

Министерство образования и науки Российской Федерации

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.Н. Бландов

Х И М И Я
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ



Санкт-Петербург
2005

*Одобрена Ученым советом факультета экологии
и физики природной среды РГГМУ*

УДК 551.510.41

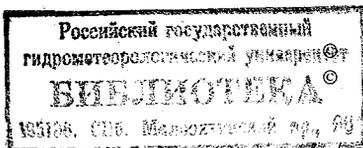
Бландов А.Н. Химия. Органическая химия. Конспект лекций. –
СПб.: изд. РГГМУ, 2005. – 76 с.

Рецензент: М.А. Кузнецов, д.х.н., проф. СПбГУ

Ответственный редактор: Б.Г. Скакальский, проф. РГГМУ

Освещены наиболее трудные для понимания разделы курса органической химии, рассмотрены решения типовых задач в контрольных работах и приведены методики выполнения лабораторных работ в рамках этого курса.

Предназначен для студентов факультета экологии и физики природной среды.



А.Н. Бландов, 2005

Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2005

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Химия, часть 2 (Органическая химия)» является важным предметом и создает базу для последующего изучения специальных дисциплин студентами РГГМУ факультета экологии и физики природной среды. Цель курса состоит в том, чтобы выработать у студентов глубокое понимание строения и реакционной способности органических веществ, как встречающихся в природе, так и синтезированных искусственно. Студенты должны уметь применять эти знания для решения практических и научных задач в области экологии и охраны окружающей среды. Задачей курса является формирование у студентов прочных знаний общих разделов органической химии, особое внимание уделено роли и значению органической химии при изучении специальных дисциплин по программе подготовки инженеров-экологов.

В данных методических указаниях представлен краткий конспект наиболее сложных фрагментов курса органической химии. При этом в соответствующих разделах приведены примеры решения типичных задач, которые входят в две итоговые контрольные в рамках данного курса. Первая контрольная работа включает в себя задачи по теоретическим основам органической химии (по стереохимии и номенклатуре), реакциям и методам синтеза углеводов – алканов (расчет соотношения изомеров при радикальном галогенировании), алкенов, алкинов и диенов (правила Марковникова и Зайцева), реакциям аренов (правила электрофильного замещения в ароматическом ряду). Вторая контрольная работа содержит задачи по составлению полных уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ, по методам синтеза и свойствам кислородсодержащих органических соединений (спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и их производных), других монофункциональных производных углеводов (галогенпроизводных углеводов и аминов), а также важнейших многофункциональных органических соединений (аминокислот, белков, углеводов). Помимо семинарских занятий по решению задач и итоговых контрольных работ курс включает в себя две лабораторные работы по органической химии. Указания к проведению лабораторных работ также приводятся в конце данных методических указаний. Первая лабораторная работа посвящена свой-

ствам углеводов, спиртов и карбонильных соединений, а вторая – свойствам карбоновых кислот, углеводов и белков. В конце лабораторной работы студенты представляют преподавателю отчет с описанием проведенных опытов, наблюдений и уравнений протекших реакций, которые студенты должны составить самостоятельно с помощью материалов лекций и семинарских занятий. В конце курса студенты сдают устный дифференцированный зачет по всем разделам программы.

Следует отметить, что данные методические указания не исчерпывают всю программу курса органической химии, и их прочтение не может полностью заменить курс лекций и работу с литературой. В связи с этим далее приводится список литературы, а в конце каждого раздела даются ссылки на соответствующие разделы учебников. Также после каждого раздела даны вопросы для самопроверки усвоения материала, изложенного в этом разделе.

Литература

Основная

1. *Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко Л.Т.* Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1981. – 592 с.
2. *Вайзман Ф.Л.* Основы органической химии. – СПб.: Химия, 1991. – 447 с.

Дополнительная

3. *Моррисон Р., Бойд Г.* Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
4. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. – М.: Мир, 1978. – 842 с.

Тема 1.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – наука о соединениях углерода (за исключением простейших соединений, рассматриваемых в неорганической химии: оксидов углерода, угольной кислоты и ее солей и т.д.) и их взаимных превращениях. Необходимость выделения химии углерода в отдельный раздел связана с тем, что для углерода известно намного больше соединений, чем для всех остальных элементов, вместе взятых, и закономерности их химического поведения отличаются от наблюдаемых в неорганической химии.

Основные положения теории строения органических веществ (основы теории заложены А.М. Бутлеровым в 1861 г.):

1. Атомы соединяются в молекулы в определенной последовательности согласно их валентностям. Порядок соединения атомов в молекуле Бутлеров называл химическим строением.

2. Атомы и группы атомов оказывают друг на друга взаимное влияние.

3. Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы входят в его состав, но и от порядка их соединения в молекуле. Это проявляется в существовании изомеров – соединений, имеющих одинаковую брутто-формулу и молекулярную массу, но разное строение и разные свойства. Например, одну и ту же брутто-формулу $C_6H_{12}O_6$ имеют глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза и ряд других моносахаридов, имеющих разные физические и химические свойства и биологическую роль.

Номенклатура органических соединений (названия органических веществ)

1. Историческая (тривиальная) номенклатура.

Она отражает чаще всего природный источник, из которого было выделено вещество, например, лимонная кислота, винный спирт, мочеви́на и т.д. Она удобна своей краткостью, и поэтому употребляется очень часто, но исторические названия ничего не говорят о строении вещества.

2. Рациональная номенклатура.

В ней все соединения рассматриваются как производные простейших членов гомологических рядов: метана, метанола (карбинола)

и т.д. Например, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ называется триметилметан. Эта номенклатура не всегда удобна, и в настоящее время применяется редко.

3. Систематическая номенклатура.

Она должна быть построена по правилам, позволяющим однозначно дать название любой структуре, и наоборот, однозначно изобразить структуру по названию. Этим требованиям удовлетворяет современная номенклатура ИУРАС, принятая международным союзом чистой и прикладной химии (International Union of pure and applied Chemistry) в 1957 г. Согласно ее правилам, вначале необходимо выбрать в молекуле главную цепь, которая дает основу названия.

Принципы выбора главной цепи.

- 1) Она должна содержать старшую группу (порядок старшинства см. позже) или, если их несколько, то максимальное их количество.
- 2) Она должна содержать максимальное количество других заместителей.
- 3) Она должна содержать максимальное количество кратных связей.
- 4) Она должна иметь максимальную длину.

Эти принципы перечислены в порядке убывания значимости, т.е. длина цепи учитывается в последнюю очередь. Выбранная главная цепь определяет основу (корень) названия. За основу берутся названия алканов с соответствующим числом атомов углерода:

| | | | | | | | | | |
|---------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | C_4H_{10} | C_5H_{12} | C_6H_{14} | C_7H_{16} | C_8H_{18} | C_9H_{20} | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ |
| Метан | Этан | Пропан | Бутан | Пентан | Гексан | Гептан | Октан | Нонан | Декан |

Ряд соединений, имеющих однотипное строение и отличающихся лишь числом атомов углерода, называется гомологическим рядом. Разница в составе соседних членов гомологического ряда называется гомологической разностью. Очевидно, эта разность есть CH_2 в любом ряду. Все члены ряда удовлетворяют одной общей брутто-формуле, например, для алканов это $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

В выбранной цепи проводится нумерация, причем так, чтобы старшая группа получила наименьший номер. Затем в название вписываются суффиксы или приставки, обозначающие функциональные группы, вместе с их номерами в цепочке (локантами). При этом суффиксами обозначаются только старшие группы, а также кратные связи. Все остальные группы обозначаются приставками, которые перечисляются в алфавитном порядке. Углеводородные

радикалы при этом называются аналогично соответствующим алканам, но с суффиксом -ил, например, CH_3 – метил-, C_2H_5 – этил-, C_3H_7 – пропил- и т.д. Остаток бензола $-\text{C}_6\text{H}_5$ называется фенил. Если углеродная цепочка замкнута в цикл, то это указывается приставкой цикло-. Список приставок и суффиксов наиболее часто встречающихся функциональных групп приведен в таблице (в порядке убывания старшинства):

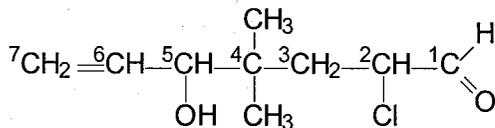
| Функциональные группы | Приставки | Суффиксы |
|---|------------------------------|-------------------------------|
| -COOH | карбокси- | -овая кислота |
| -COOR | алкоксикарбонил- | -овой кислоты алкиловый эфир |
| (например, COOCH_3) | (например, метоксикарбонил) | (например, метиловый эфир) |
| -COHal | галогенкарбонил- | -овой кислоты галогенангидрид |
| -CONH ₂ | аминокарбонил- | -овой кислоты амид |
| -CN | циано- | -нитрил |
| -CHO | формил- | -аль |
| $\text{C}=\text{O}$ | оксо- | -он |
| -OH | гидрокси- | -ол |
| -NH ₂ | амино- | -амин |
| -NO ₂ | нитро- | - |
| -NO | нитрозо- | - |
| -OR (например, $-\text{OC}_2\text{H}_5$) | алкокси- (например, этокси-) | - |
| $\text{C}=\text{C}$ | - | -ен |
| $\text{C}\equiv\text{C}$ | - | -ин |

Если в цепи присутствует несколько одинаковых групп, то это отражают с помощью умножающих приставок, происходящих от греческих числительных:

| Количество | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------|-----|------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Приставка | ди- | три- | тетра- | пента- | гекса- | гепта- | окта- | нона- | дека- |

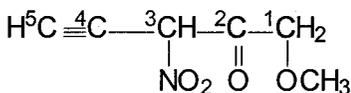
В названии цифры отделяются от букв дефисами, а все остальное пишется слитно.

