

И 1
II сем.

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

И. В. Рашевская, И. Г. Кольчугина

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

ПЕНЗА 2015

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

И. В. Рашевская, И. Г. Кольчугина

Органическая химия

Учебно-методическое пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2015

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры
физики и химии Пензенского государственного университета
архитектуры и строительства

Н. Г. Вилкова;

кандидат химических наук,
доцент кафедры общей и клинической фармакологии
Пензенского государственного университета

А. В. Кузнецова

Рашевская. И. В.

P28 Органическая химия : учеб.-метод. пособие / И. В. Рашев-
ская, И. Г. Кольчугина. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2015. – 96 с.

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

Издание подготовлено на кафедре «Химия» ПГУ и предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Материаловедение и технология материалов».

УДК 577.1

Оглавление

Правила техники безопасности при выполнении лабораторных работ.....	
Порядок работы и оформление отчета.....	
Номенклатура органических соединений.....	
Изомерия органических соединений.....	
Сопряженные системы. Электронные эффекты.....	
Алифатические углеводороды и циклоалканы.....	
Арены.....	
Лабораторная работа. Углеводороды.....	
Галогенпроизводные углеводородов, спирты, фенолы, простые эфиры	
Лабораторная работа. Спирты, фенолы, простые эфиры.....	
Карбонильные соединения	
Лабораторная работа. Свойства альдегидов и кетонов.....	
Карбоновые кислоты и их производные	
Лабораторная работа. Свойства карбоновых кислот.....	
Азотсодержащие органические соединения.....	
Лабораторная работа. Азотсодержащие органические соединения.....	
Углеводы	
Полимеры.....	
Примерные варианты самостоятельных работ	
Список литературы.....	

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Многие из неорганических и органические вещества 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 выполняют 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, т.к. 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 нём 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, т.к. 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 её 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 ёмкости, 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. Слянки с реактивами нельзя поднимать или переносить, держа за горлышко. Их нужно брать, держа рукой сбоку. После употребления сосуда необходимо закрыть и вернуть 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 ёмкости, 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%-ным этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степени (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.

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

4. 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.

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

6. 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.

7. 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 всё необходимое оборудование и реактивы, а со стола убрать все ненужные предметы.

2. Проведение опыта.

При проведении эксперимента необходимо точно соблюдать порядок 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 отчёта.

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

Цель 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. Системы номенклатуры органических соединений: тривиальная, систематическая номенклатура ИЮПАК, рациональная, радикально-функциональная.
- 3.1. Понятия: органический радикал, родоначальная структура, характеристическая группа, заместитель.
- 3.2. Основные правила составления названий по систематической номенклатуре ИЮПАК и по радикально-функциональной номенклатуре.

Материал для самостоятельного изучения

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

Названия могут быть **систематические** (полностью составленные из специально созданных или выбранных слогов, например, гексан, октадиен-1, 4), **тривиальные** (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 IUPAC приняты комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (1957, 1965 г.).

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.

Правила:

1. Нужно выбрать **все** функциональные группы и определить **старшую** (см. таблицу 1). Только она **указывается в суффиксе** и **определяет принадлежность к классу**. Остальные группы называются в префиксах.
2. Определить родоначальную структуру – главную цепь или цикл.

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.

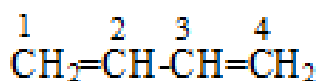
3. Пронумеровать атомы углерода так, чтобы старшая группа получила первый или наименьший номер. При прочих равных условиях предпочтение отдаётся двойной, затем тройной связи. В гетероцикле нумерацию определяет гетероатом.

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

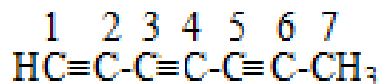
1) суммарная ненасыщенность; 2) наименьшие номера заместителей (правило наименьших локантов).

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

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



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



гептатриин-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 четвёртого 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- тригидрокси-). Заместители указывают по алфавиту. Количественная приставка при этом не учитывается. Можно указывать заместители по старшинству (но лучше по алфавиту).

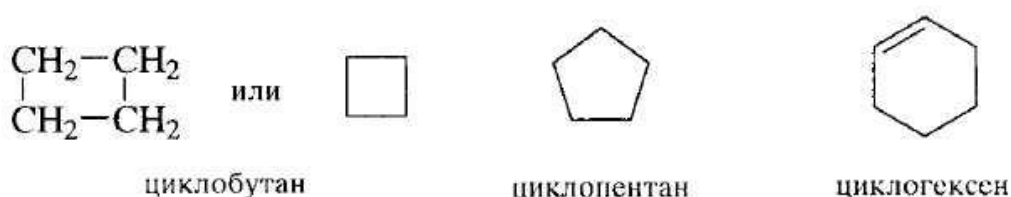
Если в заместителе (радикале) есть другие заместители, то нумерацию углерода в радикале начинают от атома углерода со свободной валентностью (с места соединения с родоначальной структурой).

6. Названия заместителей могут быть и тривиальные.

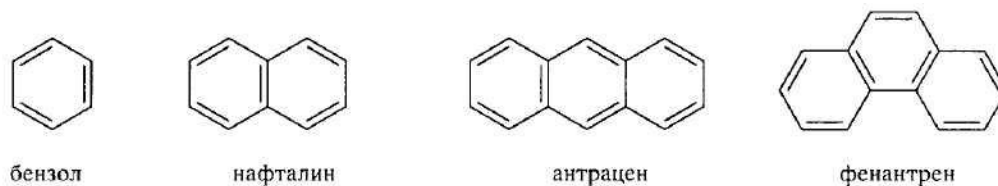
Двухвалентные радикалы имеют окончание **–ен** (метилен $-\text{CH}_2-$, этилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) или **–иден** ($\text{CH}_3-\text{CH}<$ - этилиден, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}<$ - бензилиден).

Есть группы, обозначаемые только префиксами (см. таблицу 2).

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



В основе названий *ароматических* углеводородов лежат тривиальные названия.



В гетероциклических соединениях за основу берут название соответствующего гетероцикла.

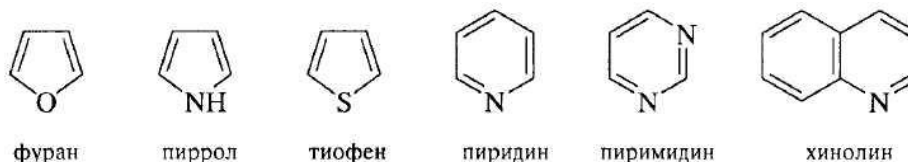


Таблица 1

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

Класс	Функциональная группа	Приставка	Суффикс
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	карбокси-	-карбоновая кислота
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	-	-овая кислота*
Сульфокислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	сульфо-	-сульфоновая кислота
Ангидриды	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	–	-овый ангидрид

Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	R-оксикарбонил- -	карбоксилат -ил...оат*
Галогенангидриды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Hal} \\ \\ -\text{C}-\text{Hal} \end{array}$	галоформил- -	-карбонилгалогенид-оилгалогенид*
Амиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	карбамоил- -	-карбоксамид -амид*
Нитрилы (цианиды)	$\begin{array}{c} -\text{C}\equiv\text{N} \\ -\text{C})\equiv\text{N} \end{array}$	циано- -	-карбонитрил -нитрил*
Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	формил- оксо-	-карбальдегид -аль*
Кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	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

*– Углеродный атом входит в родоначальную структуру.

Таблица 2

Функциональные группы, обозначаемые в заместительной номенклатуре только префиксами

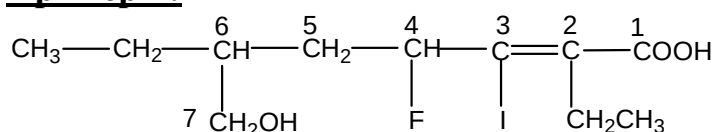
Класс	Функциональная группа	Приставка	Суффикс
Галогенпроизводные	-F, -Cl, -Br, -I	галоген-	-галогенид (в радикально-функциональной номенклатуре)
Нитрозопроизводные	-NO	нитрозо-	-
Нитропроизводные	-NO ₂	нитро-	-
Простые эфиры**	-O-R	алкокси-	-
Сульфиды**	-SR	алкилтио-	-

**–В некоторых литературных источниках указываются перед галогенпроизводными.

Таблица 3

Названия некоторых радикалов

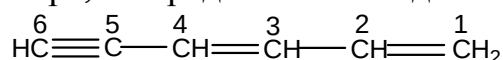
CH_3-	метил	$\text{HC(O)}-$	Формил
CH_3-CH_2-	этил	$\text{CH}_3-\text{C(O)}-$	ацетил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропил	$-\text{C(O)}-\text{C(O)}-$	оксалил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-бутил	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$	этенил (винил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-бутил	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} -$	пропен-1-ил
		$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2-$	пропен-2-ил, аллил
C_6H_5-	фенил	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопропенил
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	бензил		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C(O)}-$	бензоил	ClCH_2-	хлорметил
$\text{CH}_3-\text{CHCl}-$	1-хлорэтил	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-$	2-хлорэтил

Примеры:

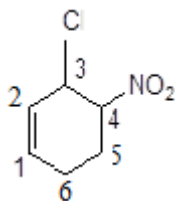
7-гидрокси-3-йод-4-фтор-2,6-диэтилгептен-2-овая кислота

Здесь старшей группой является карбоксильная $-\text{COOH}$, есть гидроксильная группа $-\text{OH}$, 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.

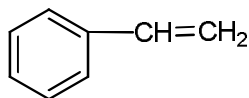


гексадиен-1,3-ин-5 (можно 1,3-гексадиен-5-ин)



4-нитро-3-хлор-циклогексен-1

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

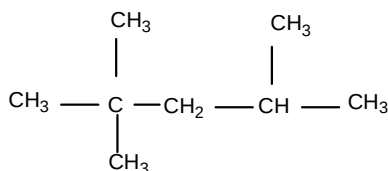


тривиальная номенклатура: стирол

заместительная номенклатура ИЮПАК: фенилэтен (родона начальная структура – цепь), винилбензол (родона начальная структура – бензол)

Рациональная номенклатура

За основу берётся 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

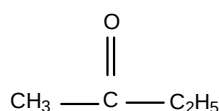
Используются те же приёмы, что и в рациональной номенклатуре, но вместо суффиксов дается название класса соединения. Если в соединении есть разные характеристические группы, то для названия класса используют более старший заместитель, остальные группы обозначают префиксами.

Пример:



радикально-функциональная номенклатура: этилпропиловый эфир;

заместительная номенклатура ИЮПАК: этоксипропан.

