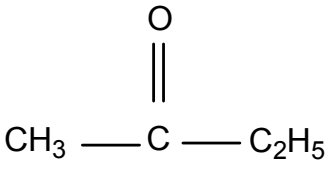
Радикально-функциональная номенклатура

Используются те же приемы, что и в рациональной номенклатуре, но вместо суффиксов дается название класса соединения. Если в соединении есть разные характеристики группы, то для названия класса используют более старший заместитель, остальные группы обозначают префиксами.

Пример:

$$CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_2–CH_3$$

радикально-функциональная номенклатура: этилпропиловый эфир;
заместительная номенклатура ИЮПАК: этоксипропан.

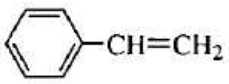


радикально-функциональная номенклатура:
метилэтилкетон;
заместительная номенклатура ИЮПАК:
бутанон-2.

Выполните упражнения

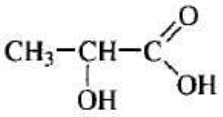
1. Определите функциональные группы в следующих веществах:

а)



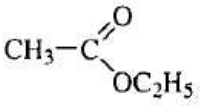
стирол

г)



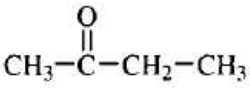
молочная кислота

ж)



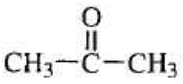
этилацетат

б)



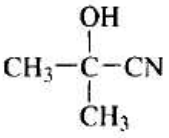
метилэтилкетон

д)



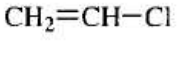
ацетон

в)



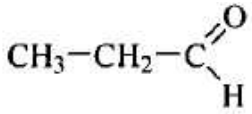
циангидрин ацетона

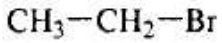
е)



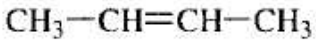
винилхлорид

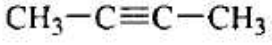
2. Определите принадлежность к классу следующих соединений и дайте названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК:

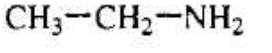
а) 

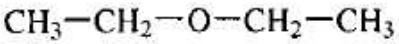
б) 

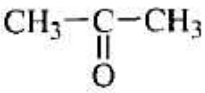
в)

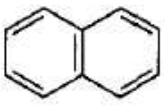
г) 

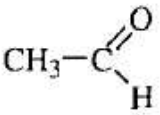
д) 

е) 

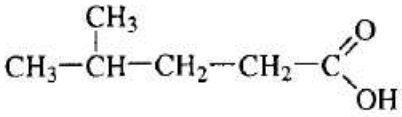
ж) 

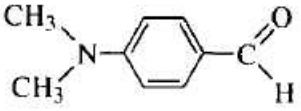
з) 

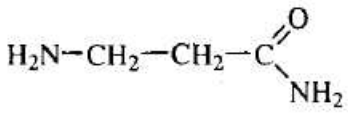
и) 

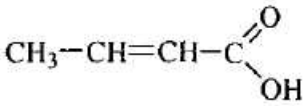
к) 

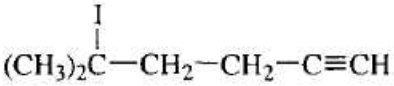
3. Назовите следующие соединения но номенклатуре ИЮПАК:

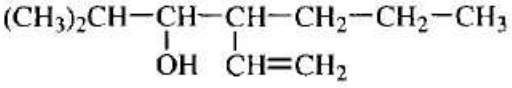
а) 

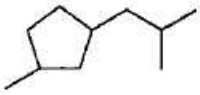
ж) 

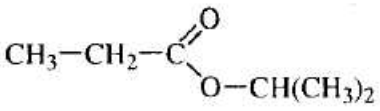
б) 

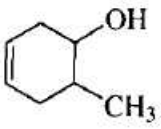
в) 

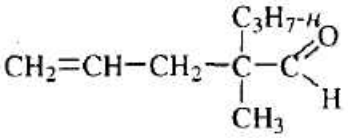
г) 

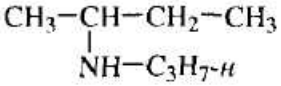
д) 

е) 

з) 

и) 

к) 

л) 

4. По названию составьте структурную формулу соединения:

а) гексан;

б) октен-3;

в) бутанол-2;

г) метиламин;

д) пентанон-2;

е) пропаналь;

ж) 4,4-диметилпентен-2;

з) 1-хлорбутанол-2;

и) бутен-3-аль;

к) 4-хлортолуол;

л) 2-гидроксибензальдегид.

5. Пользуясь литературными данными, постройте структурные формулы следующих соединений:

а) толуол;

б) бензиловый спирт;

в) ацетон;

г) анилин;

д) бензальдегид;

е) бензойная кислота;

ж) о-крезол;

з) фенол;

и) этиленгликоль;

к) глицерин.

ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цели занятия: научиться различать структурные, конформационные и конфигурационные изомеры; составлять структурные формулы изомеров; научиться писать проекционные формулы Ньюмена, формулы Фишера; научиться относить оптические изомеры к *D*-, *L*-ряду, обозначать конфигурации хиральных центров по *R*-, *S*-системе.

Вопросы для подготовки

1. Предмет органической химии. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова. Строение атома углерода. Характерные степени окисления атома углерода. Типы гибридизации атомных орбиталей.

2. Виды изомерии органических молекул: структурная изомерия и ее виды; пространственная изомерия (стереоизомерия). Понятие о стереизомерах, конформациях молекулы, конфигурации молекулы.

3. Конформационная изомерия органических молекул. Изображение конформаций с помощью проекционных формул Нью-мена. Виды конформаций. Энергетически выгодные и невыгодные конформации ациклических и циклических соединений.

4. Конфигурационная изомерия органических соединений, ее виды: геометрическая и оптическая изомерии.

4.1. Геометрическая изомерия. *Цис*-, *транс*-изомеры, *E*-, *Z*-изомеры.

4.2. Оптическая изомерия. Понятие об асимметрическом атоме углерода, хиральности. Изображение хиральных центров. Перспективные формулы и проекционные формулы Фишера. Оптическая активность. Понятие об энантиомерах, рацематах, диастериомерах, сходство и различие их свойств.

4.3. Абсолютная и относительная конфигурации хиральных центров. Конфигурационный стандарт. *D*-, *L*-номенклатура; *R*-, *S*-номенклатура. Правила старшинства Кана – Ингольда – Прелога.

Материал для самостоятельного изучения

Изомеры – соединения с одинаковым качественным и количественным составом, но отличающиеся последовательностью связывания атомов или (и) расположением их в пространстве.

Возможны следующие типы изомерии: **структурная** и **пространственная (стереоизомерия).**

Структурная изомерия

Структурная изомерия обусловлена различным взаимным расположением атомов в молекуле.

Виды структурной изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета.
2. Изомерия положения кратной связи.
3. Изомерия положения функциональной группы.
4. Изомерия положения заместителей в ароматических соединениях.
5. Межклассовая изомерия.

Для этих видов структурной изомерии *взаимное превращение изомеров друг в друга при обычных условиях не происходит.*

6. Таутомерия – равновесная динамическая изомерия, при которой происходит быстрое обратимое самопроизвольное превращение структурных изомеров друг в друга. При этом происходит миграция подвижной группы между двумя или несколькими центрами в молекуле.

Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Стереоизомеры – изомеры, имеющие одинаковую последовательность химических связей атомов, но различное расположение этих атомов относительно друг друга в пространстве.

Различают *конформационную и конфигурационную* изомерию.

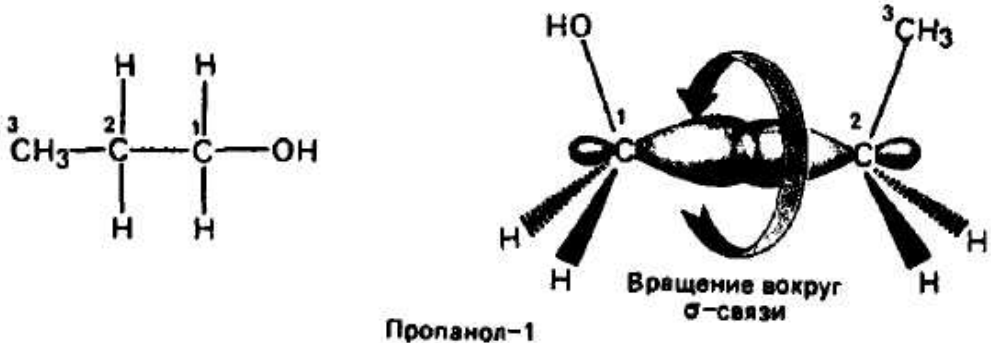
Конформация молекулы – различные ее пространственные формы, возникающие в результате вращения вокруг одинарных σ-связей. Этот вид изомерии характерен для соединений с открытыми цепями и циклоалканов. Переход конформаций друг в друга происходит без разрыва химических связей.

Для изображения результатов вращения по связи С–С пользуются проекционными формулами Ньюмена (1955). Проекции получают, рассматривая молекулу вдоль С–С-связи, вокруг которой происходит вращение.

Пример 1.

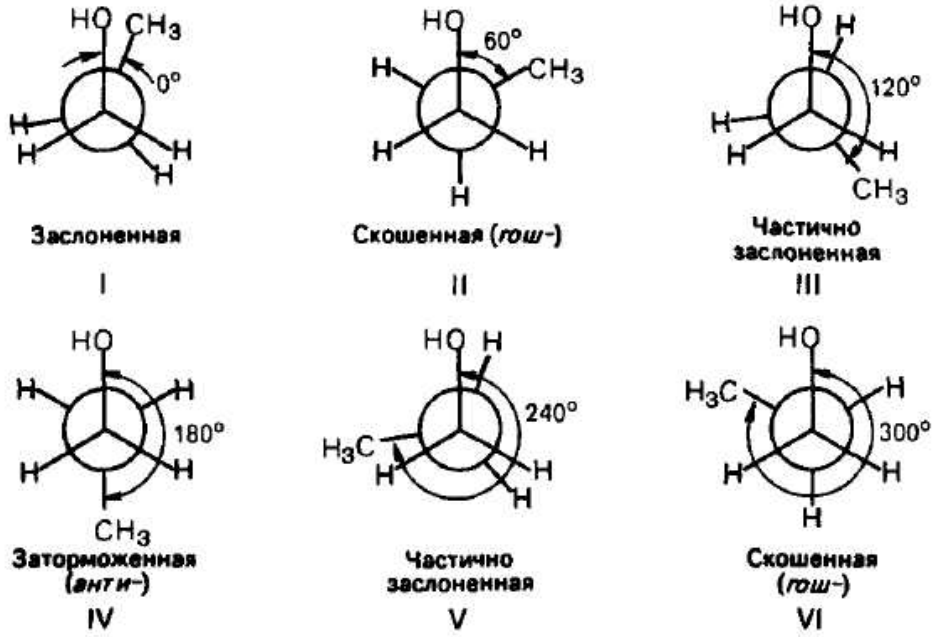
Какие конформации принимает молекула пропанола-1 при вращении вокруг связи С-1–С-2? Какие из них наиболее устойчивы?

В молекуле пропанола-1 атомы углерода имеют тетраэдрическую конфигурацию (в sp^3-гибридное состояние).



Пропанол-1

Относительно С-1—С-2δ-связи возможно вращение, в результате которого при полном обороте молекула принимает множество конформаций, из которых принимаются во внимание шесть, имеющих торсионные углы, кратные 60°: три заслоненные (I, III и V) и три заторможенные (II, IV и VI).



Эти конформации энергетически неравноценны. Заслоненные конформации I, III и V термодинамически менее выгодны, чем заторможенные, из-за взаимного отталкивания электронов противостоящих связей, обусловливающего торсионное напряжение. *Гош*-конформации II и VI менее стабильны, чем *анти*-конформация IV, из-за Ван-дер-ваальсова напряжения, вызываемого взаимным отталкиванием объемных заместителей.

Конфигурационная изомерия

Конфигурациями молекул называют разные пространственные расположения атомов или групп, которые не могут быть переведены друг в друга простым вращением вокруг связей (т.е. без разрыва связей).

Конфигурационные изомеры устойчивы.

Виды конфигурационной изомерии: *геометрическая (цис-транс-изомерия)* и *оптическая.*

Стереоизомеры, отличающиеся друг от друга расположением заместителей по отношению к плоскости двойной связи или цикла, называются *геометрическими.*

Изомер, содержащий заместители по одну сторону от плоскости связи (цикла), называется *цис-изомером*. Если заместители расположены по разные стороны – *транс-изомер.*

Основная причина *цис-транс*-изомерии заключается в невозможности вращения вокруг π-связи без ее разрушения.

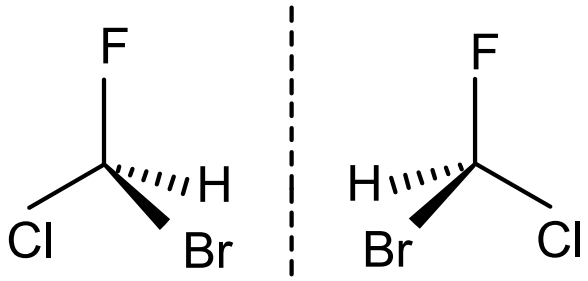
Цис-транс-изомеры отличаются по физическим и химическим свойствам и легко разделяются обычными методами.

В общем случае, когда у атомов углерода, связанных двойной связью, имеется любой набор заместителей, используется *E*-, *Z*-номенклатура, основанная на *старшинстве заместителей, определяемой по атомному номеру*. Конфигурация, в которой два самых старших заместителя располагаются по одну сторону плоскости двойной связи, обозначается *Z* (нем. *zusammen* – вместе), по разные стороны *E* (нем. *entgegen* – напротив).

Оптическая изомерия

Оптическая изомерия характерна для несимметричных соединений, у которых в молекуле имеется атом углерода в состоянии sp^3-гибридизации, связанный с четырьмя различными атомами или группами.

Такой атом углерода называется *ассиметрическим* и обозначается C*. В таких молекулах нет плоскости симметрии. Такие молекулы нельзя перевести друг в друга путем внутреннего вращения. Это свойство называется *хиральностью*. Молекулы называются хиральными. Оптические изомеры, отличающиеся друг от друга как несимметричный предмет от своего зеркального изображения называют *энантиомерами*. Физические и химические свойства у энантиомеров идентичны, но по отношению к плоскополяризованному свету они ведут себя поразному.



Хиральные соединения проявляют оптическую активность.

При прохождении плоско-поляризованного света через раствор оптического изомера хирального соединения плоскость поляризованного света поворачивается на определенный угол: влево (против часовой стрелки) у левовращающего изомера (он обозначается «–»), вправо (по часовой стрелке) у правовращающего («+»).

Удельное вращение вещества (α) – угол, на который поворачивается плоскость поляризации света при прохождении плоско-поляризованного луча через раствор с концентрацией 1 г/мл при толщине раст-

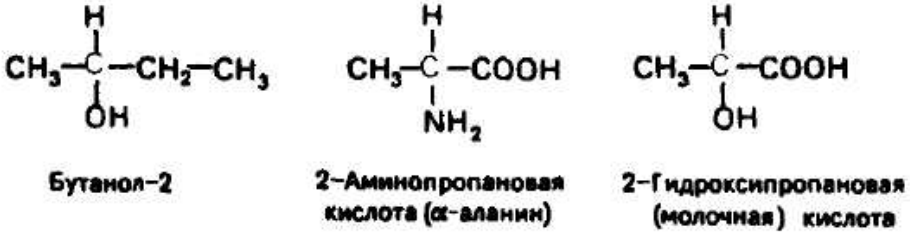
вора 10 см. Это величина постоянная для оптически активного вещества при определенных условиях измерения, и она определяется экспериментально. Измерение производится на поляриметре.

Эквимолярная смесь энантиомеров называется *рацематом.* Существуют способы разделения рацематов: с помощью биохимических методов, химических и механических.

Пример 2.

Какие из перечисленных соединений могут существовать в виде энантиомеров: бутанол-1, бутанол-2, аминоуксусная, 2-амино- и 2-гидроксипропановая кислоты?

В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, т.е. имеющие асимметрический атома углерода (у sp^3-гибридизованных атомов углерода имеются четыре разные заместители). Асимметрический атом углерода имеется в молекулах бутанола-2, 2-амино- и 2-гидроксипропановой кислот и, следовательно, эти соединения существуют в виде энантиомеров.



В структурах бутанола-1 и аминоуксусной кислоты у sp^3-гибридизованных атомов углерода имеются по крайней мере два одинаковых заместителя, их молекулы ахиральны и не способны существовать в виде оптически активных форм.

Диастереомеры

Число стереоизомеров значительно возрастает при увеличении числа хиральных центров в молекуле и определяется как 2^n, где n – число хиральных центров.

Стереомеры, не являющиеся энантиомерами, называются *диастереомерами.*

Диастереомеры обладают различием в физических и химических свойствах (величина угла вращения, температуры кипения и плавления, растворимость и др.), и их можно отделить друг от друга обычными методами разделения.

Проекционные формулы Фишера

Для изображения энантиомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера (проекции Фишера).

Правила изображения:

1. Тетраэдр поворачивают так, чтобы две связи, лежащие в горизонтальной плоскости, были направлены к наблюдателю, а две вертикальные – от наблюдателя.

2. Полученное расположение переносят на лист.

3. Преобразуют полученную проекцию путем **четных** перестановок так, чтобы старшая группа была сверху.

4. Связи, находящиеся перед плоскостью бумаги, изображаются горизонтально, а те, что за плоскостью, – вертикально.

Преобразования, превращающие формулу в формулу энантиомера:

а) нечетное число перестановок;

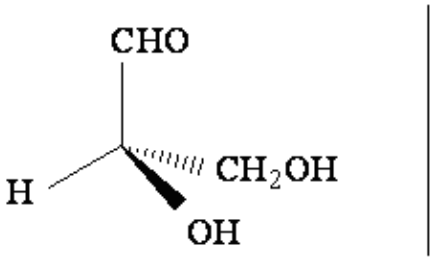
б) поворот всей формулы но 90º.

Если делают четное число перестановок или поворачивают формулу на бумаге на 180º, то конфигурация не меняется.

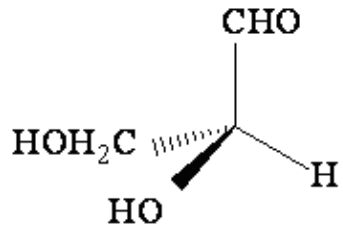
Относительная и абсолютная конфигурации

Относительную конфигурацию хиральных центров определяют по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией – *глицериновому альдегиду*. Его правовращающему изомеру была приписана *D*(+) конфигурация, а левовращающему (энантиомеру) *L*(–).

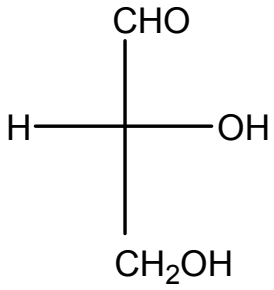
Знаки вращения не имеют прямой связи с конфигурацией и устанавливаются экспериментально.