Примеры названий органических соединений по номенклатуре ИУРАС:



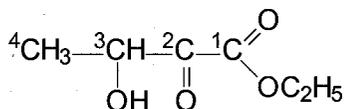
5-гидрокси-4,4-диметил-2-хлоргептен-6-аль-1.

Здесь старшая группа – альдегидная, и именно она обозначена суффиксом.



1-метокси-3-нитропентин-4-он-2.

Здесь старшая группа – кетонная.



3-гидрокси-2-оксобутановой кислоты этиловый эфир.

Здесь старшей группой является сложноэфирная, а кетонная обозначается приставкой.

Виды изомерии:

1. Структурная изомерия.

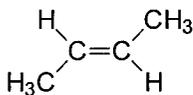
Структурными называются изомеры, различающиеся порядком связывания атомов, например, бутан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ и изобутан (2-метилпропан) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$.

2. Пространственная изомерия.

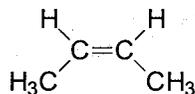
Пространственными называют изомеры, имеющие одинаковый порядок связывания и различающиеся лишь пространственным расположением атомов и групп. Есть два вида пространственной изомерии:

а) Цис-транс-изомерия (геометрическая изомерия).

Возникает в случае двойной связи, имеющей с каждой стороны разные группы:



транс-бутен-2

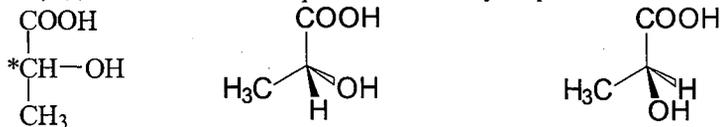


цис-бутен-2

Конфигурация двойной связи указывается перед названием соответствующей приставкой.

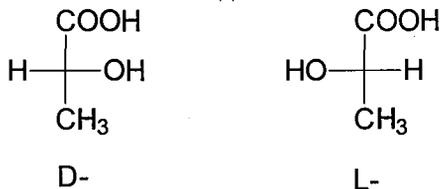
б) Зеркальная изомерия (оптическая изомерия).

Возникает чаще всего при наличии в молекуле асимметрического атома углерода, т.е. атома, имеющего четыре разных заместителя. Около такого атома, связи которого направлены к вершинам тетраэдра, возможно расположить заместители двумя различными способами. Например, могут существовать два изомера молочной кислоты, где имеется асимметрический атом углерода:



Здесь обычные линии обозначают связи, лежащие в плоскости листа, закрашенные толстые линии – связи, обращенные к наблюдателю, а "пустые" направлены от наблюдателя за плоскость листа.

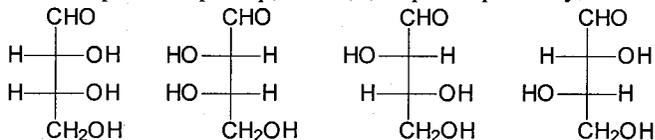
Такие изомеры переводятся друг в друга отражением в плоскости, т.е. в зеркале и поэтому называются зеркальными (другое их название – энантиомеры). Более удобным способом изображения зеркальных изомеров являются проекции Фишера, в которых тетраэдр проектируется на плоскость, при этом горизонтально располагаются связи, обращенные к наблюдателю, а вертикально – уходящие за плоскость листа от наблюдателя:



Их обозначают буквами D и L (от латинских слов dexter – правый и laevus – левый) по расположению заместителя, отличающегося от атома водорода, в данном случае по группе OH (при этом углеродная цепочка в молекуле располагается вертикально, а старшая группа должна находиться вверху). Все физические и химические свойства зеркальных изомеров совпадают, за исключением направления вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света (это явление называется оптической активностью). Различна также биологическая активность зеркальных изомеров. Например,

в работающих мышцах образуется только D-изомер молочной кислоты, в крови человека присутствует только D-глюкоза и т.д. Однако при обычных химических реакциях всегда образуются смеси энантиомеров в соотношении 1 : 1. Такие смеси называются рацемическими. Они оптически неактивны.

Если в молекуле имеются два различных асимметрических атома углерода, то возможно существование четырех пространственных изомеров, например, для 2,3,4-тригидроксипентаналь:



D-эритроза

L-эритроза

D-треоза

L-треоза

От исторических названий этих соединений возникли стереохимические обозначения **эритро-** и **трео-**, которыми обозначают соединения с двумя асимметрическими центрами, когда заместители расположены соответственно по одну или по разные стороны от углеродной цепочки. При этом символы D- и L- относятся к нижнему асимметрическому атому в молекуле. Таким образом, полное название по систематической номенклатуре, например, для первого из приведенных изомеров будет выглядеть так: D-эритро-2,3,4-тригидроксипентаналь-1.

Из схемы видно, что D- и L-эритрозы, а также D- и L-треозы переводятся друг в друга отражением в зеркале, т.е. являются зеркальными изомерами. Однако эритрозы отражением в плоскости не могут быть переведены в треозы. Такие пространственные изомеры, не являющиеся зеркальными, называются диастереомерами. У них, в отличие от энантиомеров, все физические свойства различны. Естественно, различна и их биологическая активность.

Литература

[1], с.19–50, [2], с. 7–67, 103–124.

Вопросы для самопроверки

1. Изобразите структурные формулы по названиям: транс-2-амино-3-гидрокси-5-метоксигексен-4-овой кислоты хлорангидрид; L-трео-2-амино-3,4-дигидроксипентановой кислоты амид.
2. Нарисуйте в проекциях Фишера все возможные стереоизомеры 2-бром-3-нитро-4-гидроксипентаналь и дайте им полные названия.

Тема 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

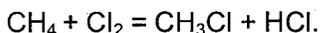
Углеводороды – соединения, содержащие в своем составе только атомы углерода и водорода.

Алканы

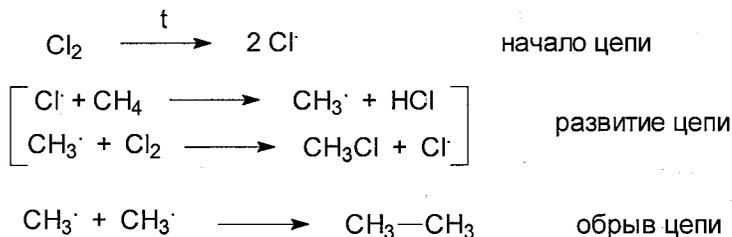
Алканы – углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} , не содержащие кратных связей и циклов.

Атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, т.е. одна s- и три p-орбитали усредняются, образуя четыре sp^3 -гибридные орбитали, имеющие форму асимметричных объемных восьмерок, направленных к вершинам тетраэдра (угол между связями $109^\circ 28'$).

Для алканов наиболее характерны реакции радикального замещения, например, галогенирование:

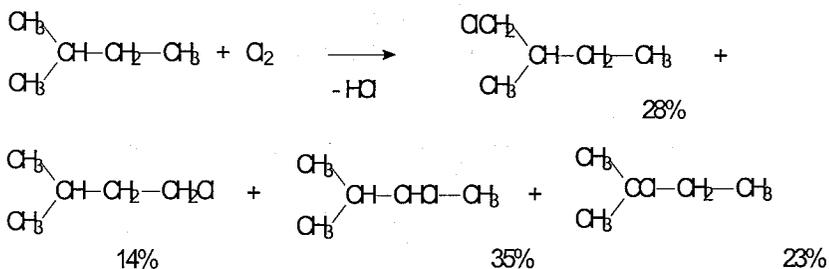


Этот процесс идет по радикальному механизму, включающему начало, развитие и обрыв цепи:



Свободными радикалами называются частицы, имеющие неспаренный электрон и поэтому чрезвычайно химически активные. Так, время жизни метильного радикала составляет $8 \cdot 10^{-3}$ с.

