

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. РАЗЗАКОВА**

КАФЕДРА ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ИДО И ПК НАПРАВЛЕНИЯ 553900
«Технология изделий легкой промышленности»**

БИШКЕК – 2011

«Рассмотрено»
на заседании кафедры
«Химия»
Прот. № 12 от 25.05.2011 г.

«Одобрено»
на заседании УМК
ИДО и ПК
Прот. № 40 от 15.06.2011 г.

УДК 54(075)

Составители: ст. преп. ЭЛЕМАНОВА Р.Ш., КАРИМОВА И.С.

Органическая химия. Методическое пособие для студентов ИДО и ПК направления 553900 «Технология изделий легкой промышленности» / КГТУ им. И.Раззакова; сост.: ст. преп. Р.Ш.Элеманова, преп. И.С.Каримова. – Б.: ИЦ «Текник», 2011. – 68 с.

Включает необходимый материал по курсу органической химии, методические указания к выполнению лабораторных работ, контрольные задания, литературу.

Рецензенты:

проф. каф. «Химия» КГТУ им И. Раззакова, к.х.н. **Борбиева Д.Б.**;
проф. каф. «Химия» и «БЖД» КГУСТА, к.х.н. **Рыскулбекова Р.М.**;
доц. каф. «Химия» и «БЖД» КГУСТА, к.х.н. **Алиева Дж.Э.**

Введение

В современной жизни химия играет очень большую роль. Нет почти ни одной отрасли производства не связанной с применением химии. Знание химии необходимо для плодотворной деятельности инженера любой специальности.

Химия наука о веществах и их превращениях. Например, природа дает нам лишь исходное сырье: древесину, руду, нефть, каменный уголь, торф, природные газы и другие. Подвергая их химической переработке, получено около 100000 неорганических, 4 млн. органических веществ.

Химия – одна из естественных наук, изучающих материальный мир во всем многообразии существования и превращений.

Изучение химии необходимо для формирования научного диалектико-материалистического мировоззрения.

Ф. Энгельс писал: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава». Глубокое понимание законов химии, и их применение позволяют, как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и т.д. непосредственно связано с химическими реакциями. Например, в настоящее время электрическую и механическую энергии получают в основном преобразованием химической энергии, природного топлива. Без понимания происходящих при этом сложных химических процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Велика роль химических процессов в атомной энергетике, значение которой непрерывно возрастает.

Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повышать производительность труда и качество продукции, получать новые материалы. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безвредные процессы.

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект.

Особенно возросла роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т.п., такие материалы поставяет современная химическая промышленность. В электротехнической промышленности, например, более 80% продукции выпускается с применением полимерных материалов.

Лекция №1 ПРЕДМЕТ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Трудно представить прогресс, в какой бы то ни было области хозяйства без химии – в частности, без органической химии. Все сферы хозяйства связаны с современной химической наукой и технологией.

Органическая химия изучает вещества, содержащие в своем составе углерод, за исключением окиси углерода, углекислого газа и солей угольной кислоты (эти соединения по свойствам ближе к неорганическим соединениям).

Как наука органическая химия до середины XVIII века не существовала. К тому времени различали три вида химии: химию животных, растительную и минеральную. Химия животных изучала вещества, входящие в состав животных организмов; растительная – вещества, входящие в состав растений; минеральная – вещества, входящие в состав неживой природы. Этот принцип, однако, не позволял отделить органические вещества от неорганических. В первой половине XIX века было предложено выделить соединения углерода в самостоятельную химическую дисциплину – органическую химию.

Среди ученых в то время господствовало виталистическое мировоззрение, согласно которому органические соединения образуются только в живом организме под влиянием особой, сверхъестественной "жизненной силы". Это означало, что получить органические вещества путем синтеза из неорганических невозможно, что между органическими и неорганическими соединениями лежит непреодолимая пропасть. Однако витализм был опровергнут практикой, химическим экспериментом.

В 1828 г. немецкий химик Вёлер, работая с циановокислым аммонием, случайно получил мочевины ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$)

В 1854 г. француз Бертелло синтезировал вещества, относящиеся к жирам, а в 1861 г. русский ученый Бутлеров синтезировал вещества, относящиеся к классу сахаров. Это были тяжелые удары по виталистической теории, окончательно разбивающие убеждение о невозможности синтеза органических соединений.

Эти и другие достижения химиков требовали теоретического объяснения и обобщения возможных путей синтеза органических соединений и связи их свойств со строением.

Исторически первой теорией органической химии стала теория радикалов (Ж.Дюма, Ю.Либих, И.Берцелиус).

Теорию радикалов сменила более совершенная и охватывающая больший экспериментальный материал теория типов (О.Лоран, Ш.Жерар, Ж.Дюма). Однако накапливающийся огромный экспериментальный материал уже не укладывался в известные типы и, кроме того, теория типов не могла предсказать существование и пути синтеза новых органических соединений. Развитие науки требовало создания новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже существовали некоторые предпосылки: установлена четырехвалентность углерода (А.Кекуле и А.Кольбе, 1857 год), показана способность атома углерода образовывать цепочки атомов (А.Кекуле и А.Купер, 1857г.) г.

Решающая роль в создании теории строения органических соединений принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову. Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова можно свести к следующему:

1. Все атомы в молекуле органического соединения связаны друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами. Например, составу вещества $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ отвечают два разных соединения: диметиловый эфир ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) и этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

2. Свойства веществ зависят от их химического строения. Химическое строение – это определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга – как соседних, так и через другие атомы. В результате каждое вещество имеет свои особые физические и химические свойства. Например, диметиловый эфир – это газ без запаха, нерастворимый в воде, $t^{\circ}\text{пл.} = -138^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}\text{кип.} = 23,6^{\circ}\text{C}$; этиловый спирт –

жидкость с запахом, растворимая в воде, $t^{\circ}_{пл.} = -114,5^{\circ}C$, $t^{\circ}_{кип.} = 78,3^{\circ}C$. Данное положение теории строения органических веществ объяснило явление изомерии, широко распространенное в органической химии. Приведенная пара соединений – диметиловый эфир и этиловый спирт – один из примеров, иллюстрирующих явление изомерии.

3. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение, а химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

4. Атомы углерода способны соединяться между собой, образуя углеродные цепи различного вида. Они могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклическими), как прямыми, так и разветвленными. В зависимости от числа связей, затрачиваемых атомами углерода на соединение друг с другом, цепи могут быть насыщенными (с одинарными связями) или ненасыщенными (с двойными и тройными связями).

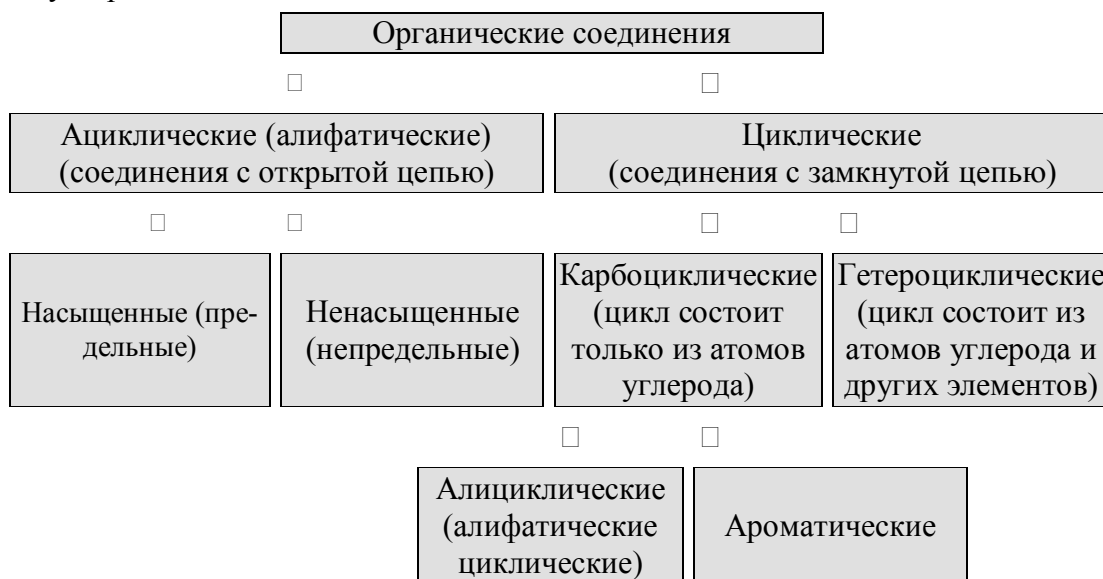
5. Каждое органическое соединение имеет одну определенную формулу строения или структурную формулу, которую строят, основываясь на положении о четырехвалентном углероде и способности его атомов образовывать цепи и циклы. Строение молекулы как реального объекта можно изучить экспериментально химическими и физическими методами.

А.М.Бутлеров не ограничился теоретическими объяснениями своей теории строения органических соединений. Он провел ряд экспериментов, подтвердив предсказания теории получением изобутана, трет. бутилового спирта и т.д. В дальнейшем развитии и обосновании теории строения органических соединений большую роль сыграли - В.В.Марковников, Е.Е.Вагнер, Н.Д.Зелинский, А.Н.Несмеянов и др.

Классификация органических соединений

Огромное количество органических соединений классифицируют с учетом строения углеродной цепи (углеродного скелета) и наличия в молекуле функциональных групп.

На схеме представлена классификация органических соединений в зависимости от строения углеродной цепи.

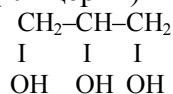


Простейшими представителями ациклических соединений являются алифатические углеводороды - соединения, содержащие только атомы углерода и водорода. Алифатические углеводороды могут быть насыщенными (алканы) и ненасыщенными (алкены, алкадиены, алкины).

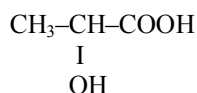
В каждом представленном ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения. Наиболее простым классом органических соединений являются углеводороды. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы) образуются другие классы органических соединений данного ряда.

Функциональная группа - атом или группа атомов, устанавливающие принадлежность

соединения к классам органических соединений и определяющие главнейшие направления его химических превращений. Соединения с одной функциональной группой называются монофункциональными (метанол $\text{CH}_3\text{-OH}$), с несколькими одинаковыми функциональными группами - полифункциональными (глицерин)



с несколькими разными функциональными группами - гетерофункциональными (молочная кислота).



Соединения каждого класса составляют гомологические ряды. **Гомологический ряд** – это бесконечный ряд органических соединений, имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства и отличающихся друг от друга на любое число CH_2 - групп (гомологическая разность).

Основные классы органических соединений следующие:

I.	Углеводороды	R-H	
II.	Галогенопроизводные	R-Hlg	
III.	Спирты	R-OH	
IV.	Эфиры простые и сложные	R-O-R' ,	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{OR'} \end{array}$
V.	Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$,	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$.
VI.	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{R-C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
VII.	Амины	R-NH_2 ,	$\begin{array}{c} \text{R-NH} \\ \\ \text{R'} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{R-N-R} \\ \\ \text{R''} \end{array}$
VIII.	Нитросоединения	R-NO_2	
IX.	Сульфокислоты	$\text{R-SO}_3\text{H}$	

Число известных классов органических соединений не ограничивается перечисленными, оно велико и с развитием науки все время увеличивается.

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращений функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Классификация реакций органических соединений по характеру химических превращений

Органические соединения способны к разнообразным химическим превращениям, которые могут проходить как без изменения углеродного скелета, так и с таковым. Большинство реакций проходит без изменения углеродного скелета.

I. Реакции без изменения углеродного скелета

- 1) замещения: $\text{RH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RBr} + \text{HBr}$,
- 2) присоединения: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$,
- 3) отщепления (элиминирования): $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$,

- 4) изомеризации: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{Na}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$

Реакции замещения характерны для всех классов органических соединений. Замещаться могут атомы водорода или атомы любого другого элемента, кроме углерода.

Реакции присоединения характерны для соединений с кратными связями, которые могут быть между атомами углерода, углерода и кислорода, углерода и азота и т. д., а также для соединений, содержащих атомы со свободными электронными парами или вакантными орбиталями.

К реакциям элиминирования способны соединения, содержащие электроотрицательные группировки. Легко отщепляются такие вещества, как вода, галогеноводороды, аммиак.

К реакциям изомеризации без изменения углеродного скелета особенно склонны непредельные соединения и их производные.

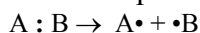
II. Реакции с изменением углеродного скелета

К этому типу превращений органических соединений относятся следующие реакции:

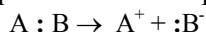
- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1) удлинения цепи, | 4) циклизации, |
| 2) укорачивания цепи, | 5) раскрытия цикла, |
| 3) изомеризации цепи, | 6) сжатия и расширения цикла. |

Химические реакции проходят с образованием различных промежуточных продуктов.

Путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, называется механизмом реакции. В зависимости от механизма реакции они делятся на радикальные и ионные. Ковалентные связи между атомами А и В могут разрываться таким образом, что электронная пара или делится между атомами А и В, или передается одному из атомов. В первом случае происходит **гомолитическое** расщепление:



Во втором случае электронная пара переходит к одной из частиц, и образуются два разноименных иона, т.е. происходит **гетеролитическое** расщепление:



Положительный ион в реакциях будет стремиться присоединить к себе электрон, т. е. будет вести себя как **электрофильная частица**. Отрицательный ион – так называемая, **нуклеофильная частица** будет атаковать центры с избыточными положительными зарядами.

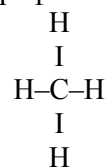
Изучение условий и методов проведения, а также механизмов реакций органических соединений составляет основное содержание данного курса органической химии.

Лекция №2 АЛКАНЫ (ПАРАФИНЫ)

К предельным углеводородам – алканам (парафинам) относятся соединения с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, а остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода. В обычных условиях алканы малореакционноспособны, откуда возникло их название "парафины" – от лат.

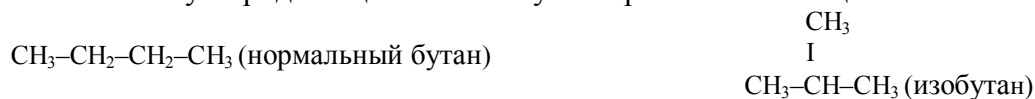
parum affinis – малоактивный. Члены гомологического ряда предельных углеводородов отвечают общей формуле C_nH_{2n+2} .

Простейшим представителем насыщенных углеводородов является метан, структурная формула которого



Изомерия

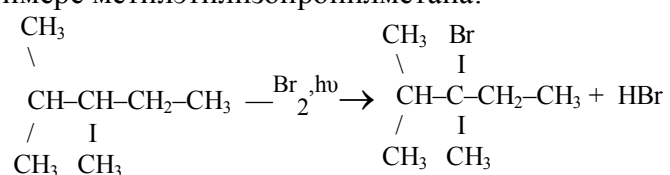
Первые три члена гомологического ряда алканов – метан, этан, пропан – не имеют изомеров. Четвертый член – бутан C_4H_{10} отличается тем, что имеет два изомера: нормальный бутан с неразветвленной углеродной цепью и изобутан с разветвленной цепью.



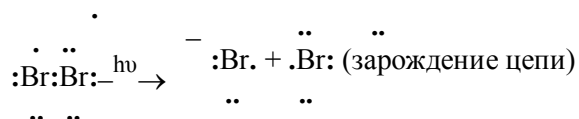
Вид изомерии, при которой вещества отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле, называется **структурной изомерией** или изомерией углеродного скелета.

Так, у пентана 3 структурных изомера, у гексана - 5, у гептана - 9, у октана - 18, у нонана - 35, а у декана $C_{10}H_{22}$ – уже 75.

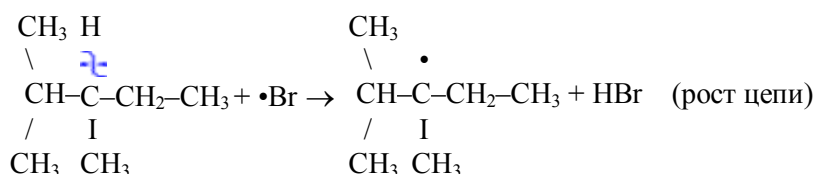
всего идет у менее гидрогенизированного третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного. Эта закономерность объясняется тем, что энергия связи атома водорода с первичным, вторичным и третичным атомами углерода неодинакова: она составляет соответственно 415, 390 и 376 кДж/моль. Рассмотрим механизм реакции бромирования алканов на примере метилэтилизопропилметана:



В обычных условиях молекулярный бром практически не реагирует с насыщенными углеводородами. Только в атомарном состоянии он способен вырывать атом водорода из молекулы алкана. При поглощении световой энергии молекула брома распадается на атомы брома с одним неспаренным электроном.

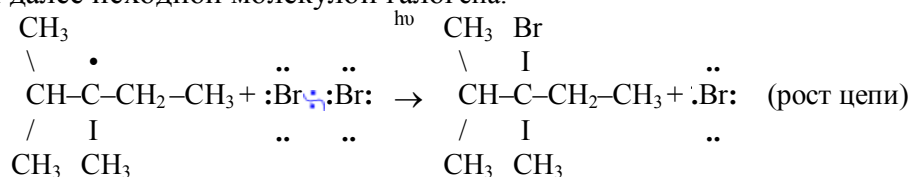


Такой тип распада ковалентной связи называется гомолитическим расщеплением. Образующиеся атомы брома с неспаренным электроном очень активны. При их атаке молекулы алкана происходит отрыв атома водорода от алкана и образование соответствующего радикала.



Частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются радикалами (**R**).

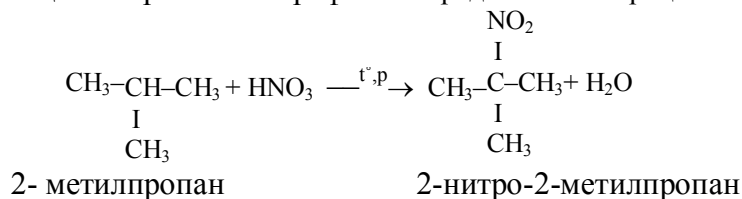
При образовании радикала атом углерода с неспаренным электроном меняет гибридное состояние своей электронной оболочки: от sp^3 в исходном алкане до sp^2 в радикале. Из определения sp^2 -гибридизации следует, что оси трех sp^2 -гибридных орбиталей лежат в одной плоскости, перпендикулярно к которой расположена ось четвертой атомной р- орбитали, не затронутой гибридизацией. Именно на этой негибридизованной р- орбитали находится в радикале неспаренный электрон. Образующийся в результате первой стадии роста цепи радикал атакует далее исходной молекулой галогена.



С учетом плоского строения алкила молекула брома атакует его равновероятно с обеих сторон плоскости – сверху и снизу. При этом радикал, вызывая в молекуле брома гомолитическое расщепление, образует конечный продукт и новый атом брома с неспаренным электроном, приводящий к дальнейшим превращениям исходных реагентов. Учитывая, что третий углеродный атом в цепи является асимметрическим, то в зависимости от направления атаки молекулы брома на радикал (сверху или снизу) возможно образование двух соединений, являющихся зеркальными изомерами. Обрыв цепи в данной реакции может происходить в результате взаимодействия двух радикалов.

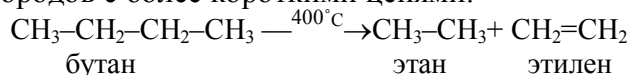
2) **Нитрование**. Несмотря на то, что в обычных условиях алканы не взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой, при нагревании их до 140°C с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением осуществляется реакция нитрования – замещение атома водорода нитрогруппой (**реакция М.И.Коновалова**). В подобную реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, однако, скорость реакции и выходы нитросо-

единений низкие. Наилучшие результаты наблюдаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы. Реакция нитрования парафинов – радикальный процесс.

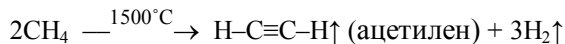


Отметим, что в промышленности получило распространение парофазное нитрование - нитрование парама азотной кислоты при 250-500°С.

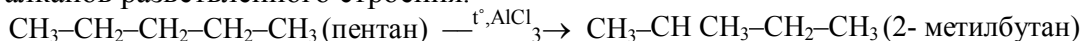
3) **Крекинг.** При высокой температуре в присутствии катализаторов предельные углеводороды подвергаются расщеплению, которое называется крекингом. При крекинге происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями.



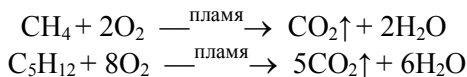
Повышение температуры процесса ведет к более глубоким распадам углеводородов и, в частности, к дегидрированию, т.е. к отщеплению водорода.



4) **Изомеризация.** Под влиянием катализаторов при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются изомеризации - перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения.



5) **Окисление.** В обычных условиях алканы устойчивы к действию кислорода и окислителей. При поджигании на воздухе алканы горят, превращаясь в двуокись углерода и воду и выделяя большое количество тепла.



Алканы – ценное высококалорийное топливо. Сжигание алканов дает тепло, свет, а также приводит в движение многие машины.

Лекция №3 АЛКЕНЫ

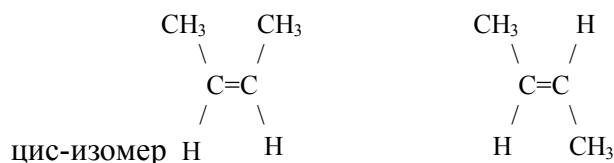
Алкенами или олефинами, или этиленовыми углеводородами называются углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n} .

Изомерия

Помимо изомерии, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия положения двойной связи. Кроме того, у олефинов имеет место пространственная (геометрическая) или цис-транс-изомерия.

Цис-транс-изомерия в ряду алкенов

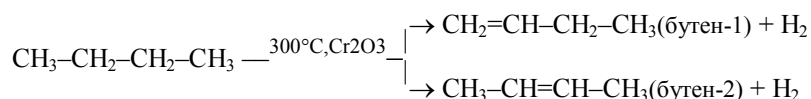
Наряду с изомерией, связанной со строением углеродного скелета и положением двойной связи, в ряду алкенов имеет место геометрическая или цис-транс-изомерия. Ее существование обусловлено отсутствием свободного вращения атомов, связанных двойной связью.



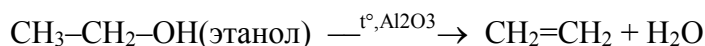
Номенклатура. Название образуется от углеводорода с наиболее длинной цепью, содержащей двойную связь, с добавлением суффикса **-ен**. Цифрой указывается положение двойной связи. У первых четырех алкенов, число изомеров которых увеличивается не только из-за изомерии скелета, но также изомерии положения двойной связи и геометрической изомерии (цис-транс). Названия одновалентных радикалов (R) получают добавлением суффикса -ил к названию соответствующего углеводорода, начиная нумерацию с атома со свободной валентностью.

Получение

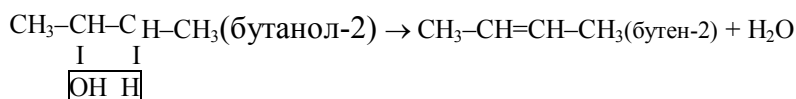
- 1) Основным промышленным источником получения первых четырех членов ряда алкенов (этилена, пропилена, бутиленов и пентиленов) являются газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов, а также газы коксования угля (этилен, пропилен). Газы крекинга и пиролиза нефтепродуктов содержат от 15 до 30% олефинов. Так, крекинг бутана при 600°C приводит к смеси водорода, метана, этана и олефинов – этилена, пропилена, псевдобутилена (бутена -2) с соотношением олефинов $\approx 3,5 : 5 : 1,5$ соответственно.
- 2) Все более значительные количества алкенов получают дегидрогенизацией алканов при повышенной температуре с катализатором.