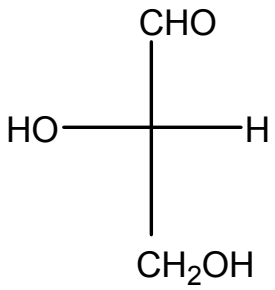


D-(+)-глицериновый альдегид



L-(-)-глицериновый альдегид



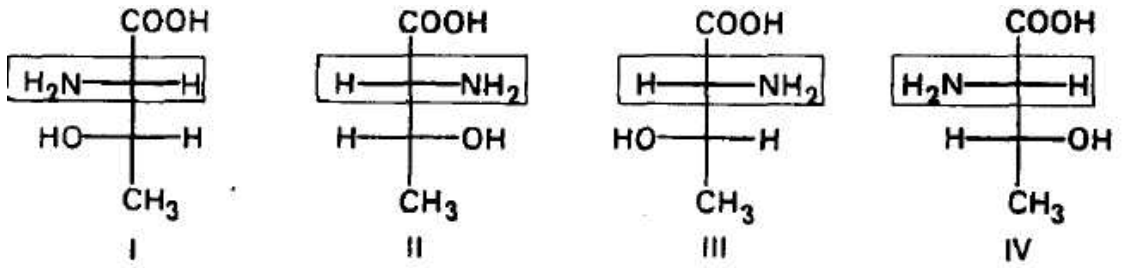


Так как *D-, L*-номенклатура не является универсальной, она имеет ограничения в применении.

Пример 3.

Какие конфигурационные стереоизомеры возможны для 2-амино-3-гидроксибутановой кислоты?

В молекуле 2-амино-3-гидроксибутановой кислоты два центра хиральности (два асимметрических атома углерода). Следовательно, она может существовать в виде четырех конфигурационных стереоизомеров ($2^n = 4$, при $n = 2$).



Стереоизомеры I и II, III и IV-пары энантиомеров. Пары I и III, I и IV, II и III, II и IV не соотносятся как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение, они – пары диастереомеров.

При отнесении 2-амино-3-гидроксибутановой кислоты к *D*- или *L*-стереохимическому ряду используется так называемый гидроксикислотный ключ (для амино- и гидроксикислот). С конфигурацией глицеринового альдегида сравнивается конфигурация асимметрического атома с наименьшим номером. По этому правилу стереоизомеры I и IV относятся к *L*-ряду, а II и III – к *D*-ряду.

R-, *S*-номенклатура

Для обозначения абсолютной конфигурации пространственных изомеров используют *R*-, *S*-*номенклатуру*. Она основана на принципе старшинства групп Канна – Ингольда – Прелога.

Старшинство заместителей определяется по атомному номеру элемента, связанного с центром хиральности:

$$I > Br > Cl > –SH > –OH > –NH_2 > –CRRR$$

Водород – всегда младший.

Если номера атомов, связанных с центром хиральности, одинаковы, то сравниваются атомы во втором и т.д. слоях (рядах):

$$CH_2Cl > CH_2OH > –CH_2–CH_3 > CH_3$$

Из двух изотопов старшим будет более тяжелый.

Атомы, связанные двойной связью, считаются два раза, а связанные тройной связью – три раза.

$$–C{\equiv}CH > –CH{=}CH_2 > CH_2–CH_3$$

$$COOH > –CHO > CH_2OH$$

Тетраэдрическую формулу молекулы располагают так, чтобы самый младший заместитель был направлен от наблюдателя. Если в полученном изображении изомера заместители при ассиметрическом атоме углерода располагаются в порядке снижения старшинства по часовой стрелке, то энантиомер имеет *R*-конфигурацию, если против часовой стрелки – то *S*.

Определение абсолюной конфигурации по формуле Фишера.

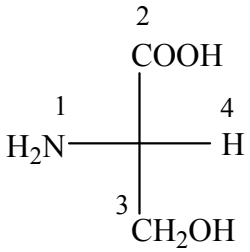
1. Преобразуют формулу Фишера путем четного числа перестановок у атома углерода так, чтобы младший заместитель был внизу на вертикальной линии (а второй по старшинству – вверху).

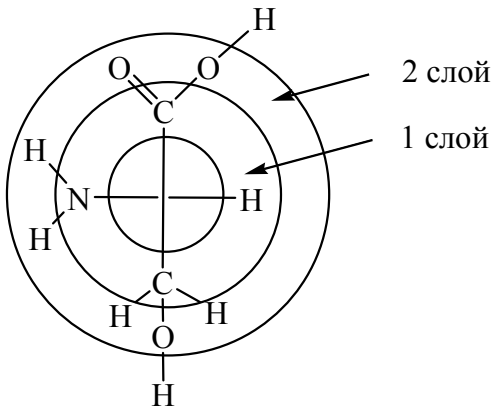
2. Если падение старшинства групп (1→2→3) происходит по часовой стрелке, то – конфигурация *R* (правая), если против – то *S* (левая).

Пример 4.

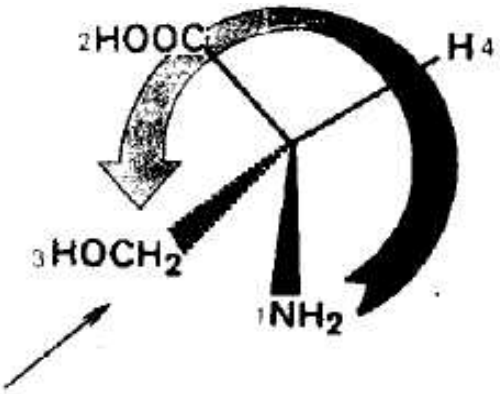
Обозначьте конфигурацию *L*-2-амино-3-гидроксипропановой кислоты по *R-, S*-системе.

Старшинство заместителей в *R*-, *S*-системе определяется атомным номером элемента, связанного непосредственно с центром хиральности. Самым старшим заместителем в молекуле *L*-2-амино-3-гидроксипропановой кислоты является аминогруппа (^{7}N), самым младшим – водород (^{1}H). Для определения порядка старшинства между карбоксильной COOH и спиртовой CH_2OH группами, имеющими в первом «слое» одинаковые атомы (^{6}C), сравнивают атомные номера элементов второго слоя, так как кислород карбоксильной группы, связанный двойной связью с углеродом, считается дважды. Таким образом, заместители у хирального атома углерода в 2-амино-3-гидроксипропановой кислоте имеют следующий порядок уменьшения старшинства: NH_2>COOH>CH_2OH>H.

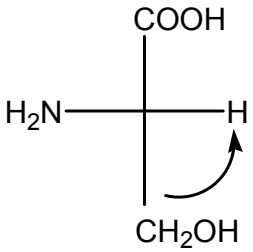




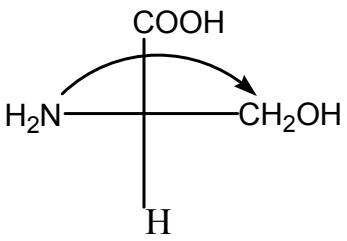
При обозначении конфигурации по *R-, S*-системе молекулярную модель *L*-серина располагают в пространстве так, чтобы младший заместитель был удален от глаза наблюдателя. Уменьшение старшинства при этом происходит против хода часовой стрелки, поэтому *L*-серину приписывают *S*-конфигурацию.



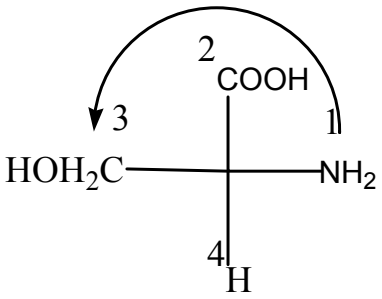
Или с помощью четного числа перестановок проекционную формулу Фишера преобразовываем так, чтобы младший заместитель (H) оказался вверху или внизу проекции, что соответствует положению, наиболее удаленному от глаза наблюдателя. Остальные заместители при этом будут располагаться в порядке уменьшения старшинства. Если старшинство групп уменьшается по часовой стрелке, то конфигурация *R* (правая), если против, то *S* (левая). После двух перестановок видно, что хиральный центр в *L*-серине имеет *S*-конфигурацию.



первая перестановка



вторая перестановка



(*S*)-2-амино-3-гидроксипропановая кислота

Выполните упражнения

1. Сколько существует изомерных алкенов с разветвленным углеродным скелетом из четырех атомов углерода? Запишите их структурные формулы и дайте названия по номенклатуре ИЮПАК.

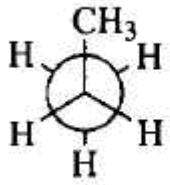
2. Напишите формулы всех возможных изомеров алкадиенов состава C_5H_8. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.

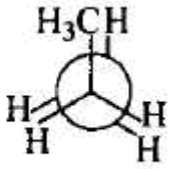
3. Запишите структурные формулы всех изомерных алкинов состава C_5H_8 и дайте названия им по номенклатуре ИЮПАК.

4. Выведите структурные формулы изомерных спиртов состава $C_5H_{11}OH$ с разветвленным углеродным скелетом. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.

5. Запишите структурные формулы всех изомерных кетонов и альдегидов состава $C_5H_{10}O$ и дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

6. Укажите, какая из двух показанных ниже конформаций пропана более устойчива. Дайте объяснения.

а) 

б) 

7. В каких случаях будет наблюдаться оптическая изомерия? Нарисуйте проекции Фишера оптических изомеров:

а) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

в) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$

б) $HOH_2C-CHOH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$

г) $H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3$

8. Сколько конфигурационных изомеров имеет 2-гидрокси-3-метилпентановая кислота? Изобразите их и покажите энантиомеры и диастереомеры.

9. Составьте проекционные формулы Фишера 2-хлорбутана. Обозначьте по *R*-, *S*-системе конфигурацию хирального центра соединения.

10. Какие из соединений, указанных ниже, существуют в виде цис-транс-(или *Z*-, *E*-)изомеров? Изобразите эти изомеры.

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$

$C_6H_5-CH=CH_2$

$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_3$

$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$

$C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH-Cl$

$CH_2=CH-OCH_3$

СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Цель занятия: научиться различать индуктивные и мезомерные эффекты заместителей и их влияние на реакционные центры молекул.

Вопросы для подготовки

1. Понятие о взаимном влиянии атомов в молекуле. Электронные эффекты заместителей в насыщенных системах (индуктивный эффект).

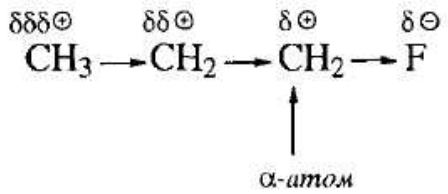
2. Сопряжение ковалентных связей в молекуле. Особенности строения сопряженных систем на примерах молекул бутадиена-1,3, бензола и пропеновой кислоты. *p*,π-сопряжение и π,π-сопряжение.

3. Электронные эффекты заместителей в сопряженных системах. Мезомерный эффект. Суммарное влияние заместителей в молекуле. Электронодоноры и электроноакцепторы.

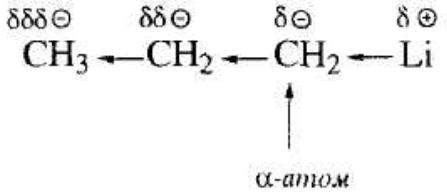
Материал для самостоятельного изучения

Индуктивный эффект – влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения электронов σ-связей.

I-эффект передается по цепи σ-связей с затуханием и наиболее сильное влияние оказывает на *α*-углеродный атом. Электроноакцепторные заместители, уменьшающие электронную плотность соседних σ-связей, оттягивают на себя общую электронную пару σ-связи, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I_{эф}$). Электронодонорные заместители способствуют повышению электронной плотности в цепи и проявляют $+I_{эф.}$



$-I_{эф}$ атома фтора

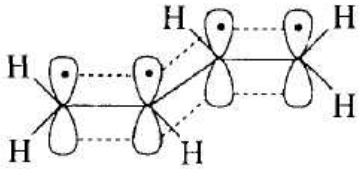


$+I_{эф}$ атома лития

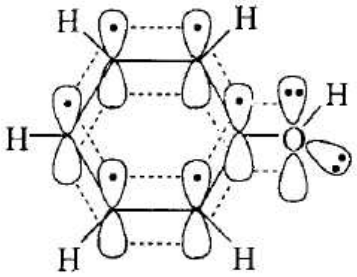
Эффекты сопряжения

Эффекты сопряжения характерны для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие неподеленные электронные пары (НЭП). Благоприятные пространственные условия для делокализации π-электронов кратных связей и *p*-электронов гетероатомов по схеме бокового перекрывания показаны на примере молекул 1,3-бутадиена, бензола и фенола.

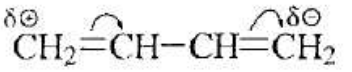
Вследствие эффекта сопряжения электроны кратных связей, а также НЭП гетероатомов оказываются между более чем двумя атомами. Ковалентные связи в таких соединениях называют делокализованными.



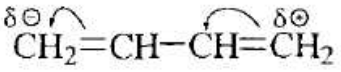
1,3-бутадиен

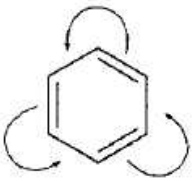


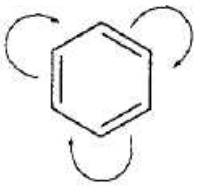
фенол



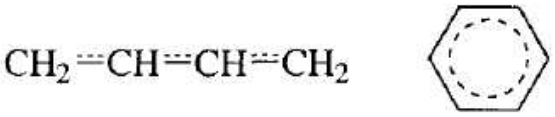
или







Комбинацию соответствующих прямых и изогнутых стрелок, понимаемую как делокализация («размазывание») электронной плотности по нескольким атомам молекулы, иногда заменяют штриховым изображением:



Эти формулы и формулы с наборами прямых и изогнутых стрелок изображают делокализованное состояние электронов в молекулах.

В эффектах сопряжения заместители, присоединенные к углеводородному фрагменту, могут проявлять как электронодонорное, так и электроноакцепторное влияние. Направление и глубина смещения (величина мезомерного эффекта) зависят от относительной электроотрицательности (ОЭО) заместителя, числа электронов, размера *p*-орбитали.

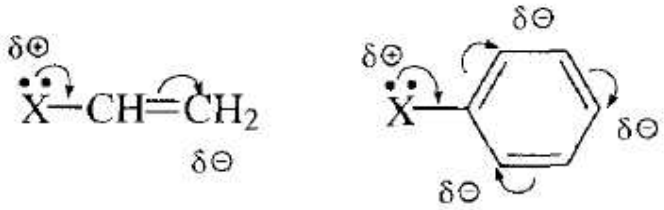
Мезомерный эффект ($M_{эф}$) – влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения π-электронов кратных связей или неподеленных электронных пар гетероатомов.

$M_{эф}$ передается в сопряженной системе без затухания.

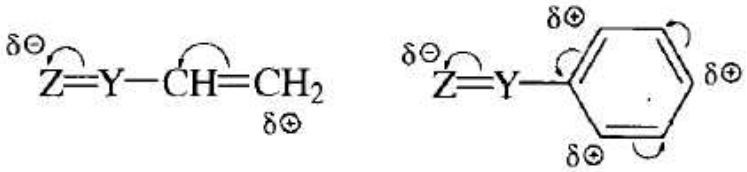
Заместители, способные к полной или частичной передаче пары электронов в сопряженную систему (электронодоноры), обладают положительным эффектом сопряжения (+*M*-эффект). Заместители, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, оттягивают на себя электронную плотность. Они характеризуются отрицательным эффектом сопряжения (–*M*-эффект).

+$M_{эф}$ обладают группировки, имеющие неподеленные пары электронов, особенно отрицательный заряд. Чем меньше ОЭО, тем выше способность заместителя предоставлять свою неподеленную пару электронов в сопряжение.

−$M_{эф}$ обладают участники сопряженной системы, содержащие кратную связь с электроотрицательным атомом, оттягивающим на себя делокализованную электронную плотность.



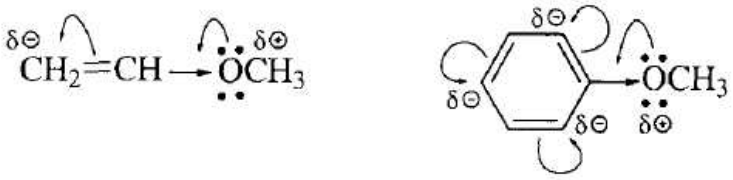
+*M*-эффект заместителя X X



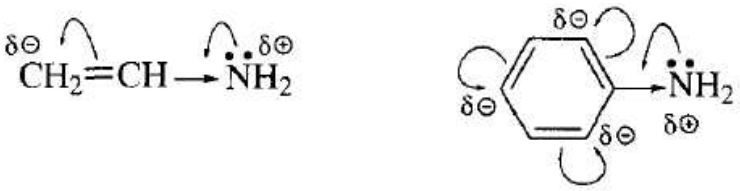
–*M*-эффект заместителя Z = Y

Заместители, способные к эффекту сопряжения, одновременно проявляют в соответствующих соединениях и индуктивный эффект. При этом *M*- и *I*-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление.

–*M*- и *I*-эффекты формальной группы и цианогруппы



+*M*- и –*I*-эффекты метоксигруппы



+*M*- и –*I*-эффекты аминогруппы

Таблица 4

Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Электронный эффект		Суммарное влияние
	Индуктивный	Мезомерный	
–R	+*I*	–	Электронодонор
$-NH_2$, $-NR_2$	–*I*	+*M*	Электронодонор (+*M* > –*I*)
–OH	–*I*	+*M*	Электронодонор (+*M* > –*I*)
–OR	–*I*	+*M*	Электронодонор (+*M* > –*I*)
–F, –Cl, –Br, –I	–*I*	+*M*	Электроноакцептор (–*I* > +*M*)
$-NO_2$	–*I*	–*M*	Электроноакцептор
–COOH	–*I*	–*M*	Электроноакцептор
$-SO_3H$	–*I*	–*M*	Электроноакцептор
>C=O	–*I*	–*M*	Электроноакцептор

Чтобы определить, есть ли в молекуле *M*-эффект и каков его знак, надо:

1) найти в молекуле сопряженную систему связей;

2) установить тип сопряженной системы;

3) если сопряженная система симметрична, то в молекуле *M*-эффекта нет;

4) если в молекуле имеется *p,*π-сопряженная система, то возникает $+M_{эф}$; если же система несимметричная и в ней есть π,π-сопряжение, то возникает $-M_{эф}$.

Выполните упражнения

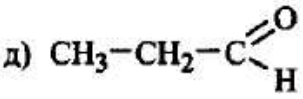
1. В каких случаях имеет место сопряжение? Укажите тип сопряжения.

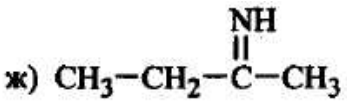
а) $CH_3–CH=CH–CH_2$

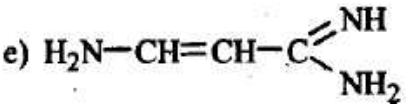
б) $Cl–CH=CH_2$

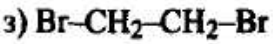
в) $CH_3–CH=CH–CH_2–CH=CH_2$

г) $CH_2=CH–CH_2–Br$

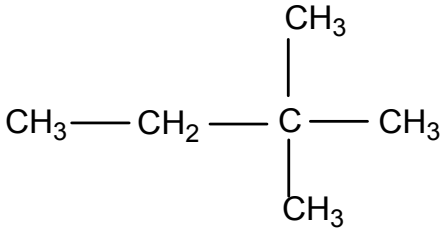
д) 

ж) 

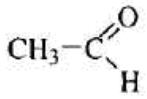
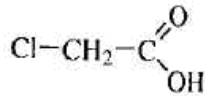
е) 

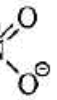
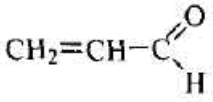
з) 

2. В каких из изображенных соединений заместители проявляют $+I_{эф}$, $-I_{эф}$? Обозначьте графически названный эффект функциональных групп в молекулах:

а) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$;
б) $CH_2=CH–COOH$
в) $CH_2=CH–Br$
г) $HOOC–CH_2–CH_2–CH_2–N^+(CH_3)_3$
д) $CH_3–(CH_2)_2–CH_2–Na$
е) 
ж) $CH_2=CH–COH$
з) $CH_3–CH_2–CH_2–N^+(CH_3)_3$
и) $CH_2=CH–SO_3H$
к) $CH_3–CH_2–O^-$
л) $CH_3–CH=CH–CH_3$
м) $CH_2=CH–OH$

3. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях. Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие – электроноакцепторными?