Если в молекуле углеводорода имеется несколько типов неэквивалентных атомов водорода, то образуется смесь изомеров, например:



Чтобы оценить активность атомов водорода в различных положениях 2-метилбутана, надо учесть их количество. Поэтому активности первичных, вторичных и третичных атомов водорода, т.е. в составе групп CH_3 , CH_2 , и CH соответственно, будут составлять:

| | Группы | | |
|---|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | CH_3 (первичные) | CH_2 (вторичные) | CH (третичные) |
| Общее количество атомов H | 9 | 2 | 1 |
| Активность | $(28+14)/9 = 4,6$ | $35/2 = 17,5$ | $23/1 = 23$ |
| Активность по отношению к CH_3 | 1 | 3,8 | 5,0 |

Увеличение активности в этом ряду объясняется тем, что алкильные заместители обладают донорным эффектом и стабилизируют промежуточные радикалы, поэтому, чем больше их находится при данном атоме углерода, тем быстрее идет замещение. Аналогичная закономерность наблюдается и при бромировании, однако в этом случае относительная активность атомов водорода групп CH_3 , CH_2 , и CH составляет 1 : 81 : 1600, т.е. радикал Br, будучи менее активным, оказывается гораздо более избирательным (селективным). Напротив, в случае чрезвычайно активного фтора избирательность почти отсутствует, и данное соотношение составляет 1 : 1,2 : 1,4. Величины относительных активностей позволяют производить количественный расчет соотношения изомеров при галогенировании.

Пример: написать структурные формулы и рассчитать процентное соотношение изомеров при моно-хлорировании и бромировании 2,4-диметилпентана $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Поскольку количество соответствующих продуктов зависит как от активности, так и от количества протонов, то надо найти произ-

ведения этих двух величин, и затем разделить каждое из этих чисел на их сумму:

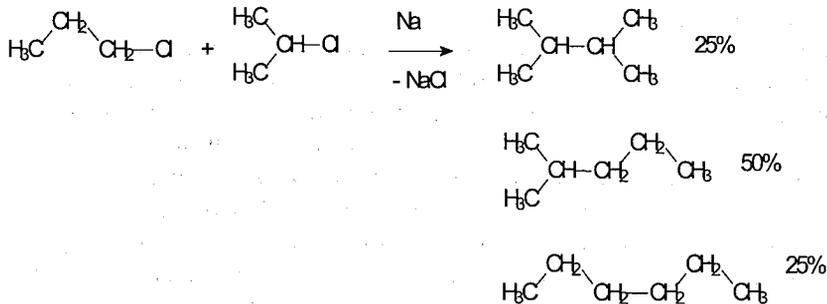
| | Группы | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | CH ₃ (первичные) | CH ₂ (вторичные) | CH (третичные) |
| Общее количество атомов Н | 12 | 2 | 2 |
| Произведение количества и активности к Cl | 12 · 1 = 12 | 2 · 3,8 = 7,6 | 2 · 5,0 = 10,0 |
| Доля продукта в смеси при хлорировании | 12/ 29,6 = 40,5% | 7,6/29,6 = 25,7% | 10/ 29,6 = 33,8% |
| Произведение количества и активности к Br | 12 · 1 = 12 | 2 · 81 = 162 | 2 · 1600 = 3200 |
| Доля продукта в смеси при бромировании | 12 / 3374 = 0,4% | 162 / 3374 = 4,8% | 3200/3374 = 94,8% |

Как видно из таблицы, при хлорировании образуется смесь изомеров в сопоставимых количествах, тогда как при бромировании резко преобладает продукт замещения по фрагменту CH (2-бром-2,5-диметилпентан), поэтому бромирование, в отличие от хлорирования, может быть использовано в синтетических целях.

Алканы чаще всего извлекают из природных источников (нефти и газа), где они содержатся в виде сложной смеси. В случае необходимости синтеза алканов в лаборатории обычно используется реакция Вюрца, при которой на галогениды действуют металлическим натрием:



Если в реакцию ввести смесь галогенидов, то образуется смесь всех возможных продуктов:



Основным продуктом в этой смеси будет 2-метилпентан, так как соединение двух разных радикалов в два раза более вероятно, чем двух одинаковых. Однако выделить его из смеси будет сложно, так как все продукты имеют одинаковую молярную массу и близкие точки кипения. Однако если взятые галогениды будут сильно отличаться по массе, то продукты легко разделить и такая реакция может быть использована в синтезе несимметричных алканов.

Алкены, алкины и диены

Алкены – углеводороды общей формулы C_nH_{2n} , содержащие одну двойную связь.

Алкины – углеводороды общей формулы C_nH_{2n-2} , содержащие одну тройную связь.

Диены – углеводороды общей формулы C_nH_{2n-2} , содержащие две двойные связи.

Атомы углерода при двойных связях алкенов и диенов находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. в гибридации участвуют только три (одна s- и две p-) орбитали, образуя три sp^2 -гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а одна p-орбиталь остается негибридизованной и располагается перпендикулярно этой плоскости.

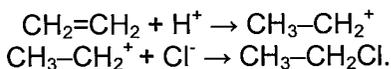
При этом одна из связей $C=C$ образована перекрыванием двух sp^2 -гибридных орбиталей вдоль оси, соединяющей атомы углерода (σ -связь), а другая образована перекрыванием двух p-орбиталей по обеим сторонам от оси связи (π -связь).

Атомы углерода при тройных связях алкинов находятся в состоянии sp-гибридизации, т.е. в гибридации участвуют только две (s- и p-) орбитали, образуя две sp-гибридные орбитали, лежащие на одной прямой под углом 180° друг к другу, а две p-орбитали остаются негибридизованными и располагаются в двух плоскостях, перпендикулярных этой прямой. При этом одна из связей $C\equiv C$ образована перекрыванием двух sp-гибридных орбиталей вдоль оси, соединяющей атомы углерода (σ -связь), а две других образованы перекрыванием p-орбиталей по обеим сторонам от оси связи во взаимно перпендикулярных плоскостях (π -связи). Поскольку π -связи гораздо менее прочны, чем σ -связи, то непредельные углеводороды гораздо более реакционноспособны, чем алканы, и для них наиболее характерны реакции присоединения с разрывом кратных связей:

1. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов).

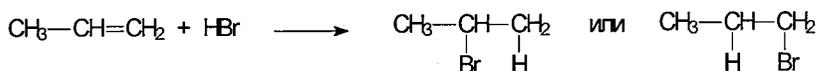


Реакция идет в две стадии:



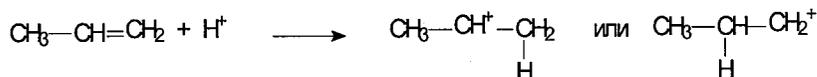
Этот механизм называется электрофильным присоединением, так как реакция начинается атакой положительно заряженной частицы – электрофила (H^+).

Если двойная или тройная связь несимметрично замещена, то становится возможным образование двух продуктов реакции, например:

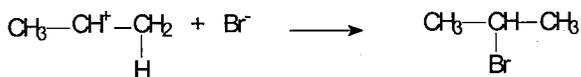


основной продукт

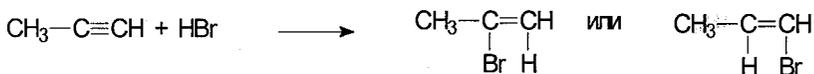
При этом ход реакции определяется правилом Марковникова, согласно которому водород присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода, т.е. к несущему большее количество атомов водорода. Это правило объясняется исходя из механизма реакции:



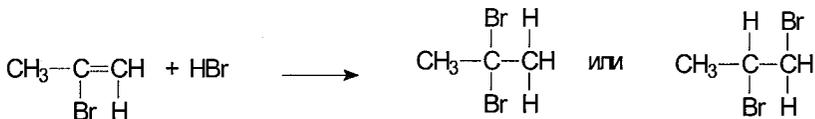
более устойчив



Из двух возможных карбокатионов, образующихся в этой реакции, первый более устойчив, так как метильные (и вообще любые алкильные) группы – доноры электронной плотности, и чем больше их при катионном центре, тем он устойчивее. Поэтому основным продуктом в этой реакции является 2-бромпропан. Этому же правилу подчиняются и реакции алкинов, которые идут в два этапа:

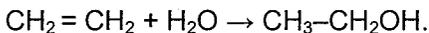


основной продукт

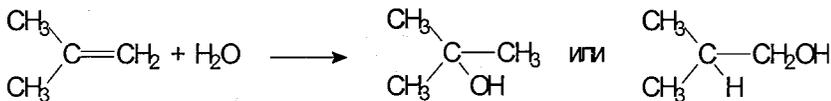


основной продукт

2. Гидратация (присоединение воды, протекает в присутствии кислот).