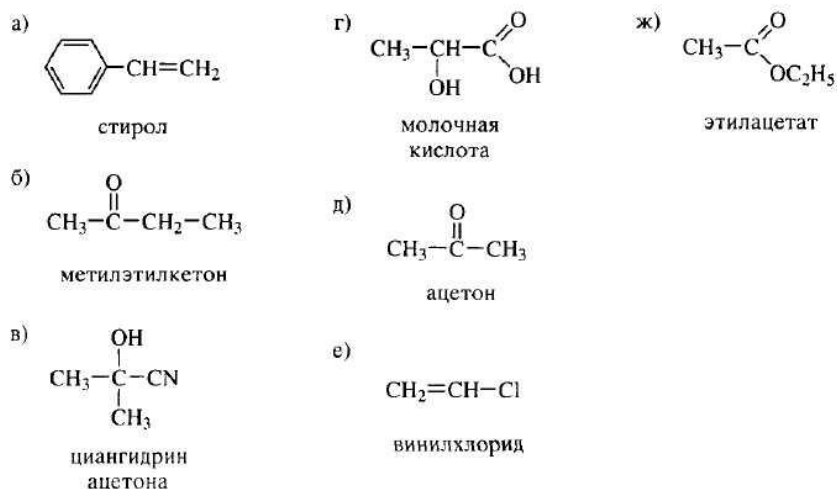


радикально-функциональная номенклатура: метилэтилкетон;

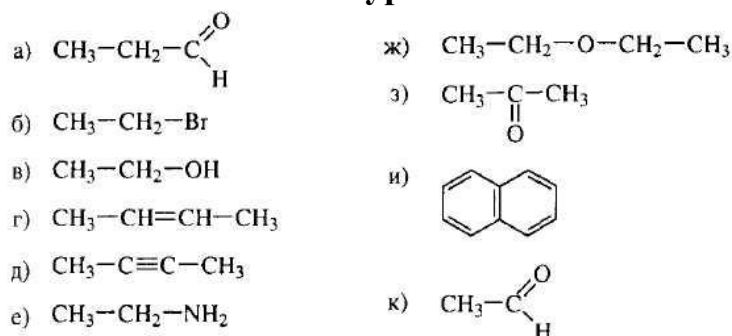
заместительная номенклатура ИЮПАК: бутанон-2.

Выполните упражнения:

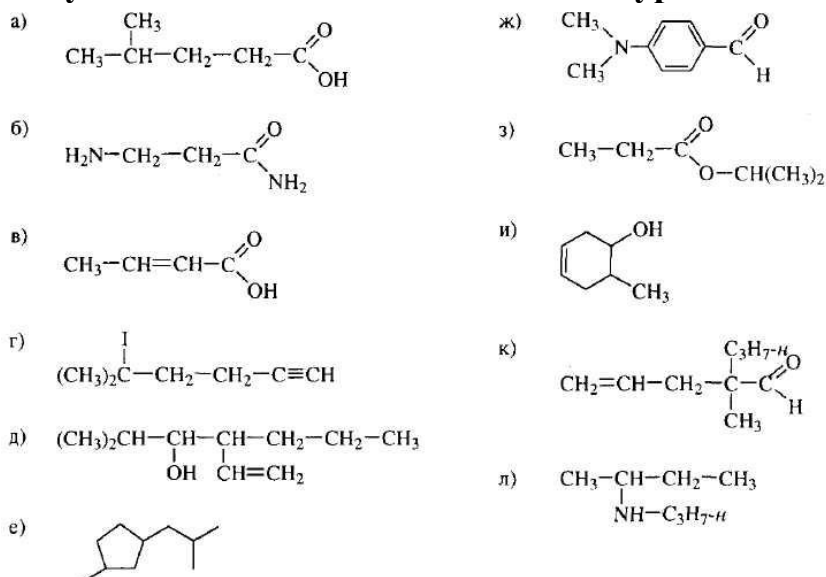
1. Определите функциональные группы в следующих веществах:



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



3. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



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-гидроксibenзальдегид.

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

1) толуол; 2) бензиловый спирт; 3) ацетон; 4) анилин; 5) бензальдегид; 6) бензойная кислота; 7) *o*-крезол; 8) фенол; 9) этиленгликоль; 10) глицерин.

ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель 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 её виды; пространственная изомерия (стереоизомерия). Понятие о стереоизомерах, конформациях молекулы, конфигурации молекулы.

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

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

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

4.2. Оптическая изомерия. Понятие об ассиметрическом 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.

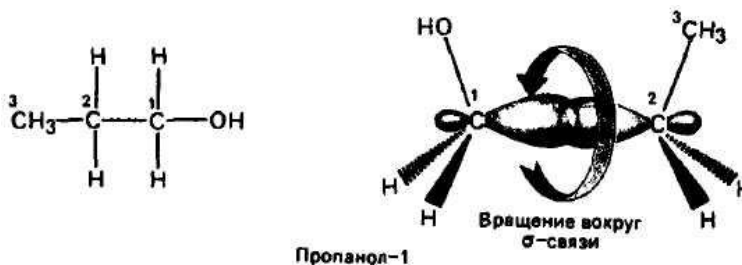
Конформация молекулы – различные её пространственные формы, возникающие в результате вращения вокруг одинарных σ -связей. Этот вид изомерии характерен для соединений с открытыми цепями и циклоалканов. Переход конформаций друг в друга происходит без разрыва химических связей.

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.

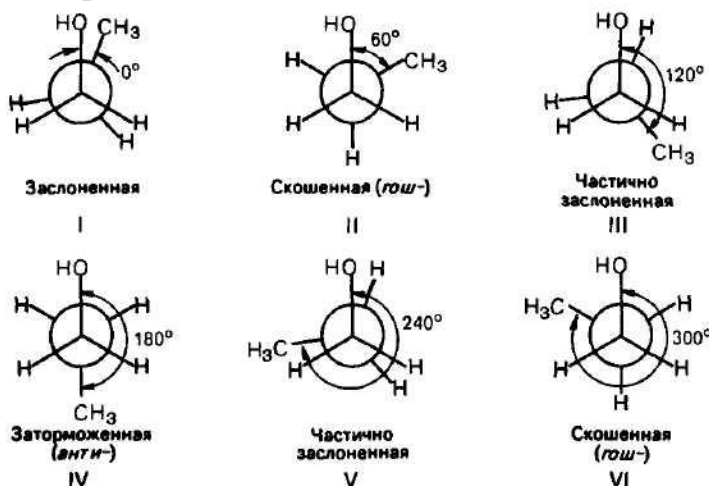
Пример 1

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).



Относительно C-1—C-2σ-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 не равноценны. Заслоненные конформации I, III и V термодинамически менее выгодны, чем заторможенные из-за взаимного отталкивания электронов противостоящих связей, обуславливающего 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 её разрушения.

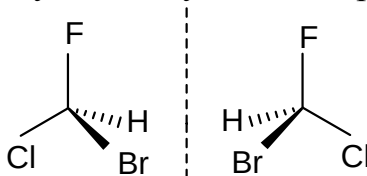
Цис- транс-изомеры отличаются по физическим и химическим свойствам и легко разделяются обычными методами.

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- (немецкий zusammen - вместе), по разные стороны E (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 называются энантиомерами. Физические и химические свойства у энантиомеров идентичны, но по отношению к плоскополяризованному свету они ведут себя по-разному.



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 стрелки) 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 раствора 10 см. Это величина постоянная для оптически активного вещества при определенных условиях измерения и определяется экспериментально. Измерение производится на поляриметре.

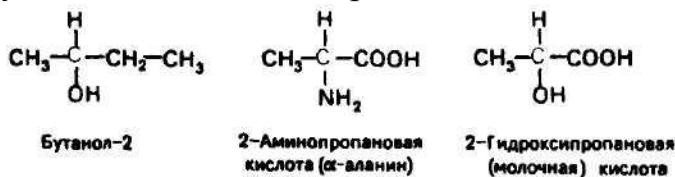
Эквимольная смесь энантиомеров называется рацематом. Существуют способы разделения рацематов: с помощью биохимических методов, химических и механических.

Пример 2

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

В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, т. е. имеющие асимметрический атом углерода (у sp^3 -гибридизованных атомов углерода

имеются четыре разных заместителя). 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 аминокислоты 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 *диастереомеры*.

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:

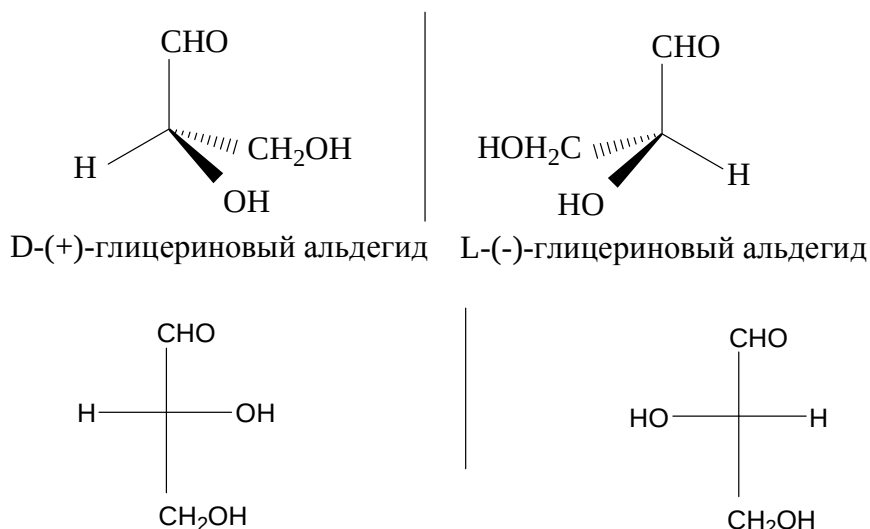
- а) нечетное число перестановок
- б) поворот всей формулы на 90°

Если делают четное число перестановок или поворачивают формулу на бумаге на 180° , 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.

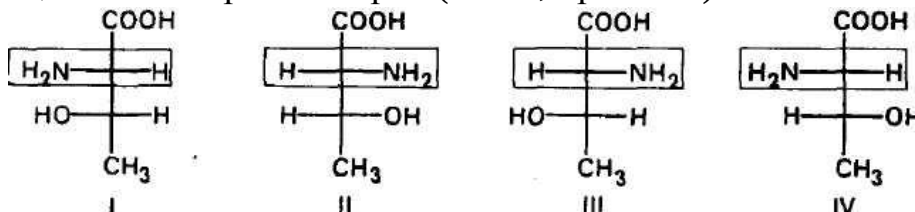


Так как *D,L*-номенклатура не является универсальной, она имеет ограничения в применении.

Пример 3

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

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



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

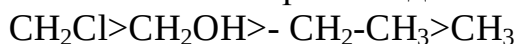
При отнесении 2-амино-3-гидроксипутановой кислоты к *D*- или *L*-стереохимическому ряду используется так называемый гидроксикислотный ключ (для amino- и гидроксикислот). С конфигурацией глициринового альдегида сравнивается конфигурация асимметрического атома с наименьшим номером. По этому правилу стереоизомеры 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 > -NH₂ > -CRRR. Водород — всегда младший.

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



Из двух изотопов старшим будет более тяжелый.

Атомы, связанные двойной связью считаются два, а связанные тройной связью – три раза. $-\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2-\text{CH}_3$.

$\text{COOH} > -\text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH}$.

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 абсолютной конфигурации по формуле Фишера.