а) $CH_3–CH_2–F$ б) $CH_3–CH_2–CH=CH_2$ в)  г) 

д) $CH_2=CH–Cl$ е)  ж)  з) $CH_2=CH–CF_3$

АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств алифатических углеводородов.

Ациклические или алифатические углеводороды – соединения с открытой цепью углеродных атомов, они могут быть насыщенными (предельными) и ненасыщенными (непредельными).

Ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2}, называют **алканами,** или парафинами.

Алкены (олефины) – непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь.

Гомологический ряд алкенов выражается общей формулой C_nH_{2n}.

Алкадиены (диолефины) – непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи в углеродной цепи. Общая формула C_nH_{2n-2}.

Алкины – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь. Общая формула C_nH_{2n-2}.

Вопросы для подготовки

1. Строение, изомерия, номенклатура алканов, алкенов, алкадиенов и алкинов.

2. Характер химических связей в алканах, алкенах, сопряженных алкадиенах и алкинах.

3. Физические свойства.

4. Химические свойства алканов:

4.1. Реакции замещения: механизм реакций свободнорадикального замещения (цепной механизм при взаимодействии с галогенами). Понятие о региоселективности реакций. Реакции нитрования (реакция М. И. Коновалова), сульфоокисления, сульфохлорирования.

4.2. Реакции окисления (горение, окисление кислородом воздуха в присутствии катализаторов).

4.3. Термические превращения алканов (термический и каталитический крекинг, изомеризация).

5. Особенности химических свойств циклоалканов.

6. Способы получения и применение алканов.

7. Химические свойства алкенов:

7.1. Реакции присоединения: гидрирование; механизм реакций электрофильного присоединения (A_E), направление реакций A_E, правило В. В. Марковникова и отклонения от него. Присоединение галогенов, кислот, спиртов, гидратация, алкилирование. Качественные реакции на наличие двойной связи.

7.2. Реакции радикального галогенирования по C_α–H у алкенов.

7.3. Окисление кислородсодержащими окислителями: кислородом воздуха (горение); кислородом в присутствии катализаторов; перманганатом калия в нейтральной или слабощелочной среде (реакция Вагнера – качественная реакция на наличие двойной связи); окисление в более жестких условиях (с разрывом по двойной связи).

7.4. Полимеризация алкенов. Особенности строения и свойств полимеров.

8. Способы получения и применение алкенов.

9. Химические свойства сопряженных алкадиенов.

9.1. Реакции присоединения к сопряженным алкадиенам. Соотношение изомерных продуктов присоединения в зависимости от условий проведения реакции; гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование.

9.2. Диеновые синтезы. Реакция Дильса – Альдера.

9.3. Реакции полимеризации. Каучуки. Мономеры, используемые для полимеризации. Виды синтетических каучуков, их применение.

10. Способы получения алкадиенов.

11. Химические свойства алкинов:

11.1. Реакции присоединения.

11.1.1. Гидрирование.

11.1.2. Электрофильное присоединение по тройной связи. Галогенирование, гидрогалогенирование, присоединение воды (реакция Кучерова), присоединение карбоновых кислот.

11.1.3. Нуклеофильное присоединение (A_N) по тройной связи. Винилирование. Присоединение спиртов (реакция Фаворского), синильной кислоты.

11.2. Реакции замещения у алкинов, имеющих концевую тройную связь. Образование ацетиленидов. Образование алкинидов серебра и меди (качественная реакция на тройную связь).

11.3. Олигомеризация (димеризация, тримеризация, тетрамеризация).

12. Способы получения и применение алкинов.

Материал для самостоятельного изучения

Диеновые углеводороды

Алкадиены (C_nH_{2n-2}) – непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи в углеродной цепи.

По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют так же, как и этиленовые, заменяя суффикс **-ен** на **-диен** (две двойные связи). Положение каждой двойной связи обозначают цифрой.

Часто применяют рациональные и тривиальные названия (например, дивинил, изопрен и т.д.).

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают алкадиены:

– *кумулированные,* или *алленовые*: $CH_2=C=CH_2$ – пропадиен (аллен);

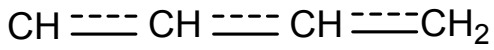
– *сопряженные,* или *конъюгированные*: $CH_2=CH—CH=CH_2$ – бутадиен-1,3 (дивинил);

– *изолированные,* или *несопряженные*: $CH_2=CH-CH_2-CH_2=CH_2$ – пентадиен-1,4.

Кумулированные диены труднодоступны и малоизучены. Изолированные алкадиены ведут себя аналогично простым алкенам.

Наибольшее практическое значение имеют алкадиены с сопряженными двойными связями. Они способны полимеризоваться и образовывать ценные полимерные материалы.

Особенности строения 1,3-сопряженных алкадиенов. В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации и лежат в одной плоскости. Это способствует взаимодействию подвижных π-электронных облаков двух соседних связей, т.е. π,π-сопряжению, приводящему к делокализации электронной плотности с возникновением единого π-электронного облака, охватывающего все четыре атома углерода.



Поэтому сопряженную систему в бутадиене-1,3 надо рассматривать как одно целое, а не как простую комбинацию двух двойных связей.

Химические свойства. Реакции присоединения идут в двух направлениях: 1,2- и 1,4-присоединение. Соотношение изомерных продуктов присоединения определяется температурой реакции, полярностью растворителя, характером реагента.

Присоединение водорода. Водород в момент выделения присоединяется к бутадиену-1,3 в положение 1,4, а газообразный водород над Ni гидрирует бутадиен до бутана или присоединяется в положение 1,2.

Присоединение галогеноводородов:

$$CH_2=CH–CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3–CHCl–CH=CH_2 + CH_3–CH=CH–CH_2Cl.$$

1,2-присоединение 1,4-присоединение

Присоединение галогенов:

$$CH_2=CH–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow BrCH_2–CHBr–CH=CH_2 + BrCH_2–CH=CH–CH_2Br$$

1,2-присоединение 1,4-присоединение

В обоих случаях при низкой температуре, в основном, образуется продукт 1,2-присоединения, поскольку скорость его образования выше. При высокой температуре преобладает термодинамически более стабильный продукт 1,4-присоединения.

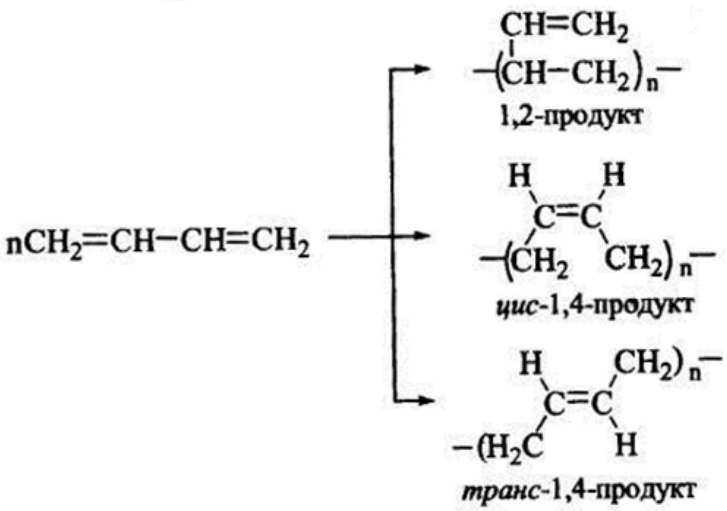
Радикальное присоединение. 1,3-алкадиены вступают в реакции радикального присоединения легче алкенов, так как при этом образуются более стабильные промежуточные радикалы. В основном получаются 1,4-продукты, так как аллильный радикал должен существовать дольше, чем аллил-катион до столкновения с новой реагирующей частицей.

Диеновые синтезы являются одними из наиболее важных реакций, применяемых для получения многих циклических органических соединений. Этот вид реакций состоит в 1,4-присоединении алкена или алкина (диенофила) к диену с сопряженными двойными связями (синтез Дильса – Альдера, 1928).

Простейшим примером диенового синтеза служит реакция присоединения этилена к бутадиену-1,3:

циклогексен

Реакции полимеризации диеновых углеводородов исключительно важны в практическом отношении, так как в результате образуются широко используемые продукты – каучуки. Реакции полимеризации протекают с присоединением в 1,4- и 1,2-положения. Кроме *бутадиена,* из алкадиенов в промышленности полимеризации подвергают также *изопрен, хлоропрен, смеси бутадиена со стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом, пропиленом*.

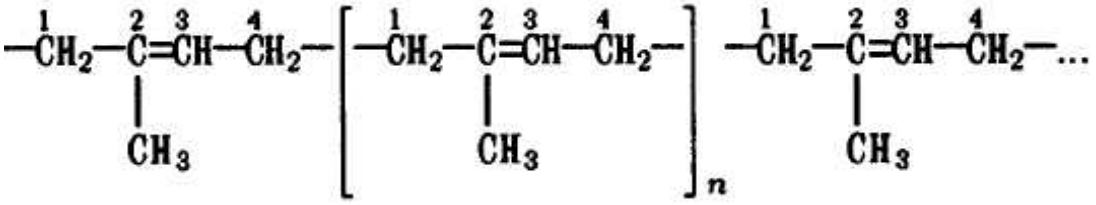


Если полимеризации подвергается мономер одного типа, то получают *гомополимер*, если смесь мономеров – то *сополимер.*

Реакция полимеризации носит цепной характер и протекает по свободнорадикальному или ионному механизму, идет в присутствии катализаторов или инициаторов. Полимеры на основе 1,3-алкадиенов называются каучуками.

Каучуки бывают натуральными и синтетическими.

Натуральный каучук – стереорегулярный полимер изопрена с молекулярной массой от 5000 до 300 000.



Каучуки находятся в виде коллоидной дисперсии в млечном соке (латексе) многих тропических растений Южной и Северной Америки, Юго-Восточной Азии из коры и листьев некоторых растений Юго-Восточной Азии, Центральной и Южной Америки. Подобно диеновым углеводородам, каучук склонен к реакциям присоединения (например, с бромом, бромоводородом и др.)

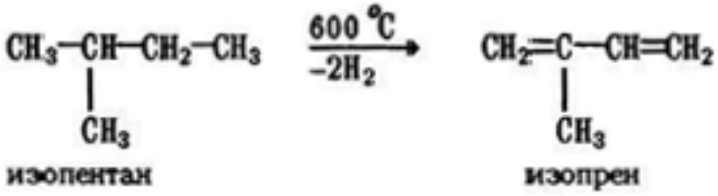
Синтетические каучуки. Производство синтетического каучука из дивинила (бутадиена-1,3) впервые было разработано и организовано в промышленных масштабах С. В. Лебедевым в 1930 г. в России. В настоящее время с использованием катализаторов Циглера – Натта получают стереорегулярные каучуки, выгодно отличающиеся своими свойствами: в зависимости от вида износо- и морозостойкостью, устойчивостью к органическим растворителям, кислороду, маслам, к нагреванию и износу, стойкостью к химическим реагентам. Каучуки применяют в шинном производстве, в производстве обуви и других резинотехнических изделий, для изоляции проводов и кабелей, в виде латекса применяют в производстве бумаги и нетканых текстильных изделий.

Способы получения 1,3-алкадиенов

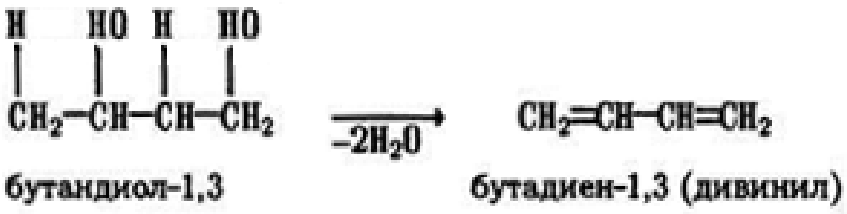
1. Дивинил и изопрен могут быть получены из продуктов пиролиза нефти.

2. Основной промышленный способ получения бутадиена-1,3 (дивинила) состоит в дегидрировании н-бутана или н-бутилена над хромоалюминиевым (оксид хрома на оксиде алюминия) катализатором.

3. Изопрен получают дегидрированием изопентана или изоамиленов (пентан-лентеновой фракции газов крекинга нефти:

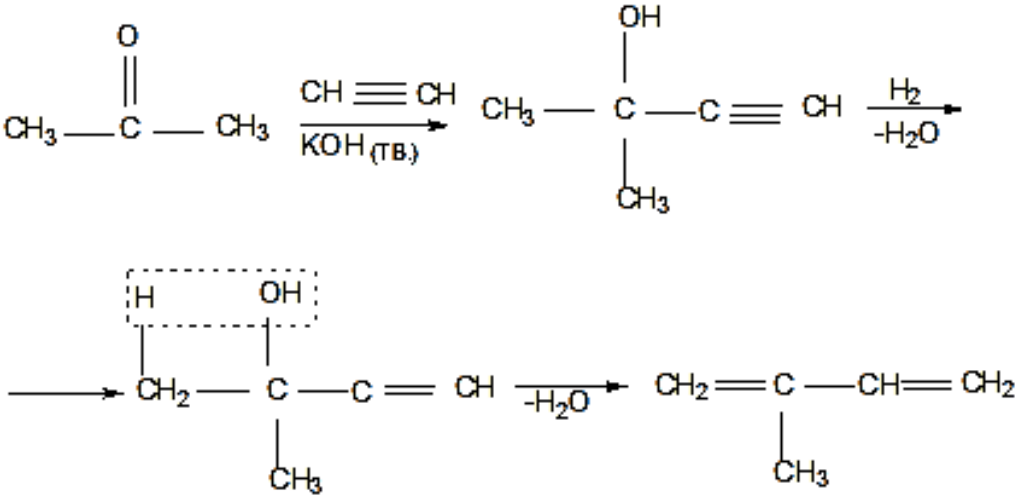


4. Дивинил и изопрен получают дегидратацией гликолей:



Дивинил по способу С. В. Лебедева (1931) получают методом каталитического превращения этанола или из уксусного альдегида (модификация этого метода). Процесс протекает с применением дегидратирующе-дегидрирующих катализаторов (Al_2O_3 – ZnO) при 450 ºС.

5. Метод А. Е. Фаворского. Взаимодействие ацетона и ацетилена при 40 ºС:



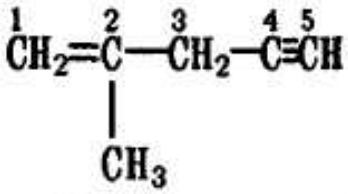
Алкины

Алкины (C_nH_{2n-2}) – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь. В отличие от алкенов, менее распространены в природе, но полиацетилены найдены во многих растениях.

Ацетилен CH≡CH имеет линейное строение. Атомы углерода в молекуле ацетилена находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Атомы углерода связаны одной σ- и двумя π-связями. Связь С–Н более полярна, чем в молекулах этилена и этана, поэтому ацетиленовые углеводороды должны быть более сильными кислотами, чем алкены и алканы.

Изомерия ацетиленовых углеводородов определяется двумя факторами: строением основной углеродной цепи и положением в ней тройной связи.

По систематической номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют с употреблением суффикса ***-ин*** (пентин-2). Если молекула содержит одновременно двойную и тройную связи, то предпочтение в нумерации отдается двойной связи:



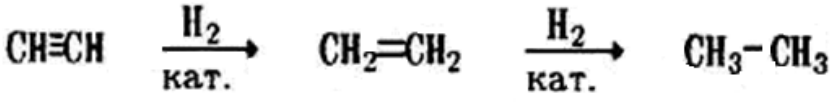
2-метилпентен-1-ин-4

Физические свойства алкинов. В гомологическом ряду ацетиленов при н.у. ацетилен, метилацетилен ($CH_3C{\equiv}CH$ – аллилен), этилацетилен – газообразные вещества. Начиная с бутина-2 и до гептадецина алкина – жидкости, начиная с октадецина-1 – твердые вещества. Алкины хорошо растворимы в органических растворителях, хуже – в воде.

Чистый ацетилен не имеет запаха. Технический ацетилен имеет неприятный специфический запах, который объясняется присутствием различных примесей. Ацетилен образует с воздухом взрывоопасные смеси. В сжатом и особенно в жидком состоянии он может взрываться от малейшего удара.

Химические свойства. Алкины способны вступать в реакции присоединения, замещения, окисления, полимеризации и конденсации.

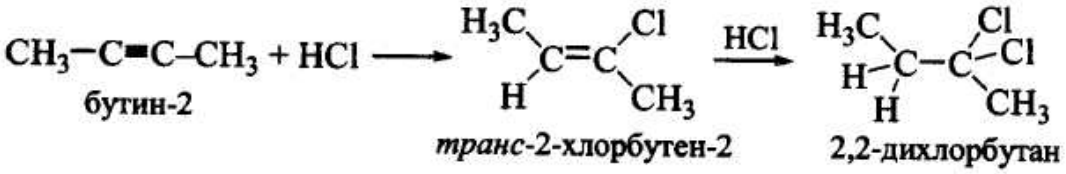
Гидрирование идет в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) доалкенов и алканов:



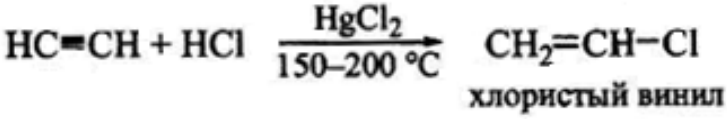
ацетилен этилен этан

Электрофильное присоединение у алкинов идет по тому же механизму, что и у алкенов, но медленнее из-за более прочной C_{π}–C связи. Слабые электрофилы с алкинами не реагируют. В то же время алкины более активны в реакциях нуклеофильного присоединения (со спиртом, аммиаком и др.).