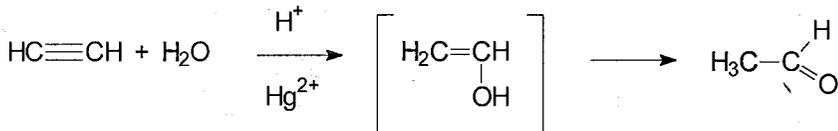


Эта реакция также идет по механизму электрофильного присоединения, и поэтому также подчиняется правилу Марковникова, например:



основной продукт

В случае тройных связей, однако, продукт первоначального присоединения (непредельный спирт – енол) оказывается неустойчивым и сразу претерпевает перегруппировку в карбонильное соединение:



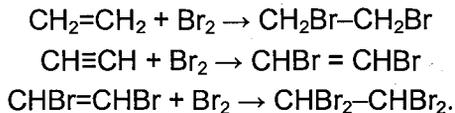
енол (неустойчив)

ацетальдегид

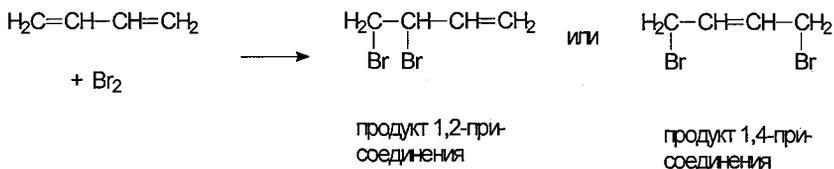
Реакция гидратации алкинов, протекающая в присутствии ртутного катализатора, носит название реакции Кучерова. Если алкин несимметрично замещен, то основной продукт также определяется по правилу Марковникова, например:

При этом во всех случаях, кроме незамещенного ацетилена, карбонильная группа оказывается в середине углеродной цепочки, т.е. образуются кетоны (например, ацетон из пропина).

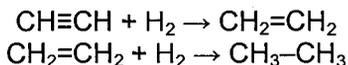
3. Галогенирование (присоединение галогенов)



Вследствие этой реакции, быстро идущей при комнатной температуре, ненасыщенные углеводороды обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на кратные связи). Для сопряженных диенов, т.е. имеющих двойные связи, отделенные друг от друга одной простой связью, помимо обычного присоединения к каждой из двойных связей (1,2-присоединение), может наблюдаться 1,4-присоединение по концевым атомам диеновой системы с образованием новой двойной связи:



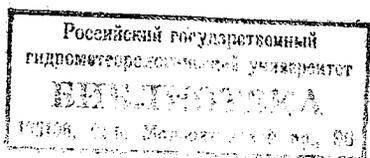
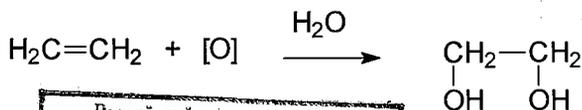
4. Гидрирование (присоединение водорода, идет в присутствии катализаторов – Ni, Pt или Pd).



Если тройная связь дизамещенная, то на первой стадии гидрирования образуются цис-изомеры алкенов:

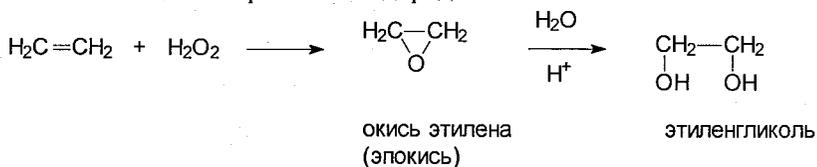
5. Окисление перманганатом калия.

Эту реакцию приведем в упрощенном виде, обозначив окислитель символом [O] (правила написания полных уравнений окислительно-восстановительных реакций см. в теме «Арены»):



Продукт этой реакции – этиленгликоль – используется в радиаторах автомобилей в качестве антифриза, т.е. вещества, препятствующего замерзанию воды. Так, 35% раствор этиленгликоля в воде замерзает лишь при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

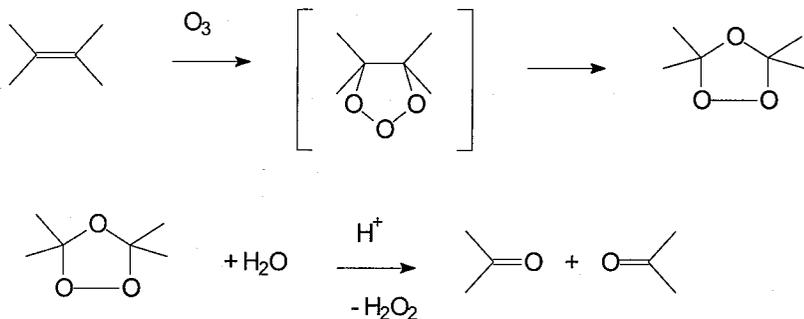
6. Реакция с перекисью водорода.



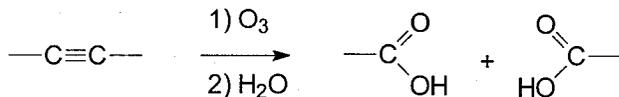
Эта реакция, первоначально ведущая к эпокси – реакционно-способному соединению с трехчленным циклом, может быть также использована для получения этиленгликоля путем кислотного катализируемого раскрытия кольца эпокси. В промышленности окись этилена обычно получают не с помощью перекиси водорода, а путем прямого каталитического окисления этилена кислородом.

7. Озонолиз (реакция с озоном).

Эта реакция вначале протекает как присоединение озона по кратной связи с последующей перегруппировкой и кислотным гидролизом полученного промежуточного продукта:



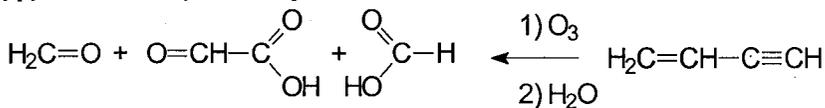
Таким образом, озонолиз, в конечном счете, приводит к разрыву двойной связи с образованием двух молекул карбонильных соединений – альдегидов или кетонов. Сходным образом протекает и озонолиз тройных связей, но он ведет к образованию в качестве конечных продуктов карбоновых кислот:



Это дает возможность определять количество и расположение кратных связей в молекуле путем выделения и идентификации продуктов его озонлиза.

Пример. При озонлизе углеводорода с последующим кислотным гидролизом были выделены следующие продукты: формальдегид, муравьиная кислота и глиоксиловая кислота (формилмуравьиная кислота). Установить его строение.

Так как карбоновые кислоты образуются при озонлизе тройных связей, а альдегиды – двойных, то в молекуле имеются и двойная, и тройная связь. Составляя вместе фрагменты, получаем структуру исходного углеводорода:



Реакция Дильса-Альдера

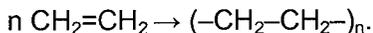
Это реакция между 1,3-диеном и алкеном или алкином (который в этой реакции называется диенофилом) с замыканием шестичленного цикла:



Здесь реализуется 1,4-присоединение к диеновой системе, идущее в одну стадию по согласованному механизму. Поэтому в ходе реакции Дильса-Альдера расположение всех заместителей сохраняется. Более того, сохраняется и пространственное расположение заместителей. Так, в последнем примере две карбоксильные группы и в продукте реакции сохраняют цис-расположение относительно цикла.

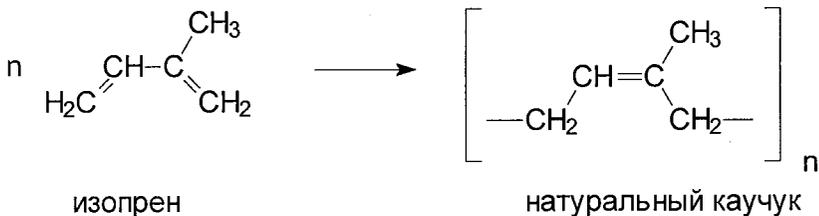
8. Полимеризация.

Полимеризацией называют реакцию соединения большого количества молекул (мономеров) с образованием макромолекул (полимеров), масса которых может достигать 10^6 и более а.е.м. При этом количество молекул мономера в составе полимера (n) называется степенью полимеризации, а повторяющийся фрагмент – структурным звеном. Например:

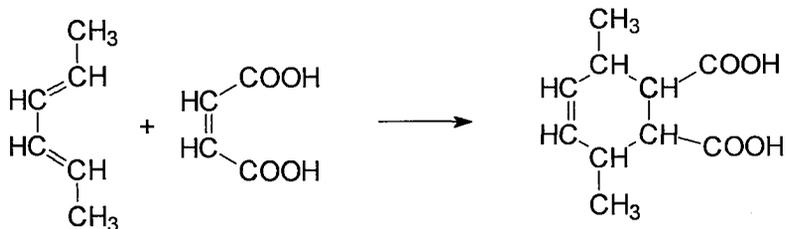


Продукт полимеризации этилена – полиэтилен – находит широкое применение благодаря химической стойкости и водонепроницаемости, а также термопластичности, т.е. свойству постепенно размягчаться и плавиться при нагревании, а при охлаждении снова застывать, что позволяет легко изготавливать изделия необходимой формы.