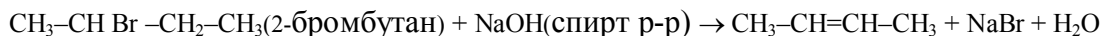
- 3) В лабораторной практике наиболее распространенным способом получения алкенов является дегидратация (отщепление воды) спиртов при нагревании с водоотнимающими средствами (концентрированная серная или фосфорная кислоты) или при пропускании паров спирта над катализатором (оксид алюминия).



Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется **правилом А.М.Зайцева**: при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т.е. с наименьшим количеством водородных атомов.



- 4) Часто алкены получают реакцией дегидрогалогенирования (отщепление галогеноводорода) из галогенопроизводных при действии спиртового раствора щелочи. Направление данной реакции также соответствует правилу Зайцева.



- 5) Реакция дегалогенирования (отщепление двух атомов галогена от соседних атомов углерода) при нагревании дигалогенидов с активными металлами также приводит к алкенам. $\text{CH}_2\text{ Br-CH Br-CH}_3 (1,2\text{-дибромпропан}) + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 (\text{пропен}) + \text{MgBr}$

Физические свойства

При нормальных условиях углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_4$ – газы, $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ – жидкости, высшие представители – твердые вещества. Температура их плавления и кипения, а также плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все олефины легче воды, плохо растворимы в ней, однако растворимы в органических растворителях.

Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле этилена находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридизации участвуют одна s- и две p-орбитали.

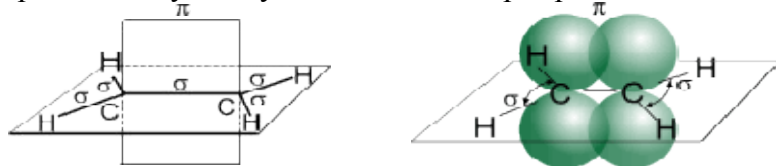
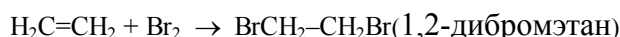


Рис. 1. Схематическое изображение строения молекулы этилена

В результате каждый атом углерода обладает тремя гибридными sp^2 -орбиталями, оси которых находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одной негибридной гантелеобразной p-орбиталью, ось которой расположена под прямым углом к плоскости осей трех sp^2 -орбиталей. Одна из трех гибридных орбиталей атома углерода перекрывается с подобной орбиталью другого атома углерода, образуя σ -связь. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь атомов углерода перекрывается с s-орбиталью атомов водорода, приводя к образованию в той же плоскости четырех σ -связей C–H. Две негибридные p-орбитали атомов углерода взаимно перекрываются и образуют π -связь, максимальная плотность которой расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Следовательно, двойная связь алкенов представляет собой сочетание σ - и π -связей.

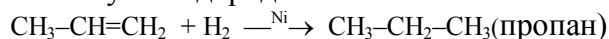
π -Связь менее прочна, чем σ -связь, так как p-орбитали с параллельными осями перекрываются значительно меньше, чем при образовании теми же p-орбиталями и s-орбиталями σ -связи (перекрывание осуществляется по оси орбиталей). В связи с этим, π -связь легко разрывается и переходит в две новые σ -связи посредством присоединения по месту двойной связи двух атомов или групп атомов реагирующих веществ. Иными словами, для алкенов наиболее типичными являются реакции присоединения. В реакциях присоединения двойная связь выступает как донор электронов, поэтому для алкенов характерны реакции электрофильного присоединения.

- 1) **Галогенирование.** Алкены при обычных условиях присоединяют галогены, приводя к дигалогенопроизводным алканов, содержащим атомы галогена у соседних углеродных атомов.

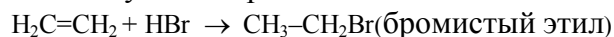


Приведенная реакция - обесцвечивание алкеном бромной воды является качественной реакцией на двойную связь.

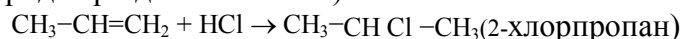
- 2) **Гидрирование.** Алкены легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), образуя предельные углеводороды.



- 3) **Гидрогалогенирование.** Этилен и его гомологи присоединяют галогеноводороды, приводя к галогенопроизводным углеводородов.



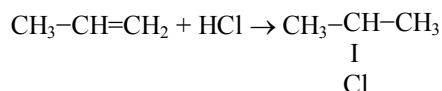
Присоединение галогеноводородов к пропилену и другим алкенам происходит в соответствии с правилом В.В.Марковникова (водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи).



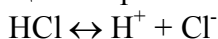
Электрофильное присоединение к алкенам

Двойная связь алкенов легко поляризуется под влиянием заместителей. Рассмотрим влияние метильной группы и атома фтора как заместителей на распределение электронной плотности при двойной связи. В молекуле этилена распределение электронной плотности равномерно вследствие симметричности молекулы. Электроно-донорные заместители (например, метильная группа) смещают электронную плотность двойной связи в сторону незамещенного атома углерода, в результате чего на атомах углерода возникают частичные заря-

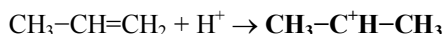
ды – δ^+ и δ^- . При наличии электроно-акцепторного заместителя (например, атома фтора) смещение электронной плотности осуществляется в сторону атома углерода, связанного с галогеном. Реакция присоединения хлористого водорода к несимметричным алкенам идет **по правилу Марковникова**, а именно: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, то есть к атому углерода с наибольшим числом водородных атомов.



Рассмотрим механизм приведенной реакции. На начальной стадии осуществляется диссоциация хлористого водорода на протон (электрофил) и хлорид-анион (нуклеофил).



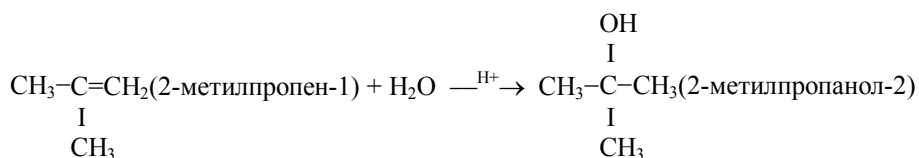
Образующийся протон атакует двойную связь исходного алкена, приводя к вторичному карбониевому катиону:



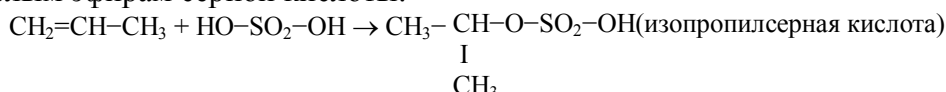
На конечной стадии механизма хлорид-анион присоединяется к карбониевому катиону конечный продукт – хлористый изопропил.



4) **Гидратация.** В присутствии минеральных кислот олефины присоединяют воду, образуя спирты.



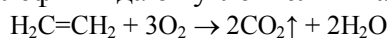
5) **Сульфатация** (О- сульфирование). Взаимодействие алкенов с серной кислотой приводит к кислым эфирам серной кислоты.



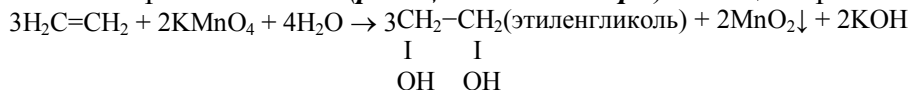
Как видно, направление реакций гидратации и сульфирования также определяется правилом Марковникова.

6) **Окисление.** Алкены легко окисляются. В зависимости от условий проведения реакции образуются различные продукты.

а) При сжигании на воздухе олефины дают углекислый газ и воду.

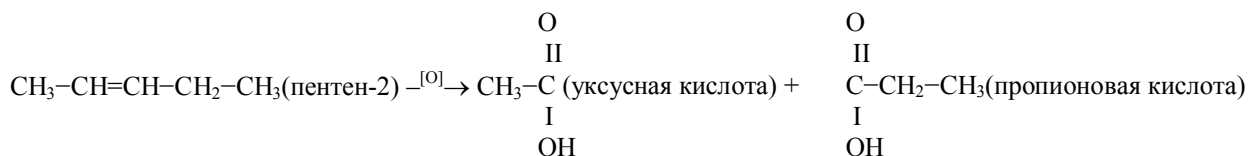


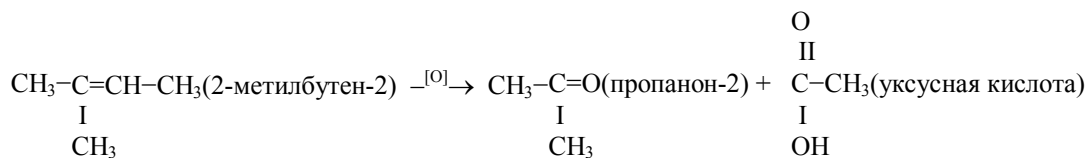
б) При окислении алкенов разбавленным раствором перманганата калия образуются двухатомные спирты – гликоли (**реакция Е.Е.Вагнера**). Реакция протекает на холоде.



В результате реакции наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия. **Реакция Вагнера служит качественной пробой на двойную связь.**

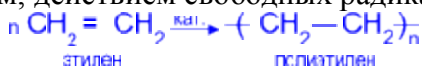
с) При жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи и образование кислот или кетонов.





По образовавшимся продуктам (кислотам и кетонам) можно сделать заключение о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном соединении. До широкого внедрения спектральных методов идентификации органических соединений данная реакция широко использовалась для определения строения неизвестных алкенов.

7) **Полимеризация.** Реакцией полимеризации называется процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного соединения (мономера). Полимеризация олефинов вызывается нагреванием, давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов:



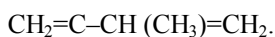
В зависимости от механизма реакции полимеризация бывает двух видов:

- 1) радикальная, или инициированная и 2) ионная, или каталитическая.

Лекция №4 АЛКАДИЕНЫ

Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

- 1) углеводороды с *кумулярованными* двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. Например, пропадиен или аллен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$;
- 2) углеводороды с *изолированными* двойными связями, т.е. разделенными двумя и более простыми связями. Например, пентадиен-1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 3) углеводороды с *сопряженными* двойными связями, т.е. разделенными одной простой связью. Например, бутадиен -1,3 или дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен

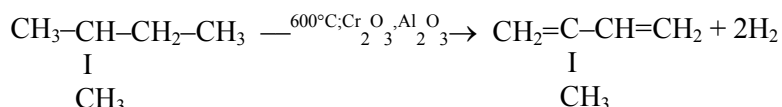
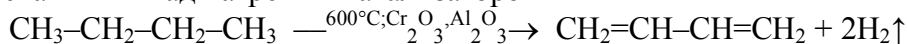


Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.

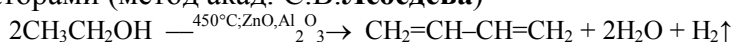
Получение

Углеводороды с сопряженными двойными связями получают:

- 1) дегидрированием алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором



- 2) дегидрированием и дегидратацией этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод акад. С.В.Лебедева)



Физические свойства

Бутадиен -1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, $t^\circ_{\text{пл.}} = -108,9^\circ\text{C}$, $t^\circ_{\text{кип.}} = -4,5^\circ\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.

Химические свойства

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 - гибридном состоянии, что означает расположение этих атомов в одной плоскости и наличие у каждого из них одной p- орбитали, занятой одним электроном и расположенной перпендикулярно к упомянутой плоскости.

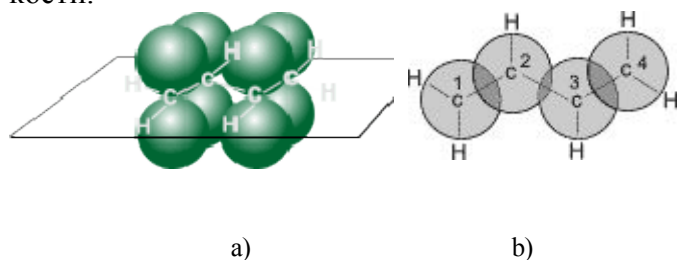


Рис. 2. Схематическое изображение строения молекул дивинила (а) и вид модели сверху (б). Перекрывание электронных облаков между C_1-C_2 и C_3-C_4 больше, чем между C_2-C_3

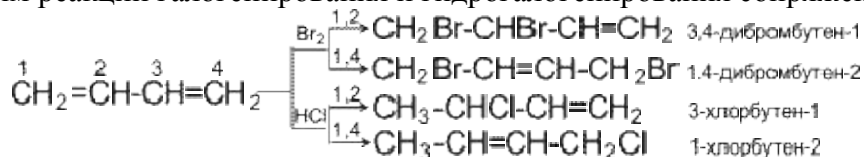
p- Орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом, т.е. не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и также между вторым и третьим. Отсюда видно, что связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой σ -связью, а обладает некоторой плотностью π - электронов, т.е. слабым характером двойной связи. Это означает, что σ - электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле отсутствуют в классическом понимании одинарные и двойные связи, а наблюдается делокализация π - электронов, т.е. равномерное распределение π - электронной плотности по всей молекуле с образованием единого π - электронного облака.

Взаимодействие двух или нескольких соседних π - связей с образованием единого π - электронного облака, в результате чего происходит передача взаимовлияния атомов в этой системе, называется *эффектом сопряжения*.

Таким образом, молекула бутадиена -1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей.

Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2- присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4- присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4-присоединения является основным.

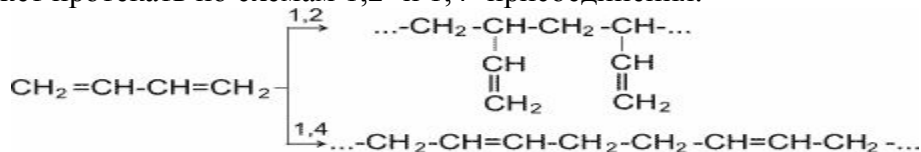
Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов.



Как видно, реакции бромирования и гидрохлорирования приводят к продуктам 1,2- и 1,4- присоединения, причем количество последних зависит, в частности, от природы реагента и условий проведения реакции.

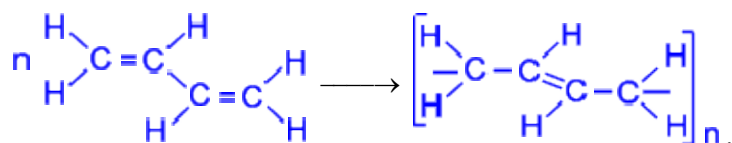
Важной особенностью сопряженных диеновых углеводородов является, кроме того, их способность вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация, как и у олефинов, осуществляется под влиянием катализаторов или инициаторов.

Она может протекать по схемам 1,2- и 1,4- присоединения.

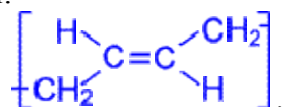


Полимеризация диеновых соединений

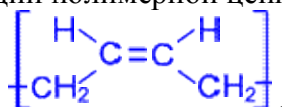
В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена -1,3 по схеме 1,4 присоединения можно представить следующим образом:



В полимеризации участвуют обе двойные связи диена. В процессе реакции они разрываются, пары электронов, образующие σ -связи разобщаются, после чего каждый неспаренный электрон участвует в образовании новых связей: электроны второго и третьего углеродных атомов в результате обобщения дают двойную связь, а электроны крайних в цепи углеродных атомов при обобщении с электронами соответствующих атомов другой молекулы мономера связывают мономеры в полимерную цепочку. Элементарная ячейка полибутадиена представляется следующим образом:

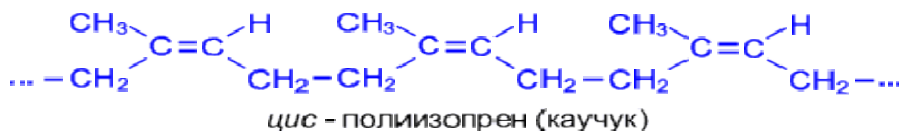


Как видно, образующийся полимер характеризуется *транс*-конфигурацией элементарной ячейки полимера. Однако наиболее ценные в практическом отношении продукты получают при стереорегулярной полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4-присоединения с образованием *цис*-конфигурации полимерной цепи. Например, *цис*-полибутадиен

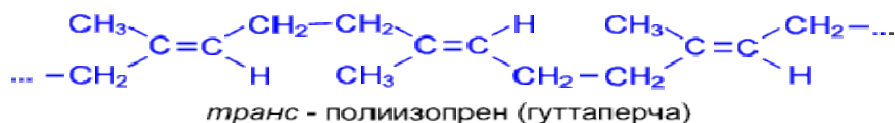


Натуральный и синтетический каучуки

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии. При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2-метилбутадиена-1,3 или изопрена.



Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис*-конфигурацией полимерной цепи: Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$. *транс*-Полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи.



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140°C с серой. Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается **резина**. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий. В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта.

Лекция №5 АЛКИНЫ

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу C_nH_{2n-2} . Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен $HC\equiv CH$.

Изомерия

Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8), изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

Номенклатура

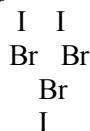
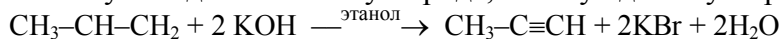
Название образуется от соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-ин**.

Получение

В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают

1) высокотемпературным пиролизом метана. $2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} HC\equiv CH\uparrow + 3H_2\uparrow$

2) Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



3) Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой.



Физические свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. В обычных условиях алкины C_2-C_3 – газы, C_4-C_{16} – жидкости, высшие алкины – твердые вещества.

Химические свойства

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии **sp-гибридизации**. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p- орбитали остаются негибридными.

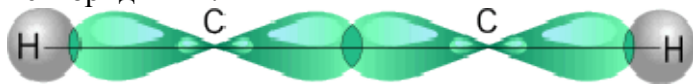


Рис. 3. sp- гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей С–Н

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию σ - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s- орбиталью атома водорода, образуя σ - связь С–Н.

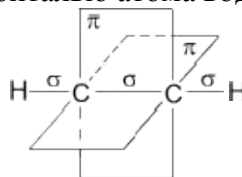
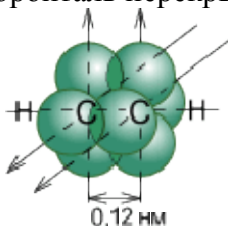


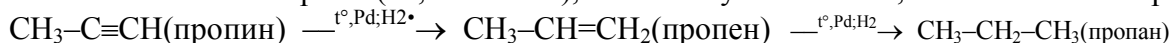
Рис. 4. Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, (две π - связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

Две негибридные p- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ- связей, взаимно перекрываются и образуют две π- связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ- и двух π- связей.

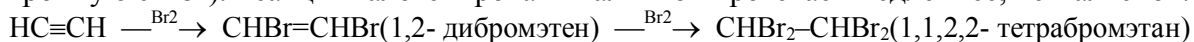
Для алкинов **характерны все реакции присоединения**, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна π- связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют **кислотные свойства**, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь (≡C-H).

І. Реакции присоединения

1) **Гидрирование.** Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



2) **Галогенирование.** Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.

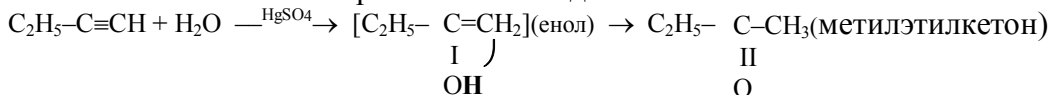


3) **Гидрогалогенирование.** Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.

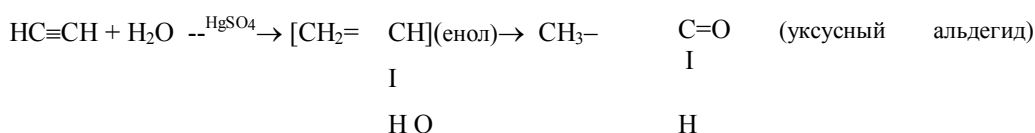


4) **Гидратация (реакция Кучерова).** Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров.

Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомерируется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

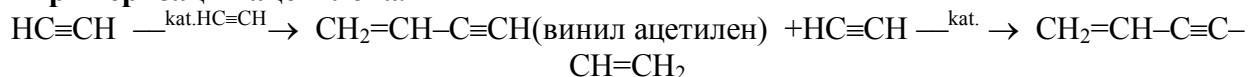


В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.

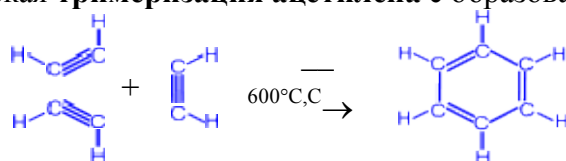


5) **Полимеризация.** Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

а) Под воздействием комплексных солей меди происходит **димеризация и линейная тримеризация ацетиленов**.

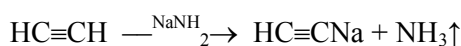


б) При нагревании ацетилен в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая **тримеризация ацетиленов** с образованием бензола.



II. Кислотные свойства алкинов

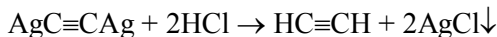
Водородные атомы ацетиленов способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.



и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.



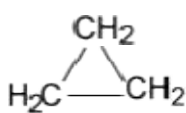
Ацетилениды серебра, меди обладают исключительной взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты.



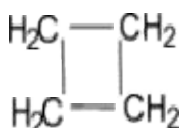
Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводородов из смесей с другими газами.

Лекция №6 ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛОПАРАФИНЫ)

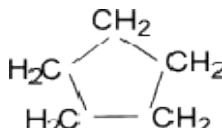
В отличие от предельных углеводородов, характеризующихся наличием открытых углеродных цепей, существуют углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). По своим свойствам они напоминают обычные предельные углеводороды алканы (парафины), отсюда и произошло их название – циклоалканы (циклопарафины). Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} , то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам. Представителями этого ряда соединений являются циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан.



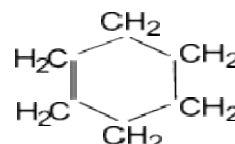
Циклопропан



Циклобутан



Циклопентан



Циклогексан

Очень часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают без символов С и Н простыми геометрическими фигурами \triangle , \square , \pentagon , \hexagon .

Изомерия

Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

- а) с числом углеродных атомов в кольце – например, (этилциклопропан),
 (метилциклобутан);

- б) с числом углеродных атомов в заместителях – (1-метил-2-пропилциклопентан),
 (1,2-диэтилциклопентан)

- в) с положением заместителя в кольце –
 (1,1-диметилциклогексан), (1,2-диметилциклогексан)

Для циклоалканов характерна также межклассовая изомерия с алкенами. При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможна геометрическая цис-транс-изомерия, начиная с C_5H_{10} , и оптическая изомерия.

Цис-транс-изомерия в циклических соединениях

При наличии двух заместителей в циклических соединениях также возможна цис-транс-изомерия. Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться по одну сторону

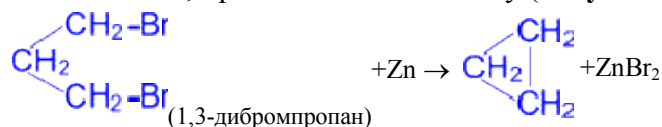
плоскости кольца (такой изомер называется цис-изомером) и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером).

Получение

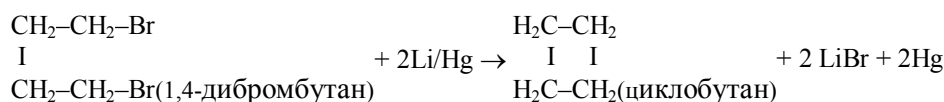
Одними из наиболее часто применяющихся способов получения циклоалканов являются следующие:

1) циклизация дигалогенопроизводных углеводородов:

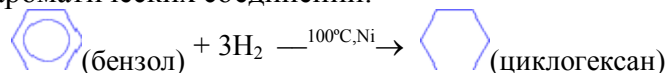
а) при действии цинка в этиловом спирте на соответствующее дигалогенопроизводное цепь углеродных атомов замыкается, приводя к циклоалкану (Г.Густавсон).



б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан образуется циклобутан.



2) гидрогенизация ароматических соединений.