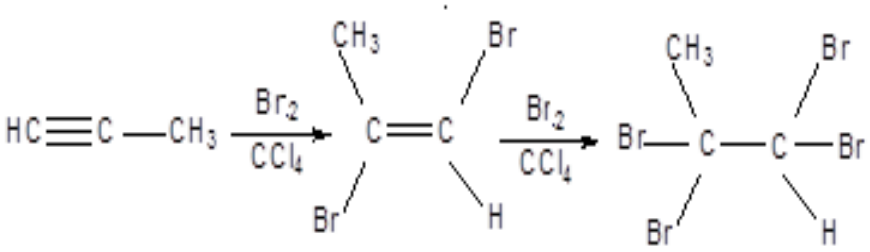
Присоединение галогеноводородов идет по типу *транс*-присоединения:



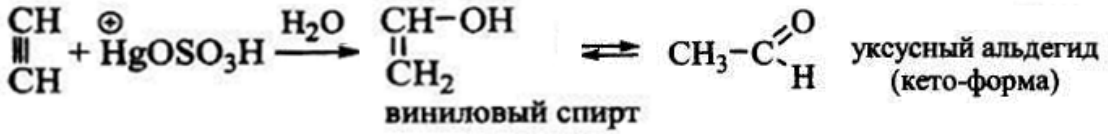
Примером важной в практическом плане реакции является промышленное производство *хлористого винила*, используемого для получения поливинилхлорида (ПВХ), широко распространенного полимера. Реакция идет в газовой фазе при 150–200 °С в присутствии солей ртути:



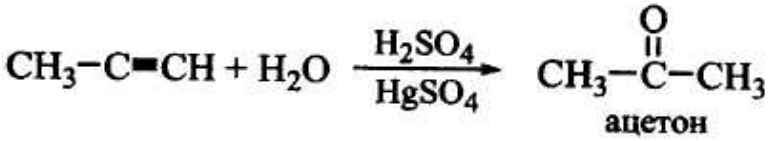
Галогенироваиие (*присоединение* Cl_2, Br_2, I_2):



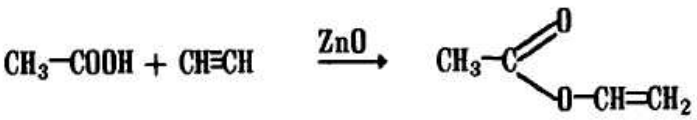
Присоединение воды к алкинам идет легче, чем к алкенам, в кислой среде в присутствии солей ртути, кадмия, цинка (реакция М. Г. Кучерова, 1881). Эта реакция используется в промышленности при производстве уксусного альдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, дивинилового каучука.



Гомологи ацетилена в реакции Кучерова образуют кетоны



Присоединение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты в кислой среде (катализаторы – кислоты, кислоты Льюиса) образуют сложные эфиры.



уксусная кислота — винилацетат

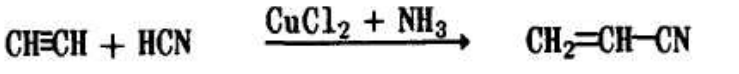
Сложный эфир – *винилацетат* применяют в качестве мономера для получения *поливинилацетата*.

Нуклеофильное присоединение. *Винилирование спиртов* (А. Е. Фаворский, 1887).

этилвиниловый эфир

Винильные соединения далее используются для полимеризации с получения поливинилацетата, полиакрилонитрила и т.д.

Взаимодействием ацетилена с синильной кислотой можно получить акрилонитрил:



акрилонитрил

Акрилонитрил – очень важный продукт, который в качестве мономера служит для получения синтетического волокна – нитрона.

Реакции замещения. Водородные атомы в ацетилене способны замещаться на металл в щелочной среде (*реакция металлирования*). В результате образуются металлические производные – *ацетилениды*. Алкины, в отличие от алканов и алкенов, имеют поляризованную C_{sp}–H связь. Такой поляризации достаточно, чтобы ацетиленовые углеводороды проявляли кислотные свойства под действием сильных оснований.

1) R-C≡C-H + $NaNH_2$ → R-C≡C-Na + NH_3

2) R-C≡C-Na + R´-Br → R-C≡C-R´ + NaBr

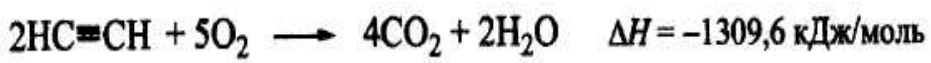
3) HC≡CH + 2[$Ag(NH_3)_2$]OH → AgC≡CAg +4NH_3 + 2H_2O

Реакция (2) используется для удлинения цепи алкинов. Ацетилениды серебра (светло-желтые) или меди (CuC≡CCu – красные) легко получаются при взаимодействии алкинов, имеющих концевую тройную связь, с аммиачными растворами солей серебра или меди и использу-

ются для выделения таких алкинов из смесей в чистом виде. Это – *качественные реакции на концевую тройную связь*.

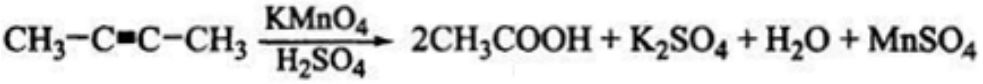
Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии взрываются от трения, удара, искры и т.д., но во влажном состоянии нечувствительны к механическим воздействиям.

Окисление алкенов. Ацетилен горит сильно коптящим пламенем (избыток углерода) с выделением большого количества теплоты:



$$2HC{\equiv}CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H = -1309{,}6\ \text{кДж/моль}$$

Алкины окисляются значительно труднее алкенов. *Сильные окислители окисляют алкины с разрывом тройной связи до карбоновых кислот*.

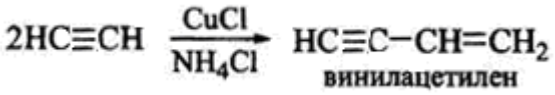


$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} 2CH_3COOH + K_2SO_4 + H_2O + MnSO_4$$

Реакции олигомеризации.

Алкины неохотно вступают в реакции олигомеризации. Эту реакцию используют для удлинения цепи алкинов в небольшое число раз.

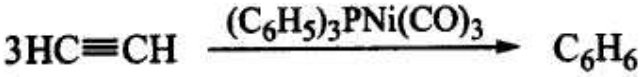
Димеризация (Ю. Ньюленд, 1925):



$$2HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} \underset{\text{винилацетилен}}{HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

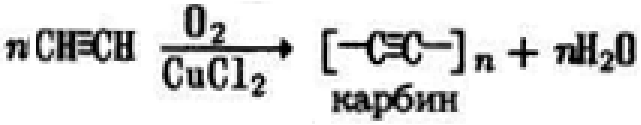
На основе винилацетилена получают хлоропрен, метилвинилкетон, бутадиен, используемые далее в реакциях, полимеризации.

Тримеризация (П. Бертло, 1866, Н. Д. Зелинский и Б. Д. Казанский, 1927).



$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{(C_6H_5)_3PNi(CO)_3} C_6H_6$$

Окислительная поликонденсация:



$$n\,CH{\equiv}CH \xrightarrow[CuCl_2]{O_2} \underset{\text{карбин}}{[-C{\equiv}C-]_n} + nH_2O$$

Карбин – высокомолекулярное соединение, обладающее исключительной термостойкостью (выдерживает нагревание до 2300 ºС). Карбин можно отнести к третьему аллотропному видоизменению углерода (*sp*-гибридизация атома углерода, в алмазе – sp^3, а графите – sp^2).

Получение алкинов. Получение *ацетилена* проводят разложением водой карбида кальция.

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\,^{\circ}C} \underset{\text{карбид кальция}}{CaC_2} + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Гомологи ацетилена получают из дигалогеналканов, содержащих два атома галогена при одном углеродном атоме или при двух соседних, действием спиртового раствора щелочи:

$$\underset{\substack{\text{2,3-дибромбутан}}}{CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_3} \xrightarrow[\text{(спирт)}]{KOH} \underset{\substack{\text{бутин-2}\\\text{(диметилацетилен)}}}{CH_3-C\equiv C-CH_3} + KBr + H_2O$$

$$\underset{\text{2,2-дибромпропан}}{CH_3-CBr_2-CH_3} \xrightarrow[\text{(спирт)}]{NaOH} \underset{\substack{\text{пропин}\\\text{(метилацетилен)}}}{CH_3-C\equiv CH} + NaBr + H_2O$$

Термический крекинг углеводородов природного газа и нефти:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\,^{\circ}C} C_2H_2 + 3H_2$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200\,^{\circ}C} C_2H_2 + 2H_2$$

Практическое значение алкинов. Применение ацетилена связано с выделением большого количества тепла при его горении (температура пламени ≈3000 ºС), что позволяет плавить металлы и использовать ацетилен для сварки или резки металлов.

Сжижение и хранение жидкого ацетилена чрезвычайно опасно из-за легкой взрываемости.

На основе ацетилена получают в больших количествах уксусный альдегид, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, хлористый винил, винилацетат, акрилонитрил, акрилаты, хлоропрен и др.

Выполните упражнения

1. Напишите структурные формулы и назовите по заместительной номенклатуре по 10 первых представителей классов алканов, алкенов,

алкадиенов, алкинов. В соединениях с кратными связями двойные или тройные связи можно ставить в любое возможное положение.

2. Напишите схемы реакций и рассмотрите механизмы хлорирования под действием УФ-облучения:

а) пентана;

б) 2-метилбутана.

3. Напишите правило Марковникова. Напишите схемы реакций бромирования и гидрохлорирования:

а) бутена-2;

б) 2-метилпентена-2;

в) бутина-1.

4. Напишите схемы реакций гидратации:

а) бутена-2;

б) пентена-1.

Приведите механизм реакции гидратации 2-метилбутена-2 в присутствии разбавленной серной кислоты.

5. Предскажите основные продукты реакций:

а) пентена-2 с Br_2 под действием УФ-облучения;

б) пропанол-2 с серной кислотой при 160 °С;

в) гидратации по Кучерову ацетилена и бутина-1.

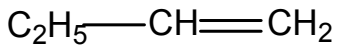
6. Какие продукты образуются при взаимодействии 1,3-пентадиена со следующими реагентами:

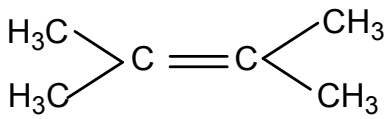
а) 1 моль Br_2 в CCl_4 при 40 °С;

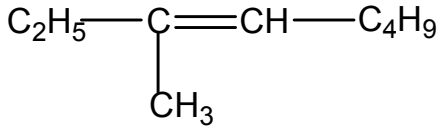
б) 1 моль Br_2 в CCl_4 при –40 °С;

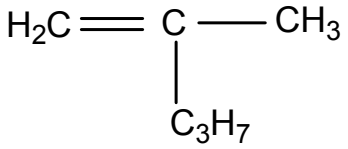
в) избыток HCl?

7. Какие продукты образуются при окислении алкенов нейтральным водным раствором $KMnO_4$; раствором $KMnO_4$ в кислой среде при нагревании?

а) 

б) 

в) 

г) 

8. Составьте схемы реакций, укажите условия протекания реакций:

а) $Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 \rightarrow CO_2$

б) $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_3H_8 \rightarrow C_3H_7Cl \rightarrow C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6$

АРЕНЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств ароматических соединений.

Соединения, содержащие π-электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности, называют **ароматическими** соединениями.

Вопросы для подготовки

1. Строение молекулы бензола. Понятие ароматичности. Изомерия и номенклатура гомологов бензола.
2. Физические свойства бензола и гомологов бензола.
3. Химические свойства бензола.

3.1. Механизм реакций электрофильного замещения. Взаимодействие с галогенами, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование.

4. Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре. Согласованная и несогласованная ориентация.
5. Реакции присоединения к бензолу (гидрирование, хлорирование на свету и озонирование в водной среде). Окисление кислородом.
6. Конденсированные аналоги бензола.
7. Получение и применение ароматических углеводородов.

Материал для самостоятельного изучения

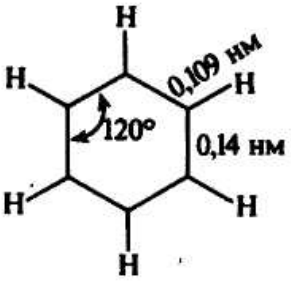
Простейшим ароматическим углеводородом является *бензол* C_6H_6. Бензол имеет циклическое строение и содержит в цикле три сопряженные двойные связи, образующие единую делокализованную шестиэлектронную π-систему, которая называется *ароматической.*

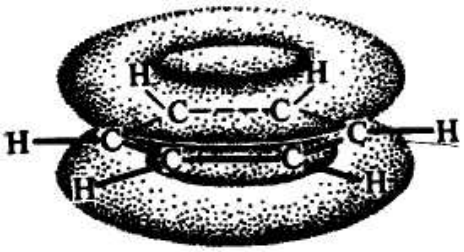
Главным признаком ароматичности по Э. Хюккелю является равномерное распределение π-электронной плотности (делокализация π-электронов) в плоской циклической молекуле. В замкнутой системе сопряжения содержится $4n + 2$ электронов, где n – целое число.

Согласно современным представлениям, молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника со сторонами 0,14 нм. Это расстояние является средним значением между величинами 0,154 нм (длина одинарной связи) и 0,134 нм (длина двойной связи).

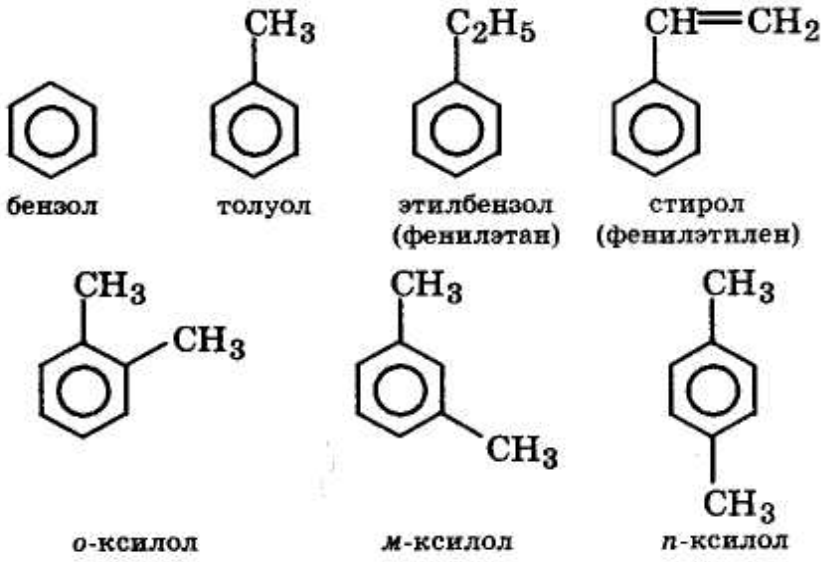
Энергия связи С–С в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2-гибридизации. При этом гибридизованные орбитали атомов углерода образуют σ-связи, которые связывают между собой шесть углеродных атомов и образуют шесть связей С–Н. Негибридизованные 2p-орбитали (по одной от каждого углеродного атома), оси которых перпендикулярны плоскости бен-

зольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из шести делокализованных π-электронов образуется устойчивая замкнутая электронная система.





Углеводороды бензольного ряда рассматриваются как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на группы – алкильные, алкенильные и др.



Ароматические радикалы имеют общее название *арилы* (Ar). Радикал C_6H_5 – называют *фенилом*, C_6H_5–CH_2 – *бензилом.*

Физические свойства. Низшие члены гомологического ряда бензола – чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причем *о*-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем *п*-изомеры.

Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, как правило, легче воды. Ароматические углеводороды не растворимы в воде, но хорошо растворяются во многих органических растворителях.

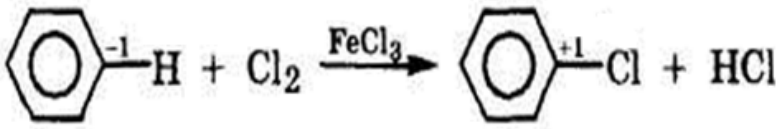
Химические свойства. Наиболее характерны для ароматических углеводородов реакции замещения без разрушения устойчивой ароматической системы. Кроме того, гомологи бензола вступают в реакции

радикального галогенирования и окисления боковых цепей алкилбензолов.

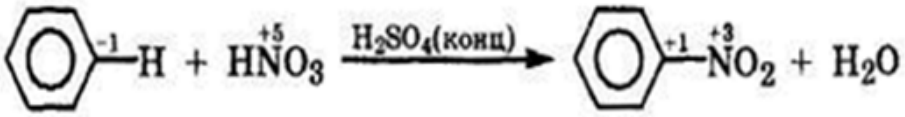
Бензол вступает в реакции электрофильного замещения, для активации которых обычно требуется катализатор.

Реакции электрофильного замещения

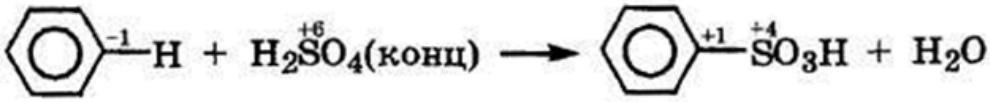
Хлорирование и *бромирование* идет в присутствии катализаторов: кислот Льюиса $FeCl_3$, $ZnCl_2$ или $AlC1_3$. С фтором реакция неконтролируема, а с йодом – идет слишком медленно.



Нитрование. Катализатор H_2SO_4 (конц.).



Сульфирование.



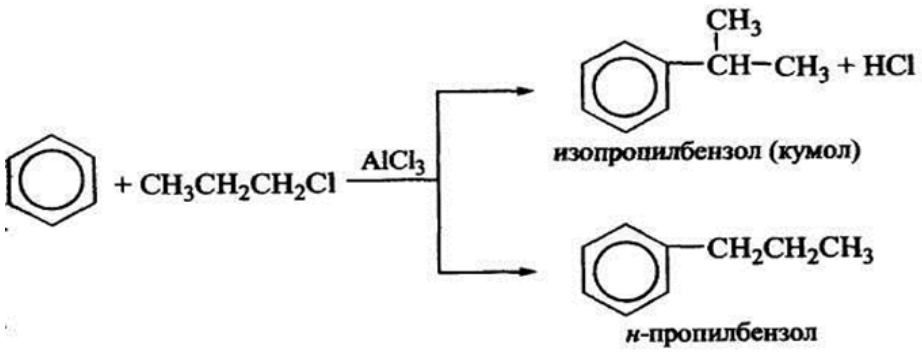
Реакции алкилирования.

Алкилирующие агенты могут быть использованы:

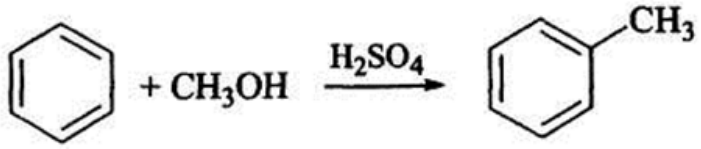
– *алкилгалогениды* в присутствии кислот Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$);

– *алкены* с Н-кислотами (фосфорной, серной, фтороводородной) или с кислотами Льюиса с источниками протонов (HCl, HF, следовых количеств воды);

– *спирты* в присутствии сильных кислот.



Тот же набор продуктов получится и при использовании $CH_3–CH=CH_2 + H[BF_4]$.

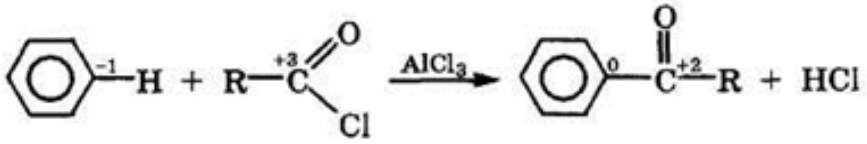


толуол

Реакцию трудно остановить на стадии моноалкилирования, поэтому для подавления полиалкилирования обычно используют избыток реагента.

Ацилирование по Фриделю – Крафтсу.