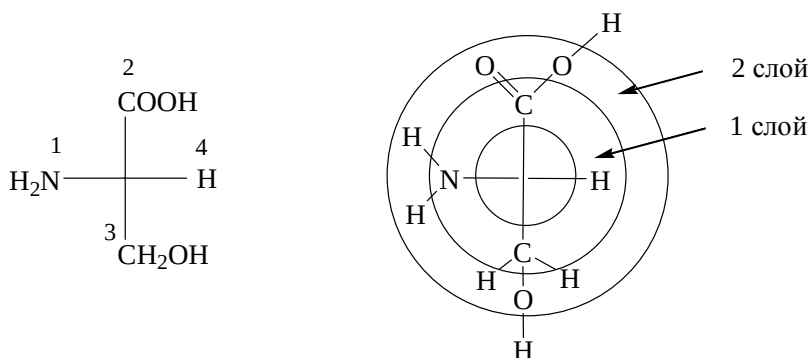
1. Преобразуют формулу Фишера путем четного числа перестановок у атома углерода так, чтобы младший заместитель был внизу на вертикальной линии (а второй по старшинству – вверху).

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

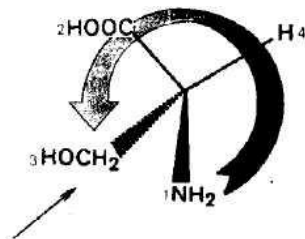
Пример 4.

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

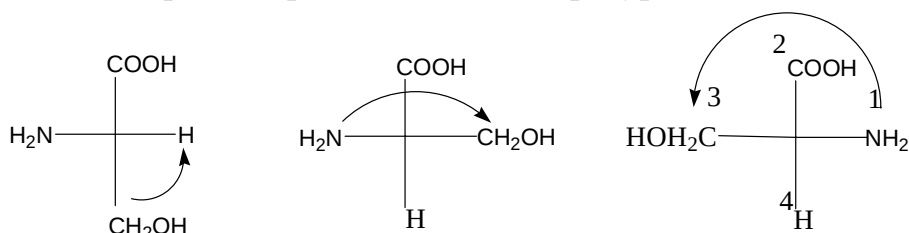
Старшинство заместителей в *R*-,*S*-системе определяется атомным номером элемента, связанного непосредственно с центром хиральности. Самым старшим заместителем в молекуле *L*- 2-амино-3-гидроксипропановой кислоты является амино-группа (^7N), самым младшим – водород (^1H). Для определения порядка старшинства между карбоксильной COOH и спиртовой CH_2OH группами, имеющими в первом «слое» одинаковые атомы (^6C), 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: $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$.



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.



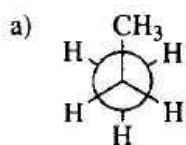
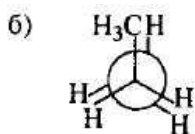
Или с помощью четного числа перестановок проекционную формулу Фишера преобразуем так, чтобы младший заместитель (H) оказался вверху или внизу проекции, что соответствует положению, наиболее удаленному от глаза наблюдателя. Остальные заместители при этом будут располагаться в порядке уменьшения старшинства. 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.



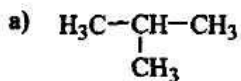
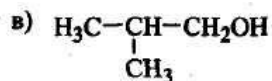
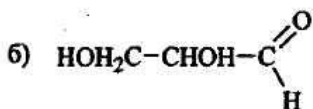
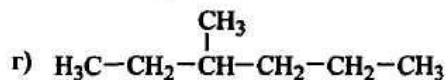
1-ая перестановка 2-ая перестановка (S)-2-амино-3-гидроксипропановая к-та

Выполните упражнения:

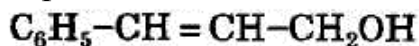
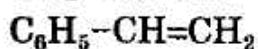
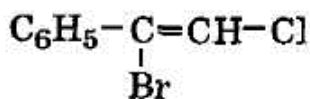
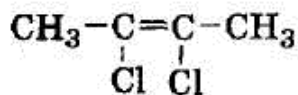
1. Сколько существует изомерных алкенов с разветвленным углеродным скелетом из четырёх атомов углерода? Запишите их структурные формулы и дайте названия по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите формулы всех возможных изомеров алкадиенов состава C_5H_8 . Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.
3. 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.



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



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



СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФКТЫ

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

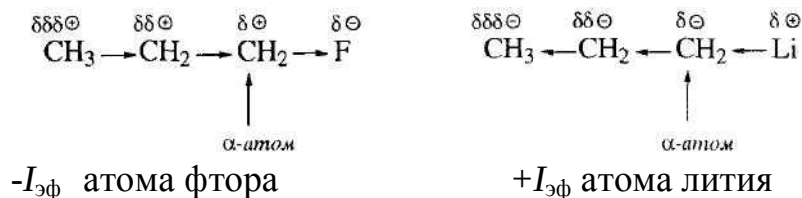
Вопросы для подготовки

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.

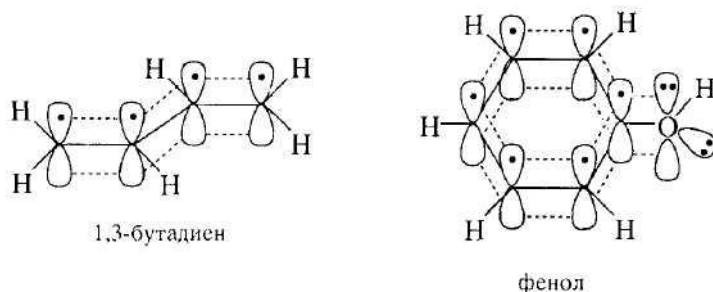
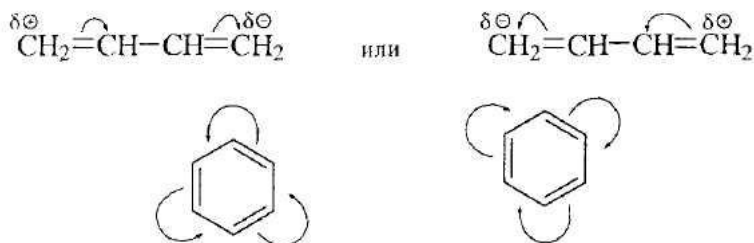
I -эффект передается по цепи σ -связей с затуханием и наиболее сильное влияние оказывает на α -углеродный атом. Электроноакцепторные заместители, уменьшающие электронную плотность соседних σ -связей, оттягивают на себя общую электронную пару σ -связи, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I_{эф}$).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



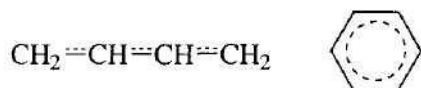
Эффекты сопряжения

Эффекты сопряжения характерны для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие неподелённые 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.



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.

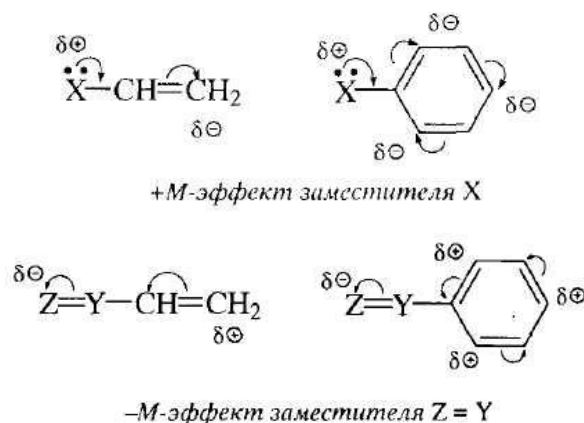
Мезомерный эффект ($M_{эф}$) – влияние заместителя на электронную плотность молекулы путем смещения π -электронов кратных связей или неподеленных электронных пар гетероатомов.

$M_{эф}$ 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 неподелённые пары электронов, особенно отрицательный заряд. Чем меньше ОЭО, тем выше способность заместителя предоставлять свою неподелённую пару электронов в сопряжение.

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



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.

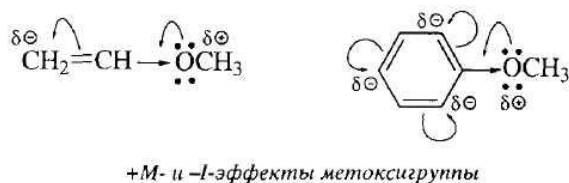
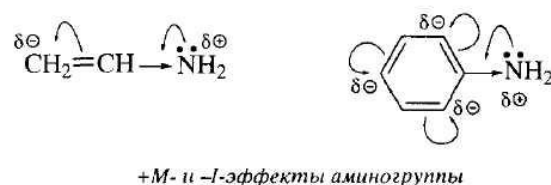


Таблица 4

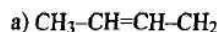
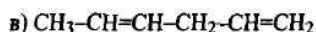
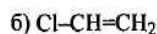
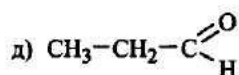
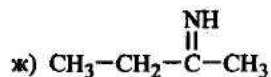
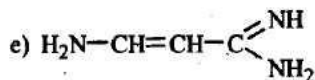
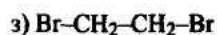
Электронные эффекты заместителей

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 ₃ H	—I	—M	Электроноакцептор
>C=O	—I	—M	Электроноакцептор

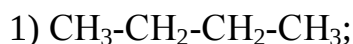
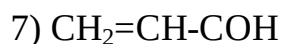
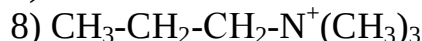
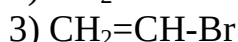
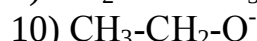
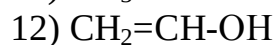
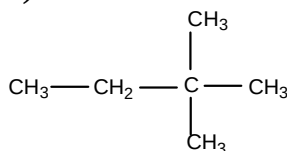
Чтобы определить, есть ли в молекуле М-эффект и каков его знак, надо: 1) найти в молекуле сопряженную систему связей; 2) установить тип сопряженной системы; 3) если сопряженная система симметрична, то в молекуле М-эффекта нет; 4) если в молекуле имеется *p,π*-сопряженная система, то возникает +*M*_{эф}; если же система несимметричная и в ней есть *π π*-сопряжение, то возникает —*M*_{эф}.

Выполните упражнения:

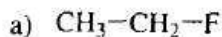
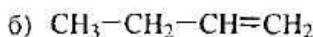
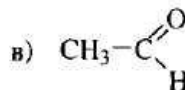
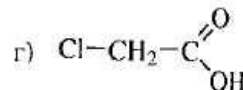
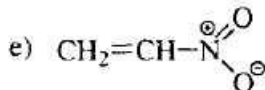
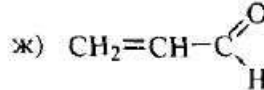
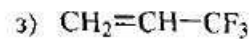
1. В каких случаях имеет место сопряжение? Укажите тип сопряжения.



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



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



АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Цель занятия: изучение строения и свойств алифатических углеводородов.

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

Ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

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), сульфохлорирования, сульфохлорирования,
 - 4.3. Реакции окисления (горение, окисление кислородом воздуха в присутствии катализаторов)
 - 4.4. 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 $C_\alpha-H$ 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.

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 **-енна** **-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:

кумулярованные или алленовыми: $CH_2=C=CH_2$ - пропадиен (аллен)

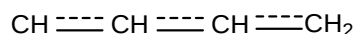
сопряженные или конъюгированные: $CH_2=CH-CH=CH_2$ - бутадиен-1,3 (дивинил).