Полимеризация диенов обычно протекает по типу 1,4-, например, полимеризацией 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) получают каучук, идентичный натуральному, содержащемуся в млечном соке бразильского дерева гевеи:



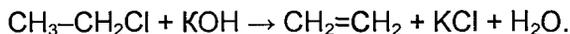
Каучук и получаемая из него путем вулканизации (нагревания с серой) резина обладают свойством эластичности, т.е. свойства обратимо изменять свою форму, что необходимо при производстве шин и т.д. При этом в молекуле полимера образующиеся двойные связи должны иметь цис-конфигурацию (как на схеме), иначе полимер будет уступать природному в эластичности. Этого удалось достичь с помощью катализатора Циглера-Натта (смесь триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и хлорида титана TiCl_4).



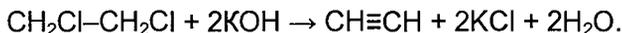
Методы синтеза непредельных углеводородов

1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (отщепление галогеноводородов).

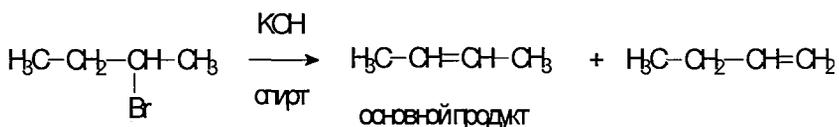
Эта реакция протекает под действием спиртового раствора щелочи при нагревании:



Она может быть использована и в синтезе ацетиленов, например:



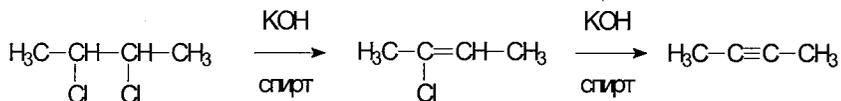
Если в ходе реакции возможно образование двух или более продуктов, то основной из них определяется правилом Зайцева, согласно которому водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода, т.е. несущего меньше всего атомов водорода, например:



Это объясняется большей термодинамической устойчивостью алкенов с более замещенной двойной связью. Также следует отметить, что при реакциях отщепления обычно образуются транс-изомеры алкенов (например, в данном случае транс-бутен-2), что тоже связано с их большей стабильностью.

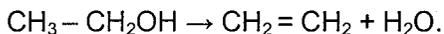
Пример: какой продукт в основном получится при действии избытка спиртового раствора гидроксида калия на 2,3-дихлорбутан?

В данном случае произойдет два последовательных отщепления, так как реагент взят в избытке. При этом согласно правилу Зайцева получатся следующие продукты:

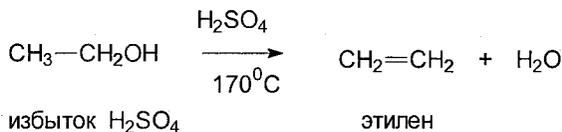
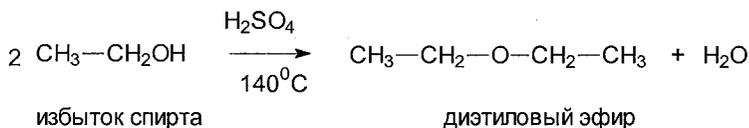


Конечным продуктом будет бутин-2. Очевидно, что бутин-1 можно было бы получить лишь из 1,1-дихлорбутана.

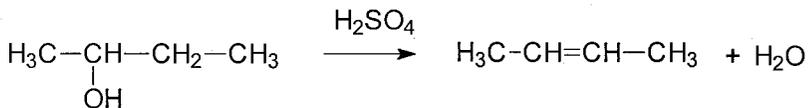
2. Дегидратация (отщепление воды, идет при нагревании с серной кислотой).



При этом одновременно с внутримолекулярной дегидратацией может идти и межмолекулярная реакция:



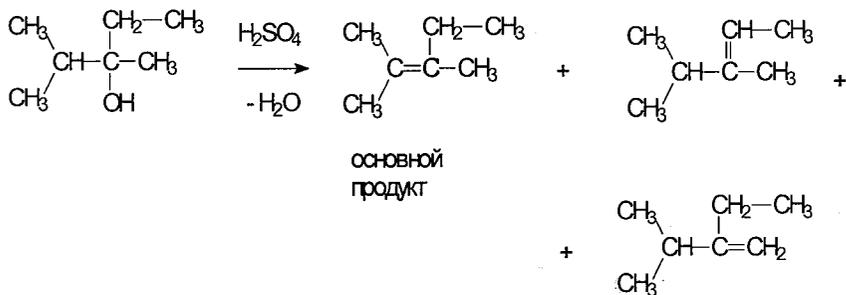
Результат зависит как от температуры, так и от соотношения реагентов и порядка их смешения. Как и дегидрогалогенирование, реакция дегидратации подчиняется правилу Зайцева:



При этом также обычно образуются более термодинамически устойчивые транс-изомеры.

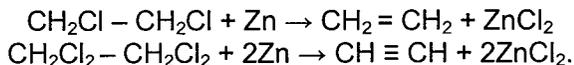
Пример: какие продукты могут образоваться при действии избытка концентрированной серной кислоты на 2,3-диметилпентанол-3 и какой из них будет основным?

Так как в молекуле исходного спирта имеется три типа атомов водорода в положениях, соседних к спиртовой группе, следует ожидать образования трех алкенов:

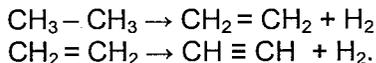


При этом, согласно правилу Зайцева, основным будет первый из них, так как он соответствует отщеплению водорода от наименее гидрированного атома углерода.

3. Дегалогенирование (отщепление галогенов под действием цинка).



4. Дегидрирование (отщепление водорода на катализаторах Ni, Pt, Pd)

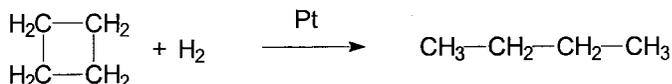
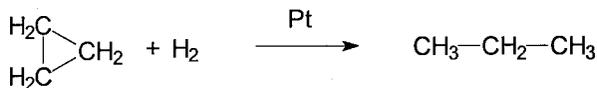


Эта реакция широко используется в промышленности для получения различных непредельных углеводородов, например, бутадиена и изопрена.

Циклоалканы

Циклоалканы – это углеводороды общей формулы C_nH_{2n} , в которых углеродная цепочка замкнута в цикл. Как видно, они изомерны алкенам, однако не содержат кратных связей, и поэтому по сво-

ему химическому поведению мало отличаются от алканов. Исключение составляют лишь малые циклы (3- и 4-членные), которые легко вступают в реакции присоединения с раскрытием цикла, и в этом отношении похожи на алкены:



Такое поведение малых циклов объясняется тем, что в них углы между связями (60° в циклопропане и 90° в циклобутане) сильно отличаются от нормальных тетраэдрических ($109^\circ 28'$). Это приводит к тому, что перекрывание орбиталей происходит не по оси связи, а снаружи от нее, т.е. связи отчасти приобретают характер π -связей, и, соответственно, склонность к присоединению. В циклопентане угол близок к тетраэдрическому (108° , если считать цикл плоским), и он в реакции присоединения уже не вступает.

Литература

[1], с. 50–105, 274–296, [2], с. 67–103, 150–181.

Вопросы для самопроверки

1. Напишите реакцию хлорирования и бромирования 2,3-диметилбутана и рассчитайте соотношение изомеров, образующихся в ходе замещения в каждом случае.
2. Напишите реакции гидробромирования, гидратации, окисления перманганатом калия и озонлиза натурального каучука.
3. Напишите реакцию Дильса-Альдера между циклопентадиеном и пропеновой кислотой.

Тема 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Арены (ароматические углеводороды ряда бензола) – углеводороды общей формулы C_nH_{2n-6} , в состав которых входит бензольное ядро.