Катализатор $AlCl_3$:



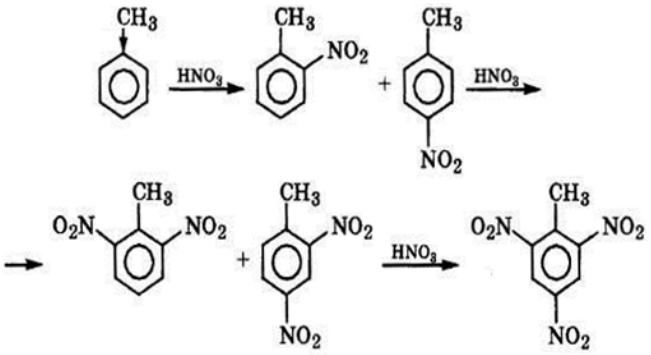
Ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре

Реакция электрофильного замещения может протекать глубже, приводя к образованию ди- и полизамещенных бензолов. При этом имеющийся в бензольном цикле заместитель направляет (ориентирует) вступающую группу относительно себя в *о*-, *п*- или *м*-положение. Скорость замещения может быть больше или меньше скорости замещения в бензоле.

Ориентанты первого рода (активирующие) – электронодоноры, не только направляют электрофильное замещение в *о*- и *п*-положения, но и ускоряют его (активирующие заместители).

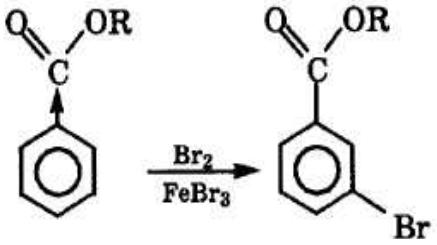
Галогены *замедляют* реакции электрофильного замещения у аренов, хотя и являются орто-, параориентантами.

Ориентанты I рода (орто-, пара-)		Ориентанты II рода (мета-)
активирующие	дезактивирующие	дезактивирующие
Алкильные группы; $–CH_2Hal$, –OH, –OR, $–O^-$ –OC(O)R, –SH, –SR $–NH_2$, –NHR, $–NR_2$ –NHC(O)R	F, Cl, Br, I	$–CHHal_2$, $–CHal_3$, $–N^+R_3$ –C(O)H, –C(O)R, –CN $–SO_3H$, –C(O)OH –C(O)OR, NO_2

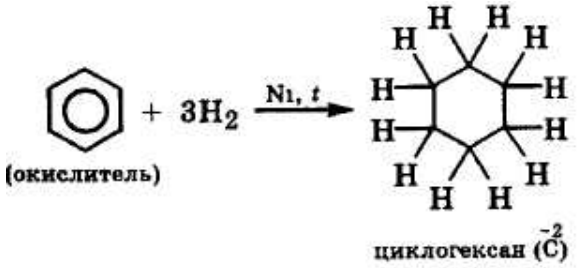


2,4,6-тринитротолуол

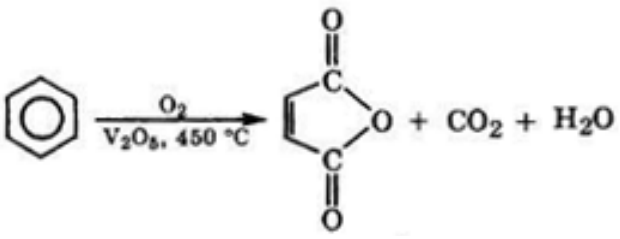
Ориентанты второго рода (инактивирующие) – электроноакцепторы, направляют электрофильное замещение в *м*-положение и замедляют его.



Реакции присоединения. Ароматические соединения с большим трудом вступают в реакции присоединения, которые протекают по свободно радикальному механизму с разрушением ароматической системы бензола.



Окисление кислородом. К окислению кислородом, перманганатом и дихроматом калия бензол при обычных условиях устойчив. Окисление кислородом идет в жестких условиях:

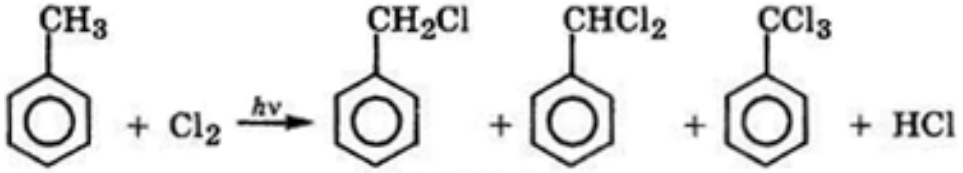


малеиновый ангидрид

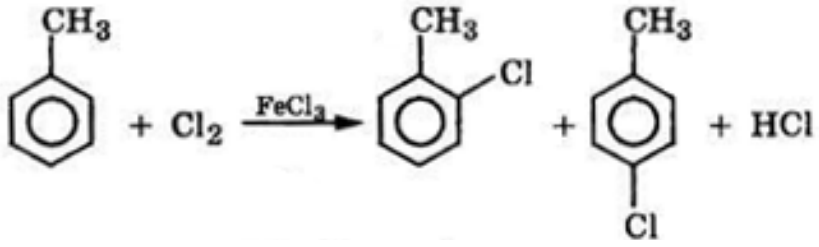
Малеиновый ангидрид – сырье для производства некоторых пластмасс.

В условиях организма бензол, в отличие от своих ближайших гомологов – толуола и ксилолов, чрезвычайно устойчив к биологическому окислению, поэтому он накапливается в организме, т.е. является кумулятивным ядом и очень токсичен, особенно для женщин.

Для гомологов бензола характерны реакции *электрофильного замещения (S_E) в бензольное кольцо и радикального замещения (S_R) в боковую алкильную цепь* (в первую очередь по углеродному атому, непосредственно связанному с бензольным кольцом).

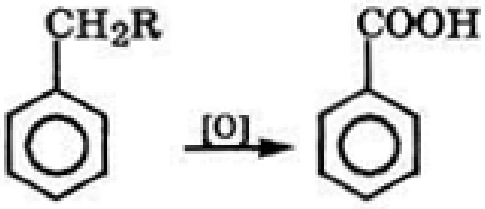


свободнорадикальная реакция



реакция электрофильного замещения

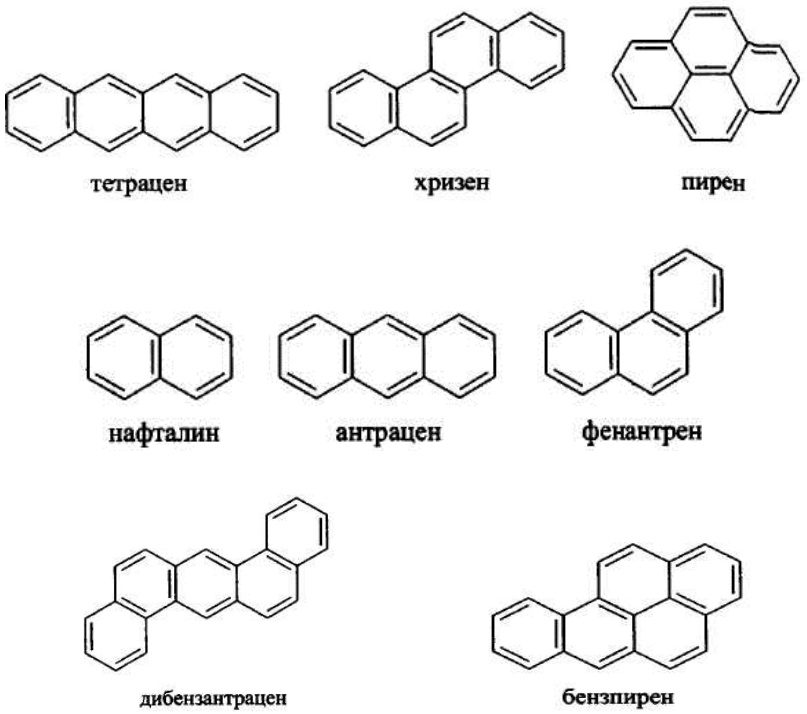
Окисление гомологов бензола кислородом, перманганатом, дихроматом происходит по атому углерода, непосредственно связанному с бензольным кольцом:



бензойная кислота

Способность окисляться резко снижает токсичность гомологов бензола по сравнению с самим бензолом при попадании в организм.

Конденсированные аналоги бензола (многоядерные ароматические системы):



Бензпирен, который в заметных концентрациях присутствует в табачном дыме и выхлопных газах автомобилей, и дибензантрацен являются сильными канцерогенными веществами. Они содержатся в каменноугольной смоле, могут образовываться при разложении природных продуктов, в пригаре в результате приготовления пищи (жарка).

Получение аренов. Основными природными источниками ароматических углеводородов являются *каменный уголь* и *нефть*. Гомологи бензола можно получать синтетическим путем.

При сухой перегонке *каменного угля* (при 1000–1200 ºС) без доступа воздуха образуется несколько продуктов – коксовый газ, кокс, аммиачная вода и каменноугольная смола (деготь).

Коксовый газ – смесь газообразных продуктов, при пропускании которых через систему поглотителей можно выделить смолу, аммиак, фенолы и пары легкого масла. Масло содержит около 60 % бензола, толуол и другие углеводороды.

Кокс – твердая пористая масса. Его используют как восстановитель при получении металлов из руд в металлургической промышленности.

Каменноугольная смола образуется в незначительных количествах (до 3 %), является смесью ароматических соединений (более 300). Из нее фракционной перегонкой получают свыше 160 различных химических продуктов, например фенол, нафталин, антрацен, пиридин, тиофен и др. При перегонке каменноугольной смолы выделяют фракции по $T_{кип.}$:

а) легкое масло (до 170 ºС) состоит преимущественно из ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов, пиридина и др.);

б) среднее масло (170–230 °С) содержит фенолы, нафталин, хинолин, пиридиновые основания:

в) тяжелое масло (230–270 °С) содержит крезолы, ксиленолы, нафталин, дифенил и др.;

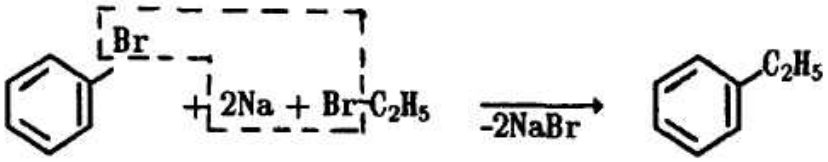
г) антраценовое масло (270–340 ºС) состоит из антрацена, фенантрена и других многоядерных углеводородов.

После отгонки этих фракций остается твердая масса – пек. Этот остаток применяют для приготовления лаков (по дереву и металлу) и как пропиточный материал для шпал, деревянных конструкций, для подземных сооружений (фундаментов, свай и др.) для придания им противогнилостных свойств. Его используют также в качестве кровельного материала.

Коксохимическое производство является крупнейшим источником загрязнения окружающей среды.

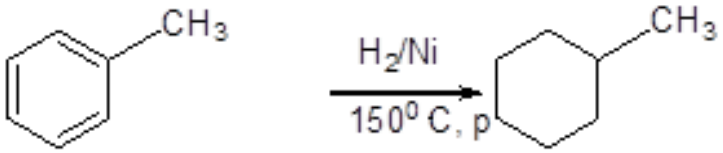
Синтез ароматических углеводородов. *Ароматизация парафинов.* Бензол получают каталитическим риформингом шестиуглеродных фракций нефти.

Реакция Вюрца – Фиттига подобна синтезу Вюрца в алифатическом ряду. Метод используют для получения гомологов бензола:



бромбензол этилбензол

Дегидрогенизация гидроароматических углеводородов:



толуол метилциклогексан

Синтез из ацетилена (см. «Алкины»).

Реакция Фриделя – Крафтса (см. «Алкилирование бензола») – получение гомологов бензола.

Синтез из солей ароматических кислот (сплавление)*:*

$$C_6H_5–COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

Практическое применение ароматических углеводородов и их производных. Бензол является сырьем для производства нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и др.

Толуол (метилбензол) – бесцветная жидкость, легче воды. Используется для получения красителей, лекарственных веществ, взрывчатых веществ (тротил, тол), синтетических моющих средств, капролактама.

Изопропилбензол – бесцветная жидкость, используется для одновременного получения фенола и ацетона.

Винилбензол (стирол) $C_6H_5–CH=CH_2$ – бесцветная жидкость, легко полимеризуется. Используется для получения полимеров – полистирола и бутадиенстирольного каучука.

Анилин $C_6H_5–NH_2$ – жидкость бледно-желтого цвета, окисляющаяся при хранении. Применяется для производства анилиновых красителей, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации, антиоксидантов.

Нитробензол – бледно-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, ядовитая. Применяют при производстве анилина и бензидина.

Тринитротолуол (тротил) – желтые кристаллы. Используют как сильное взрывчатое вещество. Взрывает только от детонации.

Сульфаниловая кислота $H_2N–C_6H_4–SO_3H$ – кристаллическое вещество. Широко используется для производства красителей и в фармацевтической промышленности.

Выполните упражнения

1. Приведите схемы реакций взаимодействия бензола:

а) с Br_2 в присутствии $AlBr_3$;

б) с концентрированной серной кислотой;

в) со смесью концентрированных азотной и серной кислот;

г) с $CH_2=CH_2$ в присутствии $AlCl_3$ и HCl;

д) с $CH_3CH_2CH_2Cl$ в присутствии $AlCl_3$;

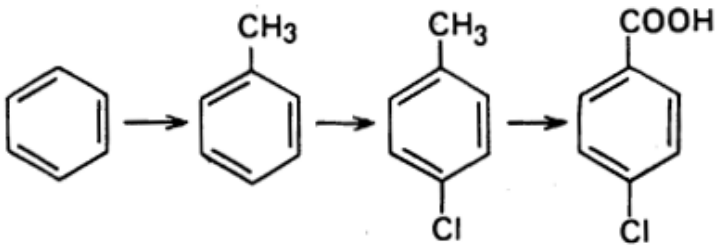
е) с C_3H_7OH в присутствии соляной кислоты;

ж) с пропаналем в присутствии $AlCl_3$.

2. Сравните активность хлорбензола, этоксибензола, этилбен-зола и бензойной кислоты в реакциях хлорирования в присутствии $AlCl_3$. Какие заместители ускоряют реакции электрофильного замещения в бензольном кольце, а какие замедляют? Как присутствующие заместители влияют на направление электрофильного замещения?

3. Сравните продукты реакций взаимодействия пропилбензола с хлором на свету и в присутствии катализатора $FeCl_3$.

4. Выберите реагенты и условия, которые необходимы для последовательного осуществления трех стадий превращений:



1. CH_3Cl, $AlCl_3$; Cl_2, $AlCl_3$; $KMnO_4$, H_2O, нагревание.
2. CH_3OH, $FeCl_3$; Cl_2, $AlCl_3$; $MnSO_4$.
3. CH_3Cl, H+; Cl_2, $h\nu$; $KMnO_4$, H_2SO_4, нагревание.
4. CH_3Br, $FeBr_3$; Cl_2, $FeCl_3$; $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, нагревание.
5. CH_3Br, $AlBr_3$; Cl_2, $h\nu$; $KMnO_4$, H_2O, нагревание.

5. Напишите реакции получения *м*-нитробензойной кислоты из бензола.

Лабораторная работа № 1

УГЛЕВОДОРОДЫ

Цель работы: ознакомление со способами получения и свойствами алканов, алкенов и ароматических углеводородов.

Опыт 1

Реакционная способность предельных углеводородов на примере вазелина и петролейного эфира

Для изучения свойств жидких предельных углеводородов можно использовать *петролейный эфир* (смесь жидких алканов, главным образом C_5–C_6 разветвленного строения, получаемая отгонкой легких фракций бензина). Применяется как растворитель смол, жиров, эфирных масел и других неполярных веществ.

Вазелин – однородная мазеобразная масса, получаемая расплавлением парафина в минеральном масле. Растворим в углеводородах, спирте, эфире – при нагревании. Медицинский вазелин применяется для фармацевтических, медицинских и косметических целей.

Реактивы и оборудование: петролейный эфир или гексан, вазелин, концентрированная серная кислота, концентрированный раствор гидроксида калия или натрия, 1 % водный раствор перманганата калия, бромная вода (насыщенная), пробирки, пипетки, фарфоровые чашки.

Ход работы

Опишите внешние признаки (консистенцию, цвет, запах) вазелина и петролейного эфира:

_____
_____
_____
_____
_____

Качественно определите растворимость углеводородов. В одну пробирку поместите 1 мл дистиллированной воды, во вторую – концентрированную серную кислоту, в третью – концентрированный раствор гидроксида натрия. Добавьте по 2–3 капли углеводорода.

Пробирки хорошо встряхните (осторожно встряхивайте пробирку с серной кислотой), оцените растворимость, однородность содержимого.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

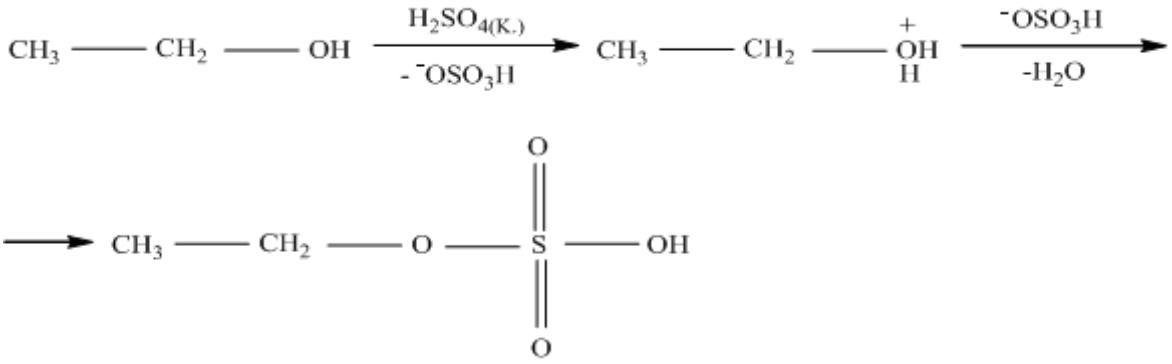
Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

Опыт 2

Получение этилена и его свойства

При взаимодействии этанола и серной кислоты образуется этилсерная кислота:



Далее при нагревании происходит *дегидратация (отщепление воды)*. В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и серной кислоты возможны два случая дегидратации:

1) при высокой температуре преобладает внутримолекулярная дегидратация с образованием олефина (алкена);

2) в случае избытка спирта и более низкой температуры преобладает межмолекулярная дегидратация с образованием простого эфира.

Выделение этилена происходит в результате термического расщепления (при 170 ºС) этилсерной кислоты.

При получении больших количеств этилена с применением серной кислоты для ускорения дегидратации спирта в реакционную смесь вводят катализаторы – обезвоженные сульфат алюминия, сульфат меди, квасцы, песок, прокаленную глину. В случае избытка спирта и при

нагревании алкилсерной кислоты до 130–140 ºС образуется простой эфир и регенерируется серная кислота. Если нагревать до более высокой температуры (170 ºС и выше) при соотношении спирт: серная кислота, 1:1; то происходит распад алкилсерной кислоты с образованием алкена и серной кислоты.

Если вместо серной кислоты применять фосфорную, то образование этилена, пойдет более гладко, и введение катализаторов в этом случае не требуется даже при получении больших количеств этилена.

Наличие этилена как непредельного соединения обнаруживается по следующим реакциям:

1) реакции бромирования или иодирования – по исчезновению первоначальной окраски бромной или йодной воды;

2) окисления его щелочным раствором перманганата калия $KMnO_4$ и появлению бурого хлопьевидного осадка MnO_2 (реакция Вагнера).

Окисление ненасыщенных соединений перманганата калия изучалось в 1873 г. А. М. Зайцевым, но более детально было исследовано лишь в 1886–1888 гг. другим выдающимся русским химиком Е. Е. Вагнером и почти одновременно А. Байером в Германии.