изолированные, или несоепряженные: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ - 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:



1,2-присоединение 1,4-присоединение

Присоединение галогенов:



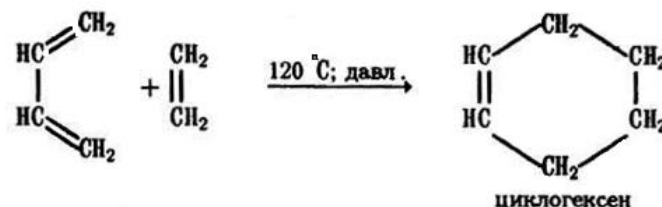
1,2-присоединение 1,4-присоединение

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.

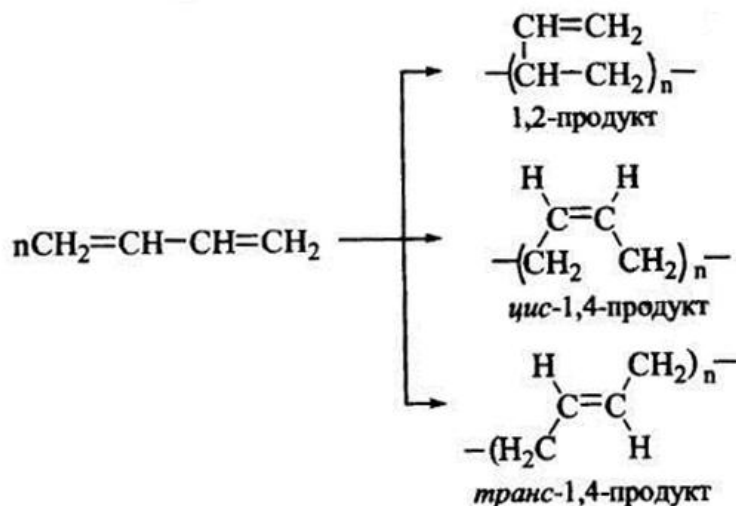
Радикальное присоединение. 1,3-алкадиены вступают в реакции радикального присоединения легче алкенов, так как при этом образуются более стабильные промежуточные радикалы. В основном, получаются 1,4-продукты, так как аллильный радикал должен существовать дольше, чем аллил-катион до столкновения с новой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

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



Реакции полимеризации диеновых углеводородов исключительно важны в практическом отношении, т.к. 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.*

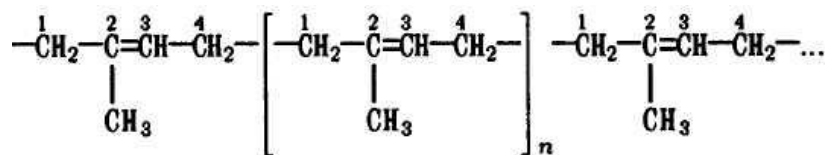


Если полимеризации подвергается мономер одного типа, то получают *гомополимер*, если смесь мономеров - то *сополимер*.

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 натуральные и синтетические.

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



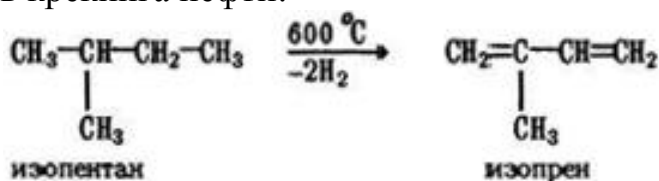
Каучуки находятся в виде коллоидной дисперсии в молочном соке (латексе) многих тропических растений Южной и Северной Америк, Юго-Восточной Азии. из коры и листьев некоторых растений Юго-Восточной Азии, Центральной и Южной Америк. Подобно диеновым углеводородам, каучук склонен к реакциям присоединения (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.

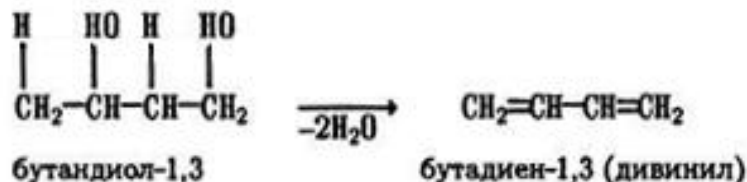
Способы получения 1,3-алкадиенов

1. Дивинил и изопрен могут быть получены из продуктов пиролиза нефти.
2. Основным промышленным способом получения бутадиена-1,3 (дивинила) состоит в дегидрировании н-бутана или н-бутилена над хромо-алюминиевым (оксид хрома на оксиде алюминия) катализатором.

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

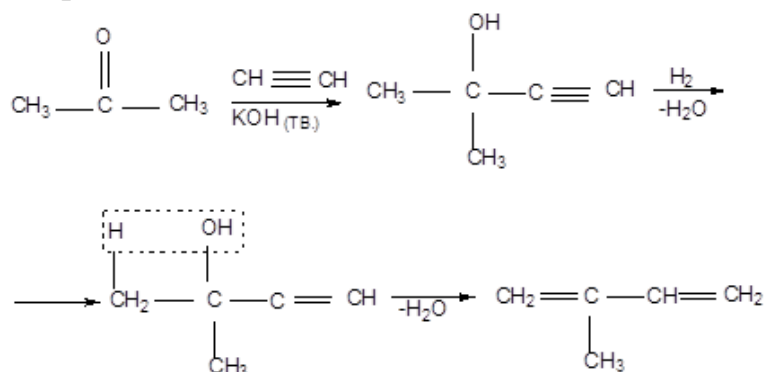


4. Дивинил и изопрен получают дегидратацией гликолей:



4. 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°C :

5. Метод А.Е. Фаворского. Взаимодействие ацетона и ацетилену при 40°C :



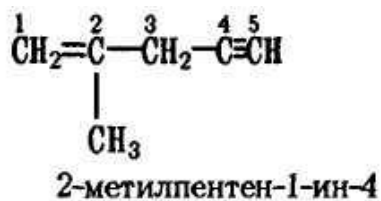
Алкины

Алкины ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$). – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь. В отличие от алкенов, менее распространены в природе, но полиацетилены найдены во многих растениях.

Ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ имеет линейное строение. Атомы углерода в молекуле ацетилену находятся в состоянии sp -гибридизации. Атомы углерода связаны одной σ - и двумя π -связями. Связь $\text{C}-\text{H}$ 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:

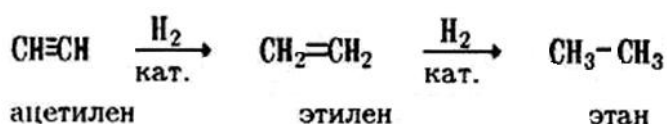


Физические свойства алкинов. В гомологическом ряду ацетиленов при Н.У. ацетилен, метилацетилен ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ – аллилен), этилацетилен – газообразные вещества. Начиная с бутин-2 и до гептадецинаалкины – жидкости, начиная с октадецина -1 – твердые вещества. Алкины хорошо растворимы 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.

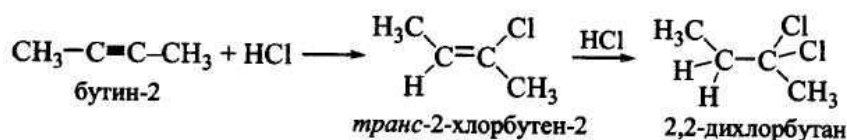
Химические свойства. Алкины способны вступать в реакции присоединения, замещения, окисления, полимеризации и конденсации.

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

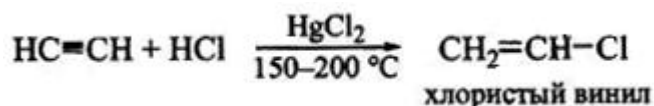


Электрофильное присоединение у алкинов идёт по тому же механизму, что и у алкенов, но медленнее из-за более прочной $\text{C}_\pi\text{-C}$ связи. Слабые электрофилы с алкинами не реагируют. В то же время алкины более активны в реакциях нуклеофильного присоединения (со спиртом, аммиаком и др.).

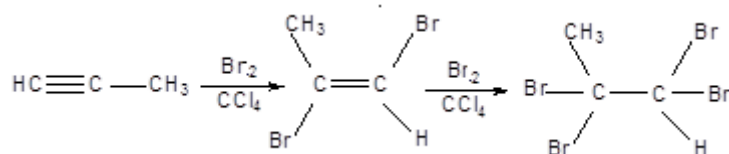
Присоединение галогеноводородов идёт по типу *транс*-присоединения:



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:

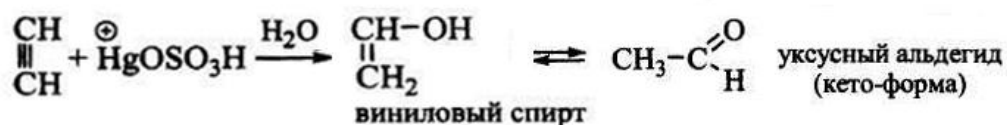


Галогенирование (присоединение Cl_2 , Br_2 , I_2):

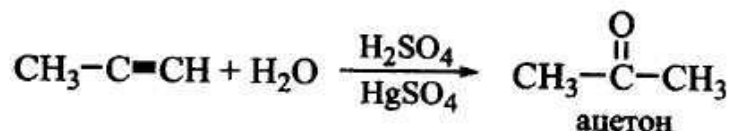


Присоединение воды алкинам идёт легче, чем к алкенам, в кислой среде в присутствии солей ртути, кадмия, цинка (реакция М. Г. Кучерова, 1881 г.) Эта ре-

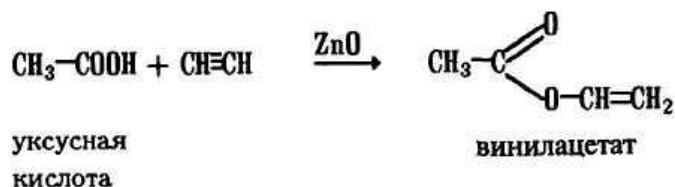
акция используется в промышленности при производстве уксусного альдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, дивинилового каучука.



Гомологи ацетилена в реакции Кучерова образуют кетоны, то есть присоединение идет по правилу Марковникова:

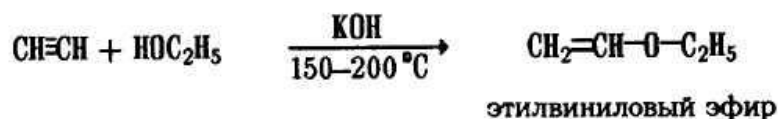


Присоединение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты в кислой среде (катализаторы – кислоты, кислоты Льюиса) образуют сложные эфиры.



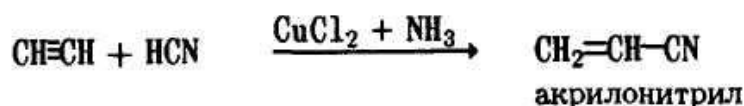
Сложный эфир — *винилацетат* применяют в качестве мономера для получения поливинилацетата.

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



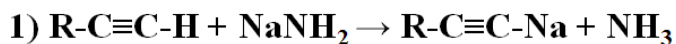
Винильные соединения далее используются для полимеризации с получения поливинилацетата, полиакрилонитрила и т.д.