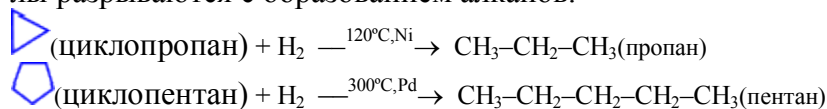
Физические свойства

Циклоалканы имеют более высокие температуры плавления, кипения и большую плотность, чем соответствующие алканы. Циклоалканы в воде практически нерастворимы, однако растворимы в органических растворителях.

Химические свойства

Химические свойства циклопарафинов зависят от числа атомов углерода, составляющих цикл. Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды, они способны вступать в **реакции присоединения**. Циклоалканы с большим количеством углеродных атомов в цикле ведут себя как алканы, для них характерны **реакции замещения**.

1) **Гидрирование**. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием алканов.



Как видно, пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах.

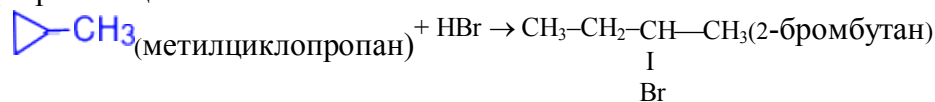
2) **Галогенирование**. Трехчленный цикл при галогенировании разрывается, присоединяя атомы галогена



Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в обычные для парафинов реакции замещения.

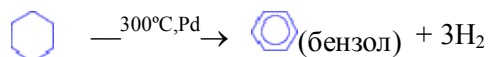


3) **Гидрогалогенирование**. Циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла.

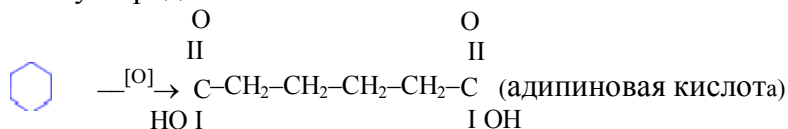


Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

4) **Дегидрирование.** Соединения с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами дегидрируются с образованием ароматических углеводородов.

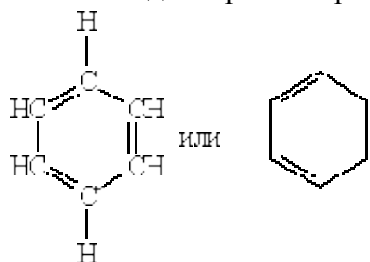


5) **Окисление.** Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов.



Лекция №7 АРЕНЫ

Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Понятие “бензольное кольцо” требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола.



Первая структура бензола была предложена в 1865г. немецким ученым А. Кекуле. Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций. и свойств бензола.

Особенности строения удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода **лежат в одной плоскости**, образуя правильный шестиугольник (σ -скелет молекулы бензола). Каждый атом углерода имеет одну негибризованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу (см. рис.5 а). **Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя π -связи**, не локализованные в пары как при образовании двойных связей, а **объединенные в единое π -электронное облако**. Таким образом, **в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение**. Наибольшая π -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью π -скелета (см. рис.8 б).

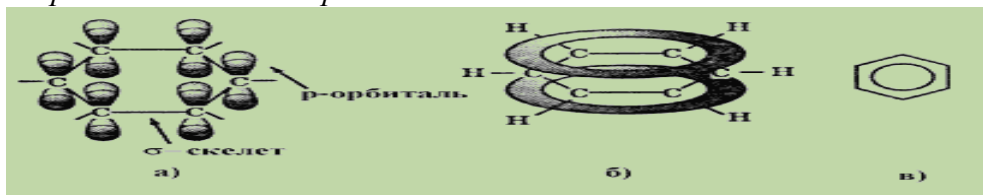
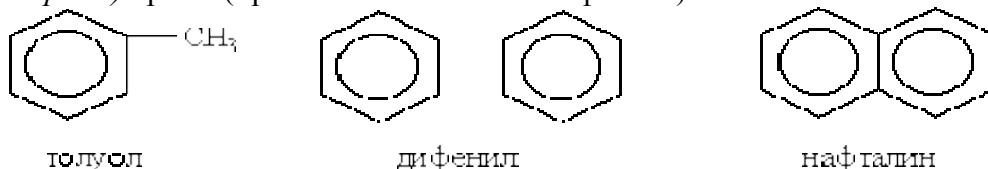


Рис. 5. Строение бензола

В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину 0,139нм. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 им). Равноценность связей принято изо-

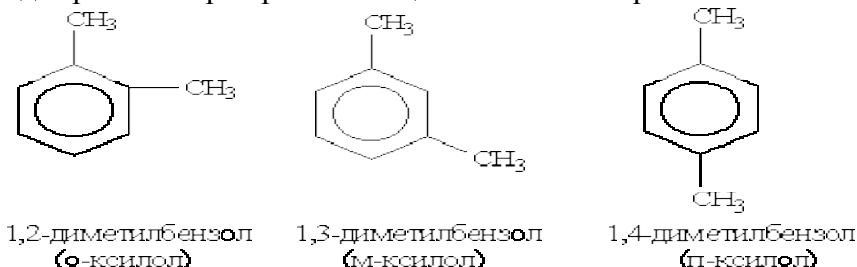
бражать кружком внутри цикла (см. рис. 5в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Эта величина составляет *энергию сопряжения* — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола. Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, — это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

Номенклатура и изомерия Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — *конденсированные (полиядерные)* арены (простейший из них — нафталин):



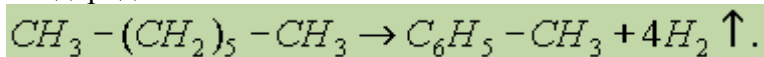
Гомологический ряд бензола отвечает общей формуле C_nH_{2n-6} .

Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равноценны. Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров различающихся взаимным расположением заместителей.

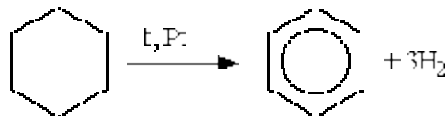


Положение заместителей указывают цифрами или приставками: *орто-* (*o-*), *мета-* (*m-*), *пара-* (*p-*). Радикалы ароматических углеводородов называют *арильными радикалами*. Радикал C_6H_5 — называется *фенил*.

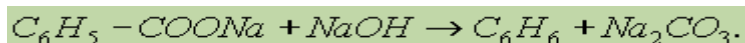
Способы получения 1. *Получение из алифатических углеводородов.* При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит *дегидроциклизация* — образование арена с выделением водорода:



2. *Дегидрирование циклоалканов.* Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



3. *Получение бензола тримеризацией ацетилена.* (стр.18) **4.** *Получение гомологов бензола по реакции Фриделя—Крафтса* (см. далее, стр. 23). **5.** *Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:*

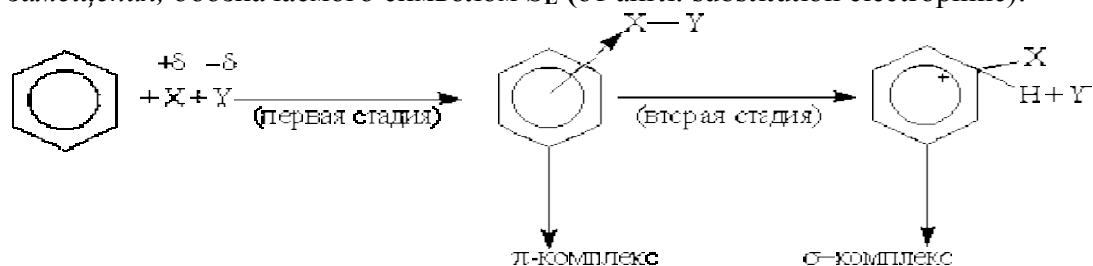


Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и нерастворимы в ней. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

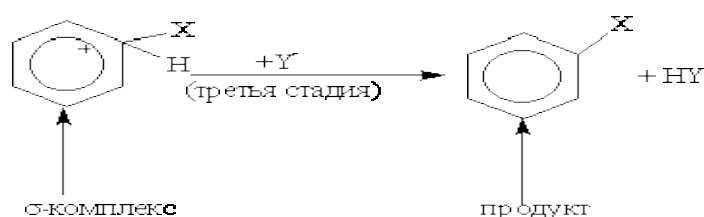
Химические свойства

Обладая подвижной шестеркой π -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также простран-

венное расположение π -электронного облака с двух сторон плоского σ -скелета молекулы (см. рис. б). Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).

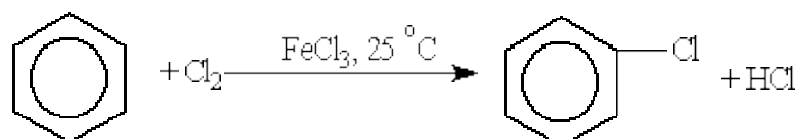


Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент XY (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Ароматичность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует *карбокатион*, или σ -комплекс. Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в π -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:

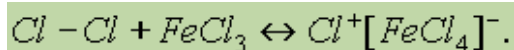


Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

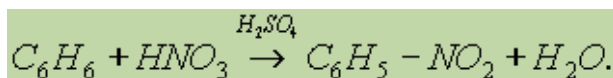
Химические свойства бензола. 1. Галогенирование. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$. В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



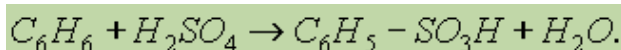
Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



2. Нитрование. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой *нитрующей смеси* (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:

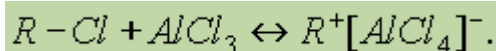


3. Сульфирование. Реакция легко проходит под действием “дымящей” серной кислоты (олеума):

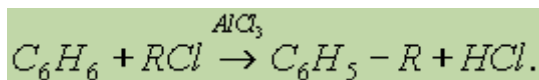


4. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу. В результате реакции происходит введение в

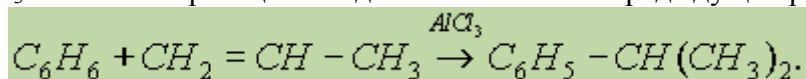
бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



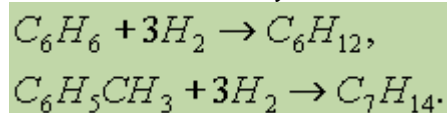
5. Алкилирование алкенами. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора AlCl₃. Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:



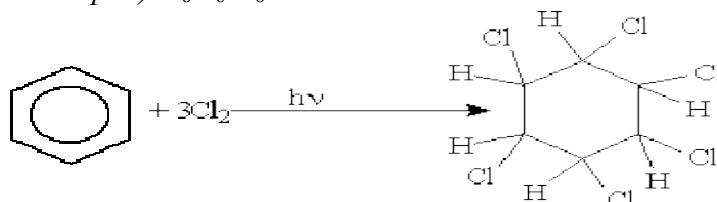
Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму **электрофильного замещения S_E**.

Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

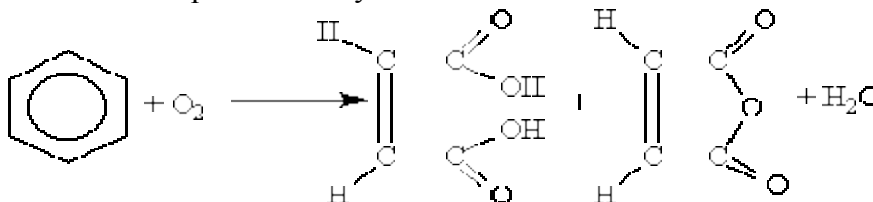
6. Гидрирование. Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:



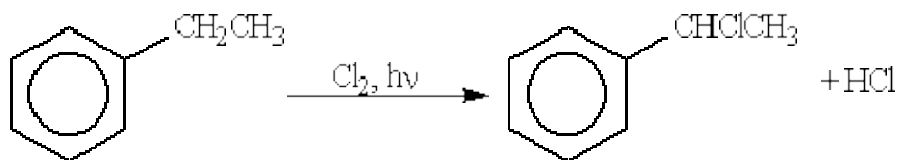
7. Радикальное галогенирование. Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения*. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) C₆H₆Cl₆:



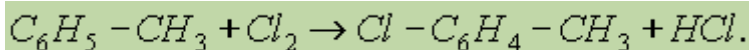
8. Окисление кислородом воздуха. По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400 °С) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V₂O₅ получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



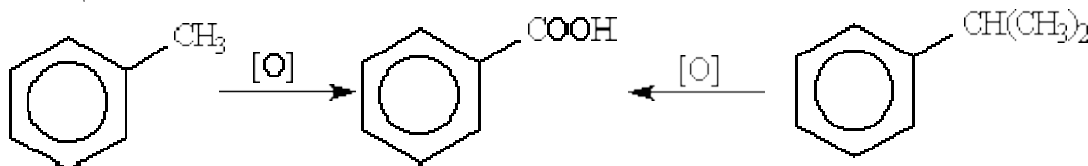
Химические свойства гомологов бензола. Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот. **Реакции в боковой цепи.** По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по свободно-радикальному механизму. Поэтому в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи. Влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что *замещается всегда атом водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом*.



Замещение в бензольном кольце возможно только по механизму S_E в присутствии катализатора $AlCl_3$:



При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей боковые цепи окисляются.



Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением *атома* углерода, который окисляется в карбоксильную группу. Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту. Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:

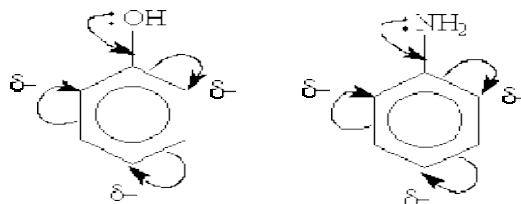
Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через *индуктивный эффект*. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие *мезомерного эффекта*.

Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π -связей, называется мезомерным (M) эффектом. В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

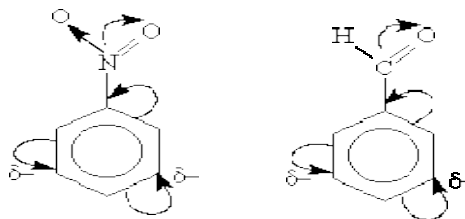
Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): электронодонорные и электроноакцепторные. Электронодонорные заместители проявляют +M- и +I-эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся гидроксильная группа —OH и аминогруппа —NH₂. Неподделенная пара электронов в этих группах вступает: в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы.



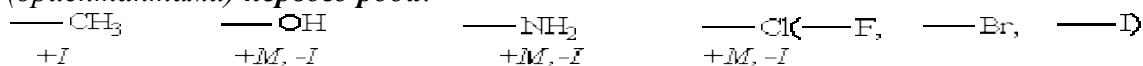
В результате электронная плотность *сосредоточивается в орто- и пара-положениях*. Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

Электроноакцепторные заместители проявляют -M-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся нитрогруппа —NO₂, сульфогруппа —SO₃H, альдегидная —CHO и карбоксильная —COOH группы. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее

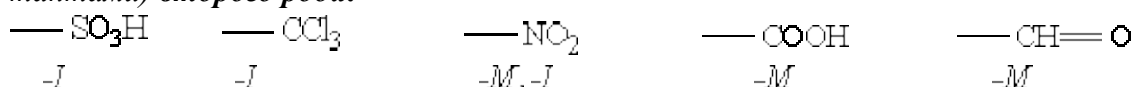


электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в *мета*-положения. Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, $-\text{CCl}_3$) проявляют *-I*-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца. Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют **правилами ориентации**.

Заместители, обладающие *+I*-эффектом или *+M*-эффектом, способствуют электрофильному замещению в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) первого рода**:



Заместители, обладающие *-I*-эффектом или *-M*-эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) второго рода**:



Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в *пара*- и *орто*-положения, Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в *мета*-положение: *Помимо* ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензольного кольца: *ориентанты 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя; ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.*

Лекция №8 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов. В соответствии с этими могут существовать предельные и непредельные моно- и полигалогенопроизводные.

Моногалогенопроизводные алканов

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название галогеналкилов. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{H}_g$. В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные: $\text{R-CH}_2\text{-Cl}$, $\text{R}_2\text{CH-Cl}$ и $\text{R}_3\text{C-Cl}$.

$\text{CH}_3\text{-Cl}$ - хлорометан, хлористый метил

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ - хлорэтан, хлористый этил

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ - 1-хлоропропан, хлористый пропилен

$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$ - 2-хлоропропан, хлористый изопропил, или хлористый вторичный пропилен

Способы получения

Моногалогенопроизводные получают из предельных углеводородов реакцией замещения, из олефинов – присоединением галогеноводородов, из спирта – реакцией с галогеноводородами и галогенидами фосфора.

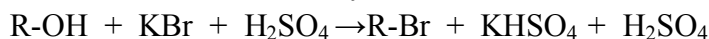
1. Получение моногалогенопроизводных из предельных углеводородов реакцией замещения атомов водорода галогенами – наиболее важный технический метод. Особенности реакции замещения водорода атомами галогена были подробно рассмотрены выше.

2. Присоединение галогеноводородов к олефинам идет обычно на холоду. Этот способ особенно удобен для получения моногалогенопроизводных, так как реакция не сопровождается образованием побочных продуктов полигалогенопроизводных. Как это происходит в первом методе.

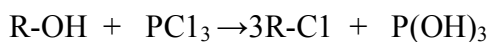
3. Очень часто галогенопроизводные получают замещением гидроксильной группы спиртов на галоген:



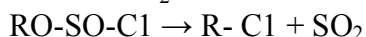
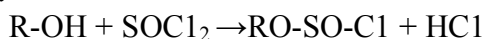
или



б) галогенидов фосфора



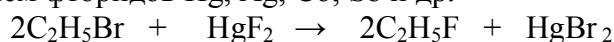
в) хлористого тионила



Легче всего замещается галогеном гидроксил у третичного атома углерода. В этом случае часто достаточно взболтать спирт с концентрированной галогеноводородной кислотой. В первичных спиртах гидроксил при действии галогеноводородов замещается только в присутствии катализаторов: кислот, галогенидов цинка и т.д.

Применение хлористого тионила для получения хлоралкилов особенно удобно, так как все побочные продукты этой реакции – растворимые в воде газы, которые легко отделяются от полученного галогеналкила.

4. Фтористые алкилы получают обменной реакцией из хлористых, бромистых или иодистых алкилов действием фторидов Hg, Ag, Co, Sb и др.



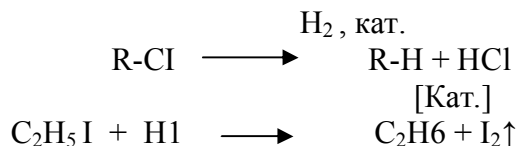
Физические свойства

Физические свойства галогенопроизводных зависят от природы атомов галогена, состава и строения углеводородного радикала. При обычных условиях фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил являются газами. Все остальные галогеналкилы – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

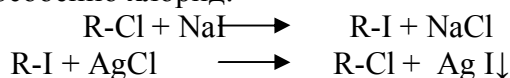
Химические свойства

Галогеналкилы – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. С их помощью вводят в различные органические соединения алкильные радикалы, т. е. они являются алкилирующими реагентами. Наиболее характерны для них реакции **нуклеофильного замещения (S_N)**, а также **отщепления (E)**.

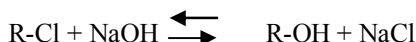
1. При **каталитическом гидрировании галогеналкилов** или действии на них водорода в момент выделения, а также иодистого водорода происходит замещение атома галогена водородом:



2. Действием раствора солей галогеноводородных кислот в спирте или ацетоне на галогенопроизводные можно заменить один галоген другим. Если заменяют хлор бромом или иодом, то следует вести реакцию с солями щелочных металлов, так как хлориды хуже растворимы, чем бромид и особенно хлорид:



3. Большое значение (для получения спиртов из углеводов) имеет реакция галогеналкилов с водой (гидролиз). Гидролиз ведут в присутствии едких щелочей или карбонатов щелочных металлов при нагревании, иногда выше температуры кипения воды (в автоклаве):

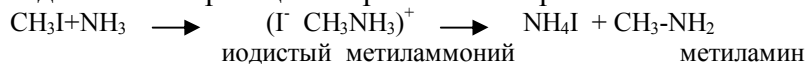


Водный р-р

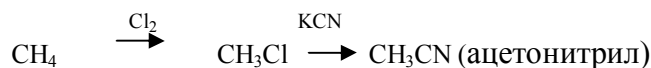
4. При действии на галогеналкилы алкоголятов образуются простые эфиры:



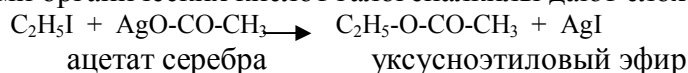
5. При взаимодействии с аммиаком и аминами галогеналкилы алкилируют их с образованием соответствующих первичных, вторичных или третичных аминов, а также солей аммониевых оснований. Приведем здесь только реакцию образования первичного амина:



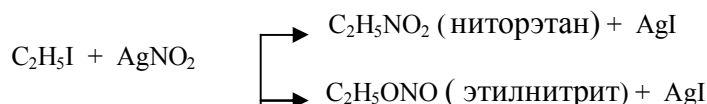
6. Реакцией галогеналкилов с солями синильной кислоты получают цианистые алкилы (нитрилы) и изонитрилы. Пользуясь этой реакцией, можно перейти от предельных углеводородов к карбоновым кислотам:



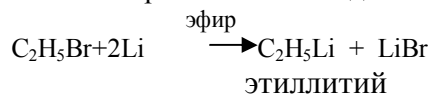
7. При нагревании с солями органических кислот галогеналкилы дают сложные эфиры:



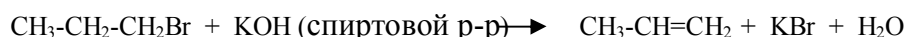
8. При нагревании с нитритом серебра они образуют нитросоединения и эфиры азотистой кислоты:



9. При действии на галогеналкилы многих металлов галоген замещается металлом. Это наиболее важный метод синтеза металлоорганических соединений. Например:



10. При действии спиртового раствора едких щелочей или органических соединений (хинолин, диметиланилин) галогеналкилы отщепляют галогеноводород и дают олефины. Например:



Лекция №9 СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп (–ОН), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых гидроксил находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трёхатомные.

Номенклатура. Название спирта образуется прибавлением суффикса **-ол** к названию соответствующего углеводорода или на основе углеводородного радикала.

Физические свойства

Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи О–Н. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$.

Изомерия

1. Изомерия углеродного радикала (начиная с C_4H_9OH).
2. Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с C_3H_7OH).
3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH_3-CH_2-OH и CH_3-O-CH_3).

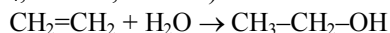
Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-ол** (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия: CH_3-OH – метанол, метиловый спирт; CH_3-CH_2-OH – этанол, этиловый спирт.

Получение в промышленности. 1. Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO, Cu) при $250^\circ C$ и давлении 5-10 МПа: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

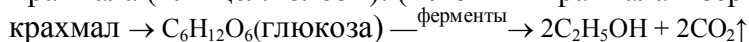
Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

Этанол получают:

- a) гидратацией этилена (H_3PO_4 ; $280^\circ C$; 8 МПа)

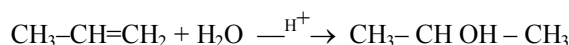


- b) брожением крахмала (или целлюлозы): (источник крахмала – зерно, картофель)

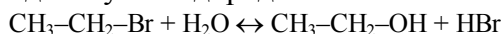


В лаборатории

1. Гидратация алкенов (согласно правилу Марковникова):



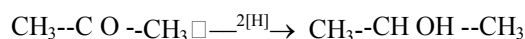
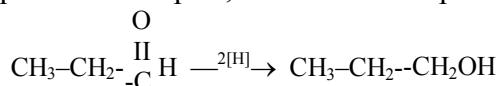
2. Гидролиз галогенопроизводных углеводородов:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, добавляют щёлочь, которая связывает образующийся HBr.