При медленно протекающем окислении или малом содержании непредельных соединений фиолетовая окраска водного слоя переходит в коричневато-красную. При этом окисление непредельных соединений сопровождается образованием гликоля (–CH(OH)–CH(OH)–). В результате накопления в смеси MnO_2 изменение окраски иногда маскируется. В этом случае нужно опустить в смесь полоску фильтровальной бумаги, которая впитывает только раствор, а не осадок, тогда окраска раствора наблюдается отчетливо.

Часто окисление не останавливается на образовании гликоля и идет до образования альдегидов, кетонов и кислоты, причем молекула исходного соединения расщепляется по месту кратной связи. Окисление щелочным раствором $KMnO_4$ веществ, содержащих двойные или тройные связи между атомами углерода, сначала идет медленно, но MnO_2 каталитически ускоряет окисление в описанных условиях, поэтому с накоплением MnO_2 реакция идет быстрее. Некоторые предельные соединения (например, муравьиная, щавелевая, лимонная кислоты, альдегиды, фенолы, многие кетоны, глицерин и т.п.) также быстро окисляются этим реактивом. Однако большинство насыщенных соединений, в том числе предельные углеводороды, не реагируют со щелочным раствором $KMnO_4$ или взаимодействуют с ним лишь очень медленно.

Концентрированная серная кислота является и окислителем. При нагревании реакционной смеси образуются побочные продукты. Кроме этилена и следов эфира $C_2H_5–O–C_2H_5$ образуются продукты окисления органических соединений, в частности CO, CO_2 и уголь (поэтому жидкость в пробирке чернеет). Серная кислота при этом восстанавлива-

ется до сернистого ангидрида, обесцвечивающего растворы йода и $KMnO_4$, как и этилен. Чтобы очистить этилен от SO_2 и CO_2, его пропускают через натронную известь. Примесь CO можно не удалять, так как CO не реагирует ни с йодной водой, ни с раствором $KMnO_4$.

Непредельный характер этилена проявляется в быстроте его бромирования или иодированияи окисления, а также в более ярком цвете пламени этилена по сравнению с цветом пламени горящего метана. На внесенной в пламя этилена фарфоровой пластинке появляется сажа. Яркий цвет пламени этилена и появление сажи при его неполном сгорании обусловлены большим процентным содержанием углерода.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, натронная известь (смесь гидроксида натрия и гидроксида кальция), йодная вода (разбавленная, светло-желтый раствор), 2 % водный раствор перманганата калия, 10 % раствор бикарбоната натрия, пробирки, пипетки, газоотводная трубка, стакан, спиртовка, кусочки битого фарфора, вата.

Ход работы

Заранее готовят две пробирки:

1) с раствором перманганата калия и соды (4:1 по объему);

2) с йодной водой.

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Этилен получают в приборе с газоотводной трубкой, соединенной со стеклянной трубкой, заполненной натронной известью, которую помещают между двумя неплотными ватными тампонами (рис. 1). Натронная известь не должна плотно заполнять трубку!

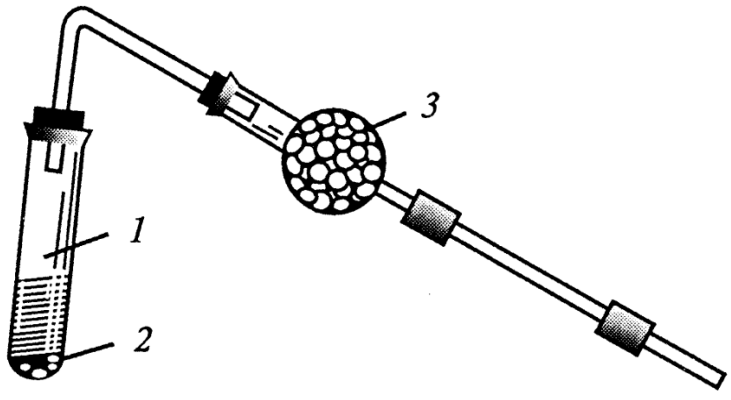


Рис. 1. Прибор для получения этилена:
1 – этилсерная кислота;
2 – кипятильники; *3* – натронная известь

В сухую пробирку помещают 2 мл этилового спирта и осторожно, при взбалтывании, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь разогревается! В смесь бросают несколько кипятильников для равномерного кипения. Присоединяют газоотводную трубку и медленно и осторожно нагревают пробирку до начала равномерного выделения газа. Необходимо следить, чтобы вспенивающуюся смесь не перебросило в трубку.

Отмечают почернение реакционной смеси из-за окисления спирта и образования углерода.

Выделяющийся газ пропускают сначала в пробирку с йодной водой, а затем с раствором перманганата калия.

Отметьте, изменяется ли окраска этих растворов при пропускании через них газа.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Составьте схемы реакций:

1) взаимодействия этанола с серной кислотой с образованием этилсерной кислоты:

2) внутримолекулярной дегидратации с образованием этилена:

3) конкурирующей реакции межмолекулярной дегидратации с образованием простого эфира:

О чем свидетельствует изменение окраски йодной воды и раствора перманганата калия?

_____
_____

_____
_____
_____

Составьте схемы реакций:
1) взаимодействия этилена с йодной водой:

2) с перманганатом калия:

3) уравнение реакции горения этилена.

Вывод:
_____
_____
_____
_____
_____

Опыт 3

Отношение ароматических углеводородов к окислителям

Особенностью бензольного кольца является устойчивость к реакциям, приводящим к потере ароматичности. Такие реакции (окисления и присоединения) идут в жестких условиях (высокая температура, катализаторы или интенсивное ультрафиолетовое облучение).

Иногда бензол содержит примеси толуола и реагирует с перманганатом калия при нагревании.

Алкилбензолы, у которых с кольцом связана первичная или третичная алкильная группа окисляются щелочным раствором перманган-

та калия по α-атому углерода в соответствующие бензойные кислоты. Реакция используется для определения числа и относительного положения боковых цепей.

Реактивы и оборудование: бензол, толуол, 2 % водный раствор перманганата калия, 10 % раствор серный кислоты, дистиллированная вода, пробирки, пипетки и пробки для пробирок.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

В две пробирки наливают по 2 мл раствора перманганата калия и по 2 мл раствора серной кислоты. Подписывают: одну – «бензол», другую – «толуол».

В пробирки соответственно прибавляют несколько капель бензола (≈1 мл) и толуола.

В течение 5–10 мин пробирки интенсивно встряхивают.

Наблюдают изменение окраски в одной из пробирок (что, прежде всего, заметно на поверхностях раздела фаз). Окраска другой смеси не изменяется.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции окисления толуола в данных условиях:

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств галогенопроизводных углеводородов, спиртов, фенолов, простых эфиров.

Галогенуглеводороды получаются при замене одного или нескольких атомов водорода на атомы галогена.

Спирты (алкоголи) – производные углеводородов, в молекулах которых одна или несколько гидроксильных групп связаны с насыщенным атомом углерода в состоянии sp^3-гибридизации.

Соединения, в которых гидроксильная группа связана с ароматическим ядром, называют **фенолами.**

Продукты замещения водородного атома гидроксильной группы спиртов или фенолов на алкильный или арильный радикал называются **простыми эфирами**: R–O–R'. Радикалы могут быть насыщенными, ненасыщенными, ароматическими.

Вопросы для подготовки

1. Галогенопроизводные углеводородов. Номенклатура, изомерия:

1.2. Физические свойства галогенопроизводных углеводородов.

1.3. Механизмы реакций нуклеофильного замещения (S_N1,S_N2). Влияние строение субстрата на течение реакции. Взаимодействие галогеналкалов со щелочами, алкоголятами щелочных металлов, цианидами, сульфидами, аммиаком.

1.4. Реакции отщепления галогенводорода. Правило Зайцева.

1.5. Реакции восстановления, алкилирования. Синтез металлоорганических соединений. Синтез алканов (реакция Вюрца). Галогенопроизводные углеводородов. Номенклатура, изомерия. Физические свойства.

1.6. Способы получения. Практическое применение галогеноуглеводородов.

2. Спирты. Строение, классификация, изомерия, номенклатура:

2.1. Физические свойства спиртов.

2.2. Химические свойства спиртов.

2.2.1. Кислотно-основные свойства спиртов.

2.2.2. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы: реакции с галогенводородами, с галогенидами фосфора и серы. Проба Лукаса.

2.2.3. Дегидратация спиртов (внутримолекулярная и межмолярная дегидратация). Взаимодействие с неорганическими кислотами.

2.2.4. Реакции ацилирования (образования сложных эфиров). Взаимодействие с карбоновыми кислотами, галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот.

2.2.5. Взаимодействие с альдегидами и кетонами.

2.2.6. Окисление спиртов. Реакции дегидрирования спиртов. Окисление спиртов перманганатом калия, бихроматом калия. Горение спиртов.

2.3. Многоатомные спирты. Качественная реакция на многоатомные спирты.

2.4. Получение одноатомных спиртов.

2.5. Применение спиртов.

3. Фенолы. Строение, номенклатура, изомерия:

3.1. Физические свойства фенолов.

3.2. Химические свойства фенолов.

3.2.1. Кислотно-основные свойства фенолов.

3.2.2. Взаимодействие с галогеналканами, образование простых эфиров; О-ацилирование (взаимодействие с галогенангидридами карбоновых кислот), образование сложных эфиров.

3.2.3. Реакции электрофильного замещения (бромирование, нитрование, алкилирование, сульфирование, ацилирование, алкилирование).

3.2.4. Реакции окисления и восстановлния. Качественная реакция на фенолы.

3.3. Получение фенола.

3.4. Применение фенолов.

4. Простые эфиры. Строение, номенклатура:

4.1. Физические свойства простых эфиров.

4.2. Химические свойства.

4.2.1. Основность, взаимодействие с сильными кислотами Бренстеда и Льюиса и образование донорно-акцепторных комплексов.

4.2.3. Расщепление простых эфиров иодоводородной кислотой.

4.2.4. Окисление простых эфиров.

4.2.5. Свойства циклических простых эфиров.

4.3. Получение и применение простых эфиров.

Выполните упражнения

1. Составьте уравнения взаимодействия с водным раствором щелочи: 1-бромпропана; 1-хлор-2-метилпропана; 2-хлорпентана; трет-бутилбромида.

2. Напишите схемы реакций взаимодействия бутанола-1 и пропанола-2 с металлическим натрием, соляной кислотой, раствором перманганата калия в кислой среде.

3. Напишите схемы реакций взаимодействия фенола с металлическим натрием, раствором гидроксида натрия, бромной водой, азотной кислотой.

4. Составьте схемы реакций взаимодействия пропанола-1 и пропанола-2 с серной кислотой без нагревания и при нагревании до 140 и до

160 ºС. Назовите продукты внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации.

5. Напишите схему реакции взаимодействия этиленгликоля с сульфатом меди в присутствии NaOH. Какие спирты можно различить с помощью этой реакции?

6. С помощью каких химических реакций можно различить изопропиловый и третбутиловый спирты? Напишите схемы реакций, назовите все исходные вещества.

7. Напишите схемы реакций в спиртовом растворе при 55 ºС:

а) этоксида натрия с бромэтаном;

б) этоксида натрия с 2-бромпропаном;

в) этоксида натрия с 2-бром-2-метилпропаном.

Какие продукты (замещения, отщепления) преобладают в каждом случае?

8. Получите следующие простые эфиры с помощью реакций замещения:

а) диметиловый эфир;

б) метилизопропиловый эфир;

в) бутилметиловый эфир.

9. Какие вещества образуются при нагревании этилпропилового эфира с концентрированной иодистоводородной кислотой, взятой в большом избытке?

10. Укажите условия протекания реакций:

пропин → пропен → 1-хлорпропан → пропанол-1 →
→ пропен → пропанол-2.

11. Составьте схемы реакций:

бутен-2 → бутанол-2 → 2-хлорбутан →
→ дифторбутиловый эфир.

Лабораторная работа № 2

СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Цели работы: изучение химических свойств спиртов, фенолов и простых эфиров; изучение качественных реакций.

Опыт 1

Окисление этанола до ацетальдегида

При окислении первичных спиртов последовательно получаются альдегиды и карбоновые кислоты.

При окислении этилового спирта, кроме главного продукта реакции – ацетальдегида, образуются также: уксусная кислота, ацеталь (продукт взаимодействия альдегида с еще неокисленным спиртом), небольшие количества этилсерной кислоты, уксусноэтилового эфира, двуокись углерода, сернистый ангидрид. Продукт окисления – ацетальдегид, имеет характерный запах (антоновских яблок).

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, 10 % водный раствор бихромата калия, 10 % раствор серной кислоты, пробирки, пипетки, спиртовка.

Ход работы

В пробирку осторожно наливают 0,5 мл раствора дихромата калия, 1 мл серной кислоты и по каплям 0,5 мл этанола.

Отметьте окраску раствора:_____.

Реакционную смесь осторожно нагревают над пламенем горелки.

Наблюдения (*отметьте изменение окраски раствора и запах реакционной смеси*):

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции окисления этанола бихроматом калия в кислой среде.

Опыт 2

Получение диэтилового эфира (межмолекулярная дегидратация этанола)

При взаимодействии первичных спиртов с концентрированной серной кислотой на первой стадии образуется неполный сложный эфир –

алкилсерная кислота (см. опыт 2, лабораторная работа № 1). Эта реакция экзотермична и обратима.

При избытке спирта и несильном нагревании преобладает межмолекулярная дегидратация алкилсерной кислоты с образованием простого эфира.

Простые эфиры более летучи, чем спирты с теми же углеводородными радикалами, и менее реакционно-способны.

При взаимодействии серной кислоты с *высшими первичными спиртами* образуются преимущественно непредельные углеводороды и лишь небольшие количества простых эфиров. *Вторичные* и *третичные спирты* в этих условиях не образуют устойчивых алкилсерных кислот, а сразу дегидратируются.

Процентное содержание углерода в молекуле диэтилового эфира значительно выше, чем в молекуле этилового спирта, поэтому пламя горящего эфира, в отличие от пламени спирта, светящееся.

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, пробирки, пипетки, держатель для пробирок, спиртовка.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

В сухую пробирку наливают 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Внимание, смесь сильно разогревается! Далее смесь осторожно нагревают над пламенем горелки до начала кипения, при этом не обнаруживается ни образование горючих паров, ни появление запаха эфира. Удалив нагретую пробирку от горелки, очень осторожно приливают к смеси еще 5–10 капель спирта. Через некоторое время появляется запах диэтилового эфира.

Наблюдения (*отметьте изменения в реакционной массе и запах полученного эфира*):

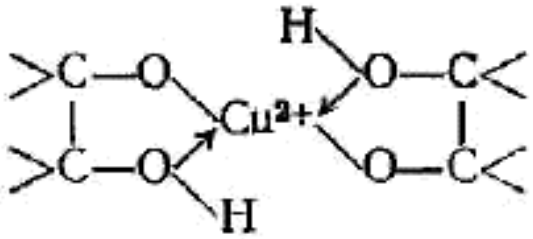
_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции получения диэтилового эфира:

Опыт 3

Качественная реакция на многоатомные спирты

Если в молекуле спирта имеются *две соседние гидроксильные группы (виц-диольный фрагмент)*, то с гидроксидом меди (II) в щелочном растворе сначала образуется алкоголят меди, который затем превращается в хелатный комплекс с участием двух молекул спирта. Комплексообразователем в нем является ион Cu^{2+} (с координационным числом 4), а лигандами – атомы кислорода четырех гидроксигрупп –ОН: в двух из них катион меди (II) замещает водород, а в двух других атомы кислорода не потеряли атом водорода, а образуют связь с Cu^{2+} за счет неподеленной пары электронов.



Эти комплексные ионы обусловливают интенсивную синюю или фиолетовую окраску раствора. Такие соединения устойчивы к действию щелочей, а в кислом растворе образуются исходный спирт и медная соль примененной кислоты. При этом окраска раствора исчезает или ее интенсивность резко уменьшается.

Это – качественная реакция на многоатомные спирты. С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле спирта степень ионизации этих групп возрастает. Поэтому многоатомные спирты имеют уже заметные, хотя и очень слабые, кислотные свойства (отщепляют H^+) по сравнению с одноатомными спиртами. Эти слабые кислотные свойства и обусловливают большую, чем у одноатомных спиртов, легкость образования соответствующих солеобразных соединений – алкоголятов, как при действии щелочных металлов, так и при взаимодействии с гидроксидами тяжелых металлов (с гидроксидом меди).

Реактивы и оборудование: глицерин, этиленгликоль, 2 % раствор сульфата меди (II), 10 % раствор гидроксида натрия, пробирки, пипетки.

Ход работы

В две пробирки помещают по 4 капли 2 % раствора сульфата меди (II), 6 капель 10 % раствора гидроксида натрия, перемешивают.

Наблюдения:

_____

_____

_____
_____
_____

В одну пробирку добавляют 2 капли глицерина, в другую – 2 капли этиленгликоля и перемешивают.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схемы реакций:
1) получения гидроксида меди (II):

2) образования хелатного комплекса глицерата меди (II) и этиленгликолята меди (II).

Опыт 4

Качественная реакция на фенолы

Фенолы можно обнаружить по характерной цветной реакции с $FeCl_3$ в водных растворах.

Фенол C_6H_5OH реагирует с появлением красно-фиолетового окрашивания (образуется комплексное соединение), которое исчезает после прибавления сильной кислоты или спирта.

Предполагают, что в результате реакции образуются комплексные феноляты Fe (III):

$$FeCl_3 + 6C_6H_5{-}OH \longrightarrow [Fe(O{-}\mathbf{C_6H_5})_6]^{3-} + 3H^+ + 3HCl^-$$

Реактивы и оборудование: раствор фенола, раствор $FeCl_3$, пробирки, пипетки.

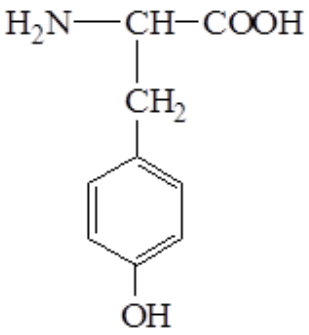
Ход работы

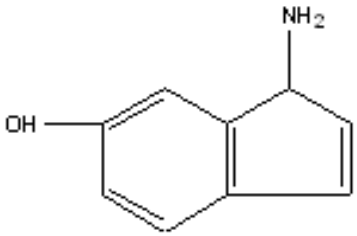
Помещают в пробирку 1 мл раствора фенола, добавляют 4 мл воды и 1 мл 2 % раствора хлорида железа (III).

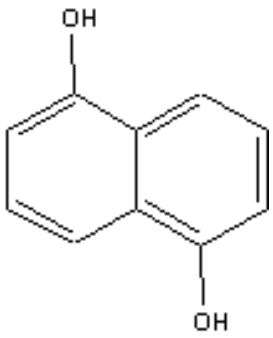
Наблюдения:

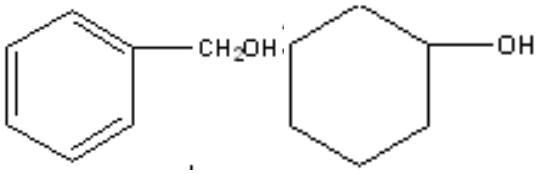
_____
_____
_____
_____
_____

Покажите, какие из приведенных веществ могут давать качественные реакции с $FeCl_3$:









КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия: изучение строения и свойств карбонильных соединений (альдегидов и кетонов).

Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, которые содержат *карбонильную группу* >C=O, которую называют еще *оксо-группой* или *карбонилом*.