Взаимодействием ацетилена с синильной кислотой можно получить акрилонитрил:



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

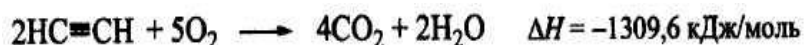
Реакции замещения. Водородные атомы в ацетилене способны замещаться на металл в щелочной среде (*реакция металлизации*). В результате образуются металлические производные — *ацетилениды*. Алкины, в отличие от алканов и алкенов, имеют поляризованную $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ связь. Такой поляризации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



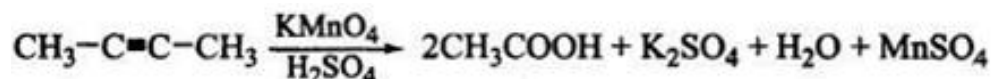
Реакция (2) используется для удлинения цепи алкинов. Ацетилениды серебра (светло-жёлтые) или меди ($\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ - красные) легко получают при взаимодействии алкинов, имеющих концевую тройную связь, с аммиачными растворами солей серебра или меди и используются для выделения таких алкинов 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:



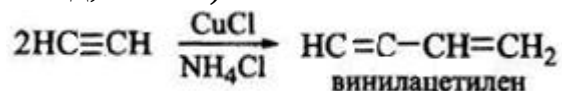
Алкины окисляются значительно труднее алкенов. *Сильные окислители окисляют алкины с разрывом тройной связи до карбоновых кислот.*



Реакции олигомеризации и

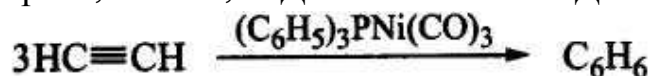
Алкины неохотно вступают, используют для удлинения цепи алкинов в небольшое число раз.

Димеризация (Ю. Ньюленд, 1925 г.):

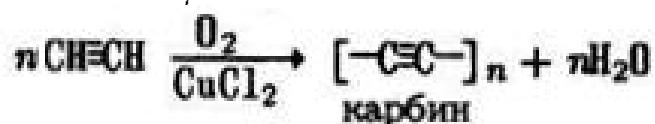


На основе винилацетилена получают хлоропрен, метилвинилкетон, бутадиен, используемые далее в реакциях, полимеризации.

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

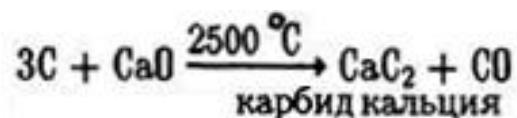
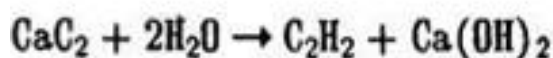


Окислительная поликонденсация:

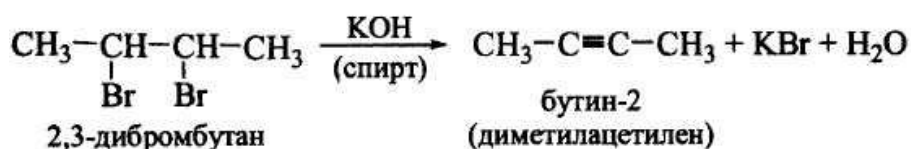
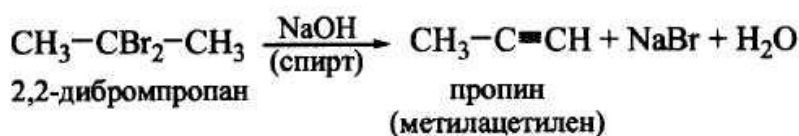


Карбин — высокомолекулярное соединение, обладающее исключительной термостойкостью (выдерживает нагревание до 2300°C). Карбин можно отнести к третьему аллотропному видоизменению углерода (sp -гибридизация атома углерода, в алмазе - sp^3 , а в графите - sp^2).

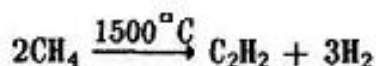
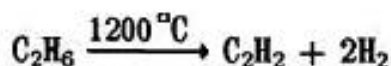
Получение алкинов. Получение *ацетилена* проводят разложением водой карбида кальция.



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



4. Термический крекинг углеводородов природного газа и нефти:



Практическое значение алкинов. Применение ацетилена связано с выделением большого количества тепла при его горении (температура пламени $\approx 3000^\circ\text{C}$), 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: 1) бутена-2; 2) 2-метилпентена-2; 3) бутена-1.

4. Напишите схемы реакций гидратации: а) бутена-2; б) пентена-1.

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

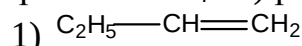
5. Предскажите основные продукты реакций:

- 1) пентена-2 с Br_2 под действием УФ-облучения;
- 2) пропанол-2 с серной кислотой при 160°C ;
- 3) гидратации по Кучерову ацетилена и бутина-1.

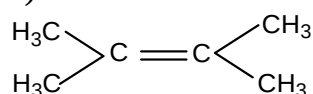
5. Какие продукты образуются при взаимодействии 1,3-пентадиена со следующими реагентами:

- 1) 1 моль Br_2 в CCl_4 при 40°C ; 2) 1 моль Br_2 в CCl_4 при -40°C ; 3) избыток HCl ;

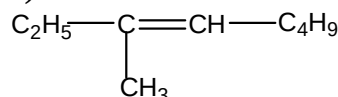
6. Какие продукты образуются при окислении алкенов нейтральным водным раствором KMnO_4 ? б) раствором KMnO_4 в кислой среде при нагревании.



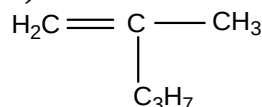
2)



3)



4)



7. Составьте схемы реакций, укажите условия протекания реакций:

- 1) $\text{Al}_4\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CO}_2$
- 2) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

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.

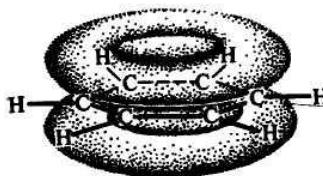
5. Реакции присоединения к бензолу (гидрирование, хлорирование на свету и озонирование в водной среде). Окисление кислородом.
6. Конденсированные аналоги бензола.
7. Получение и применение ароматических углеводородов.

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 шестиелектронную π -систему, которая называется *ароматической*.

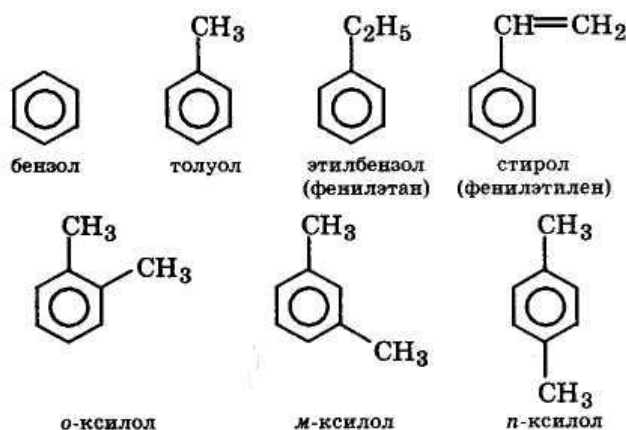
Главным признаком *ароматичности по Э. Хюккелю* является равномерное распределение π -электронной плотности (делокализация π -электронов) в плоской циклической молекуле. В замкнутой системе сопряжения содержится $4n+2$ электронов, где n - целое число.

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 $C - C$ в молекуле бензола составляет 490 кДж/моль. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. При этом гибридные орбитали атомов углерода образуют σ -связи, которые связывают между собой шесть углеродных атомов и образуют шесть связей $C-H$. Негибридные $2p$ -орбитали, (по одной от каждого углеродного атома), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного 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 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ называют *фенилом*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\cdot$ — *бензилом*.

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

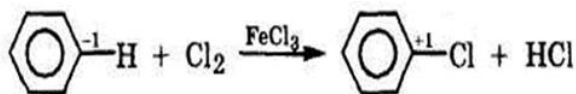
Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, как правило, легче воды. Ароматические углеводороды нерастворимы в воде, но хорошо растворяются во многих органических растворителях.

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.

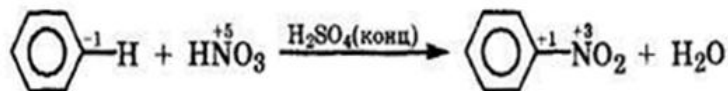
Бензол вступает в реакции электрофильного замещения для активации которых обычно требуется катализатор.

Реакции электрофильного замещения

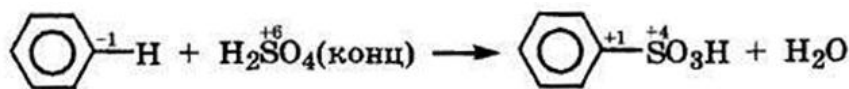
Хлорирование и бромирование идет в присутствии катализаторов: кислот Льюиса FeCl_3 , ZnCl_2 или AlCl_3 . С фтором реакция неконтролируема, а с йодом — идет слишком медленно.



Нитрование. Катализатор H_2SO_4 (конц.)



Сульфирование.



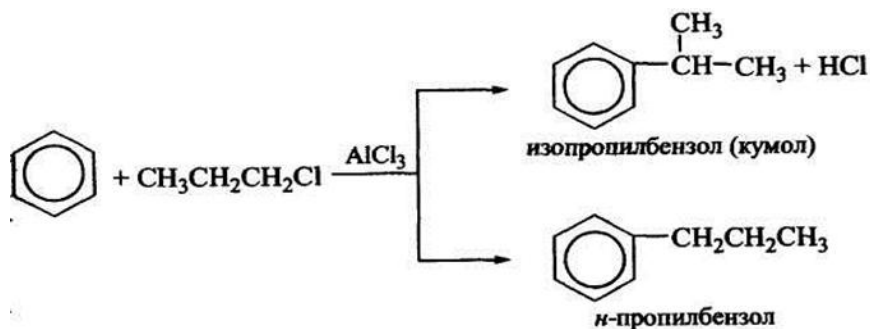
Реакции алкилирования.

Как алкилирующие агенты могут быть использованы:

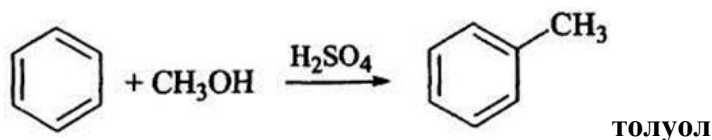
алкилгалогениды в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3);

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

спирты в присутствии сильных кислот.



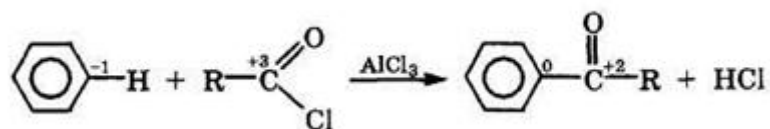
Тот же набор продуктов получится и при использовании $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}[\text{BF}_4]$.



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

Ацилирование по Фриделю - Крафтсу.

Катализатор AlCl_3 .