3. Восстановление карбонильных соединений:

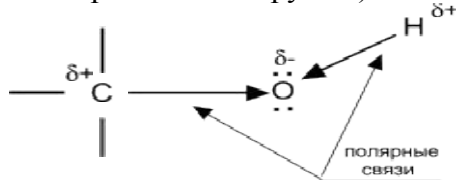
Альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.



Химические свойства

Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ и $C^{\delta+}-O^{\delta-}$, и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.

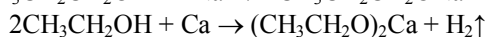
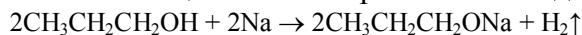
При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: C–OH (с отщеплением гидроксильной группы) или O–H (с отщеплением водорода).



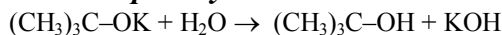
Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H, или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

I. Реакции с разрывом связи RO–H

1. Спирты реагируют с **щелочными и щелочноземельными металлами**, образуя солеобразные соединения – алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

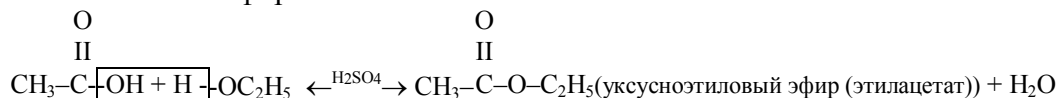


В присутствии воды *алкоголяты гидролизуются*:

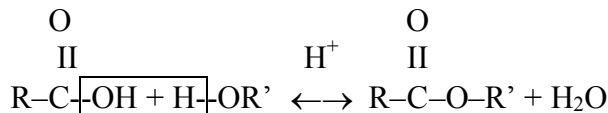


Это означает, что спирты – более слабые кислоты, чем вода.

2. Взаимодействие с органическими кислотами (*реакция этерификации*) приводит к образованию сложных эфиров.



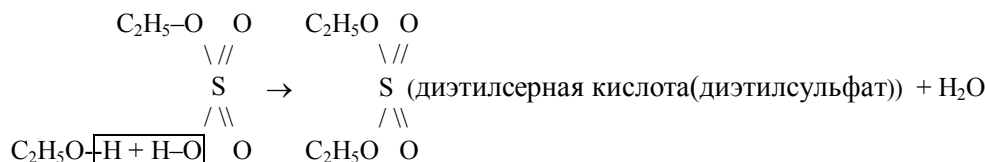
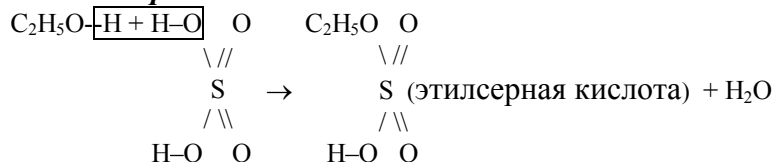
В общем виде:



II. Реакции с разрывом связи R–OH

1. С галогеноводородами: $\text{R}-\text{OH} + \text{HBr} \leftrightarrow \text{R}-\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$

1. С концентрированной серной кислотой:

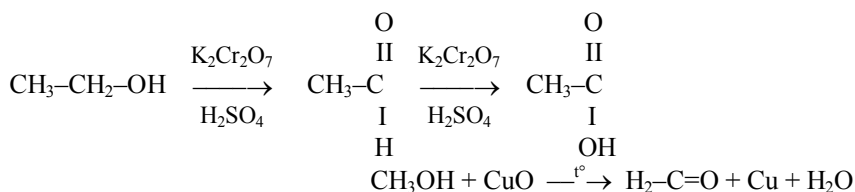
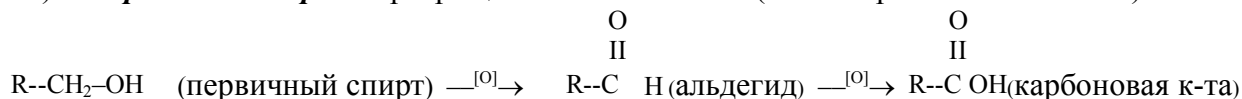


III. Реакции окисления

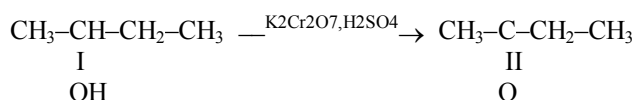
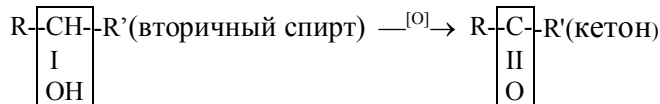
1. Спирты горят: $2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

2. При действии окислителей:

- а) *первичные спирты* превращаются в *альдегиды* (или в карбоновые кислоты)



- б) *вторичные спирты* окисляются до *кетонов*

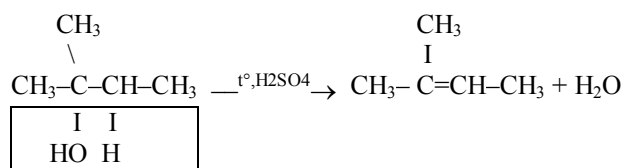
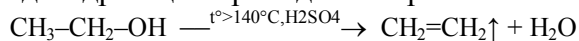


- с) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

IV. Дегидратация

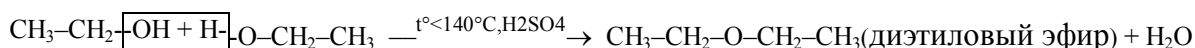
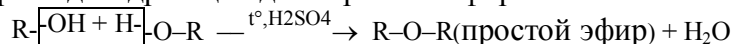
Протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

2. Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры

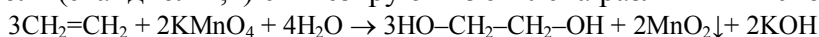


Обе реакции конкурируют между собой. Увеличение температуры и разбавление инертным растворителем благоприятствуют внутримолекулярному процессу.

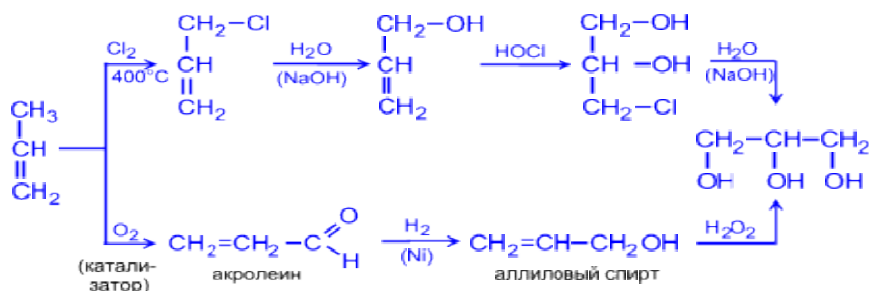
Многоатомные спирты

Получение

1. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:



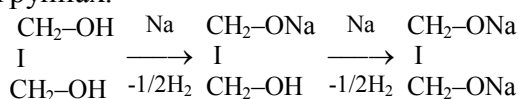
2. Глицерин (пропантриол -1,2,3) получают гидролизом жиров или из пропилена по схемам:



Химические свойства

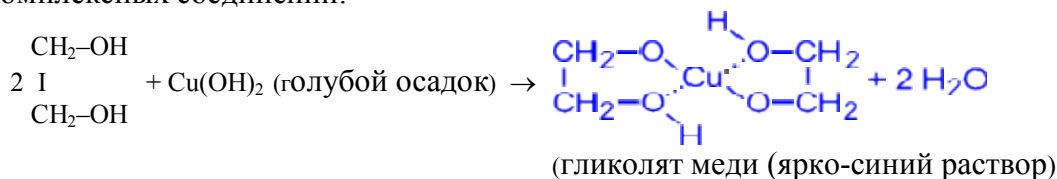
Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций.

Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными металлами, при этом происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах.



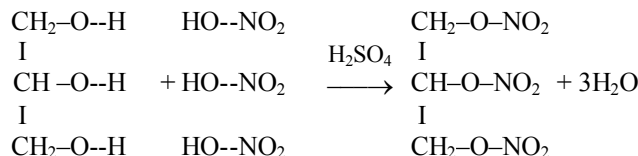
Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными.

Так, они способны растворять свежеосаждённый гидроксид меди (II) с образованием внутримолекулярных соединений:

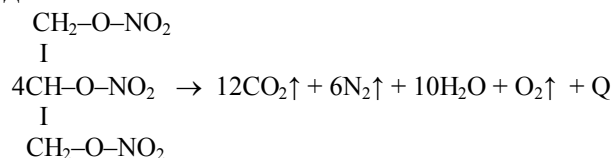


(одноатомные спирты с Cu(OH)_2 не реагируют).

Глицерин легко нитруется, давая тринитроглицерин – сильное взрывчатое вещество (основа динамита):

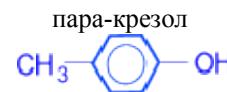
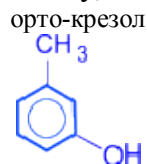
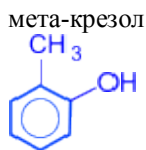


При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



Фенолы

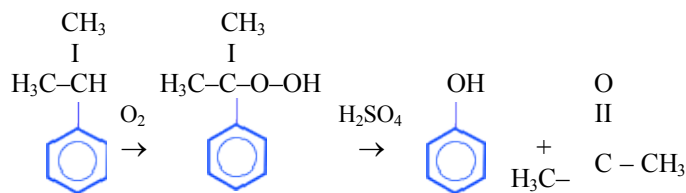
Фенолы содержат гидроксил непосредственно связанный с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные. Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце.



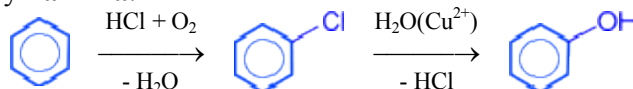
Получение

Фенол в промышленности получают:

- 1) окислением изопропилбензола (кумола) в гидроперекись с последующим разложением её серной кислотой.



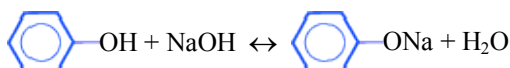
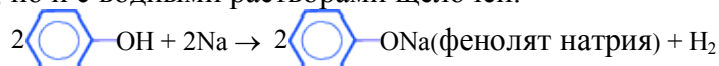
- 2) из бензола по способу Рашига:



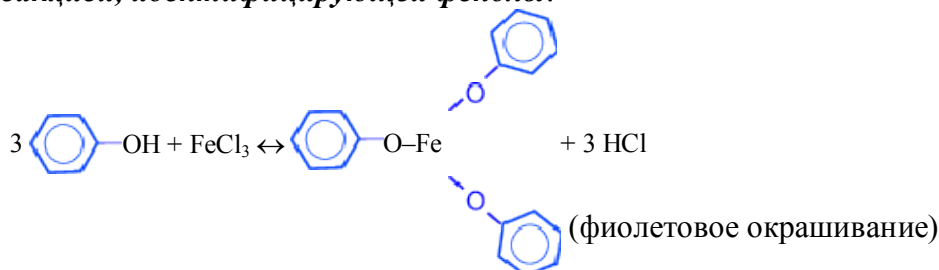
Химические свойства

1. **Кислотные свойства у фенолов** выражены сильнее, чем у спиртов. В результате сопряжения неподелённой пары электронов кислородного атома с π -электронной системой ароматического кольца, электронная плотность O-атома перемещается частично на связь C–O, увеличивая при этом электронную плотность в бензольном ядре (в особенности в орто- и пара-положениях).

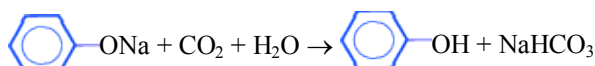
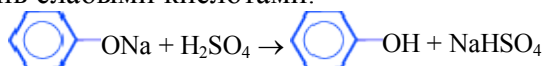
Фенолы, в отличие от спиртов, образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей.



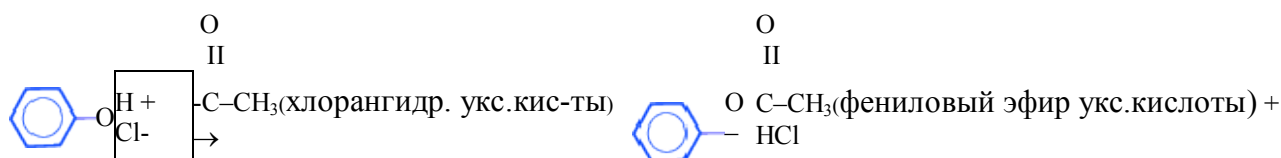
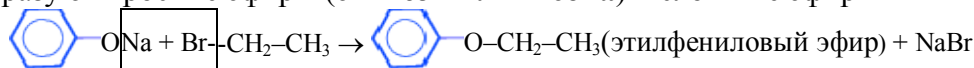
Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит **качественной реакцией, идентифицирующей фенолы**:



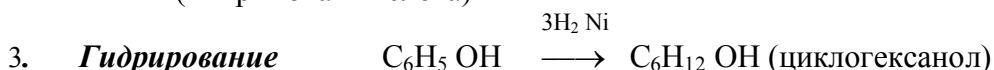
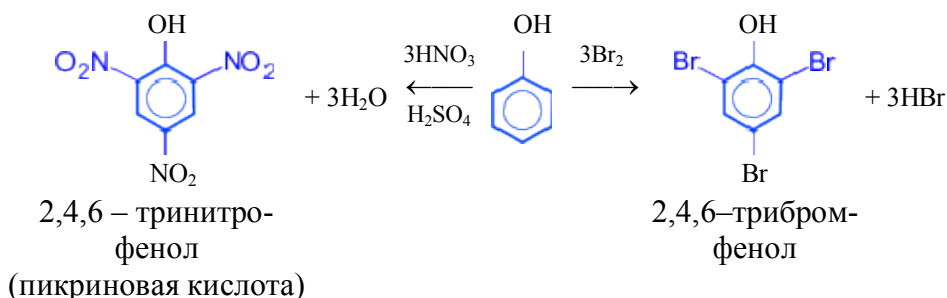
Фенолы – очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами:



Фенолы образуют простые эфиры (**синтез Вильямсона**) и сложные эфиры



2. **Реакции бензольного кольца.** Гидроксильная группа у фенолов является очень сильным орто- и пара-ориентантом. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце протекают в более мягких условиях, чем у бензола. При бромировании и нитровании могут быть получены 2,4,6-тризамещенные производные



Лекция №10 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры можно представить как соединения, образованные замещением обоих атомов водорода молекулы воды двумя алкильными радикалами или замещением гидроксильного водорода спиртов одним алкильным радикалом.

Изомерия. Номенклатура

Общая формула простых эфиров **R-O-R** или **R-O-R'**. В первом случае оба радикала одинаковые, а во втором – разные. Простые эфиры с различными радикалами называются смешанными эфирами. По общей формуле $C_nH_{2n+2}O$ эфиры изомерны спиртам.

Как видно из общей формулы простых эфиров, их изомерия и номенклатура обусловлена характером радикалов: CH_3-O-CH_3 – диметиловый эфир, метиловый эфир*, метоксиметан (систематическая номенклатура); $CH_3-O-CH_2-CH_3$ – метилэфировый эфир, метоксиэтан;

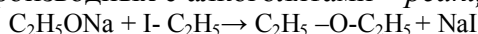
$C_2H_5-O-C_2H_5$ – диэтиловый или этиловый эфир, этоксиэтан;

$C_2H_5-O-CH_2-CH_2-CH_3$ – этилпропиловый эфир, 1-этоксипропан;

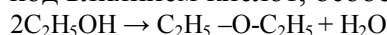
Способы получения

Простые эфиры обычно получают одним из следующих способов.

1. Реакцией галогенопроизводных с алкоголями – *реакция Вильямсона*:



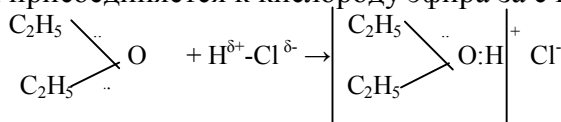
2. Дегидратацией спиртов под влиянием кислот, особенно серной кислоты:



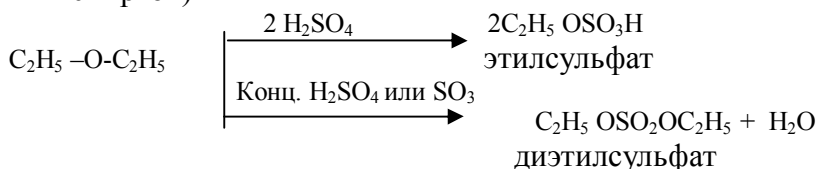
Химические свойства

Простые эфиры – нейтральные и малоактивные соединения. Разбавленные минеральные кислоты, щелочи, металлический натрий и PCl_5 на холоду на них не действуют.

1. Образование оксониевых соединений. Простые эфиры присоединяют кислоты; протон кислоты присоединяется к кислороду эфира за счет его неподеленных электронов:



2. Ацидолиз. Концентрированные кислоты (серная, иодистоводородная), а также некоторые другие реагенты (хлорное железо в уксусном ангидриде, ацетилтозилаты) расщепляют простые эфиры по механизму S_N1 (эфиры третичных спиртов) или S_N2 (эфиры первичных спиртов)



3. Расщепление. Металлический натрий при нагревании также расщепляет простые эфиры (П.П.Шорыгин): $C_2H_5-O-C_2H_5 + 2Na \rightarrow C_2H_5-O-Na + C_2H_5Na$

Лекция №11

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу $>C=O$, называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

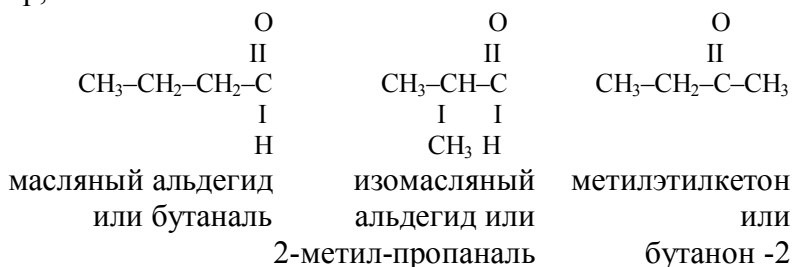
Альдегиды

Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода, то есть общая

формула альдегидов $R-C(=O)-H$. Исключение составляет муравьиный альдегид $H-C(=O)-H$, в котором, как видно, $R = H$.

Изомерия

Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия с кетонами. Например,



Номенклатура: Название происходит от соответствующей карбоновой кислоты с добавлением «альдегид» или суффикса **-аль** к корню соответствующего углеводорода:

R = H – формальдегид, муравьиный альдегид, метаналь; R = CH₃ – ацетальдегид, уксусный альдегид, этаналь; R = C₆H₅ – бензальдегид, фенилаль.

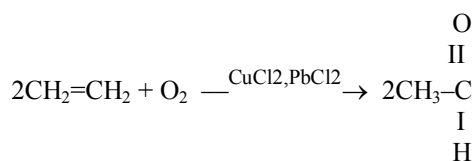
Получение

1. Наиболее часто применяющимися способами получения альдегидов являются окисление и каталитическое дегидрирование первичных спиртов.

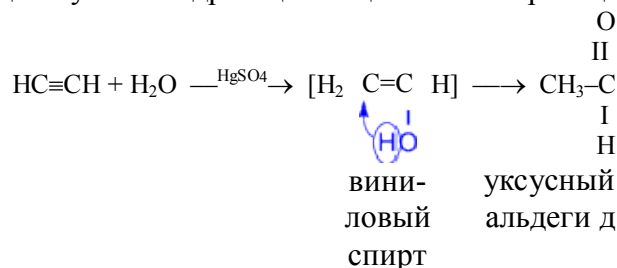
а) Окисление первичных спиртов.

б) Дегидрирование первичных спиртов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200-300°C катализатором, в качестве которого используются медь, никель, кобальт.

2. Получени уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия.

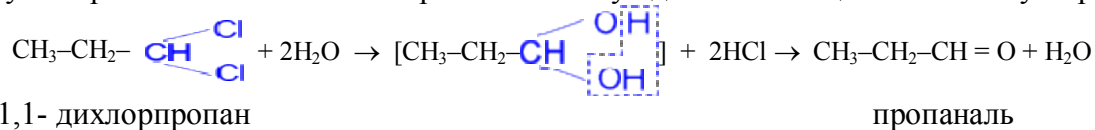


3. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетиленов по реакции **Кучерова**.



Подробно реакция Кучерова уже рассматривалась при изучении химических свойств ацетиленовых углеводородов.

4. Альдегиды получают гидролизом дигалогенопроизводных углеводородов, однако только тех, у которых оба атома галогена расположены у одного из концевых атомов углерода.



При действии воды на дигалогеналкил в щелочной или кислой среде реакция его гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильных группы у одного атома углерода. Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды.

Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей.

Химические свойства

Альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

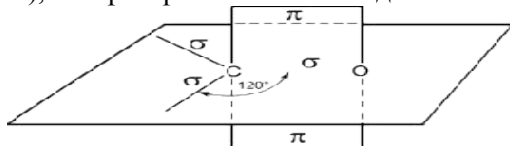
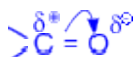


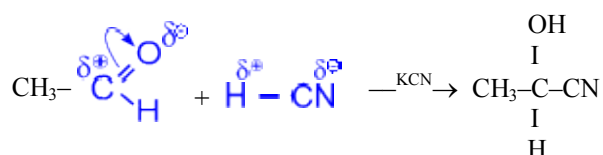
Рис. 6. Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. это сочетание σ - и π -связей, последняя из которых образована p -электронами атомов углерода и кислорода. Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к атому кислорода, в результате чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+) заряды:



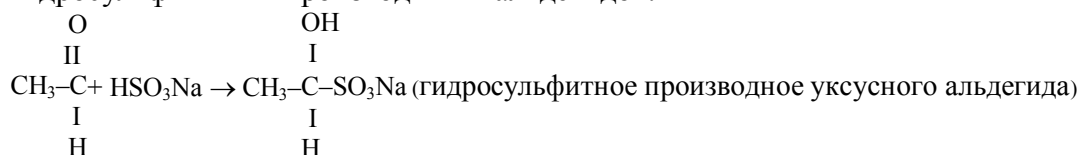
Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

1. Одной из типичных реакций нуклеофильного присоединения альдегидов является **присоединение синильной (циановодородной) кислоты**, приводящее к образованию α -оксинитрилов.

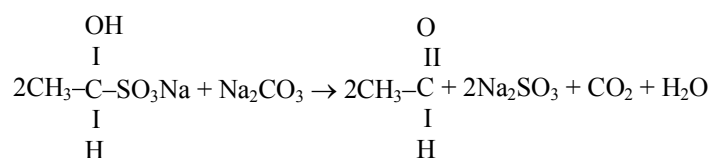


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения α -оксикислот.

2. **Присоединение гидросульфита натрия** дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов.

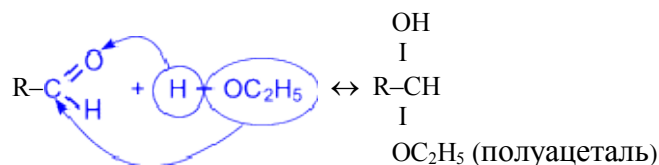


Упомянутые производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид.

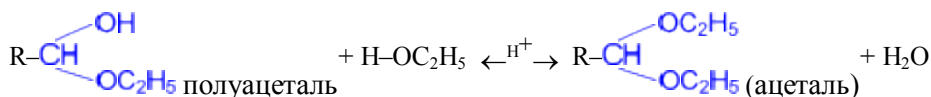


Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

3. **Присоединение спиртов** к альдегидам приводит к образованию полуацеталей – соединений, в которых атом углерода связан и с гидроксильной (–OH), и с алкоксильной (–OR) группами.