В альдегидах карбонильная группа находится на конце цепи, и с нею связан алкильный или арильный радикал и атом водорода. В кетонах карбонильная группа связана с двумя радикалами и называется *кето-группой*.

Вопросы для подготовки

1. Строение, классификация, изомерия и номенклатура альдегидов и кетонов.

2. Физические свойства альдегидов и кетонов.

3. Химические свойства:

3.1. Реакции нуклеофильного присоединения. Присоединение воды, присоединение спиртов (образование ацеталей и кеталей). Полимеризация альдегидов. Присоединение циановодорода, реакции с магнийорганическими соединениями, с гидросульфитом натрия.

3.2. Реакции присоединения-отщепления *N*-нуклеофилов. Взаимодействие с аммиаком, первичными аминами, гидроксиламином. Взаимодействие с галогеннуклеофилами (с галогенидами фосфора и серы).

3.3. α-Галогенирование альдегидов и кетонов. Замещение по связи Cα–H. Галоформная реакция.

3.4. Окисление альдегидов и кетонов. Качественные реакции на альдегидную группу.

3.5. Восстановление альдегидов и кетонов. Получение спиртов.

3.6. Альдольная и кротоновая конденсации. Перекрестные конденсации. Реакция диспропорционирования в растворах концентрированных щелочей (реакция Канниццаро).

3.7. Способы получения.

3.8. Применение альдегидов и кетонов.

Выполните упражнения

1. Составьте схемы взаимодействия:

а) ацетальдегида с этиламином;

б) пропанона с метиламином;

в) этилпропилкетона с 2 моль этанола в кислой среде.

Назовите продукты реакций.

2. Составьте схемы взаимодействия 2-метилбутаналя:

а) с хлоридом фосфора (V);

б) аммиаком;

в) гидроксиламином;

г) гидразином;

д) избытком этанола;

е) циановодородом;

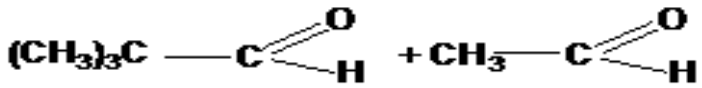
ж) гидросульфитом натрия.

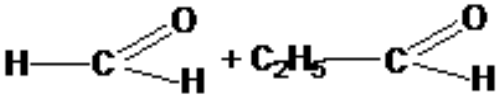
3. При взаимодействии каких соединений образуется 1,1-диметоксиэтан? Напишите схемы реакций. В какой среде это соединение устойчиво? Почему? Для каких целей применяют реакции ацетализации альдегидов и кетонов?

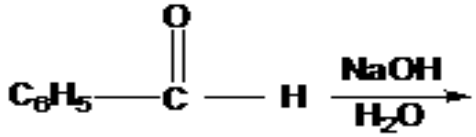
4. Составьте схему реакции альдольной и кротоновой конденсаций пропаналя в щелочной среде. Какова роль щелочного катализатора в реакции альдольной конденсации?

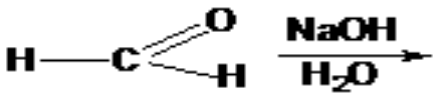
5. Напишите схему превращения 4-гидроксипентаналя в кислой среде.

6. Составьте схемы взаимодействия альдегидов и кетонов в щелочной среде, назовите продукты реакций:

а) 

б) 

в) 

г) 

7. Какое соединение образуется, если этилпропилкетон восстановить и полученный спирт обработать последовательно:

а) бромоводородом;

б) магнием в эфирном растворе;

в) формальдегидом;

г) разбавленным раствором хлороводородной кислоты;
д) металлическим натрием?

8. Получите метакриловую кислоту из диметилкетона.

9. С помощью каких реакций можно получить альдегиды из бутанола-1, бутена-1, 1,1-дихлорбутана, ацетилена?

Лабораторная работа № 3

СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Цель работы: изучение свойств карбонильных соединений.

Опыт 1

Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди

Реакция была предложена Троммером. Сульфат меди (II) при взаимодействии со щелочью образует голубой осадок гидроксида меди (II), который при нагревании теряет воду и превращается в черный CuO.

Альдегиды являются сильными восстановителями и при нагревании в щелочной среде легко окисляются до карбоновых кислот, а соединения Cu(II) восстанавливаются до Cu(I) и далее до металлической меди. Если пробирка очень чистая, то на ее стенках может выделиться металлическая медь («медное зеркало»). Ход реакции легко проследить по изменению цвета осадка:

$Cu(OH)_2 \rightarrow$	$CuOH \rightarrow$	$Cu_2O \rightarrow$	Cu
голубой	желтый	красный	коричнево-красный

Избыток щелочи резко ускоряет окисление альдегидов. Ароматические альдегиды не дают этой реакции. Формальдегид не только окисляется, но и в присутствии катализаторов (Cu_2O и Ag_2O) взаимодействует со щелочью по другой схеме:

$$HCHO + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2$$

Образующийся водород восстанавливает соединения меди или серебра до металла.

Ацетон и другие кетоны не окисляются мягкими окислителями, в том числе $Cu(OH)_2$.

При нагревании $Cu(OH)_2$ разлагается с образованием черного осадка CuO и воды.

Материалы: 5 % водный раствор формальдегида (формалин), ацетон, 10 % раствор NaOH, 2 % раствор $CuSO_4$.

Оборудование: пробирки, пипетки, держатель для пробирок, спиртовка.

Ход работы

Подпишите две пробирки «формальдегид» и «ацетон». Налейте в них 3 капли раствора формальдегида и 3 капли ацетона соответст-

венно. Потом в каждую – по 5 капель раствора гидроксида натрия, затем при встряхивании добавляют по каплям раствор сульфата меди (II) до появления взвеси гидроксида меди (II). Нагревайте верхнюю часть пробирки до кипения, осадок изменяет свою окраску.

Наблюдения:

Как изменяется цвет осадка в первой пробирке?

_____
_____
_____
_____
_____

Меняется ли окраска осадка во второй пробирке? Дайте объяснения.

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите уравнение получения гидроксида меди (II), окисления формальдегида, образования оксида меди (I).

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

Опыт 2

Восстановление альдегидами соединений серебра

Реакция носит название «реакция серебряного зеркала» и служит для качественного обнаружения альдегидной группы. Альдегиды, в от-

личие от кетонов, восстанавливают соли меди и серебра в щелочном растворе; кетоны обычно не так легко окисляются.

Образующийся из солей серебра Ag_2O переходит в присутствии избытка аммиака по реакции:

$$Ag_2O + 4\ NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+OH^-$$

в комплекс гидроксида диамминсеребра (реактив Толленса, разработан в 1881 г.), окисляет альдегиды до соответствующих кислот. Серебро (I) восстанавливается до металлического серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки («серебряное зеркало»). Избыток гидроксильных ионов, получающийся при добавлении щелочи, ускоряет окисление альдегидов. Значительный избыток аммиака снижает чувствительность реакции.

Ацетон в щелочном растворе не реагирует с солями меди, но восстанавливает соли серебра. Сильные органические восстановители (многие многоатомные фенолы, ароматические амины, аминофенолы, оксикетоны) также реагируют с солями меди и серебра, как и альдегиды.

Материалы: 40 % водный раствор формальдегида (формалин), ацетон, 1 % раствор нитрата серебра, 5 % раствор аммиака.

Оборудование: пробирки, пипетки, держатель для пробирок, водяная баня.

Ход работы

Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя нужно тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

1. Сначала готовят аммиачный раствор оксида серебра. В чистую пробирку помещают 1–2 капли 1 % раствора нитрата серебра, добавляют по каплям 5 % раствор аммиака до растворения осадка.

2. К раствору аммиачного комплекса прибавляют несколько капель 40 % раствора формальдегида (метаналя) и медленно нагревают на водяной бане. **До кипения не доводить!**

Наблюдения:

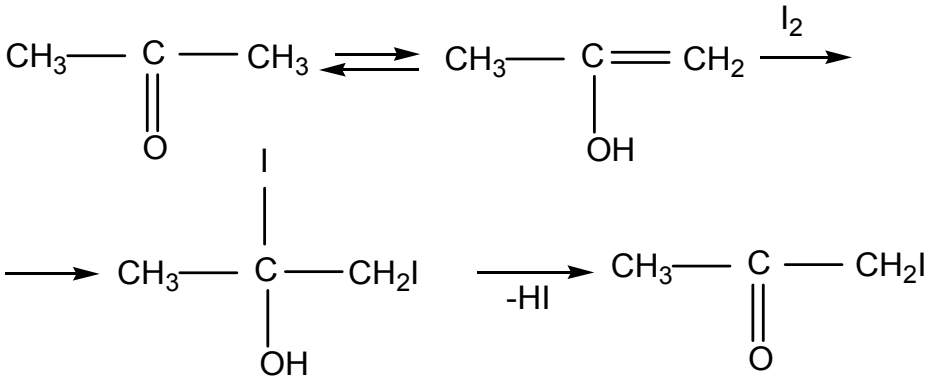
_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции окисления формальдегида.

Опыт 3

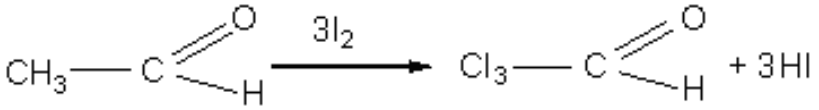
Йодоформная проба на ацетон

При действии на альдегиды и кетоны, содержащие группы CH_3-CO-, йода (или брома) и щелочи даже при обычной температуре образуется йодоформ (или бромоформ). Ацетон и другие альдегиды и кетоны могут вступать в реакции в своей таутомерной форме – енольной.



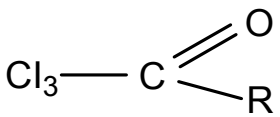
Йод (или бром) присоединяется по двойной связи енола; в результате отщепления галогеноводорода от продукта присоединения получается йодацетон (бромацетон).

При взаимодействии с более сложными кетонами, галогены, прежде всего, замещают атомы Н у C_α-атома, связанного с –CO-группой (CH_3-CO-, $-CH_2-CO-$, $>CH-CO-$). При избытке галогена второй и третий атомы водорода (если есть) у того же атома углерода тоже замещаются на галоген, например:

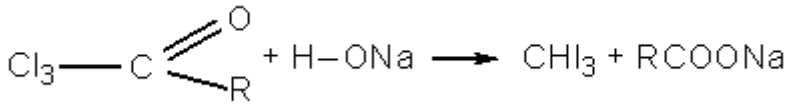


Галогенозамещенные кетоны обладают слезоточивым действием; атомы галогенов в них связаны относительно непрочно и быстро отщепляются щелочью.

Соединения, содержащие группы



где R – атом Н или углеводородный радикал, в щелочной среде легко расщепляются с образованием йодоформа и соли соответствующей карбоновой кислоты:



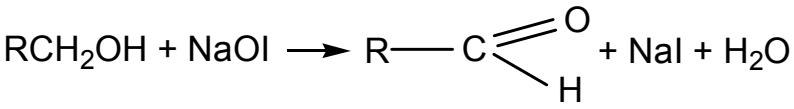
Появляется светло-желтый осадок, имеющий характерный запах.

Вследствие ничтожной растворимости йодоформа в воде проба очень чувствительна и позволяет обнаружить содержание в воде 0,04 % ацетона.

Йодоформ можно получить и из спиртов, содержащих CH_3-группу при первичном, вторичном (но не третичном) атоме углерода, связанном с –ОН-группой. В условиях опыта йод и щелочь вступают в реакцию:

$$I_2 + 2\ NaOH \rightleftarrows H_2O + NaI + NaOI$$

Соль йодноватистой кислоты NaOI – сильный окислитель. Она окисляет первичные спирты до альдегидов, вторичные – до кетонов.



Альдегиды и кетон дальше вступают в реакцию, как было показано с образованием йодоформа. Таким образом, можно обнаружить даже следы этилового спирта в водном растворе из-за малой растворимости йодоформа.

Формальдегид не содержит группу $CH_3–CO–$, поэтому в условиях опыта окисляется до HCOOH.

Материалы: водный раствор йода в иодиде калия, 10 % раствор NaOH, ацетон.

Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы

Помещают в пробирку одну каплю раствора йода в йодиде калия и капают до обесцвечивания раствора гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору гипоиодита натрия добавляют одну каплю ацетона.

Отметьте, появляется ли осадок, какова его консистенция, цвет и запах.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакций получения йодоформа из ацетона.

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Цель занятия: изучение строения и свойств карбоновых кислот и их производных.

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие карбоксильную группу COOH.

Вопросы для подготовки

1. Карбоновые кислоты. Строение, классификация, номенклатура.

2. Физические свойства карбоновых кислот.

3. Химические свойства предельных карбоновых кислот:

3.1. Кислотные свойства карбоновых кислот.

3.2. Реакции ацилирования. Галогенацилирование. Образование ангидридов карбоновых кислот и их свойства.

3.3. Образование сложных эфиров карбоновых кислот. Гидролиз сложных эфиров.

3.4. Образование амидов карбоновых кислот (*N*-ацилирование аммиака и аминов). Свойства амидов карбоновых кислот.

3.5. Свойства нитрилов карбоновых кислот.

3.6. Окисление α-углеродного атома карбоновых кислот. Декарбоксилирование карбоновых кислот, восстановление.

3.7. Ненасыщенные карбоновые кислоты. Строение, изомерия, номенклатура. Физические свойства. Химические свойства.

4. Высшие ненасыщенные карбоновые кислоты в природе (жиры, воски, масла). Способы их получения и свойства.

5. Применение карбоновых кислот и их производных в промышленности.

6. Способы получения карбоновых кислот.

Выполните упражнения

1. Напишите структурные формулы кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, стеариновой, олеиновой. Дайте им названия по заместительной номенклатуре ИЮПАК.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропановой кислоты с натрием, гидроксидом калия, карбонатом натрия.

3. Составьте схемы реакций взаимодействия:

а) бутановой кислоты с хлоридом фосфора (V),

б) с тионилхлоридом ($SOCl_2$);

в) с пентаоксидом фосфора.

Назовите полученные вещества и напишите реакции гидролиза полученных веществ.

4. Составьте схемы реакций между веществами, назовите полученные продукты:

а) пропановой кислотой и этанолом в кислой среде;

б) уксусной кислотой и пропанолом в кислой среде.

5. Напишите реакцию получения метилового эфира бензойной кислоты и реакции гидролиза этого эфира в кислой и щелочной среде.

6. Получите бутилпропаноат, используя:

а) соответствующую кислоту;

б) ангидрид кислоты;

в) галогенангидрид кислоты.

Назовите полученные продукты и напишите реакции их гидролиза.

7. Напишите реакции взаимодействия 2-метилпропановой кислоты:

а) с аммиаком;

б) с этиламином;

в) с диэтиламином.

8. Напишите схемы реакций получения ацетамида, используя:

а) соответствующую кислоту;

б) ангидрид кислоты;

в) галогенангидрид кислоты;

г) соответствующий нитрил.

9. Напишите реакции гидролиза ацетамида в кислой и щелочной среде.

10. Напишите реакцию взаимодействия пропаннитрила с водой.

11. Напишите схемы реакций:

а) получения бензойной кислоты из толуола;

б) получения уксусной кислоты из бутена-2;

в) получения пропионовой кислоты из пропанола.

Лабораторная работа № 4

СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: изучение свойств карбоновых кислот.

Опыт 1

Взаимодействие карбоновых кислот с металлами, основными оксидами, основаниями, солями

Материалы: водный раствор уксусной кислоты, карбонат натрия кристаллический, 10 % раствор NaOH, магниевая стружка, универсальный индикатор или синий лакмус.

Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы

В три пробирки помещают по 1–2 мл раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавляют магниевую стружку, во вторую – кристаллический карбонат натрия, в третью – синий лакмус и 10 % раствор гидроксида натрия.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите уравнения протекающих реакций:

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

Опыт 2

Окисление непредельных кислот перманганатом калия

Материалы: олеиновая кислота (или растительное масло), раствор карбоната натрия, 2 % раствор перманганата калия.

Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы

В пробирку помещают 1–2 мл олеиновой кислоты (растительного масла), 1–2 мл раствора карбоната натрия и 1–2 мл 2 % раствора перманганата калия.

Отметьте изменения цвета и консистенции реакционной массы.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Составьте схему реакции окисления олеиновой кислоты раствором перманганата калия.

Опыт 3

Получение сложного эфира уксусной кислоты – изоамилацетата

Материалы: изоамиловый спирт, ледяная уксусная кислота, концентрированная серная кислота, пробирки, пипетки, держатель для пробирок, водяная баня.

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Ход работы

В **сухую** пробирку наливают 2 мл изоамилацетата, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь хорошо перемешивают и ставят в кипящую водяную баню на 7–10 мин.

Затем смесь охлаждают и добавляют к ней 5 мл холодной воды.

Отметьте растворимость полученного эфира и его запах (нюхать осторожно!).

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции получения изоамилацетата.

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цели занятия: изучение строения, классификации, свойств аминов, нитросоединений и аминокислот; ознакомление со строением пептидов.

Амины – производные аммиака, в которых атомы водорода замещены углеводородными группами.

Нитросоединения – производные углеводородов, имеющие в составе нитрогруппу $–NO_2$.

Аминокислоты – органические соединения, содержащие два типа функциональных групп: аминогруппу ($–NH_2$) и карбоксильную группу (–COOH).

В молекулах аминокислот положение аминогруппы относительно карбоксильной указывают буквами α, β, γ и т.д. Это соответствует цифрам 2, 3, 4 и т.д.

Пептиды и белки представляют собой соединения, построенные из остатков α-аминокислот.

Условно считают, что пептиды содержат в молекуле до 100 аминокислотных остатков (что соответствует молекулярной массе до 10 000), а белки – свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 100 000 до нескольких миллионов). В состав большинства пептидов и белков входят 20 наиболее часто встречающихся α-аминокислот. В α-аминокислотах карбоксильная и аминогруппы связаны с одним и тем же α-углеродным атомом.

Вопросы для подготовки

1. Амины. Строение, изомерия, классификация, номенклатура:

1.2. Физические свойства аминов.

1.3. Химические свойства аминов. Основные свойства. Алкилирование аминов галогеналканами. Взаимодействие первичных аминов с альдегидами и кетонами (образование иминов). Реакции окисления азотистой кислотой. Ацилирование первичных и вторичных аминов (получение амидов).

1.4. Способы получения аминов. Природные амины. Применение.

2. Аминокислоты. Строение, классификация, номенклатура:

2.1. Физические свойства аминокислот. Оптическая активность аминокислот.

2.2. Химические свойства аминокислот.

2.2.1. Кислотно-основные свойства. Прототропная таутомерия.

2.2.2. Реакции по аминогруппе: ацилирование, взаимодействие с карбонильными соединениями, основания Шиффа.

2.2.3. Реакции по карбоксильной группе. Реакции со спиртами, тионилхлоридом, галогенангидридами карбоновых кислот. Взаимодействие с галогенидами серы, фосфора.

2.2.4. Декарбоксилирование аминокислот. Комплексообразующие свойства. Отношение к нагреванию. Дезаминирование.

2.2.5. Качественные реакции на аминокислоты (с нингидрином, ксантопротеиновая реакции).

2.3. Способы получения аминокислот. Биологическая роль. Применение в промышленности.

3. Строение и свойства пептидной связи. Строение белков. Представление о первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуре. Биологическая роль белков.

4. Нитросоединения. Строение нитрогруппы. Названия алифатических и ароматических аминов.

4.1. Физические свойства нитросоединий.