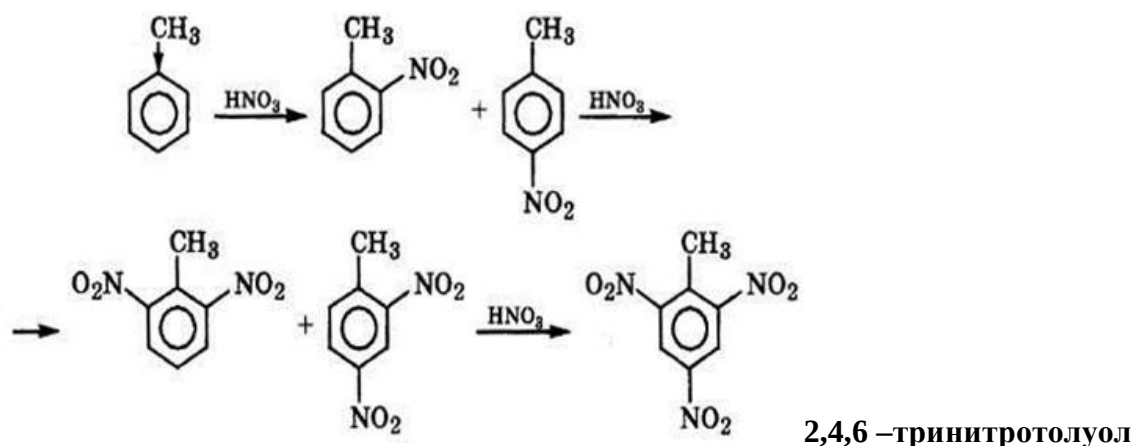
Ориентирующие действие заместителей в бензольном ядре.

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.

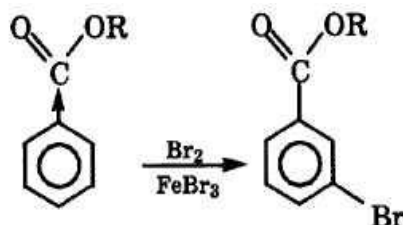
Ориентанты первого рода (активирующие) - электронодоноры не только направляют электрофильное замещение в *о*- и *п*-положения, но и ускоряют его (активирующие заместители).

Галогены замедляют реакции электрофильного замещения у аренов, хотя и являются орто-, пара-ориентантами.

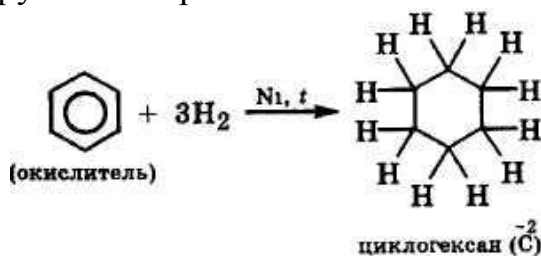
Ориентанты I-го рода (орто-, пара-)		Ориентанты II-го рода (мета-)
активирующие	дезактивирующие	дезактивирующие
Алкильные группы; -CH ₂ Hal, -OH, -OR, -O ⁻ , -OC(O)R, -SH; -SR; -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHC(O)R	F, Cl, Br, I	-CHHal ₂ , -CHal ₃ , -N ⁺ R ₃ , -C(O)H, -C(O)R, -CN, -SO ₃ H, -C(O)OH, -C(O)OR, NO ₂



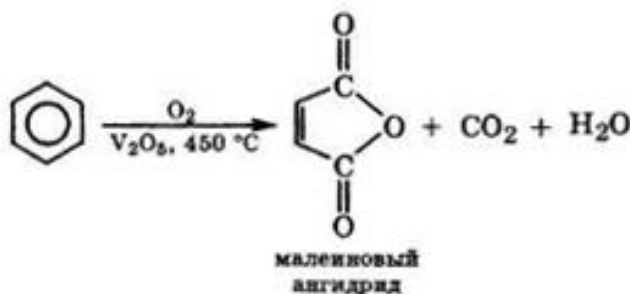
Ориентанты второго рода (инактивирующие) - электроноакцепторы, направляют электрофильное замещение в *м*-положение и замедляют его.



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



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

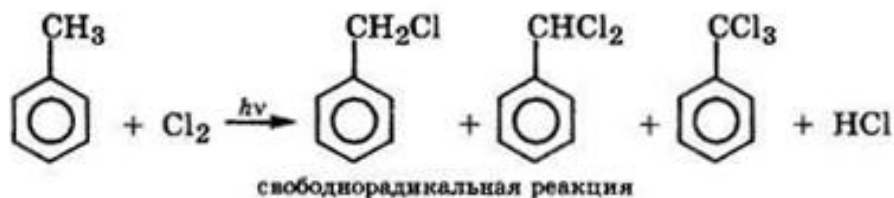
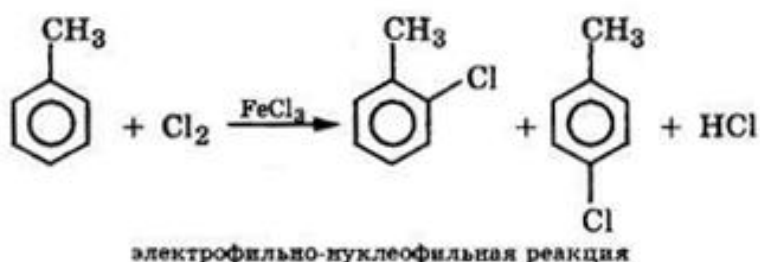


Малеиновый ангидрид - сырьё для производства некоторых пластмасс.

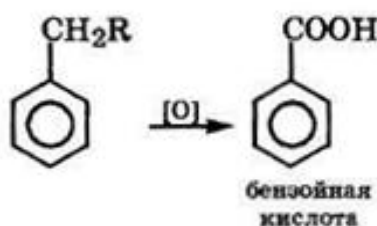
В условиях организма бензол, в отличие от своих ближайших гомологов - толуола и ксилолов, чрезвычайно устойчив к биологическому окислению, по-

этому 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)

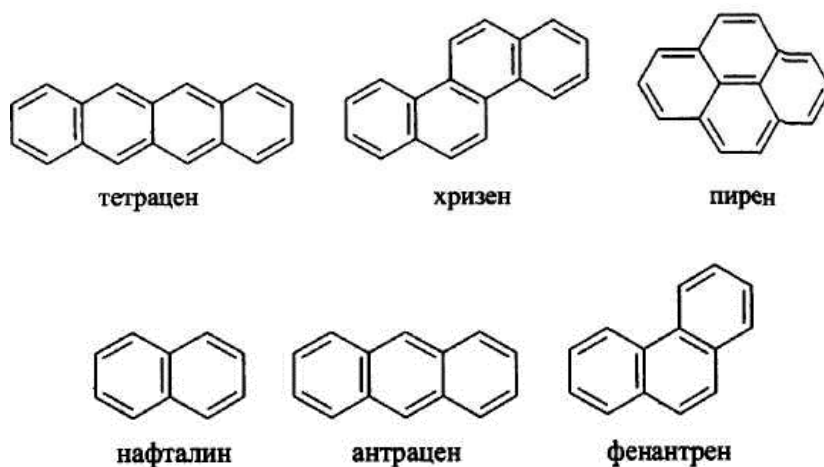


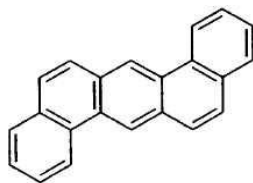
Окисление гомологов бензола кислородом, перманганатом, дихроматом происходит по атому углерода, непосредственно связанному с бензольным кольцом:



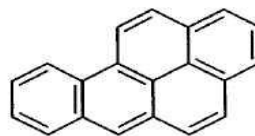
Способность окисляться резко снижает токсичность гомологов бензола по сравнению с самим бензолом при попадании в организм.

Конденсированные аналоги бензола (многоядерные ароматические системы):





дибензантрацен



бензпирен

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 (жарение).

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°C) 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 многие другие. При перегонке каменноугольной смолы выделяют фракции по $T_{кип.}$:

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

б) среднее масло (170—230°C) - содержит фенолы, нафталин, хинолин, пиридиновые основания:

в) тяжелое масло (230—270°C) - содержит крезолы, ксиленолы, нафталин, дифенил и др.

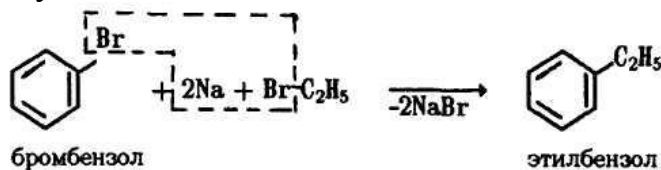
г) антраценовое масло (270—340 °C) состоит из антрацена, фенантрена, и других многоядерных углеводородов.

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. Используют также в качестве кровельного материала.

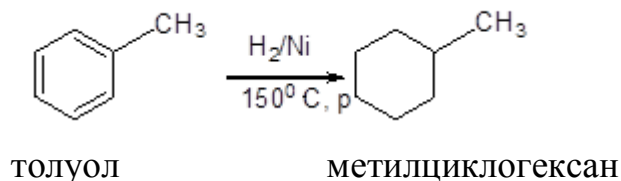
Коксохимическое производство является крупнейшим источником загрязнения окружающей среды.

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.



Дегидрогенизация гидроароматических углеводородов:



Синтез из ацетилен(см. «Алкины; тримеризация»).

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

Синтез из солей ароматических кислот(сплавление):



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) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ – бесцветная жидкость, легко полимеризуется. Используется для получения полимеров – полистирола и бутадиенстирольного каучука.

Анилин - $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ - 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 бензидаина.

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

Сульфаниловая кислота $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ – кристаллическое вещество. Широко используется для производства красителей и в фармацевтической промышленности.

Выполните упражнения:

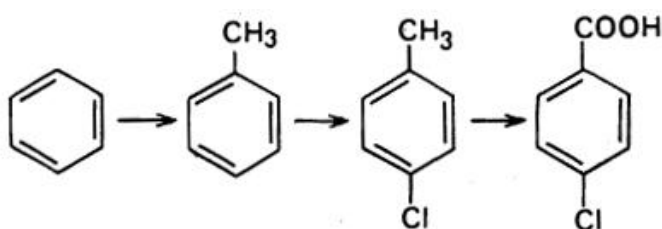
1. Приведите схемы реакций взаимодействия бензола:

1) с Br_2 в присутствии AlBr_3 ; 2) с концентрированной серной кислотой; 3) со смесью концентрированных азотной и серной кислот; 4) с $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ в присутствии AlCl_3 и HCl ; 5) с $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ в присутствии AlCl_3 ; 6) с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в присутствии соляной кислоты; с 7) пропаналем в присутствии AlCl_3 .

2. Сравните активность хлорбензола, этоксибензола, этилбензола 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 трёх 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 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , нагревание.
5. CH_3Br , AlBr_3 ; Cl_2 , $h\nu$; KMnO_4 , H_2O , нагревание.

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

Лабораторная работа «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 разветвлённого строения, получаемая отгонкой лёгких фракций бензина). Применяется как растворитель смол, жиров, эфирных масел и др. неполярных веществ.

Вазелин – однородная мазеподобная 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%-й 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 2-ю - концентрированную серную кислоту, в 3-ю - концентрированный раствор гидроксида натрия. Добавьте по 2–3 капли углеводорода.