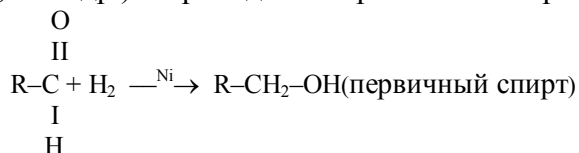


При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами

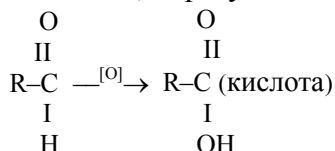


В отличие от простых эфиров ацетали гидролизуются под действием кислот с образованием спирта и альдегида.

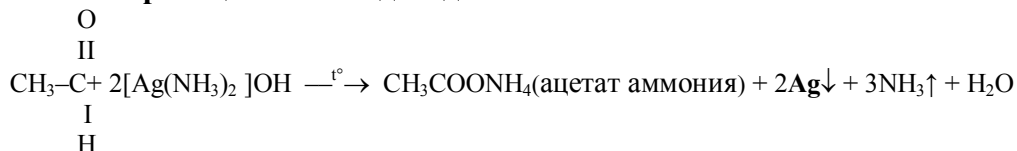
4. **Присоединение водорода** к альдегидам (гидрирование) осуществляется в присутствии катализаторов (Ni, Co, Pd и др.) и приводит к образованию первичных спиртов.



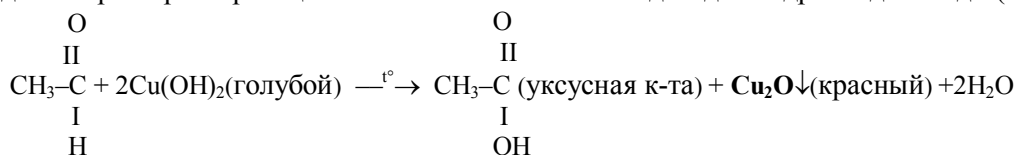
5. **Окисление.** Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты.



а) аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при нагревании с альдегидами окисляет альдегид до кислоты (в виде ее аммониевой соли) с образованием свободного металлического серебра. Эта реакция, получившая поэтому название "**серебряного зеркала**", **служит качественной реакцией на альдегиды.**

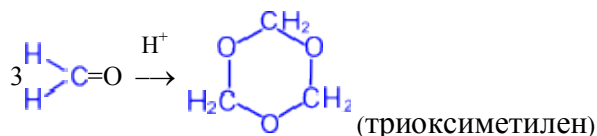


б) еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II).

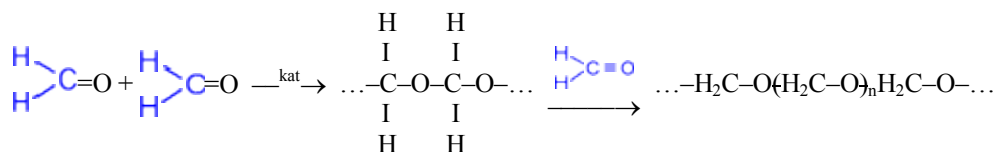


При нагревании голубого гидроксида меди (II) с раствором уксусного альдегида выпадает красный осадок оксида меди (I). При этом уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а медь со степенью окисления +2 восстанавливается до меди со степенью окисления +1. Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида, например, осуществляется до двуокиси углерода CO_2 .

6. **Формальдегид легко полимеризуется** с образованием циклических и линейных полимеров. Так, в кислой среде он образует циклический тример – **триоксиметилен.**

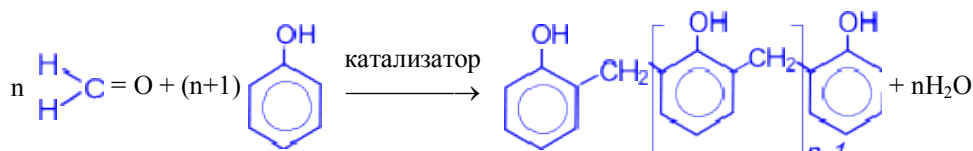


Сухой газообразный формальдегид в присутствии катализаторов образует высокомолекулярный **полиформальдегид**. Полимеризация формальдегида напоминает полимеризацию алкенов.



В водных растворах формальдегид образует полимер, называемый **параформом**.

Особое практическое значение имеет реакция **поликонденсации формальдегида с фенолом** с образованием фенолформальдегидных смол. Суммарно реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом можно изобразить следующим образом:



Фенолформальдегидные смолы используются в производстве различных пластмасс.

Кетоны

Кетонами называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$, где R может совпадать с R'.

Изомерия

Для кетонов характерна изомерия углеводородных радикалов, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами.

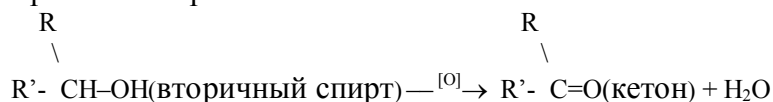
Номенклатура

Кетоны содержат карбонильную группу и бывают симметричными ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) и несимметричными ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ – диметилкетон (ацетон); $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ – метилэтилкетон. В названии кетона используют оба углеводородных радикала или добавляют суффикс **-он** к соответствующему углеводороду: ацетон, диметилкетон, диметилкарбон, пропан-2-он.

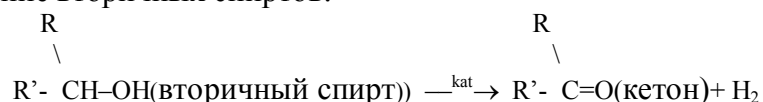
Получение

Почти все способы получения, приведенные ранее для альдегидов (см. "[Альдегиды. Получение](#)"), применимы и для кетонов.

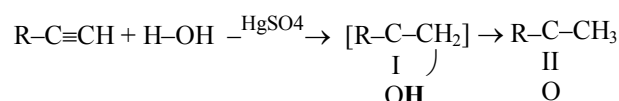
1. Окисление вторичных спиртов.



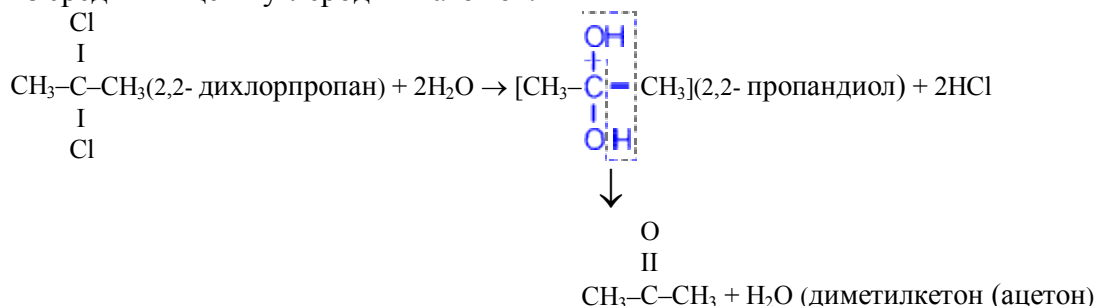
2. Дегидрирование вторичных спиртов.



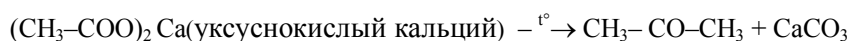
3. Гидратация гомологов ацетилена с образованием кетона (**реакция Кучерова**).



4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов, содержащих оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов.



5. Кетоны получают, кроме того, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот при их нагревании.



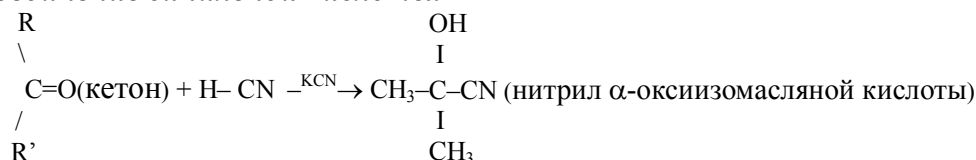
Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при бо-лее низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды.

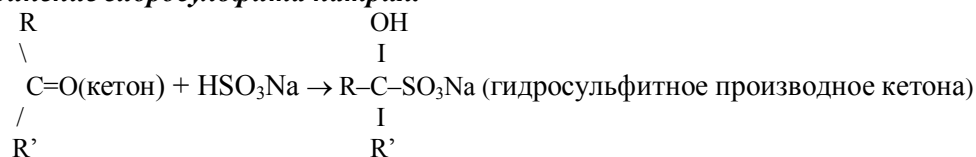
Химические свойства

Как и альдегиды, кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Химическая активность альдегидов и кетонов тем выше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Радикалы, увеличивающие этот положительный заряд, резко повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а радикалы, уменьшающие положительный заряд, оказывают противоположное действие. В кетонах две алкильные группы являются электронодонорными, откуда становится понятным, почему кетоны менее активны в реакциях нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами.

1. **Присоединение синильной кислоты.**



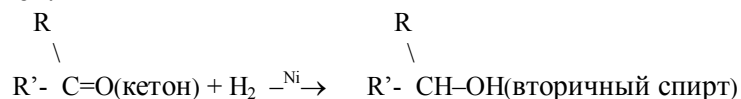
2. **Присоединение гидросульфита натрия.**



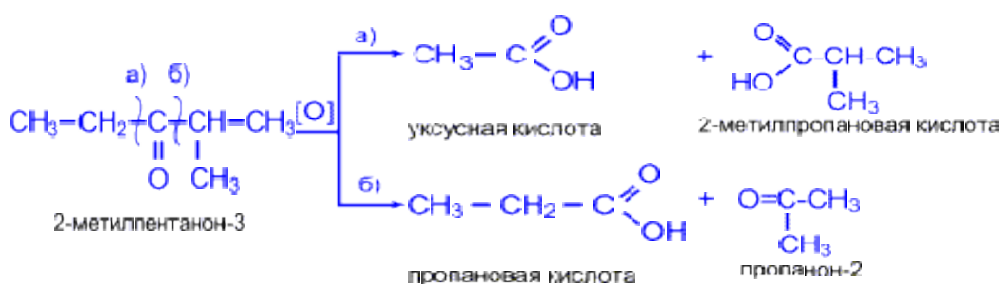
Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку CH_3 .

3. По сравнению с альдегидами для кетонов не характерны реакции со спиртами.

4. Присоединение водорода. Присоединение водорода к кетонам приводит к образованию вторичных спиртов.



5. Кетоны окисляются значительно труднее, чем альдегиды. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди (II).



При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты, иногда кетоны с меньшим числом атомов углерода.

Лекция №12 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Общая формула карбоновых кислот: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на предельные, непредельные и ароматические.

Число карбоксильных групп определяет основность кислот.

Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$).

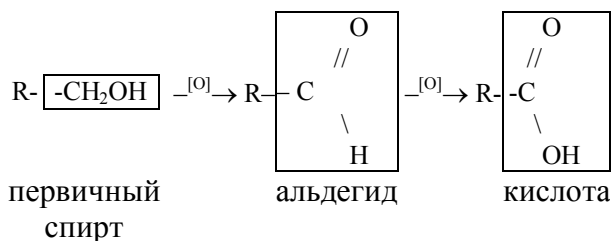
Номенклатура. Распространены тривиальные названия. По правилам IUPAC к названию углеводорода добавляют "**-овая кислота**".

Изомерия

1. Для алифатических кислот - изомеризация углеводородного радикала.
2. Для ароматических - изомерия положения заместителя при бензольном кольце.
3. Межклассовая изомерия со сложными эфирами (например, CH_3COOH и HCOOCH_3).

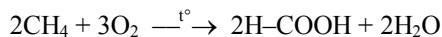
Получение

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (кислородом на катализаторе; KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):

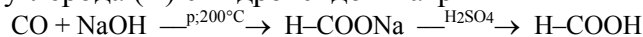


2. Промышленный синтез муравьиной кислоты:

а) каталитическое окисление метана

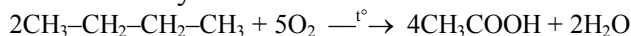


б) нагреванием оксида углерода (II) с гидроксидом натрия

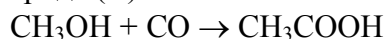


3. Промышленный синтез уксусной кислоты:

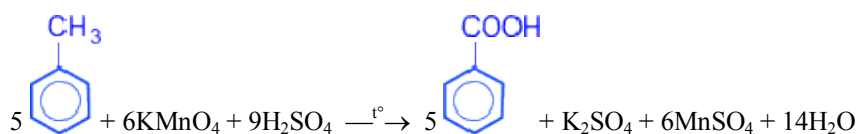
а) каталитическое окисление бутана



б) нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе под давлением



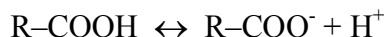
4. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



4. Гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).

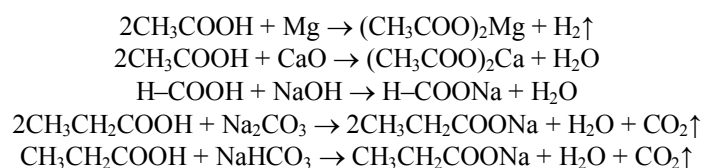
Химические свойства

1. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О–Н к сильно поляризованной карбонильной группе С=О молекулы карбоновых кислот способны к **электролитической диссоциации**:



Сила карбоновых кислот в водном растворе невелика.

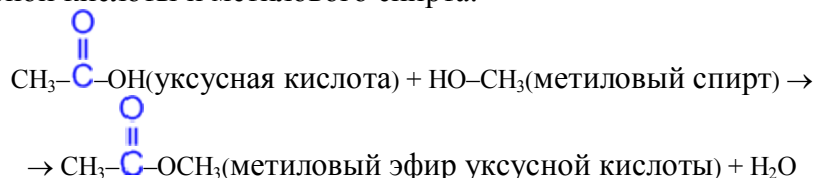
2. Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они **реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот**.



Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄ и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей: CH₃COONa + H₂SO₄(конц.) $\xrightarrow{t^\circ}$ CH₃COOH + NaHSO₄

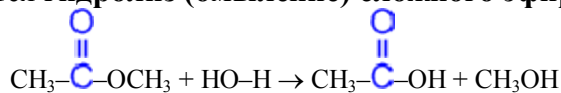
3. **Образование функциональных производных:**

а) при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной H₂SO₄) образуются сложные эфиры. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется **реакцией этерификации** (ester с латинского "эфир"). Данную реакцию рассмотрим на примере образования метилового эфира уксусной кислоты из уксусной кислоты и метилового спирта:

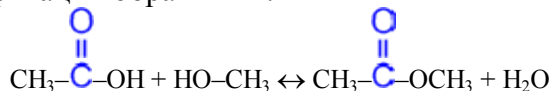


Общая формула сложных эфиров **R-C(=O)-OR'**, где R и R' – углеводородные радикалы; в сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах –R=H.

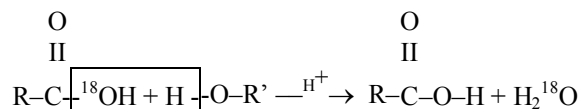
Обратной реакцией является **гидролиз (омыление) сложного эфира**:



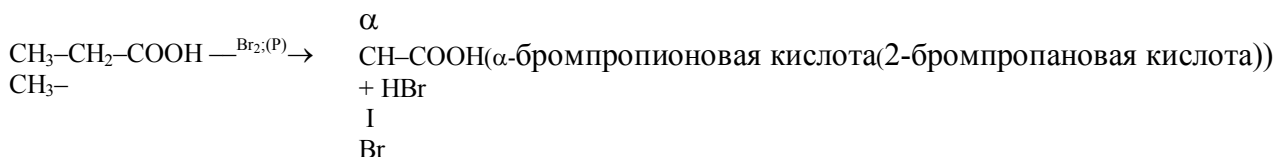
Как видно, процесс этерификации обратимый:



поэтому при наступлении химического равновесия в реакционной смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества. Катализатор (ионы водорода) – одинаково ускоряют прямую и обратную реакции, то есть достижение равновесия. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира, следует брать в избытке исходные кислоту или спирт, или удалять один из продуктов реакции из сферы взаимодействия – например, отгоняя эфир или связывая воду водоотнимающими средствами. Методом "меченых атомов" с помощью тяжёлого изотопа кислорода показано, что вода при этерификации образуется за счёт атома водорода спирта и гидроксила кислоты:



4. **Галогенирование.** При действии галогенов (в присутствии красного фосфора) образуются α -галогензамещённые кислоты:



α - Галогензамещённые кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые, за счёт -I эффекта атома галогена.

Лекция №13 АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Амины

Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными группами. Различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N . Таким образом, здесь понятия первичный, вторичный и третичный связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водорода при атоме азота аммиака.

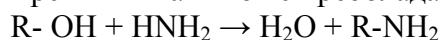
Изомерия. Номенклатура

Изомерия аминов зависит от положения аминогруппы в углеродной цепи и от количества и строения радикалов, связанных с атомом азота. Амины обычно называют по рациональной номенклатуре как алкилзамещенные аммиака. По систематической номенклатуре названия аминов образуются добавлением суффикса **–амин** к названию соответствующего радикала. $\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (бутиламин), 1-аминобутан; $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ *втор-*бутил, 1-метилпропиламин.

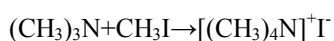
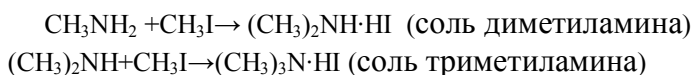
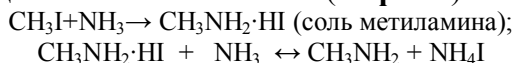
Способы получения

Амины широко применяют в технике и лабораторной практике и поэтому разработано много способов их получения.

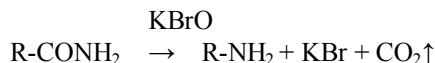
1. Пропусканием паров спиртов и аммиака при 300°C над катализатором получают смесь первичных, вторичных и третичных аминов с преобладанием первичных:



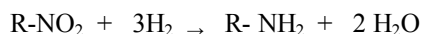
2. Действием аммиака на галогенпроизводные (реакция нуклеофильного замещения) получают смесь солей различных аминов, так как образующиеся в ходе реакции амины вступают в свою очередь в реакцию с галогеналкилами (**Гофман**):



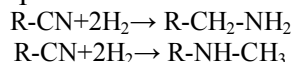
3. Амиды кислот при расщеплении гипобромитом или гипохлоритом (Гофман) дают первичные амины:



4. Нитросоединения восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni или другими способами с образованием первичных аминов:



5. Нитрилы при действии восстановителей или водорода в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni дают преимущественно первичные амины. Восстановление изоцианидов приводит к образованию преимущественно вторичных аминов:

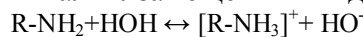


Химические свойства

В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком: вступают в различные реакции как нуклеофильные реагенты.

Молекулы аминов, как и аммиака, имеют пирамидальную симметрию, причем обращение конфигурации происходит 10^3-10^5 раз в 1 с (у аммиака $4 \cdot 10^{10}$ раз в 1 с). Нуклеофильные свойства аминов связаны с наличием у атома азота пары неподеленных электронов. При образовании за счет этих электронов химической связи образуются аммонийные ионы, имеющие тетраэдрическую структуру.

1. Водные растворы аминов имеют явно основной характер, что можно объяснить образованием полностью ионизированных алкилзамещенных гидроксида аммония:



1. Амины дают с минеральными кислотами алкилзамещенные аммонийные соли:



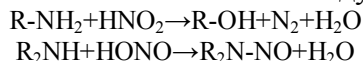
2. Амины способны к алкилированию.

4. Амины можно ацилировать, в частности ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом:



Реакция ацилирования – типичная реакция нуклеофильного замещения – может проходить по механизму S_N1 или S_N2 .

5. Азотистая кислота реагирует с первичными аминами с выделением азота и образованием спиртов, алкенов или других веществ, со вторичными аминами – с образованием нитрозаминов. С третичными аминами на холоду она не реагирует:



Лекция №14

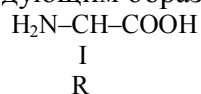
АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Аминокислотами называются карбоновые кислоты, в углеводородном радикале которых один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами. В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и аминогрупп различают α -, β -, γ - и т.д. аминокислоты.

Например,



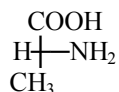
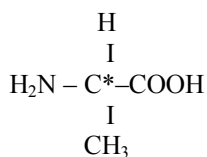
Чаще всего термин "аминокислота" применяют для обозначения карбоновых кислот, аминогруппа которых находится в α -положении, т.е. для α -аминокислот. Общую формулу α -аминокислот можно представить следующим образом:



В зависимости от природы радикала (R) – аминокислоты делятся на алифатические, ароматические и гетероциклические.

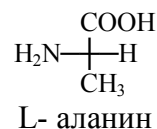
Изомерия

Наряду с изомерией, обусловленной строением углеродного скелета и положением функциональных групп, для α -аминокислот характерна оптическая (зеркальная) изомерия.



D-аланин

Все α -аминокислоты, кроме глицина, оптически активны. Например, аланин имеет один асимметрический атом углерода (отмечен звездочкой), а значит, существует в виде оптически активных энантиомеров



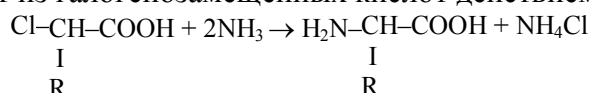
L-аланин

Все природные α -аминокислоты относятся к L-ряду.

Получение

1) Важнейший источник аминокислот – природные белки, при гидролизе которых образуются смеси α -аминокислот.

2) Синтез аминокислот из галогенозамещенных кислот действием аммиака



3) Микробиологический синтез. Известны микроорганизмы, которые в процессе жизнедеятельности продуцируют α -аминокислоты белков.

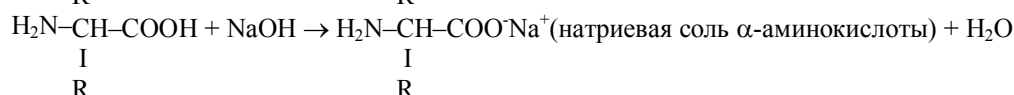
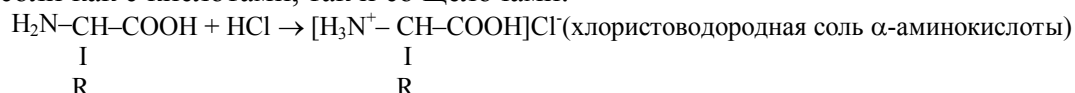
Физические свойства

Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества с высокими (выше 250°C) температурами плавления. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения. Многие аминокислоты обладают сладким вкусом.

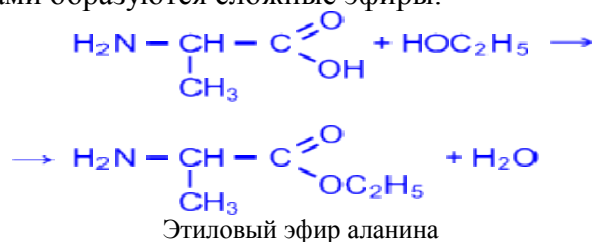
Химические свойства

1) Некоторые свойства аминокислот, в частности высокая температура плавления, объясняется своеобразным их строением. Кислотная ($-\text{COOH}$) и основная ($-\text{NH}_2$) группы в молекуле аминокислоты взаимодействуют друг с другом, образуя внутренние соли (**биполярные ионы**). Например, для глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

2) Вследствие наличия в молекулах аминокислот функциональных групп кислотного и основного характера α -аминокислоты являются **амфотерными соединениями**, т.е. они образуют соли как с кислотами, так и со щелочами.

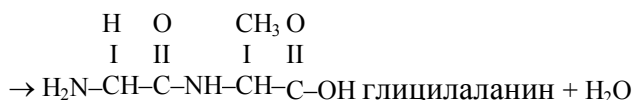
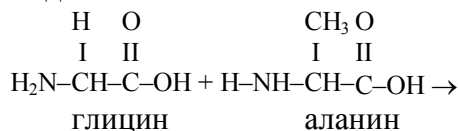


3) В реакции со спиртами образуются сложные эфиры.