Родоначальником гомологического ряда аренов является бензол, который в современной химии изображается в виде резонанса (усреднения) двух структур, между которыми ставится обоюдоострая стрелка (значок резонанса), или же в виде шестиугольника с вписанной в него окружностью:



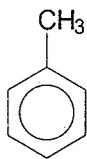
резонансные структуры

Этим отражают то, что в молекуле бензола все связи одинаковы, в нем нет простых и двойных связей, а они все как бы полуторные:

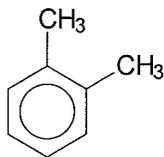
| Связи | C–C (алканы) | C=C (бензол) | C=C (алкены) | C≡C (алкины) |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Длина, нм | 0,154 | 0,140 | 0,134 | 0,120 |

Это объясняется тем, что в молекуле бензола р-орбитали каждого атома перекрываются с двумя соседними, образуя единую циклическую π -систему из шести электронов, в которой электроны делокализованы, т.е. могут свободно перемещаться по всему кольцу. Это приводит к значительной энергетической стабилизации молекулы бензола, которая составляет 36 ккал/моль по сравнению с тремя молекулами этилена. Таким образом, ароматичность в современном понимании – это явление значительной энергетической стабилизации циклических полностью сопряженных систем π -электронов. Это очень большой энергетический выигрыш, поэтому в большинстве реакций бензольное кольцо сохраняется, т.е. арены ведут себя не как алкены (которые обычно вступают в реакции присоединения), а, скорее, как алканы, для которых характерны реакции замещения. Учитывая симметрию бензольного кольца, может существовать лишь один изомер монозамещенного арена, например, метилбензола (толуола). Если же в кольце стоит два заместителя, то возможно существование трех изомеров положения, напри-

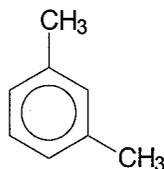
мер, для диметилбензолов (ксилолов), что отражают цифрами или приставками орто-, мета- или пара-:



метил-
бензол
(толуол)



1,2-диметил-
бензол
(орто-ксилол)



1,3-диметил-
бензол
(мета-ксилол)

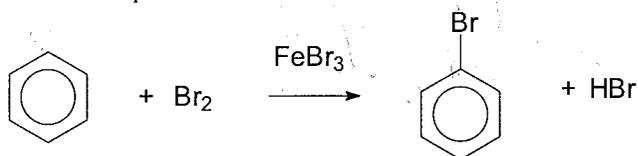


1,4-диметил-
бензол
(пара-ксилол)

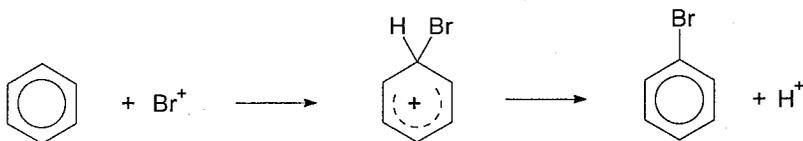
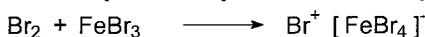
Химические свойства аренов:

1. Галогенирование (замещение водорода на галоген).

В отличие от алкенов и алкинов, арены не обесцвечивают при комнатной температуре бромную воду. Реакция с бромом протекает лишь при нагревании в присутствии железного катализатора, точнее, бромида железа, образующегося при взаимодействии металлического железа с бромом:

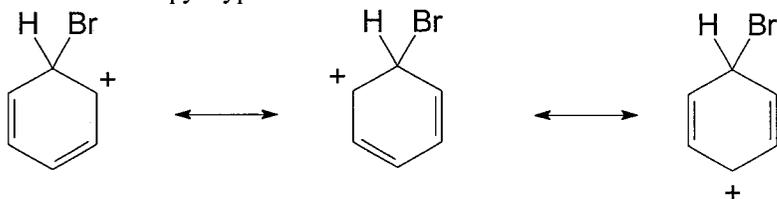


Эта реакция протекает по следующему механизму:



σ -КОМПЛЕКС

Поскольку кольцо атакуется положительно заряженным атомом брома (электрофилом), данный механизм называют электрофильным замещением. В качестве промежуточной частицы при этом возникает положительно заряженный σ -комплекс, в котором ароматичность бензольного кольца нарушается, но она восстанавливается после отщепления протона. Пунктирный полукруг со знаком $+$ в центре означает, что в σ -комплексе положительный заряд делокализован, что может быть отражено в виде совокупности трех резонансных структур:



σ -комплекс (три резонансные структуры)

Как видно из схемы, для σ -комплекса удается изобразить лишь такие структуры, в которых положительный заряд попадает в орто- или пара-положения бензольного кольца. Этим и определяется основная закономерность замещения в кольце: если в кольце стоит донор электронной плотности (например, метильная группа), то наличие положительного заряда рядом с ним выгодно, и поэтому замещение в основном пойдет в орто- или пара-положения к нему. Кроме того, донор ускоряет замещение, так как участвует в делокализации положительного заряда. При этом роль донора может играть не только группировка с менее электроотрицательными атомами, но и атом с неподеленной парой электронов (например, кислород или азот в группах $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$), которая при этом может вступать в сопряжение с кольцом и также участвовать в делокализации положительного заряда. Если же в кольце стоит акцептор электронной плотности (например, группа $-\text{NO}_2$), то, наоборот, наличие положительного заряда рядом с ним невыгодно, и замещение будет в основном идти в мета-положения. Кроме того, акцепторы будут замедлять реакцию замещения, так как они не уменьшают, а увеличивают положительный заряд в бензольном кольце. Таким образом, все заместители делятся на две большие группы: орто-

пара- и мета-ориентанты. Приведем полный список тех и других заместителей с учетом их влияния на скорость замещения:

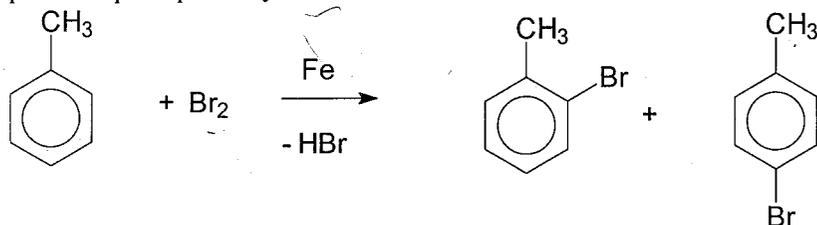
| | |
|--|---|
| I. Орто-пара-ориентанты | |
| 1) сильно активирующие кольцо | -OH, -NH ₂ , -NHR, NR ₂ |
| 2) умеренно активирующие кольцо | -OR, -NHCOR |
| 3) слабо активирующие кольцо | -R (алкил), -Ar (арил) |
| 4) слабо дезактивирующие кольцо | -F, -Cl, -Br, -I (галогены) |
| II. Мета-ориентанты (сильно дезактивирующие кольцо) | |
| | -NO ₂ , -SO ₃ H, -CHO, -COR, -COOR, -COOH, -CN, -CHal ₃ , -NH ₃ ⁺ |

Особое положение в этой таблице занимают галогены, которые за счет наличия неподеленных пар электронов являются орто-пара-ориентантами, но вследствие своей высокой электроотрицательности все же дезактивируют кольцо.

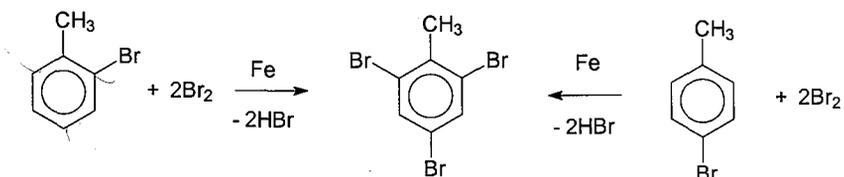
Если в кольце стоит несколько заместителей и их влияние не согласовано, то влияние орто-пара-ориентантов всегда преобладает над влиянием мета-ориентантов, а в случае нескольких орто-пара-ориентантов преобладает влияние тех, которые активируют кольцо, а если их несколько, то тех, которые сильнее его активируют. Это дает возможность предвидеть результат замещения в кольце и использовать эти реакции в синтетических целях.

Пример: написать продукты бромирования толуола в случае недостатка и избытка реагента.

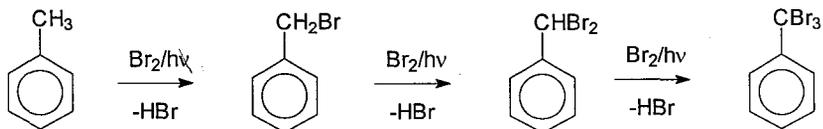
Поскольку метильная группа относится к орто-пара-ориентантам, то при недостатке брома получится смесь орто- и пара-изомеров бромтолуола:



В полученных соединениях влияние заместителей не согласовано, так как каждый из них является орто-пара-ориентантом. Но метильная группа активирует ядро, а галоген дезактивирует, поэтому влияние метильной группы преобладает, и дальнейшее замещение пойдет в орто-пара-положения к метилу, в условиях избытка брома получится 2,4,6-трибромтолуол:

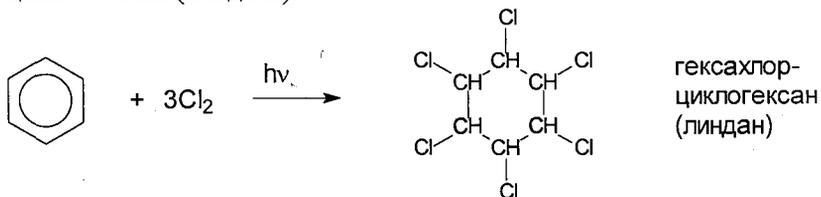


Помимо замещения в ядре возможно и галогенирование боковой цепи, но оно протекает не в присутствии железа, а при освещении, и идет по радикальному механизму, как и для алканов:



При этом возможно последовательное замещение всех трех атомов водорода.