4.2. Химические свойства нитросоединений.

4.2.1. Реакции окисления и восстановления.

4.2.2. Взаимодействие со щелочами и кислотами.

4.2.3. Свойства ароматических нитросоединений.

4.3. Способы получения нитросоединений и их практическое значение.

Выполните упражнения

1. Изобразите структурные формулы: этиламина, диэтиламина, изопропиламина, триметиламина, тетраэтиламмониевого иона; нитроэтана, 2-нитробутана, 2,4-динитрогексана, нитробензола; 2,4,6-тринитробензола; 2-нитробензойной кислоты; *n*-нитротолуола.

2. Напишите схемы реакций взаимодействия пропиламина:

а) с соляной кислотой;

б) водой;

в) хлорметаном;

г) бутаналем;

д) ацетоном;

е) уксусной кислотой;

ж) метанолом.

3. Напишите схемы реакций получения триалкиламина и четвертичного аммониевого основания взаимодействием диметиламина с бромэтаном. Какие еще реагенты необходимы?

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2-аминопропановой кислоты с соляной кислотой и с гидроксидом калия.

5. Какое соединение получится при действии азотистой кислоты на пропиламин?

6. Напишите реакции бромирования анилина и нитробензола.

7. Напишите реакции восстановления: нитробензола железом в кислой среде; 4-нитрофенола сульфидом натрия в щелочной среде; 2-нитропропана амальгамированным алюминием. Назовите полученные продукты.

Лабораторная работа № 5

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия: изучение свойств алифатических и ароматических аминов.

Опыт 1

Основные свойства аминов

Материалы: водный раствор аммиака; первичного, вторичного, третичного аминов; эмульсия анилина; универсальный индикатор со шкалой pH.

Оборудование: пробирки, предметное стекло, пипетки.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Заранее подобрать пробирки и подходящие к ним пробки.

Анилин наливать в пробирки только с помощью пипетки.

На полоски универсального индикатора наносят по капле растворов аммиака и имеющихся аминов. По шкале определяют значение pH исследуемых растворов аминов.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Вывод:

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Опыт 2

Образование солей аминов

Материалы: хлорид метиламмония, натронная известь, концентрированная соляная кислота.

Оборудование: пробирки, пипетки, стеклянная палочка.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

В сухую пробирку помещают 0,5–1 г хлорида метиламмония и 1–2 г натронной извести. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в лапке штатива. Пробирку, в которой образуется метиламин, нагревают на спиртовке.

$$[CH_3\text{-}NH_3]^+Cl^- + NaOH \rightarrow CH_3\text{–}NH_2 + NaCl + H_2O$$

образование метиламина

Что происходит в пробирке?

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Далее к отверстию пробирки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Образуется метиламмоний.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите уравнение реакции образования метиламмония:

Опыт 3

Взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой

Реакцию используют как качественную на первичные амины алифатического ряда.

Материалы: хлорид метиламмония, 10 % раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота.

Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

В пробирку с 0,2 г метиламмония приливают 1 мл воды. После растворения соли вносят 1 мл 10 % раствора нитрита натрия и тщательно перемешивают. Затем прибавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты. Выделятся азот, количество которого пропорционально количеству первичного амина.

$$NaNO_2 + CH_3{-}COOH \rightarrow HNO_2 + CH_3{-}COONa$$

$$CH_3{-}COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}COOH + NaOH$$

$$[CH_3{-}NH_3]^+Cl^- + NaOH \rightarrow CH_3{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

образование метиламина

$$CH_3{-}NH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3{-}OH + N_2\uparrow + H_2O$$

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Напишите схему реакции взаимодействия метиламина с азотистой кислотой:

Опыт 4

Растворимость анилина и его солей в воде

Материалы: анилин, концентрированная соляная кислота, раствор гидроксида натрия.

Оборудование: пробирки, пробки, пипетки.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Заранее подобрать пробирку и подходящую к ней пробку.

Анилин и кислоту наливать в пробирки с помощью разных пипеток.

1. К 3–4 (не больше!) каплям анилина приливают 2–3 мл воды и тщательно перемешивают. Получают эмульсию анилина в воде.

Наблюдения *(отметьте растворимость анилина в воде)*:

_____
_____
_____
_____
_____

2. *Кислотно-основные свойства анилина* выражены слабо. Однако основные свойства его проявляются в способности образовывать соли с минеральными кислотами. Анилин образует с минеральными кислотами устойчивые кристаллические соли, большинство из которых хорошо растворимо в воде (гидросульфат $[C_6H_5NH_3]^+OSO_3H^-$ растворим хуже).

К эмульсии анилина в воде по каплям при встряхивании добавляют соляную кислоту до получения однородного раствора анилиний-хлорида.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Составьте схему реакции взаимодействия анилина с соляной кислотой:

3. В пробирку с солью анилина добавляют раствор гидроксида натрия.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Составьте схему реакции взаимодействия соли анилина с гидроксидом натрия:

Опыт 5

Взаимодействие анилина с бромной водой

Материалы: анилин, насыщенный раствор брома в воде (бромная вода).

Оборудование: пробирки, пробки, пипетки.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Заранее подобрать пробирки для получения бромной воды и опыта и подходящие к ним пробки.

Кислоту, анилин и бромную воду наливать в пробирки с помощью разных пипеток.

1. Заранее приготовить бромную воду.

2. В пробирку налить 2–3 мл воды, добавить 1–2 капли анилина и тщательно перемешать. К полученной эмульсии по каплям при перемешивании прилить бромную воду до выпадения белого осадка.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Составьте схему реакции взаимодействия анилина с бромом:

Опыт 6

Окисление анилина

Материалы: анилин, хромовая смесь (раствор дихромата калия в разбавленной серной кислоте).

Оборудование: пробирки, пробки; пипетки.

Ход работы

Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге!

Заранее подобрать пробирку и подходящую к ней пробку.

Анилин и хромовую смесь наливать в пробирки с помощью разных пипеток.

В пробирку приливают 1 мл воды, добавляют 2–3 капли анилина, тщательно перемешивают. Затем осторожно с помощью пипетки добавляют 1–2 мл хромовой смеси.

Окраска раствора меняется от оранжевой до зеленой и далее до черной.

Конечный продукт окисления анилина хромовой смесью – краситель «черный анилин», используется для окрашивания тканей и получения красящего слоя копировальной бумаги.

Наблюдения:

_____
_____
_____
_____
_____

Вывод:

_____

_____

_____

_____

_____

УГЛЕВОДЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств моно-, ди- и полисахаридов.

Углеводы – это полифункциональные соединения, широко распространенные в животном и растительном мире.

Это класс органических соединений, которые являются полигидроксиальдегидами и полигидроксикетонами. Их структура, как правило, выражается общей формулой $C_n(H_2O)_n$, где $n > 3$.

Вопросы для подготовки

1. Классификация углеводов. Распространение углеводов в природе.

2. Моносахариды. Структурная и пространственная изомерии, понятие о диастереомерах. Проекционные формулы Фишера.

3. Стереоизомерия моносахаридов. Энантиомеры. Принадлежность к *L*-, *D*-ряду. Эпимеры.

4. Цикло-оксо-таутомерия (кольчато-цепная). Формулы Хеуорса. Пиранозные, фуранозные циклы. Понятие об α-, β-аномерах. Равновесная смесь таутомеров. Явление мутаротации и его химическая сущность. Конформации моносахаридов.

5. Производные моносахаридов: дезоксисахара, аминосахара.

6. Химические свойства моносахаридов: комплексообразование; реакции с алкилирующими реагентами, образование гликозидов и их свойства, образование простых эфиров моносахаридов; реакции с ацилирующими реагентами и образование сложных эфиров. Сложные эфиры с серной и фосфорной кислотами. Реакции восстановления. Окисление в щелочной среде. Восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Окисление в нейтральной и кислой средах. Альдаровые и альдоновые кислоты. Окисление первично-спиртовой группы и образование уроновых кислот. Образование лактонов. Реакции дегидратации.

7. Альдольное расщепление межуглеродной связи.

8. Взаимные превращения. Альдоз- и кетоз-эпимеризация моносахаридов (кето-енольное превращение).

9. Природные дисахариды: мальтоза, лактоза, сахоза, целлобиоза. Их строение, источники и биологическое значение. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

10. Брожение углеводов. Практическое значение.

11. Строение и биологическое значение полисахаридов: крахмала, гликогена и целлюлозы.

Выполните упражнения

1. Покажите с помощью проекций Фишера и формул Хеуорса, какие таутомерные формы образует в водном растворе *D*-галактоза, *D*-мальтоза, *D*-рибоза.

2. Напишите схемы реакций и назовите продукты, образующиеся при:

а) взаимодействии α-*D*-галактопиранозы с избытком метилиодида в щелочной среде с последующим кислотным гидролизом;

б) действии этанола на β-*D*-галактопиранозу в присутствии кислотного катализатора в безводной среде;

в) обработке α-*D*-маннопиранозы избытком уксусного ангидрида;

г) окислении *D*-галактозы азотной кислотой;

д) окислении *D*-галактозы бромной водой;

е) окислении *D*-мальтозы аммиачном комплексом оксида серебра;

ж) окислении *D*-рибозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде;

з) восстановление *D*-глюкозы.

3. Напишите структурные формулы углеводов:

а) мальтозы;

б) целлобиозы;

в) крахмала.

Покажите гликозидные связи. Напишите схемы реакций гидролиза этих углеводов. Назовите продукты гидролиза. Обладает ли целлобиоза восстанавливающими свойствами? Есла «да», то покажите на примере реакции с реактивом Толленса.

ПОЛИМЕРЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств некоторых полимеров.

Полимеризация – процесс, в котором молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счет разрыва π-связей и образования новых σ-связей.

Высокомолекулярные соединения, полученные в результате полимеризации, называются **полимерами.**

Вопросы для подготовки

1. Понятие о полимеризации. Мономер, олигомер, полимер. Гомополимер, сополимер. Степень полимеризации. Структуры полимеров: линейная, разветвленная, пространственная.

2. Классификация полимеров по происхождению: природные, искусственные, синтетические.

3. Полимеризация алкенов. Общее уравнение. Полимеры: полиэтилен, полипропилен, полихлорвинил, полистирол. Области применения.

4. Природные и синтетические каучуки. Сырье. Схема полимеризации. Области применения.

5. Полимеризационные полимеры на основе производных карбоновых кислот: поливинилацетат, полиакрилонитрил, полиакриламид, полиметилметакрилат.

6. Понятие о поликонденсации. Конденсационные полимерына основе спиртов, фенолов, формальдегида, производных карбоновых кислот, фенолформальдегидные смолы (резольные, новолачные смолы). Полиэфирные полимеры: полиэтилентерефталат (лавсан), поликарбонаты, полиарилаты, алкидные смолы. Полиамидные полимеры (найлон, капрон). Мочевиноформальдегидные смолы.

7. Полимеры на основе целлюлозы: метилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, вискоза. Строение. Области применения.

8. Биоразлагаемые полимеры. Полимолочная кислота.

Выполните упражнения

1. Напишите общее уравнение полимеризации алифатических полимеров.

2. Напишите схемы полимеризации:

а) этилена;

б) пропилена;

в) стирола.

3. Что такое каучуки? Напишите структурные формулы мономеров и каучуков:

а) полиизопренового;

б) бутадиенового;

в) метилкаучука;

г) хлоропренового.

4. Напишите схемы полимеризации:

а) винилацетата;

б) акрилонитрила;

в) акриламида;

г) метилметакрилата.

Назовите продукты и области их применения.

ПРИМЕРНЫЕ ВАРИАНТЫ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ И КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Самостоятельная работа № 1

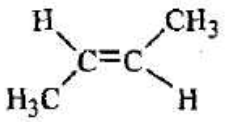
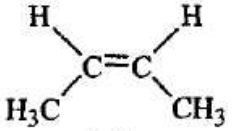
Номенклатура, структурная и конформационная изомерия органических соединений

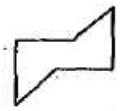
1. Выберите правильные ответы:
Нитроэтан $C_2H_5–NO_2$ и глицин $H_2N–CH_2–COOH$ – это...
а) структурные изомеры;
б) геометрические изомеры;
в) оптические изомеры.

2. Какие из приведенных ниже пар являются структурными изомерами?

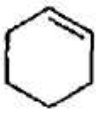
а) $CH_3–O–CH_3$ диметиловый эфир и $CH_3–CH_2OH$ этиловый спирт

б) CH_3OH метиловый спирт и $CH_3–CH_2OH$ этиловый спирт

в)  *транс*-2-бутен и  *цис*-2-бутен

г)  циклогексан («кресло») и циклогексан («ванна»)

3. Какие из указанных ниже соединений могут обладать геометрической *(цис-, транс-)* изомерией?

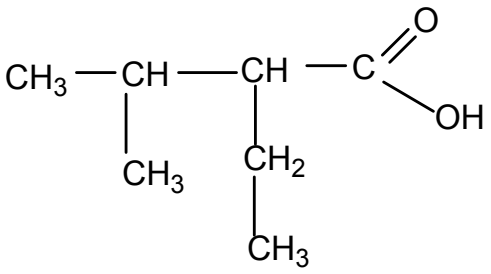
а) $CH_3–CH=CH_2$
б) $CH_3–CH=CH–CH_3$
в) $CH_3–CH=C(CH_3)_2$
г) $CH_3–C\equiv C–CH_3$
д) 
е) $CH_2=CH–CH=CH–CH_3$
ж) $CH_2=CH–CH=CH_2$
з) $CH_2=CH–CH_2–CH=CH_2$
и) $Cl–CH=CH_2$
к) $Cl–CH=CH–CH_3$

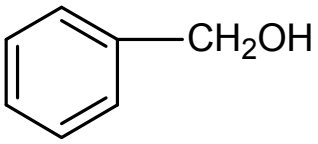
4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 4-метил-2,5-дибромгексин-2;

б) 2,4-динитрофенол.

5. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

а) 

б) 

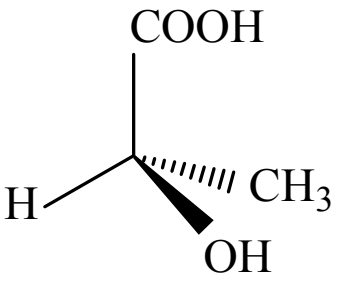
Самостоятельная работа № 2

Оптическая изомерия органических соединений

1. Обладают ли хиральностью молекулы:

2-бром-3-хлорпентан и HOCH–CH_2–CH_2–CHOH (назовите соединение)? Если обладают, то напишите проекционные формулы Фишера возможных стереоизомеров этих соединений. Покажите диастереомеры и энантиомеры.

2. Назовите соединение, определите принадлежность его к *D*-, *L*-ряду и конфигурацию по *R*-, *S*-номенклатуре:



3. В каких из изображенных соединений заместители проявляют –$I_{эф}$,+$I_{эф}$? Обозначьте графически названные эффекты функциональных групп в молекулах:

а) CH_3–$(CH_2)_2$–CH_2–Na

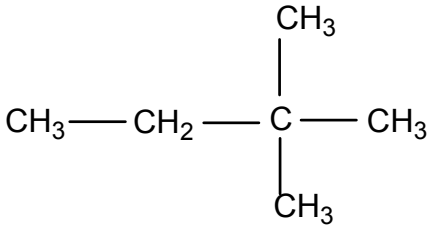
б) CH_2=CH–COOH

в) CH_2=CH–SO_3H

г) HOOC–CH_2–CH_2–CH_2–$N^+(CH_3)_3$

д) $CH_3–(CH_2)_2–CH_2–Na$

е)



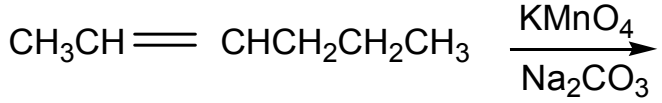
Самостоятельная работа № 3

Алканы, алкены, алкины

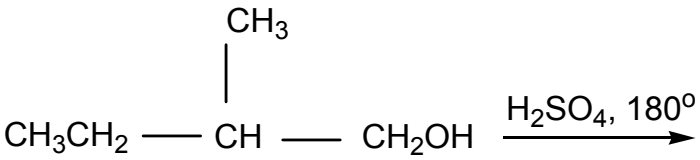
1. Приведите механизм реакции гидробромирования пентена-1. Сформулируйте правило Марковникова.

2. Напишите схемы реакций, назовите продукты:

а)



б)



в) изобутан + Cl_2 (hν) →

Самостоятельная работа № 4

Галогенпроизводные углеводородов, спирты, фенолы, простые эфиры

1. Как получить дипропиловый эфир с помощью реакции межмолекулярной дегидратации? Назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Назовите исходные вещества.

2. Укажите необходимые реагенты и условия реакций:
1-йодбутан → бутанол-1 → бутилен → бутанол-2.

3. Как получить пропанол-2 с помощью реактива Гриньяра?

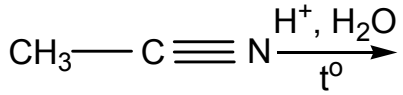
4. Напишите схему реакции взаимодействия этиленгликоля с сульфатом меди в присутствии NaOH. Какие спирты можно различить с помощью этой реакции?

Самостоятельная работа № 5

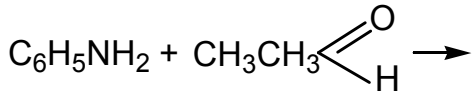
Альдегиды, кетоны. Карбоновые кислоты и их производные

1. Какова роль щелочного катализатора в реакции альдольной конденсации 2-метилбутаняля? Напишите схему реакции.

2. Напишите схемы реакций:

а) 

б) $CH_3–CO–CH_3 + NH_2–NH_2 \rightarrow$

в) 

3. Напишите схемы реакций получения этилпропаноата, используя в качестве исходных веществ:

а) соответствующий хлорангидрид;

б) соответствующую кислоту;

в) соответствующий ангидрид.

Самостоятельная работа № 6

Амины. Аминокислоты

1. Напишите схемы реакций взаимодействия этиламина:

а) с соляной кислотой;

б) водой;

в) ацетоном;

г) хлорпропаном.

2. Какие продукты образуются при нагревании:

а) α-аминопропановой кислоты;

б) 6-аминогептановой кислоты?

3. Напишите схему реакции декарбоксилирования 2-аминоэтановой кислоты.

4. Напишите схемы реакции взаимодействия 2-аминопропановой кислоты с этанолом в водном растворе HCl с последующим гидролизом в растворе NaOH.

Библиографический список

1. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2002.

2. Грандберг, И. И. Практические занятия по органической химии / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2001.

3. Ким, А. М. Органическая химия / А. М. Ким. – Новосибирск : Сибирское университетское издательство, 2004.

4. Органическая химия. Кн. 1: Основной курс / под ред. Н. А. Тюкавкиной. – М. : Дрофа, 2002.

5. Тейлор, Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей / Г. Тейлор. – М. : Мир, 1989.

6. Травень, В. Ф. Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : Академкнига, 2005.

Учебное издание

Рашевская Ирина Владимировна,
Кольчугина Ирина Геннадьевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *Л. Ю. Обухова*
Технический редактор *С. В. Денисова*
Компьютерная верстка *С. В. Денисовой*

Подписано в печать 27.12.2017.
Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 12,09.
Тираж 50. Заказ № 857.

Издательство ПГУ
440026, Пенза, Красная, 40
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. В. РАШЕВСКАЯ, И. Г. КОЛЬЧУГИНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

ПЕНЗА 2017

ПензГУ