4) α - Аминокислоты можно ацилировать, в частности, ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом. В результате образуются N- ацильные производные α - аминокислот (символ "N" означает, что ацил связан с атомом азота).

5) α - Аминокислоты вступают друг с другом в реакцию **поликонденсации**, приводя к амидам кислот. Продукты такой конденсации называются **пептидами**. При взаимодействии двух аминокислот образуется дипептид:



При конденсации трех аминокислот образуется трипептид и т.д.

O

||

Связь $-\text{C}-\text{NH}-$ называется **пептидной связью**.

Пептиды. Белки

Пептиды и белки представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков α - аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Ни один из известных нам живых организмов не обходится без белков. Белки служат питательными веществами, они регулируют обмен веществ, исполняя роль ферментов – катализаторов обмена веществ, способствуют переносу кислорода по всему организму и его поглощению, играют важную роль в функционировании нервной системы, являются механической основой мышечного сокращения, участвуют в передаче генетической информации и т.д. Как видно, функции белков в природе универсальны. Белки входят в состав мозга, внутренних органов, костей, кожи, волосяного покрова и т.д. Основным источником α - аминокислот для живого организма служат пищевые белки, которые в результате ферментативного гидролиза в желудочно-кишечном тракте дают α - аминокислоты. Многие α - аминокислоты синтезируются в организме, а некоторые необходимые для синтеза белков α - аминокислоты не синтезируются в организме и должны поступать извне. Такие аминокислоты называются незаменимыми. К ним относятся валин, лейцин, треонин, метионин, триптофан и др.

Пептиды и белки различают в зависимости от величины молекулярной массы. Условно считают, что пептиды содержат в молекуле до 100 (соответствует молекулярной массе до 10000), а белки - свыше 100 аминокислотных остатков (молекулярная масса от 10000 до нескольких миллионов).

Конструкция полипептидной цепи одинакова для всего многообразия пептидов и белков. Эта цепь имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся метиновых (CH) и пептидных (CONH) групп. Различия такой цепи заключаются в боковых радикалах, связанных с метиновой группой, и характеризующих ту или иную аминокислоту. Один конец цепи со свободной аминогруппой называется N- концом, другой, на котором находится аминокислота со свободной карбоксильной группой, называется C- концом. Пептидные и белковые цепи записываются с N- конца. Для полипептидов и белков характерны четыре уровня пространственной организации, которые принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами.

Первичная структура белка - специфическая аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования α - аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Вторичная структура белка - конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.

Третичная структура белка - трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет дисульфидных мостиков –S–S– между цистеиновыми остатками и ионных взаимодействий.

Четвертичная структура белка - структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина.

Химические свойства

1) **Денатурация.** Утрата белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции, называется *денатурацией*. С точки зрения структуры белка – это разрушение вторичной и третичной структур белка, обусловленное воздействием кислот, щелочей, нагревания, радиации и т.д. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой (так называемая, ренатурация) и необратимой. Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.

2) **Гидролиз белков** – разрушение первичной структуры белка под действием кислот, щелочей или ферментов, приводящее к образованию α -аминокислот, из которых он был составлен.

3) **Качественные реакции на белки:**

а) **Биуретовая реакция** – фиолетовое окрашивание при действии солей меди (II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.

б) **Ксантопротеиновая реакция** – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Лекция №15 УГЛЕВОДЫ

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и около 20% животных. Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений - углекислого газа и воды (CO_2 и H_2O).

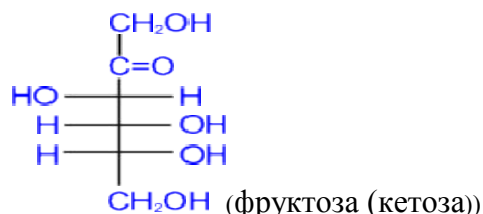
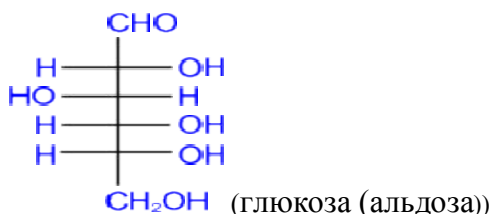
Углеводы делятся на две группы: моносахариды (монозы) и полисахариды (полиозы).

Моносахариды

Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные функции. Они поставляют энергию для биологических процессов, а также являются исходным материалом для синтеза в организме других промежуточных или конечных метаболитов. Углеводы имеют общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, откуда и возникло название этих природных соединений.

Углеводы делятся на простые сахара или моносахариды и полимеры этих простых сахаров или полисахариды.

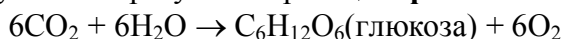
Моносахариды являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах одновременно содержатся и карбонильная (альдегидная или кетонная), и несколько гидроксильных групп, т.е. моносахариды представляют собой полигидроксикарбонильные соединения - полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. В зависимости от этого моносахариды подразделяются на альдозы (в моносахариде содержится альдегидная группа) и кетозы (содержится кетогруппа). Например, глюкоза – это альдоза, а фруктоза – это кетоза.



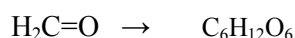
Получение

В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Она же является структурной единицей многих полисахаридов.

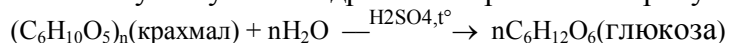
1) В природе глюкоза получается в результате реакции **фотосинтеза**:



2) Впервые глюкоза получена в 1811 году русским химиком Г.Э.Кирхгофом при гидролизе крахмала. Позже синтез моносахаридов из формальдегида в щелочной среде предложен А.М.Бутлеровым.



3) В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты.



Химические свойства

Моносахариды проявляют свойства спиртов и карбонильных соединений.

I. Реакции по карбонильной группе

1. Окисление.

a) Как и у всех альдегидов, окисление моносахаридов приводит к соответствующим кислотам. Так, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра образуется глюконовая кислота (реакция "серебряного зеркала").

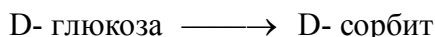
b) Реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании также приводит к альдоновым кислотам.



c) Более сильные окислительные средства окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту.

2. Восстановление.

Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др.



3. Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

II. Реакции по гидроксильным группам

Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме.

1. Алкилирование (образование простых эфиров).

При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу.



D- глюкопиранозид

При использовании более сильных алкилирующих средств, каковыми являются, например, йодистый метил или диметилсульфат, подобное превращение затрагивает все гидроксильные группы моносахарида.

2. *Ацилирование* (образование сложных эфиров).

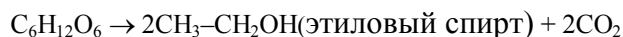
При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза.

3. Как и все многоатомные спирты, глюкоза с *гидроксидом меди (II)* дает интенсивное синее окрашивание (качественная реакция).

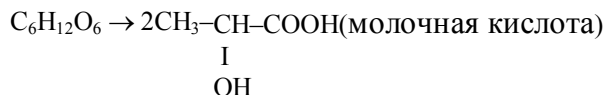
III. Специфические реакции

Кроме приведенных выше, глюкоза характеризуется и некоторыми специфическими свойствами - процессами *брожения*. Брожением называется расщепление молекул сахаров под воздействием ферментов (энзимов). Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Существует много видов брожения, среди которых наиболее известны следующие:

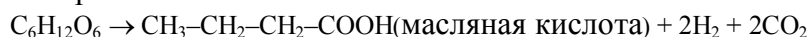
а) спиртовое брожение



б) молочнокислое брожение



в) маслянокислое брожение



Упомянутые виды брожения, вызываемые микроорганизмами, имеют широкое практическое значение. Например, спиртовое – для получения этилового спирта, в виноделии, пивоварении и т.д., а молочнокислое – для получения молочной кислоты и кисломолочных продуктов.

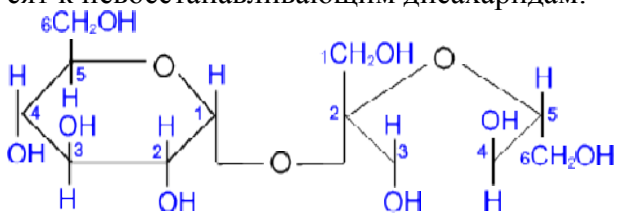
Дисахариды

Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Для установления строения дисахаридов необходимо знать: из каких моносахаридов он построен, какова конфигурация аномерных центров у этих моносахаридов (α - или β -), каковы размеры цикла (фураноза или пираноза) и с участием каких гидроксильных групп связаны две молекулы моносахарида.

Дисахариды подразделяются на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие.

К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, мальтоза (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

К невосстанавливающим дисахаридам относится сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.



Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном

гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.

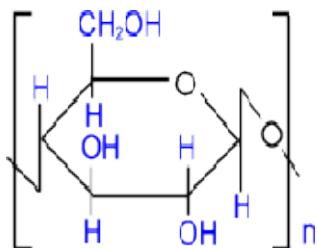
Полисахариды

Важнейшие из полисахаридов – это крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимает участие гликозидный (при C_1 -атоме) и спиртовой (при C_4 -атоме) гидроксилы, т.е. образуется (1–4)-гликозидная связь.

Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Как и у крахмала, структурной единицей целлюлозы является D- глюкопираноза, звенья которой связаны (1-4)-гликозидными связями. Однако, от крахмала целлюлоза отличается β -конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением.



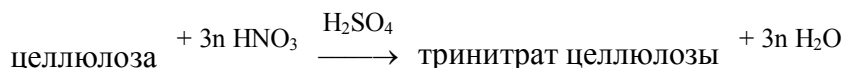
Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки. Именно такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

В желудках жвачных животных имеются ферменты, расщепляющие целлюлозу, поэтому такие животные используют клетчатку в качестве компонента пищи.

Несмотря на нерастворимость целлюлозы в воде и обычных органических растворителях, она растворима в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в аммиаке), а также в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

Как и крахмал, целлюлоза при кислотном гидролизе дает глюкозу.

Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходится три гидроксильных группы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров). Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.



Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

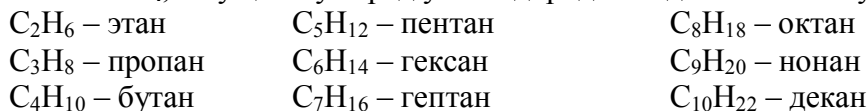
Говоря о применении целлюлозы, нельзя не сказать о том, что большое количество целлюлозы расходуется для изготовления различной бумаги. Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, проклеенный и спрессованный на специальной бумагоделательной машине.

Лабораторные работы к курсу органической химии [6]

Лабораторная работа 1 Номенклатура алканов

Алканы, или парафины, алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углеводорода связаны между собой простой (ординарной) σ -связью.

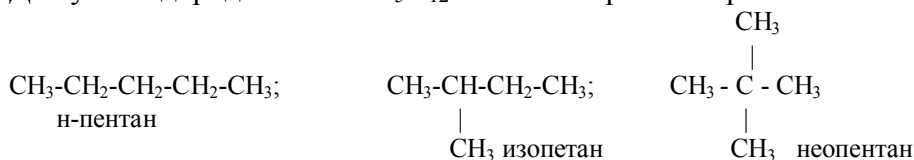
Простейшим представителем и родоначальником предельных углеводородов является **метан** CH_4 , и существует ряд углеводородов подобных метану.



Изомерия. Изомеры чаще всего возникают из-за различий в химическом строении.

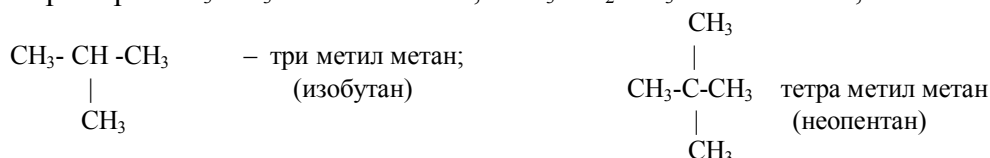
Первые члены гомологического ряда алканов - метан, этан, пропан не имеют изомеров - они существуют только в одной форме.

Для углеводорода состава C_5H_{12} известны три изомера:

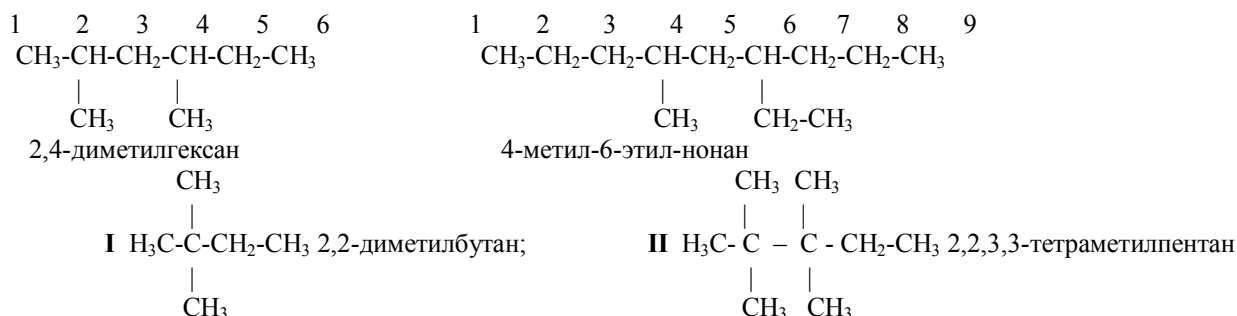


Названия радикалов строятся из названий соответствующих углеводородов с заменой суффикса –ан на –ил. Например: CH_3 – метил, C_2H_5 – этил, C_3H_7 – пропил, C_4H_9 – бутил, C_5H_{11} – пентил, C_6H_{13} – гексил. Общая формула алкилов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Их сокращено обозначают - R.

Номенклатура. Названия органического соединения должно отражать не только состав, но и строение его молекулы. По **рациональной номенклатуре** названия всех алканов образуются из названия простейшего члена гомологического ряда – метана, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Названия строят следующим образом. Называют по старшинству все заместители (указывая их количество) с помощью приставки – числительных ди-(два), три-, тетра-(четыре) и основу названия – слова «метан». Например: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ – метил метан; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ – этил метан;



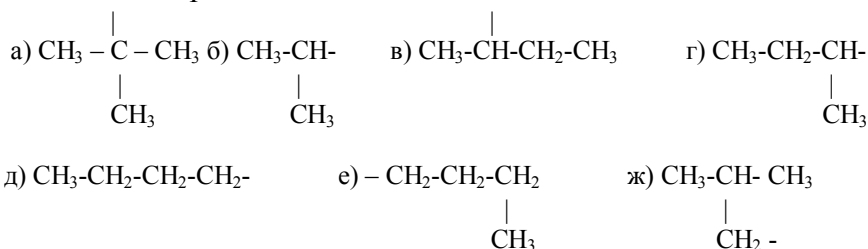
При составлении названия по **современной международной систематической номенклатуре** углеводороды с разветвленной цепью рассматривают как производные нормальных алканов, главную цепь выбирают максимальной длины, углеродные атомы ее нумеруют, начиная с конца, более близкого к разветвлению. В названии соединения цифрой указывают номер углеродного атома, при котором находится замещающий радикал, затем название радикала и название главной цепи. Например:



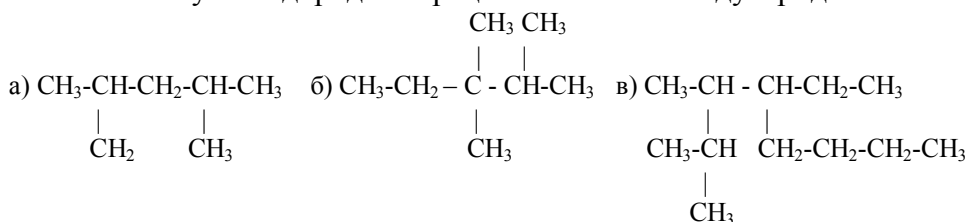
Как видно этих примеров, систематическая номенклатура – более удобная и совершенная.

Контрольные вопросы и задачи

1. Приведите молекулярные и структурные формулы метана, этана, пропана, бутана и изобутана. Отметьте первичные, вторичные и третичные атомы углерода. Образуйте от этих углеводородов все возможные одновалентные радикалы (алкилы). Назовите их.
2. Назовите приведенные алкилы. Отметьте идентичные:



3. Какие соединения называют структурными изомерами? Приведите структурные формулы всех изомерных пентанов и гексанов. Назовите их по рациональной и международной номенклатуре.
4. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре: а) метилэтилизопропилметан; б) триметилизопропилметан; в) диметил-н-бутилметан; г) метилпропил-трет-бутилметан; д) диэтилизобутил-метан; е) тетраметилметан.
5. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 2,3,4-триметилпентан; б) 3,3-диметилгексан; в) 2,4-диметил-3-этилпентан; г) 2,2,3,3-тетраметилгексан.
6. Назовите углеводороды по рациональной и международной номенклатурам:



Лабораторная работа №2

Качественный анализ органических соединений

Цель работы: Изучение качественного состава органических веществ. Изучение способов открытия атомов углерода, водорода, галогенов, азота и серы в органических веществах.

Приборы и принадлежности: Штатив, пробирки, газоотводная трубка, проволока из красной меди, спиртовка, ступка, пестик, фильтры, часовое стекло.

Реактивы: органические вещества, окись меди, раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, железный купорос, соляная кислота, раствор NaOH .

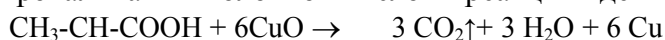
Одновременное открытие углерода и водорода

Точный и простой способ одновременного обнаружения углерода, водорода основан на том, что при прокаливании органического вещества с окисью меди весь содержащийся в нем углерод превращается в CO_2 , а водород в H_2O . Окись меди, окисляя органические вещества, сама восстанавливается до металлической меди.



(химические символы углерода и водорода взять в скобки, чтобы показать, что они находятся в связанном состоянии в органическом веществе).

Например, при прокаливании молочной кислоты реакция идет по уравнению:



Для глицерина:



Таким образом, идентификация CO_2 – доказывает наличие в веществе углерода, идентификация H_2O – водорода.

Порядок выполнения работы **Одновременное открытие углерода и водорода**

Примерно 0,2 – 0,3 г. испытуемого жидкого или твердого органического вещества смешивают с 1 – 2 г. порошка окиси меди на часовом стекле или бумажке. Смесь помещают в сухую пробирку с плотной пробкой, через которую пропущена газоотводная трубка. Пробирку укрепляют в лапке штатива почти горизонтально и конец трубки вводят в другую пробирку, содержащую 2-3 мл. прозрачной известковой или баритовой воды так, чтобы трубка почти касалась поверхности жидкости. Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее.

В случае наличия в исследуемом веществе водорода наблюдают образование воды по появлению капель на холодных стенках пробирки и трубки.

При наличии углерода образующийся CO_2 идентифицируется пропусканием его через известковую (или баритовую) воду по появлению осадка малорастворимого углекислого кальция (или бария):



Проба Бейльштейна на галогены

Хлор, бром, йод наиболее просто обнаруживают пробой Бейльштейна. Эта реакция основана на том, что галогенопроизводные при нагревании с медью дают при высокой температуре летучие галогениды меди, например CuCl_2 , окрашивающие пламя в зеленый или сине-зеленый цвет.

При определении галогенов методом Бейльштейна необходимо учитывать, что эта проба не позволяет определить природу галогена, но очень чувствительна и положительный результат может быть обусловлен наличием в веществе лишь следов примеси, содержащих галоген. Этим путем легко обнаруживается, например, хлор в слюне.

Известны также азотистые вещества, не содержащие галогена, но дающие положительную пробу Бейльштейна, по-видимому, в результате образования цианистой меди. К их числу относятся некоторые производные пиридина, хинолина, мочевины и ее производные органические кислоты, многие нитропроизводные и др.

Фтор пробой Бейльштейна, не обнаруживается, т. к. фторид меди (CuF_2) нелетуч.

Порядок выполнения работы

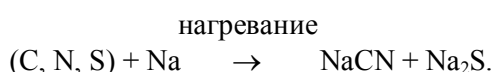
Тонкую проволоку из красной меди загибают на конце в петлю диаметром 1-2 мм. И прокалывают этот конец в бесцветном пламени горелки до прекращения окрашивания пламени. При прокаливании проволока чернеет вследствие образования на ней окиси меди.

Дав почерневшей проволоке остыть, набирают петлей каплю или несколько крупинок исследуемого вещества и снова вводят петлю в органическую смесь вещества, причем пламя все время светится. Точно по окончании сгорания углерода возникает зеленая окраска пламени, вызванная улетучиванием галогенидов меди.

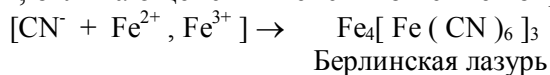
Открытие азота и серы в органическом веществе

Для одновременного открытия азота и серы удобен метод прокалывания органического вещества с металлическим натрием или калием.

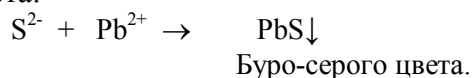
Ковалентносвязанные в органическом веществе атомы азота и серы при этом превращаются в неорганические ионы: азот превращается в цианид – ион CN^- , сера дает сульфид ион S^{2-} :



Цианид – ион легко обнаружить качественного по образованию комплексного цианида - берлинской лазури, отличающейся интенсивной синей окраской:



Открытие серы основано на переводе полученного сульфида натрия, в сульфид свинца - осадок буро – черного цвета:



Порядок выполнения работы **Открытие азота и серы**

Несколько капель или кристалликов исследуемого вещества помещают в узкую сухую пробирку и вкладывают туда же кусочки очищенного от корки и высушенного фильтрованной бумагой металлического натрия, величиной с пшеничное зерно. Держа пробирку почти горизонтально, сначала нагревают натрий, чтобы он расплавился, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля натрия упала на вещество. Смесь в пробирке нагревают до красного каления. Горячую пробирку быстро опускают в стопку с 5-6 мл. дистиллированной воды (осторожно, дальше от лица!) так, чтобы пробирка растрескалась. Эту операцию следует проводить за стеклянной дверцей вытяжного шкафа.

Черные кусочки сплава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку и для лучшего растворения солей нагревают до кипения. Затем отфильтровывают полученную щелочную жидкость через маленький складчатый фильтр. Щелочной раствор фильтрата, содержащий NaCN и Na₂S используют для проб на серу и азот. Фильтрат должен быть бесцветным, желтая или коричневая окраска его указывает на неполное разрушение исходного вещества. В этом случае опыт повторяют с новой порцией того же вещества.

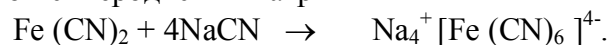
Проба на азот

Отлив половину щелочной жидкости, добавляют к ней маленький кусочек железного купороса, кипятят смесь в течение 1-2 минут, охлаждают и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Образование синего осадка берлинской лазури указывает, что исходное вещество содержало азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет. Образование лазури основано на следующих реакциях.