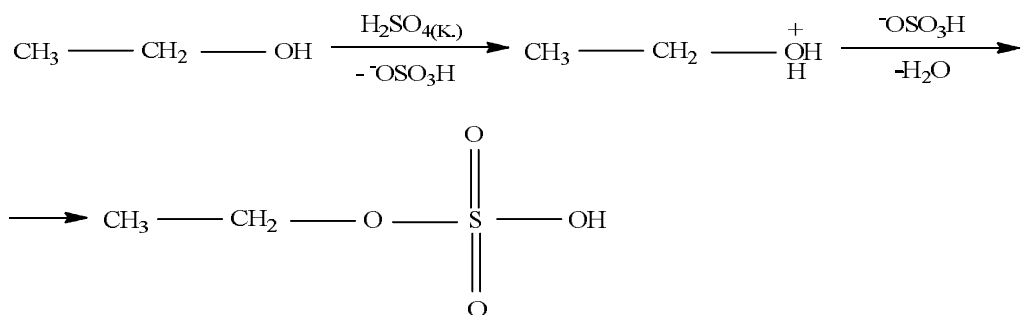
Пробирки хорошо встряхните (осторожно встряхивайте пробирку с серной кислотой), оцените растворимость, однородность содержимого.

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 °C) 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°C образуется простой эфир и регенерируется серная кислота. Если нагревать до более высокой температуры (170°C 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, 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 йодирования - по исчезновению первоначальной окраски бромной или йодной воды; 2) окисления его щелочным раствором перманганатом калия KMnO_4 и появлению бурого хлопьевидного осадка MnO_2 (реакция Вагнера).

Окисление ненасыщенных соединений перманганатом 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 коричневатокрасную. При этом окисление непредельных соединений сопровождается образованием гликоля ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$). 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 сле-

дов 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 восстанавливается 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 $KMnO_4$.

Непределённый характер этилена проявляется в быстроте его бромирования или иодирования и 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 %-й водный раствор перманганата калия; 10 %-й 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 объёму); 2) с йодной водой.

! Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге.

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

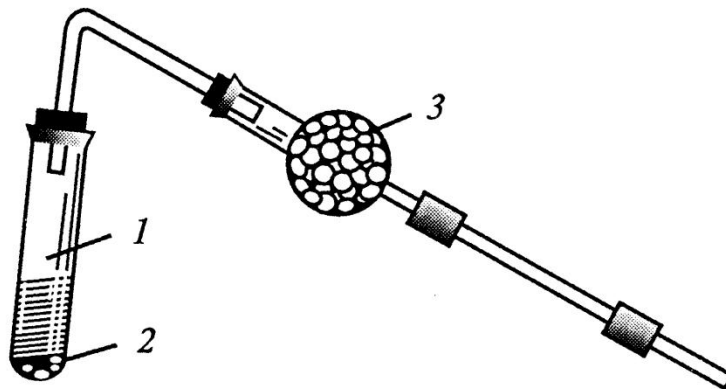


Рис. 1 Прибор для получения этилена: 1 - этилсерная кислота, 2 - кипятильники, 3 - натронная известь

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 на-

чала 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 жёстких 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 перманганата 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%-й водный раствор перманганата калия, 10%-й раствор серной 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 получают 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 насыщенные, ненасыщенные, ароматические.

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, алкоголями 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 галогенуглеводородов.

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

2.1. Физические свойства спиртов.

2.2. Химические свойства спиртов.

2.2.3. Кислотно-основные свойства спиртов.

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

2.2.5. Дегидратация спиртов (внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация). Взаимодействие с неорганическими кислотами.

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

2.2.7. Взаимодействие с альдегидами и кетонами.

2.2.8. 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.

2.4. 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 восстановления. 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 Брэнстеда и Льюиса и образование донорно-акцепторных комплексов.

4.2.3. Расщепление простых эфиров йодоводородной 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: б) 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 °С. 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 °С: 1) этоксида натрия с бромэтаном; 2) этоксида натрия с 2-бромпропаном; 3) 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) бутилметилловый 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 → дивторбутиловый эфир

Лабораторная работа «Спирты, фенолы, простые эфиры».

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

Опыт 1. Окисление этанола до ацетальдегида

При окислении первичных спиртов последовательно получают альдегиды и карбоновые кислоты.

При окислении этилового спирта, кроме главного продукта реакции - ацетальдегида, образуются также: уксусная кислота, ацеталь (продукт взаимодействия альдегида с ещё 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 %-й водный раствор бихромата калия, 10 %-ый 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. оп. 2, 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 реакционноспособны.

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.

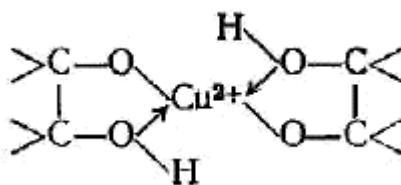
В сухую пробирку наливают 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно, смесь сильно разогревается! Далее смесь осторожно нагревают над пламенем горелки до начала кипения, при этом не обнаруживается ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую пробирку 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 (вицидиольный 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 - OH: 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 счёт неподелённой пары электронов.



Эти комплексные ионы обуславливают 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 обуславливают 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 %-й раствор сульфата меди (II), 10%-й раствор гидроксида натрия; пробирки, пипетки.

Ход работы. В 2 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 схему 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 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):

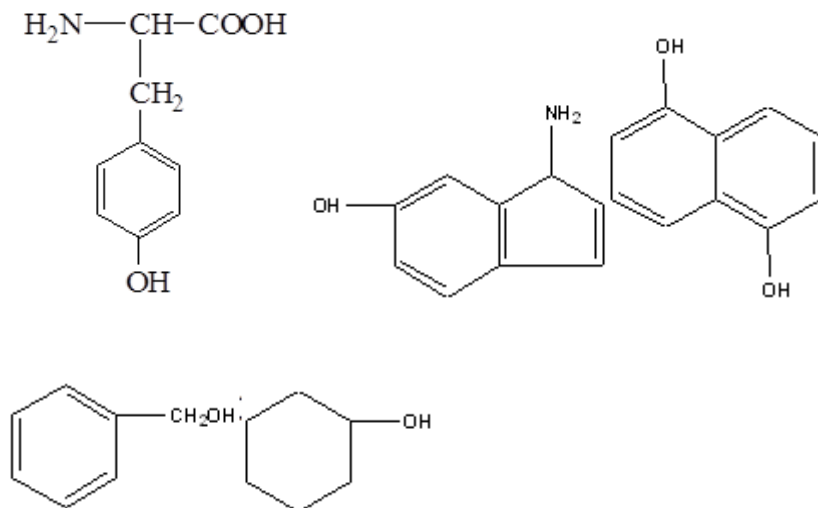


Реактивы и оборудование: раствор фенола, раствор FeCl_3 ; пробирки, пипетки.

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 приведённых 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* $>\text{C}=\text{O}$, которую называют ещё *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 $C\alpha - H$. 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 1) ацетальдегида с этиламином; 2) пропана с метиламином; 3) этилпропилкетона с 2 моль этанола в кислой среде. Назовите продукты реакций.

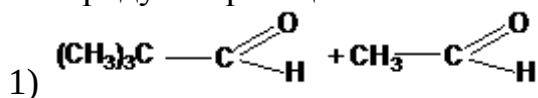
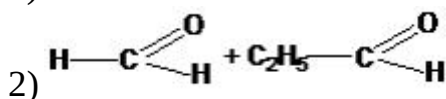
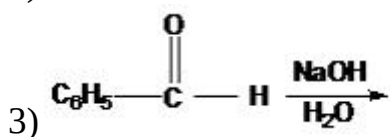
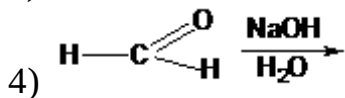
2. Составьте схемы взаимодействия 2-метилбутаналь с: а) хлоридом фосфора (V); б) аммиаком; в) гидроксиламином; г) гидразином; д) избытком этанола; е) циановодородом; ж) гидросульфитом натрия. Рассмотрите механизмы реакции (б) и (г).

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 и рассмотрите механизм реакции альдольной и кротоновой конденсаций пропаналя в щелочной среде. Какова роль щелочного катализатора в реакции альдольной конденсации?

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

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



7. Какое соединение образуется, если этилпропилкетон восстановить и полученный спирт обработать последовательно: 1) бромоводородом; 2) магнием в эфирном растворе; 3) формальдегидом; 4) разбавленным раствором хлороводородной кислоты; 5) металлическим натрием?

8. Получите метакриловую кислоту из диметилкетона.

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

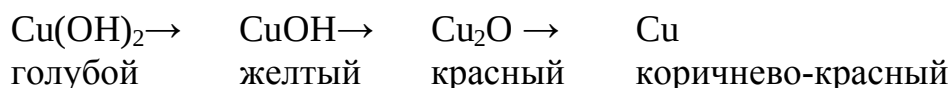
Лабораторная работа «Свойства альдегидов и кетонов»

Цель работы: изучение свойств карбонильных соединений.

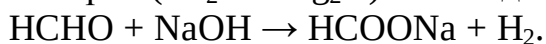
Опыт 1. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди

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 чёрный 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 её стенках может выделиться металлическая медь («медное зеркало»). Ход реакции легко проследить по изменению цвета осадка:



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:



Образующийся водород восстанавливает соединения меди или серебра до металла.

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

При нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием чёрного осадка CuO и воды.

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

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

Ход работы. Подпишите 2 пробирки «формальдегид» и «ацетон». Налейте в них 3 капли раствора формальдегида и 3 капли ацетона соответственно. 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.

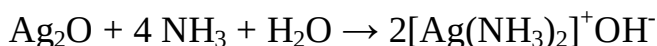
Напишите уравнение получения гидроксида меди (II), окисления формальдегида, образования оксида меди (I).

Вывод:

Опыт 2. Восстановление альдегидами соединений серебра

Реакция носит название «серебряного зеркала» и служит для качественного обнаружения альдегидной группы. Альдегиды, в отличие 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:



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, аминифенолы, оксикетоны) также реагируют с солями меди и серебра как и альдегиды.

Материалы: 40 %-й водный раствор формальдегида (формалин), ацетон, 1 %-й раствор нитрата серебра, 5%-й 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%-го раствора нитрата серебра, добавляют по каплям 5%-й раствор аммиака до растворения осадка.

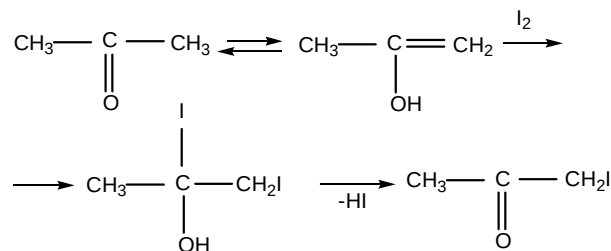
2) К раствору аммиачного комплекса прибавляют несколько капель 40 %-го раствора формальдегида (метаналь) и медленно нагревают на водяной бане. *До кипения не доводить!*

Наблюдения:

Напишите схему реакции окисления формальдегида.