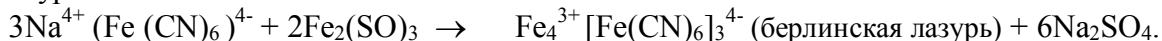
Сначала происходит обменная реакция между натрием и железным купоросом

$$2\text{NaCN} + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Цианистое железо, реагируя с избытком цианистого натрия, превращается в комплексную соль – железисто - синеродистый натрий

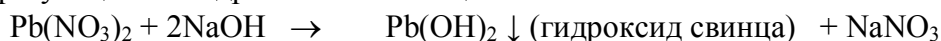


При подкислении раствора, образуется железисто – синеродистое железо, т.е. берлинская лазурь



Проба на серу

К 1 мл. азотнокислотного свинца прибавляют раствор едкого натра до растворения первоначально образующегося гидрата окиси свинца



К полученному раствору добавляют несколько капель испытуемой жидкости (щелочной фильтрат). Появление темно – коричневой окраски или образование черного осадка сульфида свинца, ускоряющее при нагревании указывает, что исследуемое вещество содержало серу:



Контрольные вопросы

- 1) Объясните, что значит провести качественный анализ органического вещества. Что можно определить при качественном анализе уксусной кислоты?
- 2) Опишите способ одновременного обнаружения углерода и водорода и начертите схему прибора для этого анализа. Каким образом идентифицируется H_2O , CO_2 ?
- 3) В чем заключается проба Бейльштейна? Назовите достоинства и недостатки этого метода. Почему этот метод нельзя применять для открытия фтора?
- 4) Опишите метод одновременного открытия азота и серы в органическом веществе. Напишите качественные реакции доказывающие: а) наличие азота; б) наличие серы.
- 5) Какие меры предосторожности и почему необходимо применять при работе с натрием?
- 6) Почему фильтрат, содержащий продукты взаимодействия органического вещества с натрием, имеет щелочную реакцию?

Лабораторная работа №3

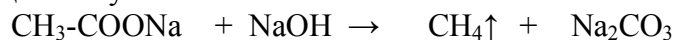
Углеводороды (алканы, алкены, алкины, алкадиены, арены)

Экспериментальная часть

I Опыт. Получение метана. В фарфоровой ступке растирают 2-3 г. безводного уксуснокислого натрия с таким же количеством натронной извести (смесь NaOH и CaO). Смесь помещают в пробирку-1, закрытую пробкой с газоотводной изогнутой трубкой. Пробирку укрепляют в штативе. Свободный конец газоотводной трубки погружают в кристаллизатор с водой 2, а пробирку медленно, равномерно нагревают. Сначала выделяются пузырьки воздуха, а затем метан, который собирают в пробирку-3. Для этого ее наполняют до краев водой, закрывают пальцем отверстие и вносят в кристаллизатор с водой. Подведя под пробирку в воде газоотводную трубку, собирают метан. Закончив наполнение пробирки метаном, сначала вынимают газоотводную трубку из кристаллизатора, а затем отставляют горелку (электроплитку): в противном случае вода зайдет в горячую пробирку со смесью и она лопнет.

1) Бромирование и окисление метана: опуская газопроводную трубку в отдельные пробирки, в одной из которых бромная вода, в другой раствор KMnO_4 , устанавливают, изменяются окраска этих растворов, выделяющиеся пузырьками газообразного углеводорода, т.е. происходит ли бромирование метана или его окисление.

Применение натронной извести ($\text{NaOH} + \text{CaO}$) удобно потому, что в отличие от едкого натра не разъедает стекло, не плавится, а благодаря ее пористости облегчает выделение метана. Уравнение реакции получения метана



II Опыт. Горение метана. Метан в пробирке поджигают (по мере горения в пробирку приливают воду, которая вытесняет метан). Отмечают характер пламени (копящее, некопящее, светящееся). По окончании горения в пробирку быстро приливают немного известковой воды. Что происходит?

III Опыт. Отношение алканов к бромной воде. К гептану (или гексану) приливают небольшое количество бромной воды и взбалтывают, не закрывая пробирку. Происходит ли обесцвечивание бромной воды?

IV Опыт. Отношение алканов к окислителям. К гептану (или гексану) приливают небольшое количество раствора перманганата калия и взбалтывают. Происходит ли обесцвечивание раствора?

Напишите уравнения реакции. Сделайте вывод о физических и химических свойствах метана и других углеводородов.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какова реакционная способность алканов. Назовите реакции, которые они вступают.
2. Напишите реакцию монохлорирования 2 метил-бутана, опишите отдельные стадии свободнорадикального цепного процесса.
3. Напишите реакции монохлорирования метана и этана.
4. Напишите реакцию М.И.Коновалова для следующих углеводородов
а) этана; б) н-бутана; в) 2метилбутана. В каких условиях протекают реакции?
5. Напишите уравнение реакции



Экспериментальная часть

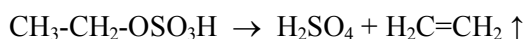
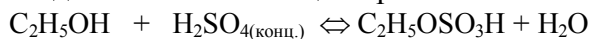
I опыт. Бромирование алкенов. В сухую пробирку помещают 1мл исследуемого углеводорода (или смеси углеводорода) и добавляют по каплям при легком встряхивании раствор брома. Наблюдают обесцвечивание раствора. Если желтая окраска не исчезает на холоде, то смесь слегка подогревают.

II опыт. Окисление алкенов перманганатом. В 1мл исследуемого углеводорода добавляют сначала равный объем раствора соды и затем постепенно по каплям при сильном встряхивании раствора KMnO_4 до прекращения изменения внешнего вида соли. Наличие непредельных соединений обнаруживается по исчезновению окраски KMnO_4 и появлению бурого осадка MnO_2 . При медленно протекающем окислении или малом содержании непредельных соединений фиолетовая окраска водного слоя переходит в коричнево-красный осадок. MnO_2 каталитически ускоряет окисление органических соединений в описанных условиях, поэтому окисление щелочным раствором непредельных углеводородов сначала идет медленно, а затем с накоплением обычно протекает быстрее.

III опыт. Взаимодействие алкенов с концентрированной серной кислотой. К 1мл вещества добавляют 1мл концентрированной H_2SO_4 , осторожно и быстро, причем, наблюдается нагревание и побурение слоя кислоты. Образующиеся алкилсерные кислоты растворяются в серной кислоте, в результате чего наблюдается: слой углерода уменьшается и может исчезнуть.

IV опыт. Образование и свойства этилена. Этилен получают в таком же приборе, какой использовали для получения метана, но между выходящей из пробки газоотводной трубкой и резиновой трубкой с наконечником вставляют еще короткую стеклянную трубочку мелкими кусочками поглотителя – натронной извести, помещенного между двумя неплотными ватными тампонами.

Помещают в пробирку 1мл спирта и осторожно при взбалтывании, приливают 4мл концентрированной H_2SO_4 . В разогревшуюся смесь бросают кипяtilьный камешек, присоединяют газоотводную трубку и начинают медленно и осторожно нагревать пробирку до начала равномерного выделения газа. Реакция протекает по схеме:



Выделяющийся газ пропускают через раствор KMnO_4 и бромную воду. Непредельный характер этилена проявляется в быстром его окислении и бромировании при комнатной температуре. Концентрированная H_2SO_4 является окислителем. Поэтому, кроме этилена и следов эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ образуются ряд продуктов 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 брома, и подобно этилену. Поэтому образующийся этилен пропускают через натронную известь, связывающую и CO_2 . Удалять примесь окиси углерода нет необходимости, т.к. CO не реагирует с бромной содой и перманганатом калия.

Не прекращая нагревание пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают и зажигают этилен. На конце газоотводной трубки, внесенной в пламя этилена, наблюдается появление сажи при неполном сгорании этилена обусловлены большим процентом содержания углерода в этилене. После окончания опыта дайте пробирке со смесью спирта и кислоты остыть и вылейте смесь в специальный сосуд.

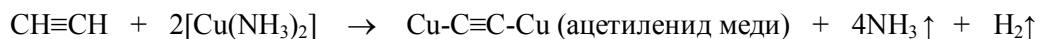
Контрольные вопросы и задачи

- Назовите алкены по международной и рациональной номенклатуре.
 - $\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH-CH}_3$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 - $\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\begin{array}{c} || \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 - $\text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 - $\text{CH}_3\text{-C-CH=CH-CH}_3$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре: а) третбутилэтилен; б) тетраэтилэтилен; в) симм-диизопропилэтилен; г) несимм-пропил бутилэтилен; д) триметилэтилэтилен.
- Охарактеризуйте химические свойства алкенов, назовите реакции, которые для них характерны.
- Напишите реакции 2-бутена с указанными реагентами: а) $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$; б) HCl ; в) H_2SO_4 ; г) HO-Cl .
- Какие полимеры можно получить в указанных условиях:
 - $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{ROOR}}$
 - $n(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{BF}_3[\text{H}_2\text{O}]}$
- Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся алкены:
 - $\text{Al}_2\text{O}_3; 300^\circ\text{C}$
 $\text{a) CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3 \longrightarrow$
 $\text{b) CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3 \longrightarrow$
 $\text{KOH}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]; t$
 - $\text{v) CH}_3\text{-CHBr-CHBr-CH}_3 \xrightarrow{\text{Zn; спирт. p-p}}$

Экспериментальная часть

В данной лабораторной работе свойства алкинов изучаются на примере ацетилена. Наблюдается бромирование, окисление и горение ацетилена. Непредельный характер ацетилена проявляется в этих опытах еще более резко, чем у этилена, а тем более у метана.

Способность алкинов в реакциях замещения наблюдается на примере образования металлических производных ацетилена. Ацетилен содержит в молекуле два атома водорода, способных к электрофильному замещению, реагирует с комплексными ионами и аммиака меди по уравнению:



I Опыт. Образование и свойства ацетилена. Приготовьте 2 пробирки: одну с подкисленным раствором KMnO_4 , и другую с бромной водой. В пробирку с газоотводной трубкой налейте 1-2мл воды, поместите небольшой кусочек карбида кальция, закройте пробирку пробкой газоотводной трубкой. Выделяющийся ацетилен пропустите через раствор KMnO_4 , и бромную воду. Что наблюдается? Объясните происходящее явление. Почему это происходит?

Поднимите газоотводную трубку вверх и подожгите ацетилен. Каким пламенем горит ацетилен? Напишите уравнение реакции получения ацетилена, горения его и взаимодействия с бромом. На основании наблюдений сделайте вывод о физических и химических свойствах ацетилена. Напишите уравнение реакций. Опыт с ацетиленом проводите быстро и в вытяжном шкафу. Не выбрасывайте в раковину остатки непрореагировавшего карбида кальция.

II Опыт. Образование металлических производных ацетилена. В пробирку помещают 1-2мл аммиачного раствора одновалентной меди и пропускают через эти растворы ток газообразного ацетилена (ацетилен получают по методике, описанной в опыте,1). Выделяется осадок красный ацетиленид меди, его отфильтровывают с отсасыванием на нутч-фильтре. Промывают осадок несколькими каплями спирта. Переносят влажный фильтр с осадком на другой большой листок фильтровальной бумаги и осторожно подсушивают на водяной или песочной бане. Если внести щипцами сухой фильтр, с ацетиленидом в пламя, то происходит громкий, но безопасный взрыв, в связи с тем, что соли одновалентной меди легко окисляются кислородом воздуха.

После опыта немедленно уничтожают остатки ацетиленидов, для чего помещают их (вместе с фильтром) в стаканчик с водой и добавляют концентрированную соляную кислоту(1/4-1/5 от объема воды).

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие орбитали участвуют в образовании ковалентных связей в молекулах ацетилена, 1-пропина, винилацетилена.
2. Назовите следующие углеводороды по систематической номенклатуре:
а) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; б) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$;
в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$; г) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$;
3. Расположите в ряд по возрастанию кислотных свойств соединения: вода, аммиак, ацетилен, этилен, цианистый водород.
4. Какой ацетиленовый углеводород может быть получен 3,4-диметил 1-пентена.
5. Получите любым способом 3-метил-1-пентин и напишите для него реакции:
а)водой (в условиях реакции Кучерова); б)с аммиачным раствором оксида серебра.
6. Напишите для ацетилена реакции синильной кислотой, муравьиной кислотой HCOOH , бутиловым спиртом. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Экспериментальная часть

I опыт. В пробирку помещают небольшой кусок каучука, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и устанавливают в штатив. Второй конец газоотводной трубки помещают в вторую пробирку. Начинают нагревать пробирку с каучуком и при этом наблюдают растворение или разложение каучука и образование во второй пробирке капелек жидкости, т.е. продукта реакции.

II опыт. Бромирование изопрена. Жидкость во второй пробирке делят на две равные части. В первую часть наливают 1мл бромной воды и наблюдают изменение окраски брома. Во вторую часть наливают несколько капель раствора KMnO_4 и взбалтывают 1-2 минуты, нагревают и наблюдают изменение окраски раствора KMnO_4 . Объясните процессы и изменение окрасок растворов. Напишите уравнения реакции.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие орбитали участвуют в образовании ковалентных связей в молекулах 1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена.
2. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Углеводороды назовите.
3. Напишите схему образования изопрена из изопентилового спирта и реакцию гидрохлорирования изопрена.
4. Дивинил получите из ацетилена с промежуточным образованием:
а) уксусного альдегида;
б) пропаргилового спирта;
в) винилацетилена.
5. Получите изопрен: а) из ацетилена по методу Фаворского; б) из изобутилена и формальдегида.

Экспериментальная часть

I опыт. Получение бензола из бензойной кислоты. 5г. бензойной кислоты и 10г. натронную известь (NaOH) помещают в ступку и измельчают, затем смесь помещают в пробирку и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Второй конец газоотводной трубки помещают в другую колбу, которая предварительно охлаждена льдом. Пробирку с сухим веществом нагревают сначала медленно, затем усиливают нагрев. При этом смесь в пробирке быстро чернеет и объем уменьшится, через 1-2-минут – жидкость в приемнике делит на два слоя: верхний бензольный слой – кристаллизуются (частично). Осторожно выливают бензол в другую колбу и сушат над CaCl₂. Затем отгоняют бензол при температуре кипения (80⁰C).

II опыт. Бромирование аренов. Опыт проводят под тягой. Берут три пробирки, в первую пробирку наливают 1мл бензола, во вторую – 1мл толуола, в третью – помещают 1г нафталина. Каждую пробирку наливают по 1мл раствор брома. Затем смесь каждой пробирке делят на две части. Первые части нагреваются до кипения и оставляют их, укрепляя в штативе. Вторые части без нагрева укрепляют в штативе. При бромировании цвет раствора изменится и выделяется HBr (дым). Напишите наблюдения.

III опыт. Окисление аренов. Проводится опыты с бензолом и толуолом. Две пробирку наливают по 1мл KMnO₄ и 1мл разбавленной серной кислоты. Первую пробирку наливают 0,5мл бензола, во вторую наливают столько же толуола. Течение несколько минут непрерывно перемешивают или взбалтывают смесь. При этом один из смесей изменяет цвет. Второе не изменяет свой цвет. Почему?

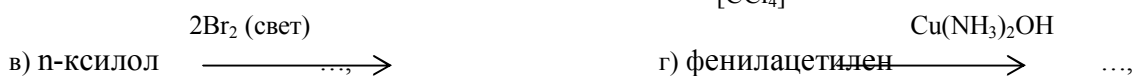
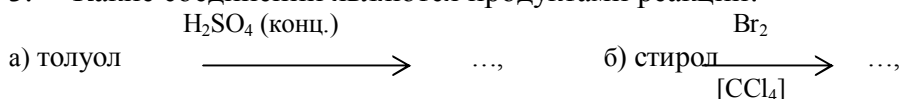
IV опыт. Сульфирование ароматических углеводородов. На две пробирки наливают ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин). Затем их помещают водяную баню и при непрерывном перемешивании нагревают. Пробирку бензолом нагревают осторожно, медленно, так как бензол летучее вещество. Нафталин может кристаллизовываться на стенках пробирки ее надо разбавить нагревая. При осторожном взбалтывании углеводороды с кислотой образуют эмульсию, в дальнейшем она растворится. При нагреве при одинаковой температуре растворимость углеводородов различная. Объясните почему?

Контрольные вопросы и задачи

1. Напишите структурные формулы соединений: а) этилбензола; б) 1,3-диметилбензола; в) винилбензола; г) фенилацетилена; д) фенилизопентана.

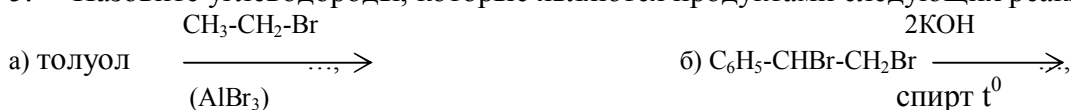
2. С помощью каких реакций можно получить: а) этилбензол; б) стирол; в)толуол.

3. Какие соединений являются продуктами реакций:



4. Напишите реакции толуола с указанными реагентами: а) 3H₂(Ni) 200⁰C; б)KMnO₄ в H₂O; в) Cl₂(Fe); г) Cl₂(свет); д) CH₃Cl(AlCl₃); г) HNO₂(H₂SO₄).

5. Назовите углеводороды, которые являются продуктами следующих реакций:



Лабораторная работа № 4

Амины, аминокислоты

Амины рассматривают и как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены углеводородными радикалами.

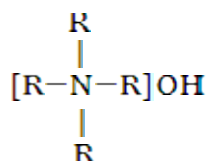
R-H углеводород; NH₃ аммиак; R-NH₂ амин

Существуют три группы аминов: амины: R-NH₂ – первичный амин; (R)₂-NH – вторичный амин; (R)₃-N – третичный амин.

Амины могут содержать одну, две и более аминогруппы, соответственно различают моноамины диамины.

CH₃ – CH₂ – NH₂ – моноамин *этиламин*; NH₂ – CH₂ – CH₂ – NH₂ - этилендиамин
(1,2 – этандиамин)

Соединения, содержащие ион четырехзамещенного аммония, в котором с азотом вместо всех четырех атомов водорода связаны четыре радикала называют четвертичными основаниями:



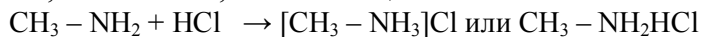
гидроксид четырехзамещенного аммония
(четвертичное аммониевое основание)

Химические свойства. Основные свойства. Амины проявляют основные свойства и являются органическими основаниями. Амины с водой образуют катионы замещенного аммония и гидроксильные анионы: CH₃ – NH₂ + HOH → [CH₃ – NH₃]⁺ OH⁻

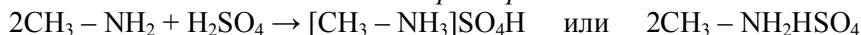
метиламин *ион метиламмония*

Под влиянием простейших алкильных радикалов основные свойства аминогруппы увеличиваются, поэтому высшие амины жирного ряда значительно более сильными основаниями, чем аммиак.

При действии кислот азот аминогруппы присоединяет ион водорода, и амины образуют, как аммиак, соли замещенного аммония:



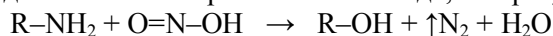
метиламин *гидрохлорид метиламмония*



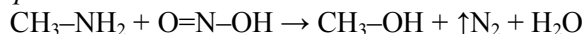
Метиламин *сульфатметил аммония* *гидросульфат метиламмония*

Соль аминов – кристаллические вещества хорошо растворимые в воде, в отличие от свободных аминов не имеют запаха.

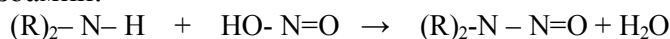
Реакции с азотистой кислотой: При действии азотистой кислотой HNO₂ на первичные амины выделяется газообразный азот и вода, и образуется спирт.



первичный амин



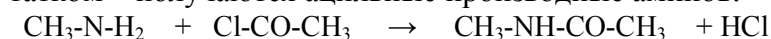
Вторичные амины при действии на них азотистой кислоты в результате замещения атома водорода в аминогруппе на остаток азотистой кислоты – нитрозогруппу (-N=O), образуют нитрозоамин:



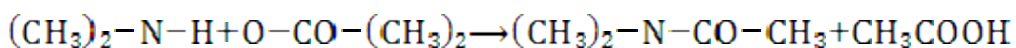
Вторичный амин *нитрозоамин*

Третичные амины, в которых при азоте нет водорода, не реагируют с азотистой кислотой. Таким образом, по реакции с азотистой кислотой первичные амины, вторичные, третичные амины можно отличить друг от друга.

Реакции ацилирования аминов. При действии галогенангидридов или ангидридов кислот на первичные или вторичные амины водород в аминогруппе замещается ацильным остатком – получаются ацильные производные аминов.



Метиламин *хлорангидрид* *ацетилметиламин*
уксусной к-ты

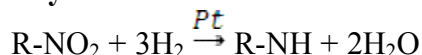


диметиламин

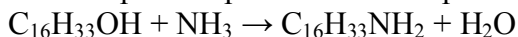
ацетилдиметил амин

Третичные амины не вступают в реакцию ацилирования.

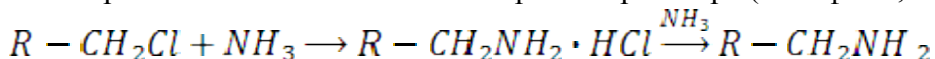
Получение. Восстановление нитросоединений в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni):



Или пропускание смеси паров спирта и аммиака при 300°C над Al_2O_3 :



Аминирование галогеналкилов в спиртовом растворе (А.Гофман, 1849):



алкиламин

Эти реакции идут по механизму нуклеофильного замещения (S_N)

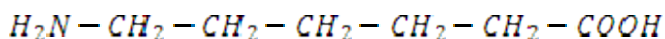
Контрольные вопросы

1. Напишите структурные формулы соединений: а) пропиламина; б) диметиламина; в) метилэтиламина; г) триметиламина; д) диэтилметиламина.
2. Назовите соединения: а) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-NH}_2$; б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}(\text{CH}_3)_2$; в) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)_2$.
3. Напишите реакции аминов с кислотами, приводящие к образованию солей: а) бромиддиметиламмония; б) гидросульфата диэтиламмония; в) иодидаизопропиламмония. Какие свойства проявляют амины в этих реакциях.
4. С какими из указанных соединений реагирует пропиламин, метилэтиламин и триметиламин. а) HBr , б) CHBr , в) CH_3COCl , г) CH_3MgBr
5. Напишите реакции: а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$; б) $(\text{CH}_3)_3\text{N} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{-CHBr}}$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{COCl}}$.
6. Напишите реакции. Назовите исходные и конечные продукты. а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{NH}_3} \dots \xrightarrow{\text{NaOH}}$ б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{-CO} + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow \xrightarrow{[\text{Ni}], t}$

Аминокислоты

Соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и аминогруппу, называются аминокислотами. Простейшей аминокислотой является аминокислота (глицин) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$. В молекулах аминокислот может содержаться и более одной амино- из карбоксильной групп, т.е. кроме моноаминомонокарбоновых кислот бывают моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые и т.д. кислоты.

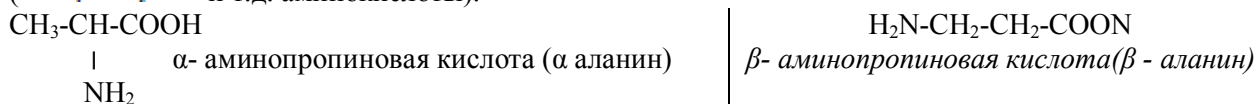
Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей алифатической кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слово **амино -**. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами:



6 – аминоксановая кислота

Называя аминокислоту по рациональной номенклатуре, слово амино – ставят перед тривиальным названием карбоновой кислоты, а положение аминогруппы обозначают буквами греческого алфавита. Так рациональное название 6-аминоксановой кислоты – ϵ – аминоксановая кислота. **Изомерия** аминокислот, как гидроксикислот, зависит от изомер-

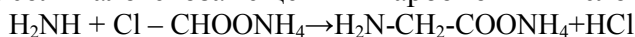
рии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α -, β -, γ - и т.д. аминокислоты).



Способы получения

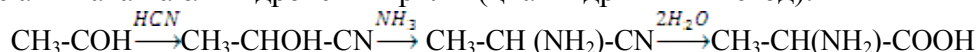
1. Гидролиз белковых веществ. При этом образуется сложная смесь различных аминокислот, но в основном α-аминокислот. В настоящее время разработаны методы, позволяющие выделять из этой смеси отдельные аминокислоты в чистом виде.

2. Действие аммиака на соль галогензамещенных карбоновых кислот:



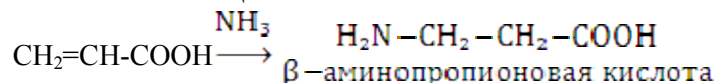
Эту реакцию проводят с избытком аммиака, так как вначале образуется аммониевая соль галогензамещенной кислоты.

3. Действие аммиака на α-гидроксинитрилы (циангидринный метод):



С помощью этой реакции можно перейти от альдегидов и кетонов к аминокислотам.

4. Присоединение аммиака к ненасыщенным аминокислотам:

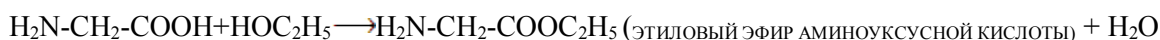


Такое присоединение идет против правила Марковникова, но в соответствии с теорией взаимного влияния.

Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства, характерные как для кислот, так и для аминов. Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, характерными для соединений, содержащих две различные по своей природе функциональные группы.



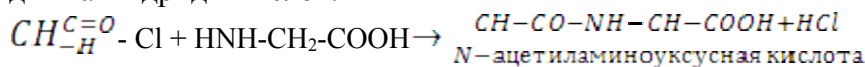
Образование сложных эфиров:



Образование гидроксикислот (реакция с азотистой кислотой):

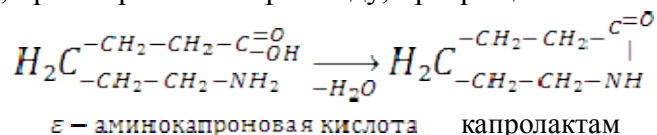


Получение ацильных производных. В качестве ацилирующих агентов применяются галогенангидриды и ангидриды кислот:



γ-Аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:

γ-, *δ*-, *ε*-Аминокислота, при нагревании теряя воду, превращаются в лактамы



При полимеризации капролактама (или при поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты) образуется высокомолекулярное соединение – полиамид-6, из которого изготавливают волокно **капрон**: $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{-CO-CN}-(\text{CH}_2)_5\text{-CO-}]_n$

Этот процесс идет в присутствии воды, играющей роль активатора, при нагревании (240-270°C) и давлении. Аминокислоты могут вступать в реакции поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов. Образующийся полимер используется для получения волокна **энант**. Метиленовые группы в таких полимерах, как и в природных полипептидах, связаны пептидными связями -CO-NH-.

Аминоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (Глицин, гликоколь) кристаллическое вещество с температурой сплава $232\text{-}233^\circ\text{C}$, сладкого вкуса, не обладающее активностью.

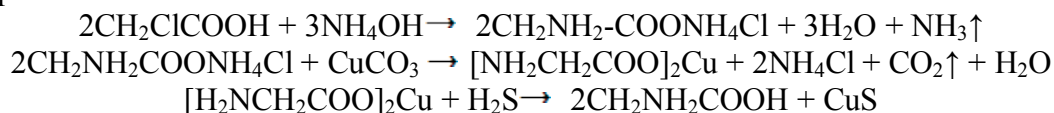
Аланин или α -аминопропионовая кислота $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$. Природный аланин вращает плоскость поляризации вправо. **Аланин содержится в большом количестве в белках шелка.** ϵ -аминокапроновая кислота получается лишь синтетически. **Высокомолекулярный продукт ее конденсации – капрон имеет широкое применение.**

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение свободной аминокислоты. Реактивы: монохлоруксусная кислота ClCH_2COOH , углекислая медь (порошок) CuCO_3 , NH_4OH 25%-ный.

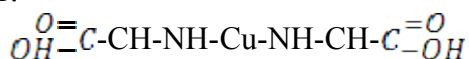
В колбу на 50-100мл. помещают 16мл 25% раствора аммиака и прибавляют при перемешивании раствор 1г монохлоруксусной кислоты и 1мл H_2O . Колбу закрыть пробкой и дать отстояться в течение 20-24 часов. После этого переливают в фарфоровую чашку и нагревают на сетке до полного исчезновения аммиака, прибавив 2г углекислой меди, слабо кипятят в течение 10-15мин., добавляя воды по мере ее испарения. Отфильтровав раствор от избытка углекислой меди, фильтрат сушат выпариванием до небольшого объема. При охлаждении выпадают кристаллы медной соли гликоколя.

Для получения свободной аминокислоты из медной соли, последнюю разлагают сероводородом, образующим с медью сернистую медь с свободную аминокислоту. Реакция идет по таким уравнениям:



Опыт 2. Образование солей. Реактивы: гликоколя 2 раствор, углекислая медь (порошок).

В пробирку наливают 2мл 2 раствор гликоколя. Раствор после остывания слить с избытком углекислой меди в фарфоровую чашку и слегка упарить. При охлаждении оседают кристаллы серной соли гликоколя. Медная соль имеет комплексное строение, а поэтому и раствор ее окрашен в синий цвет:



Опыт 3. Реакция с азотистой кислотой. Реактивы: гликоколь 10% раствор, азотистокислый натрий 10 % раствор, уксусной кислоты (конц).

Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой с выделением азота и образованием оксикислоты.

К 2-3мл 10 раствора гликоколя прибавляют 2-3мл 10% раствора азотистокислого натрия и 2 капли концентрированной уксусной кислоты. При встряхивании из смеси обильно выделяются пузырьки газа (азот). Напишите уравнение реакции.

Этой реакцией пользуются для количественного определения аминокислот, измерив объем выделившегося азота.

Контрольные вопросы и задачи

1. Получите α -аминопропионовую кислоту из соответствующей α -галогенозамещенной кислоты. Какие побочные продукты получаются при этом процессе?
2. Составьте схемы получения α – аминокислоты с соответствующего альдегида: а) циангидриновым; б) циангидриновым синтезом, видоизмененным Зелинским.
3. Напишите схемы реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот. Дайте объяснения.
4. Напишите схему взаимодействия α – аминокислоты с HNO_2 .
5. Охарактеризуйте отношение к нагреванию α -, β - и γ - аминокислот. Назовите полученные продукты.
6. Сколько стереоизомеров имеет α – аминокислоты с HCl , NaOH , CH_3J , HNO_2 .

Тесты по органической химии

1. Какой вид изомерии представлен первичным и вторичным бутиловым спиртом?
1) Изомерия углеродной цепи. 2) Изомерия положения функциональной группы
3) Геометрическая изомерия. 4) Межклассовая изомерия
2. Каким из приведённых способов можно получить бензиловый спирт из хлористого бензила?
1) Гидролиз. 2) Окисление. 3) Брожение. 4) Гидрирование
3. Какой из приведённых спиртов получают сбраживанием сахаристых веществ?
1) Виниловый спирт. 2) Этиловый спирт. 3) Бензиловый спирт. 4) Метанол
4. Какое из приведённых соединений может служить исходным сырьем для получения пентанола-2 реакцией восстановления?
1) Валериановый альдегид (пентаналь)
2) Метилпропилкетон. 3) Диэтилкетон. 4) Формальдегид
5. В какой реакции можно превратить гексен-3 в гександиол-3,4?
1) Действием кислорода воздуха. 2) Гидролизом.
3) Реакцией Вагнера с перманганатом калия. 4) гидрированием
6. Восстановлением какого из указанных соединений можно получить бутанол-2?
1) Бутаналь. 2) Бутановая кислота. 3) Бутанон-2. 4) бутен
7. Какую реакцию следует использовать для получения пентанола-1 из валерианового альдегида?
1) Восстановление. 2) Окисление. 3) Гидролиз. 4) гидрирование
8. Гидролизом какого из перечисленных соединений можно получить глицерин?
1) Жир. 2) Пропен 3) Пропан. 4) пропанол
9. Какому из приведённых свойств способствует наличие водородных связей в спиртах?
1) Диссоциация. 2) Ассоциация. 3) Летучесть. 4) кислотность
10. Реакция взаимодействия этиленгликоля с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ говорит об усилении каких свойств.
1) Основных. 2) Кислотных. 3) Амфотерных. 4) солевых
11. Какой продукт из приведённых образуется при взаимодействии этилата натрия с йодистым метилом?
1) Этанол. 2) Метил-этиловый эфир. 3) Метилат натрия.
4) диэтиловый эфир
12. Какое из приведённых соединений преимущественно получится при межмолекулярной дегидратации этанола в присутствии серной кислоты?
1) Этилен. 2) Бутадиен-1,3. 3) Диэтиловый эфир. 4) бромэтан
13. Какой продукт получится при взаимодействии уксусной кислоты с пропанолом-1?
1) Пропилформиат. 2) Этилпропионат. 3) Пропилацетат. 4) дипропиловый эфир
14. С каким из приведённых реагентов можно получить уксусноэтиловый эфир из этилового спирта?
1) Хлорангидрид уксусной кислоты. 2) Серная кислота. 3) Метиловый спирт. 4) этаналь
15. Окислением какого продукта из приведённых можно получить метилэтилкетон?
1) Бутанол-2. 2) Метил-этиловый эфир. 3) Пропанол-2. 4) бутаналь
16. К какому классу относится соединение: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$?
1) Вторичные спирты 2) Высшие спирты 3) Первичные спирты. 4) третичные спирты
17. Простейшее карбонильное соединение называется
1) метанон; 2) уксусный альдегид; 3) ацетальдегид; 4) метаналь.
18. Какие из перечисленных веществ относятся к карбонильным соединениям?
1) бутаналь; 2) фенолоформальдегидная смола; 3) ацетамид; 4) бромацетофенон.
19. Какие соединения изомерны альдегидам с тем же числом углеродных атомов?
1) кетоны; 2) ароматические спирты; 3) ацетали; 4) циклические спирты.
20. Какой простейший альдегид имеет изомеры?
1) CH_3CHO ; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$; 3) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$; 4) Любой альдегид имеет изомерный ему кетон.
21. Среди перечисленных веществ выберите изомер пентанола-2:
1) ацетон; 2) пентандиол-1,4; 3) 2,2-диметилбутаналь; 4) циклопентанол.

22. Какое вещество можно использовать для получения альдегидов из первичных спиртов?
1) CuO; 2) Na; 3) P₂O₅; 4) KMnO₄.
23. Уксусный альдегид – продукт окисления...
1) уксусной кислоты; 2) ацетоуксусного эфира; 3) уксусного ангидрида; 4) этанола.
24. Определите промежуточное вещество X в двухстадийном синтезе ацетона по схеме:
пропен → X → ацетон.
1) пропанол-1; 2) пропин; 3) 1,2-дибромпропан; 4) пропанол-2.
25. Из какого вещества можно в одну стадию получить ацетон?
1) из пропанола-2; 2) из изопропилбензола; 3) из пропионового альдегида; 4) из пропина.
26. Какое уравнение реакции наиболее точно описывает реакцию «серебряного зеркала»?
1) RCHO + [O] → RCOOH;
2) RCHO + Ag₂O → RCOOH + 2Ag↓;
3) 5RCHO + 2KMnO₄ + 3H₂SO₄ → 5RCOOH + K₂SO₄ + 2MnSO₄ + 3H₂O;
4) RCHO + 2[Ag (NH₃)₂]OH → RCOONH₄ + 2Ag↓ + 3NH₃↑ + H₂O.
27. Какое уравнение правильно описывает реакцию формальдегида с избытком аммиачного раствора оксида серебра?
1) HCHO + Ag₂O → HCOOH + 2Ag↓;
2) HCOOH + 2[Ag (NH₃)₂]OH → HCOONH₄ + 2Ag↓ + 3NH₃↑ + H₂O;
3) HCHO + 2Ag₂O → CO(OH)₂ + 4Ag↓;
4) HCHO + 4[Ag (NH₃)₂]OH → (NH₄)₂CO₃ + 4Ag↓ + 6NH₃↑ + 2H₂O.
28. Карбонильная группа, связанная с бензольным кольцом, ориентант.
1) орто-пара-; 2) мета-; 3) отрицательный; 4) активирующий.
29. Формальдегид используется при получении...
1) формалина; 2) уротропина; 3) пенопласта; 4) всех перечисленных выше веществ.
30. Какому моносахариду соответствует циклическая структура?
-
- 1) α - L – глюкопираноза
2) β - D – галактопираноза
3) β - D – глюкопиранозиду
4) α - L – фруктопираноза
31. Какое из приведенных утверждений соответствует сахарозе?
1. Состоит из остатков D – глюкопиранозы и D – фруктофуранозы
2. Вступает в реакцию гидролиза в кислой среде
3. Обладает восстановительными свойствами 4) состоит из двух глюкоз
32. Полисахарид целлюлоза, построен из глюкозы. Примером почти чистой целлюлозы является хлопок. Если хлопок обработать раствором основания, затем отмыть водой и высушить, он становится прочнее и лучше поглощает красители. Как называется этот процесс?
1) Эпимеризаций; 2) Иремеризацией 3) Мерсеризацией 4) полимеризацией
33. В каких условиях можно провести гидролиз сахарозы?
1) Кипячением с водой 2) Кипячением с водой и соляной кислотой
3) Кипячением с водным раствором спирта 4) расплавлением
34. Что является конечным продуктом гидролиза крахмала под действием слюны в ротовой полости?
1) Декстрины; 2) Мальтоза; 3) Глюкоза 4) фруктоза
35. Какие из перечисленных веществ могут относиться к карбоновым кислотам?
1) C₃H₈O 2) C₃H₈O₂ 3) C₃H₆O₂; 4) C₆H₆O₆
36. Как называется простейшая карбоновая кислота с разветвленным углеродным скелетом?
1) изомаляная; 2) 2-метилпропановая; 3) 3-метилпропановая; 4) 2-метилбутановая.
37. Какая простейшая карбоновая кислота имеет изомер?
1) муравьиная; 2) уксусная; 3) масляная; 4) акриловая.
38. Среди перечисленных веществ выберите те, которые являются изомерами масляной (бутановой) кислоты:

- 1) 2-метилпропаналь; 2) метилформиат;
3) этилацетат; 4) 3-гидроксибутаналь.
39. Напишите общую формулу гомологического ряда ароматических одноосновных карбоновых кислот.
1) $C_nH_{2n-7}COOH$; 2) $C_nH_{2n-6}O_2$ 3) $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$; 4) $C_nH_{2n-8}O_2$.
40. Укажите гомолог щавелевой кислоты.
1) молочная кислота; 2) муравьиная кислота;
3) 2-метилпропандиовая кислота; 4) метакриловая кислота.
41. Какие ароматические кислоты могут образоваться при окислении всех ароматических углеводородов состава C_9H_{12} ?
1) только бензойная; 2) только бензойная, фталевая и терефталевая;
3) одна одноосновная, одна двухосновная и одна трехосновная;
4) одна одноосновная, три двухосновные и три трехосновные.
42. Как отличить уксусную кислоту от изомерного ей сложного эфира?
1) понюхать; 2) добавить воду ;
3) добавить раствор $NaOH$; 4) с помощью кислотного индикатора.
43. С каким веществом не реагирует ни одна карбоновая кислота?
1) C_2H_5OH ; 2) NH_3 ; 3) PCl_5 ; 4) ацетат натрия.
44. Назовите вещество, которое реагирует со всеми сильными минеральными кислотами, но не реагирует с предельными карбоновыми кислотами.
1) бензол; 2) гидрокарбонат натрия; 3) гидросульфит натрия; 4) ацетат натрия.
45. Муравьиная кислота реагирует, а уксусная — нет.
1) $NaHCO_3$; 2) Br_2 ; 3) хлорной водой; 4) $[Ag(NH_3)_2]OH$.
46. Какое из веществ не относится к функциональным производным уксусной кислоты:
1) $CH_3-CO-Cl$; 2) $CH_3-CO-CH_3$; 3) $CH_3-CO-O-C_2H_5$; 4) $CH_3-CO-NH_2$.
47. Какие два вещества в реакции между собой образуют этилацетат?
1) $C_2H_5OH + CH_3COCl$; 2) $C_2H_6 + CH_3COOCl$;
3) $C_2H_5COOH + CH_3OH$; 4) $C_2H_5OH + (CH_3CO)_2O$.
48. Продуктами взаимодействия каких веществ являются жиры?
1) Глицерина и низших карбоновых кислот; 2) Глицерина и неорганических кислот
3) Глицерина и высших кислот; 4) этилового спирта и карбоновых кислот
49. Подберите пары веществ при взаимодействии которых получается сложный эфир?
1) CH_3OH и C_2H_5OH ; 2) $C_2H_5OH + C_3H_7COOH$; 3) CH_3OH и CH_3OH
4) $CH_2-CH-CH_2 + HNO_3$
- $$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & O \\ & & & & & & || \\ & | & | & | & & & \\ & OH & OH & OH & & & \end{array}$$
50. Дайте название данному соединению: $C_3H_7-O-C-C_4H_9$
1) Пропилбутират 3) Бутилпропионат
2) Этилацетат 4) бутилпропиловый эфир
51. Какие вещества, указанные ниже, при взаимодействии образуют твердый жир?
1) Олеиновая кислота 2) Триолеат глицерина
3) Тристеарин 4) Линолевая кислота
52. Среди перечисленных соединений выберите изомер диэтиламина:
1) 2-аминопропан; 2) 2-нитро-2-метилпропан; 3) диметилэтиламин; 4) 2-метиланилин.
53. Какой амин получается при полном восстановлении 2-нитробутана:
1) бутиламин; 2) втор-бутиламин; 3) диэтиламин; 4) изобутиламин?
54. Выберите реакцию, которую можно использовать для получения этиламина:
1) $C_2H_6 + NH_2OH \rightarrow C_2H_5NH_2 + H_2O$; 2) $C_2H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 + 2H_2O$;
3) $CH_2 = CH_2 + NH_3 \rightarrow C_2H_5NH_2$; 4) $3C_2H_5NH_3Cl + Al(OH)_3 \rightarrow 3C_2H_5NH_2 + AlCl_3 + 3H_2O$
55. Предельные амины – более сильные основания, чем аммиак благодаря:
1) неподелённой электронной паре атома азота;
2) электронодонорным свойствам предельных углеводородных радикалов;

- 3) слабым кислотным свойствам атомов водорода; 4) полярности связи C-N.
56. Среди перечисленных соединений выберете амин с самыми слабыми основными свойствами:
1) пропиламин; 2) триэтиламин; 3) анилин; 4) дифениламин.
57. Первичные амины можно отличить от вторичных с помощью реакции:
1) "серебряного зеркала"; 2) с H_2SO_4 ; 3) с HNO_2 ; 4) с O_2 .
58. Сколько существует аминпропионовых кислот:
1) одна; 2) две; 3) три; 4) четыре?
59. Сколько существует аминокислот состава $C_4H_9NO_2$ (без учёта оптических изомеров)?
Сколько из них входит в состав белков:
1) 2, 1; 2) 3, 1; 3) 4, 0; 4) 5, 0?
60. К аминокислотам относится соединение:
а) $CH_3-CH_2-NH_2$ б) CH_3-CH_2-COOH в) CH_3-CH_2-OH г) $CH_3-CH(NH_2)-COOH$
61. В молекулах аминокислот содержатся функциональные группы:
а) $-OH$ б) $-NH_2, -OH$ в) $-NH_2, -COOH$ г) $-OH, -COOH$
62. Название соединения NH_2-CH_2-COOH а) этиламин б) уксусная кислота
в) аминуксусная кислота г) нитроуксусная кислота
63. Аминокислоты взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями.
Укажите соединения, к которым относят, вследствие этого, аминокислоты:
а) амфотерные соединения б) кислоты в) соли г) основания
64. Укажите неизвестное вещество в реакции: $NH_2-CH_2-COOH + NaOH \xrightarrow{\quad} H_2O + ?$
а) $NH_2-CH_2-COONa$ б) $NO_2-CH_2-COONa$ в) $NH_2-CH_2-CH_2-ONa$ г) Na_2CO_3
65. И с кислотой, и со щелочью взаимодействует соединение:
а) C_6H_5OH б) CH_3-CH_2-COOH в) $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ г) $CH_3-CH_2-NH_2$
66. Какую связь называют пептидной:
1) $-CO-O-$; 2) $-CO-NH-$; 3) $-CO-NH_2$; 4) $-COOH-NH_2$
67. Укажите соединение, водный раствор которого имеет реакцию среды близкую к нейтральной:
а) $(CH_3)_3C-NH_2$ б) $H-COOH$ в) CH_3-NH_2 г) NH_2-CH_2-COOH
68. Пептидная связь образуется при взаимодействии глицина с ...
а) гидроксидом калия б) хлороводородом в) α -аланином г) разбавленной серной кислотой
69. В нейтральной среде глицину соответствует формула:
а) $NH_2-CH_2-COO^-$ б) $NH_3^+-CH_2-COO^-$
в) $NH_3^+-CH_2-COOH$ г) NH_2-CH_2-COOH
70. В жизненных процессах животных и человека глюкоза:
а) является катализатором б) участвует в процессе фотосинтеза
в) выполняет запасную функцию г) является источником энергии
71. Восстановлением глюкозы водородом в присутствии катализатора никеля получают:
а) маннозу б) многоатомный спирт – сорбит в) фруктозу г) ацетальдегид
72. Природными полимерами являются: 98. Даны три аминокислоты. Сколько можно образовать трипептидов, содержащих по одному остатку каждой из аминокислот:
1) 1; 2) 3; 3) 6; 4) 27?
73. Бромоводород образует соль при взаимодействии с...
а) α -аланином б) фенолом в) нитробензолом г) целлюлозой
74. Общее число дипептидов, которые могут быть получены из глицина и фенилаланина.
а) 5 б) 4 в) 3 г) 2
75. Природные полиамиды (полипептиды) построенные из остатков достаточно из большого числа α -L-аминокислот, носят название:
а) белки б) гликозидные остатки в) углеводы г) нуклеозиды
76. Даны три аминокислоты. Сколько можно образовать трипептидов, содержащих по одному остатку каждой из аминокислот: 1) 1; 2) 3; 3) 6; 4) 27?
77. Денатурация белков приводит к разрушению:
1) пептидных связей; 2) первичной структуры;
3) водородных связей; 4) вторичной и третичной структуры.

79. В каких условиях происходит гидролиз белков:
- 1) при кипячении с концентрированной соляной кислотой;
 - 2) под действием избытка щёлочи;
 - 3) под действием ферментов;
 - 4) при добавлении кипячёной воды.
80. Первичную структуру белка формируют:
- 1) пептидные связи, 2) водородные связи,
 - 3) дисульфидные связи, 4) сложноэфирные связи

Литература

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1981.
2. Писаренко А.П., Хавин Э.Я. Курс органической химии. – М.: Высшая школа, 1985.
3. Римша П.И. Лекции по органической химии. Каунас-Гродно, 1959. Т.1,2.
4. Терней А. Современная органическая химия. Т.1,2. – М.: Мир, 1981.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1980.
6. Абдыкеримова А.С., Абдылдаева Ф.А. Практикум по органической химии (углеводороды и их функциональные производные). – Б.: КГТУ, ИЦ «Техник», 2004.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Введение.....	3
2	Лекция №1 ПРЕДМЕТ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	4
3	Лекция №2 АЛКАНЫ (ПАРАФИНЫ).....	7
4	Лекция №3 АЛКЕНЫ.....	10
5	Лекция №4 АЛКАДИЕНЫ.....	14
6	Лекция №5 АЛКИНЫ.....	17
7	Лекция №6 ЦИКЛОАЛКАНЫ (ЦИКЛОПАРАФИНЫ).....	19
8	Лекция №7 АРЕНЫ.....	21
9	Лекция №8 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	26
10	Лекция №9 СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ.....	28
11	Лекция №10 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.....	33
12	Лекция №11 КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.....	34
13	Лекция №12 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	40
14	Лекция №13 АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	42
15	Лекция №14 АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ.....	43
16	Лекция № 15 УГЛЕВОДЫ.....	46
17	Лабораторная работа №1. Номенклатура алканов.....	50
18	Лабораторная работа №2 Качественный анализ органических соединений...	51
20	Лабораторная работа №3 Углеводороды.....	54
21	Лабораторная работа № 4 Амины, аминокислоты.....	59
22	Тесты по органической химии.....	63
23	Литература.....	67