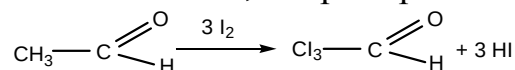
Опыт 3. Йодоформная проба на ацетон

При действии на альдегиды и кетоны, содержащие группы $\text{CH}_3\text{-CO-}$, йода (или брома) и щелочи даже при обычной температуре образуется йодоформ (или бромформ). Ацетон и другие альдегиды и кетоны могут вступать в реакции в своей таутомерной форме – енольной.



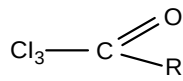
Йод (или бром) присоединяется по двойной связи енола; в результате отщепления галогеноводорода от продукта присоединения получается йодацетон (бром-ацетон).

При взаимодействии с более сложными кетонами, галогены, прежде всего, замещают атомы H у C_α -атома, связанного с -CO- группой ($\text{CH}_3\text{-CO-}$, $\text{-CH}_2\text{-CO-}$, $>\text{CH-CO-}$). При избытке галогена второй и третий атомы водорода (если есть) у того же атома углерода тоже замещаются на галоген, например:

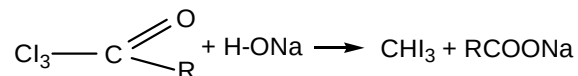


Галогенозамещённые кетоны обладают слезоточивым действием; атомы галогенов в них связаны относительно непрочно и быстро отщепляются щелочью.

Соединения, содержащие группы



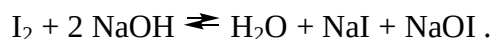
, где R- атом Н или углеводородный радикал, в щелочной среде легко расщепляются с образованием йодоформа и соли соответствующей карбоновой кислоты:



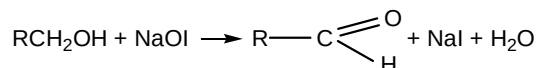
Появляется светло-желтый осадок, имеющий характерный запах.

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 $-\text{OH}$ -группой. В условиях опыта йод и щелочь вступают в реакцию:



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 $\text{CH}_3\text{-CO-}$, поэтому в условиях опыта окисляется до HCOOH .

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

Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы. Помещают в пробирку 1 каплю раствора йода в йодиде калия и капают до обесцвечивания раствора гидроксид натрия. К обесцвеченному раствору гипоиодита натрия добавляют 1 каплю ацетона.

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

Наблюдения: _____

Напишитесхему 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 в карбоновых кислот и их производных 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: 1) соответствующую кислоту; 2) ангидрид кислоты; 3) галогенангидрид кислоты.

Назовите полученные продукты и напишите реакции их гидролиза.

7. Напишите реакции взаимодействия 2-метилпропановой кислоты: 1) с аммиаком; 2) с этиламином; 3) с диэтиламином.

8. Напишите схемы реакций получения ацетамида, используя: 1) соответствующую кислоту; 2) ангидрид кислоты; 3) галогенангидрид кислоты; 4) соответствующий нитрил.

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

10. Напишите реакцию взаимодействия пропаннитрила с водой.

11. Напишите схемы реакций: 1) получения бензойной кислоты из толуола; 2) получения уксусной кислоты из бутена-2; 3) получения пропионовой кислоты из пропанола.

Лабораторная работа **«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 %-й 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%-й 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

Цель 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 $-\text{NO}_2$.

Аминокислоты – органические соединения, содержащие два типа функциональных групп: аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$).

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

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 10000), а белки – свыше 100

аминокислотных остатков (молекулярная масса от 100000 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.
 - 2.2.7. Качественные реакции на аминокислоты (с нингидрином, ксантопротеиновая реакция).
 - 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 нитросоединений.
 - 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) с водой; в) с хлорметаном; г) с бутаналем; д) с ацетоном; е) с уксусной кислотой; ж) с метанолом.

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

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

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

5. Напишите реакции бромирования анилина и нитробензола.

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

7. Напишите реакции окисления аминов: бутиламина-2 перманганатом калия; 2,4,6-трибромонитробензола пероксикислотой.

Лабораторная работа

«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 рН.

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 растворы аммиака и имеющихся аминов. По шкале определяют значение рН исследуемых растворов аминов.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Образование солей аминов

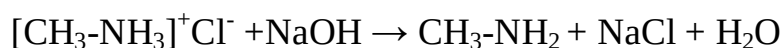
Материалы: хлорид метиламмония, натронная известь, концентрированная соляная кислота

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.



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:

Опыт3. Взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой.

Реакцию используют как качественную на первичные амины алифатического ряда.

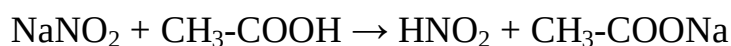
Материалы: хлорид метиламмония, 10 %-й раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота.

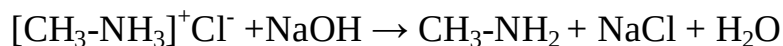
Оборудование: пробирки, пипетки.

Ход работы.

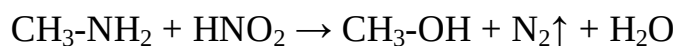
! Опыт выполнять только в вытяжном шкафу и при включенной тяге.

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





образование метиламина



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. Получили 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 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+\text{OSO}_3\text{H}^-$ растворим хуже).

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

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 5. Окисление анилина.

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

Оборудование: пробирки, пробки, пипетки.

Наблюдения: _____

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 зелёной и далее до чёрной.

Конечный продукт окисления анилина хромовой смесью – краситель «чёрный 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 распространённые 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. Стереои́зомерия моносахаридов. Энан́тиомеры. Принадлежность к L-, D-ряду. Эпимеры.
4. Цикло-оксо-таутомерия (кольчато-цепная). Формулы Хеуорса. Пиранозные, фуранозные циклы. Понятие об α -, β -ано́мерах. Равновесная смесь таутомеров. Явление мутаротации и его химическая сущность. Конформации моносахаридов.
5. Производные моносахаридов: дезокси́сахара, а́миносакхара.
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 первичноспиртовой группы и образование урановых кислот. Образование лактонов. Реакции дегидратации.
7. Альдольное расщепление межуглеродной связи.
8. Взаимные превращение альдоз и кетоз - э́пимеризация моносахаридов (кето-енольное превращение).

9. Природные дисахариды: мальтоза, лактоза, сахароза, 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) окисления D-галактозы бромной водой;

е) окислении D-мальтозы аммиачном комплексом оксида серебра;

к) окислении D-рибозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

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? Если «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 счёт 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, разветвлённая, 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. Сырьё. Схема полимеризации. Области применения.

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

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

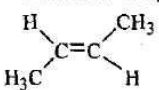
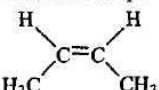
Самостоятельная работа № 1. Номенклатура, структурная и конформационная изомерия органических соединений

1. Выберите правильные ответы:

Нитроэтан $C_2H_5-NO_2$ и глицин H_2N-CH_2-COOH -...

[1] структурные изомеры; [2] геометрические изомеры; [3] оптические изомеры.

2. Какие из приведенных ниже пар являются структурными изомерами?

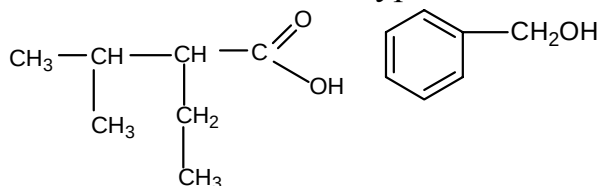
- | | | | |
|----|---|---|--|
| а) | CH_3-O-CH_3
диметиловый эфир | и | CH_3-CH_2OH
этиловый спирт |
| б) | CH_3OH
метиловый спирт | и | CH_3-CH_2OH
этиловый спирт |
| в) | 
транс-2-бутен | и | 
цис-2-бутен |
| г) | 
циклогексан («кресло») | и | 
циклогексан («ванна») |

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

- а) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$
 б) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$
 в) $\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3)_2$
 г) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$
 д) 
- е) $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH-CH}_3$
 ж) $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$
 з) $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$
 и) Cl-CH=CH_2
 к) Cl-CH=CH-CH_3

4. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 4-метил-2,5-дибромгексин-2; 2,4-динитрофенол.

Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

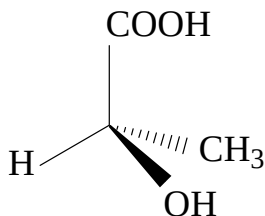


Самостоятельная работа № 2. Оптическая изомерия органических соединений

1. Обладают ли хиральностью молекулы:

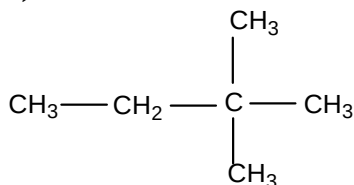
2-бром-3-хлорпентан и $\text{HOCH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH}$ (назовите соединение)? Если обладают, то напишите проекционные формулы Фишера возможных стереоизомеров этих соединений. Покажите диастереомеры и энантиомеры.

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:

- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-Na}$
- $\text{CH}_2\text{=CH-COOH}$
- $\text{CH}_2\text{=CH-SO}_3\text{H}$
- $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$
- $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-Na}$
-

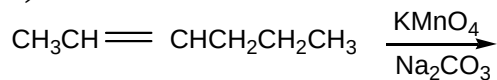
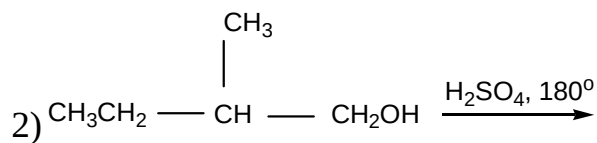


Самостоятельная работа № 3. Алканы, алкены, алкины.

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

2. Напишите схемы реакций, назовите продукты:

1)



3) изобутан + Cl₂ (hν) →

Самостоятельная работа № 4. Галогенпроизводные углеводородов, спирты, фенолы, простые эфиры

1. Как получить дипропиловый эфир 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?

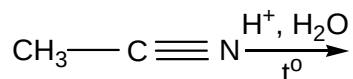
4. Напишите схему реакции взаимодействия этиленгликоля с сульфатом меди в присутствии NaOH. Какие спирты можно различить с помощью этой реакции?

Самостоятельная работа № 5. Альдегиды, кетоны. Карбоновые кислоты и их производные

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

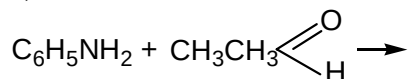
2. Напишите схемы реакций:

1)



2) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{NH}_2\text{-NH}_2 \rightarrow$

3)



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: 1) с соляной кислотой; 2) с водой; 3) с ацетоном; 4) с хлорпропаном.
2. Какие продукты образуются при нагревании: 1) α -аминопропановой кислоты; 2) 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.

Список литературы

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. Тейлор, Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей / Г. Тейлор. – М. : Мир, 1989.
5. Травень, В. Ф. Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2005.
6. Органическая химия / под ред. Н. А. Тюкавкиной : в 2 кн. – М. : Дрофа, 2002. – Кн. 1. Основной курс.

Учебное издание

Рашевская Ирина Владимировна,
Кольчугина Ирина Геннадьевна

Органическая химия

Редактор *Т. В. Веденеева*
Компьютерная верстка *М. Б. Жучковой*

Подписано в печать 12.01.15.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 5,58.
Тираж 50. Заказ № 2.

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