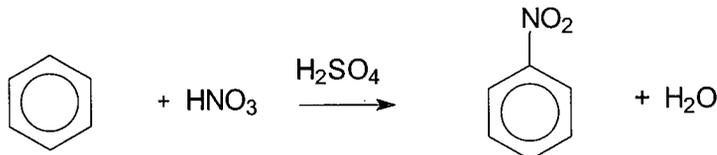
При взаимодействии с хлором при освещении для самого бензола реализуется достаточно редкая для бензольного кольца ситуация: идет не замещение, а присоединение сразу трех молекул хлора с разрушением ароматического кольца и образованием гексахлорциклогексана (линдана):



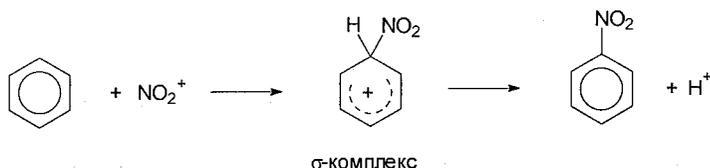
Продукт этой реакции относится к группе хлороорганических инсектицидов.

2. Нитрование (замещение водорода на нитрогруппу).

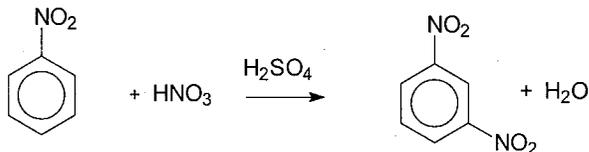
Эта реакция идет под действием азотной кислоты в присутствии концентрированной серной в качестве катализатора:



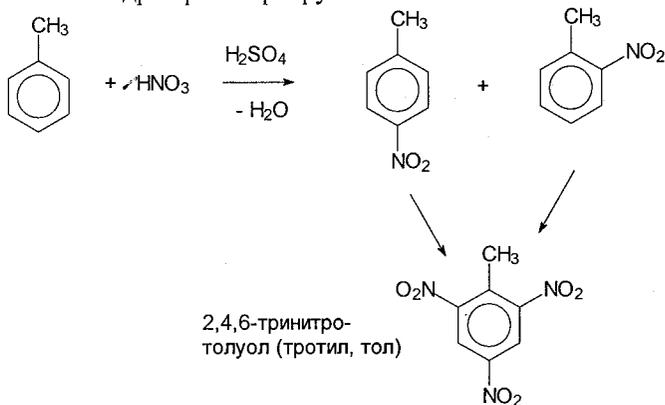
Процесс протекает по следующему механизму:



Этот механизм также относится к разряду электрофильного замещения, так как ядро тоже атакуется положительно заряженной частицей – катионом нитрония NO_2^+ . Поэтому к этой реакции относятся те же закономерности относительно направления замещения, которые указаны выше для галогенирования. Например, при нагревании бензола с избытком азотной кислоты в жестких условиях образуется метадинитробензол, так как нитро-группа относится к мета-ориентантам:



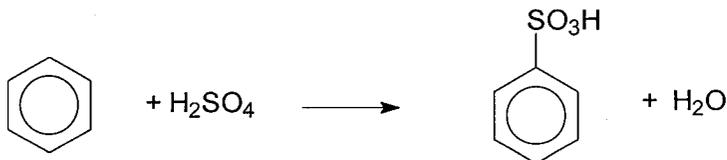
При этом вторая стадия нитрования пойдет гораздо медленнее, так как нитро-группа относится к сильным дезактиваторам (замедляет реакцию приблизительно в 1 млн. раз). Поэтому ввести в кольцо третью нитрогруппу весьма сложно. Однако при нитровании толуола, который более активен к электрофильному замещению, удастся ввести в ядро три нитрогруппы:



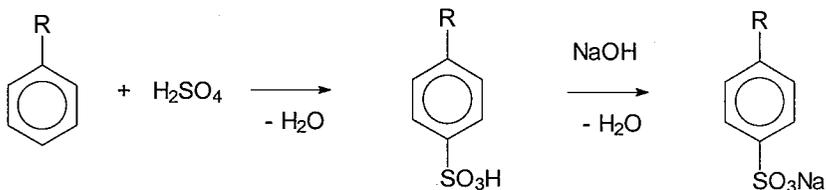
Как видно, в промежуточно образующихся орто- и пара-нитротолуолах влияние заместителей согласовано и дальнейшее замещение идет однозначно. Получающийся продукт используется в качестве взрывчатого вещества.

3. Сульфирование.

Эта реакция протекает при нагревании с концентрированной серной кислотой и ведет к сульфокислотам, например, из бензола получается бензолсульфокислота:



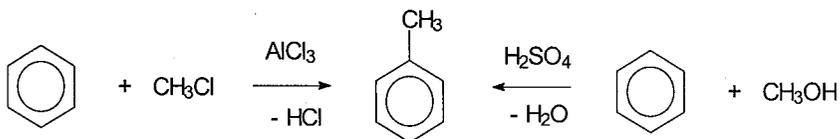
Сульфирование алкилбензолов с длинными алифатическими радикалами идет в основном в пара-положение:



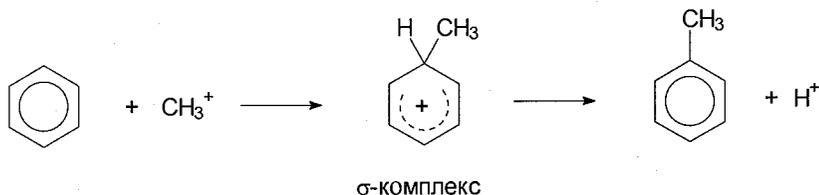
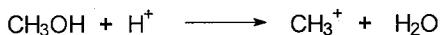
Натриевые соли образующихся при этом сульфокислот с длинным алкильным радикалом используются в качестве синтетических моющих средств.

4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу (введение алкильного радикала).

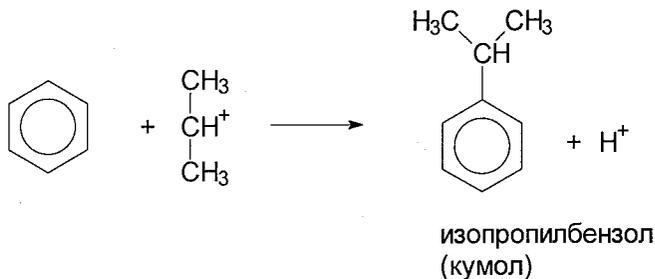
Реакция осуществляется действием алкилгалогенидов в присутствии хлористого алюминия либо действием спиртов или алкенов в присутствии серной кислоты:



Механизм реакции также относится к типу электрофильного замещения и включает в себя образование карбкатиона и замещение им протона:



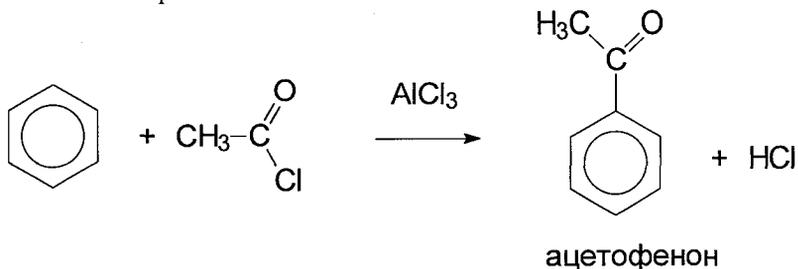
Если в качестве исходного реагента используется алкен, то ход реакции аналогичен. Если при этом возможно образование изомеров, то основным будет тот, который соответствует более устойчивому карбкатиону:



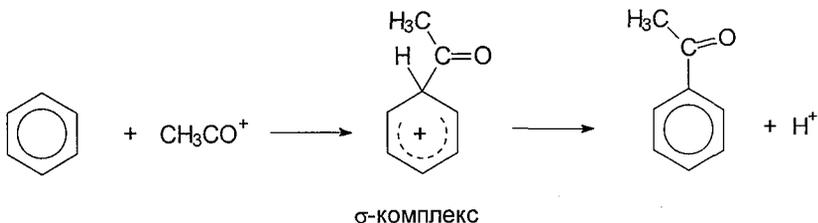
В данном случае из двух возможных катионов образуется более устойчивый вторичный и получается изопропилбензол. Таким образом, данная реакция тоже подчиняется правилу Марковникова, если рассматривать ее как присоединение бензола по двойной связи пропилена.

5. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу (введение в ядро ацильного остатка).

Ацильный радикал – это остаток карбоновой кислоты R-CO. Он может быть введен в бензольное ядро действием галогенангидридов или ангидридов кислот в присутствии хлористого алюминия как катализатора:

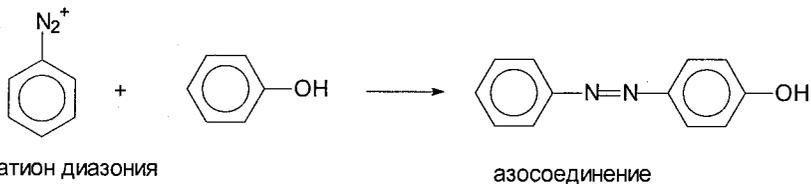
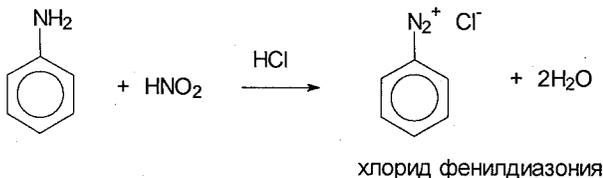


Механизм ацилирования полностью аналогичен механизму алкилирования:



6. Азосочетание (образование азосоединений).

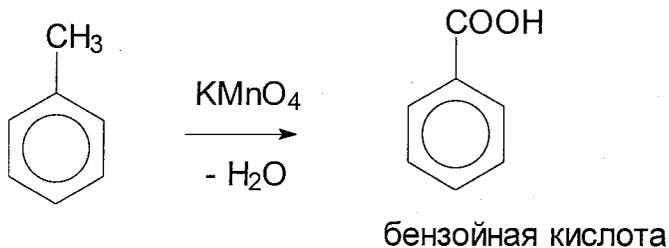
Эта реакция также представляет собой электрофильное замещение, в котором роль электрофила играет катион диазония, образующийся из ароматических аминов (анилинов) при воздействии азотистой кислоты:



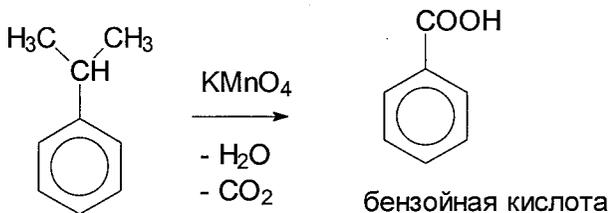
В эту реакцию вступают лишь бензольные ядра, содержащие сильно или умеренно активирующие группы, например, фенол. При этом замещение обычно идет в пара-положение из-за большого объема катиона и приводит к азосоединениям. Азосоединения всегда окрашены, и это связано с наличием азо-группы ($-\text{N}=\text{N}-$). Группы, придающие молекуле способность к поглощению квантов видимого света, называются хромофорами. Многие азосоединения используются в качестве красителей.

7. Окисление перманганатом калия

В отличие от алкенов и алкинов, арены при комнатной температуре не обесцвечивают водный раствор KMnO_4 . Однако при длительном нагревании окисление все же происходит, но оно затрагивает не бензольное кольцо, а только боковую цепь, и приводит к карбоновым кислотам:



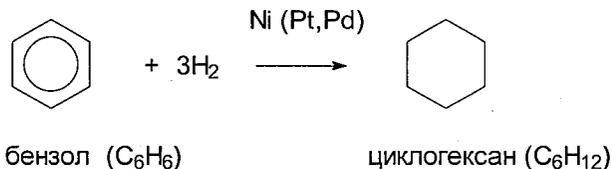
При этом следует заметить, что результат окисления не зависит от длины углеродной цепочки и все остальные атомы углерода переходят в CO_2 :



Эта реакция используется для установления расположения алкильных радикалов в кольце по продукту окисления.

8. Гидрирование (присоединение водорода).

Это одна из немногих реакций, где бензол, подобно алкенам, вступает в реакцию присоединения, что приводит к разрушению ароматической системы:



Эта реакция идет при присутствии тех же катализаторов, что и гидрирование алкенов, но в гораздо более жестких условиях.

СОСТАВЛЕНИЕ ПОЛНЫХ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В органической химии в качестве окислителей чаще всего используются перманганат калия или бихромат калия. Как известно, в нейтральной или слабощелочной среде перманганат-анион восстанавливается до диоксида марганца (MnO_2), а в кислой – до иона двухвалентного марганца (Mn^{2+} , или MnSO_4 , если кислота серная). Бихромат-анион обычно используется в кислой среде, и восстанов-

ливается при этом до иона трехвалентного хрома (Cr^{3+} , или $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если кислота серная). Это необходимо помнить при составлении полных уравнений окислительно-восстановительных реакций. В неорганической химии обычно используется метод электронного баланса, однако в органической химии этот метод не очень удобен. Поэтому здесь процесс окисления удобнее рассматривать, как передачу атомов водорода от органического соединения к окислителю, и составлять баланс не по электронам, а по атомам водорода: количество атомов водорода, отданных восстановителем, должно быть равно количеству атомов водорода, связанных окислителем. Поэтому для составления полных уравнений может быть использован следующий алгоритм:

1) написать обе полуреакции (окисление и восстановление) в сокращенной ионной форме;

2) уравнять заряд в обеих частях каждого уравнения с помощью ионов H^+ или OH^- . При этом в левой части уравнения соответствующие ионы можно писать, только если они даны в условии задачи, как исходные соединения. Подробнее об этом см. ниже в примерах;

3) уравнять кислород в обеих частях уравнения с помощью молекул H_2O ;

4) уравнять водород с помощью атомов H (нейтральных);

5) составить баланс по нейтральным атомам H ;

6) написать общее сокращенное ионное уравнение с учетом баланса;

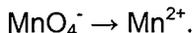
7) написать полное уравнение (дополнить противоионами, не участвующими в реакции).

Пример. Написать уравнение окисления этилена водным раствором перманганата калия при комнатной температуре: а) в кислой среде в присутствии серной кислоты; б) в нейтральной среде.

а) Согласно алгоритму, начинаем с составления уравнений обеих полуреакций в сокращенной ионной форме. Этилен окисляется перманганатом калия при комнатной температуре до этиленгликоля (независимо от среды). Следовательно, полуреакция окисления выглядит так:



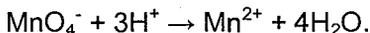
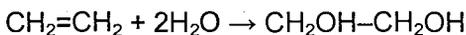
Перманганат-анион в кислой среде переходит в ион двухвалентного марганца:



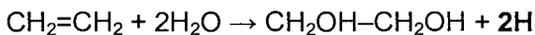
Далее уравниваем заряд. В первой полуреакции в этом нет необходимости, а во второй заряды в обеих частях уравнения не равны. Их можно уравнивать двумя способами – либо написать в левой части уравнения 3H^+ , либо в правой 3OH^- . В случае кислой среды мы выбираем первый вариант, так как кислота дана в условии как реагент:



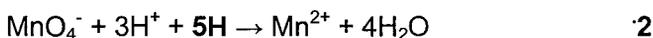
После этого уравниваем кислород с помощью воды:



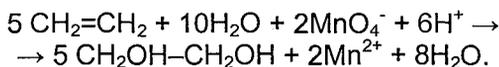
Затем уравниваем водород с помощью нейтральных атомов Н:



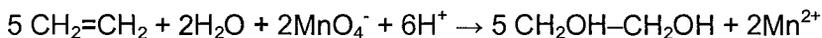
Далее составляем баланс по атомам Н так, чтобы число отданных атомов было равно числу принятых:



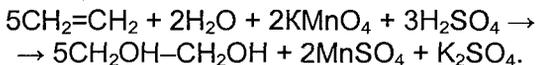
Записываем суммарное уравнение, умножая полуреакции на соответствующие коэффициенты:



Сокращаем молекулы воды:



и дописываем противоионы:

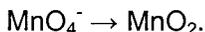


При этом учитываем, что 6H^+ соответствуют трем молекулам серной кислоты, и что вводя противоионы калия, мы получаем его сульфат в правой части уравнения. Правильность составленного уравнения проверяется по кислороду. В данном случае в обеих частях уравнения по 22 атома кислорода – значит уравнение составлено правильно.

б) Согласно алгоритму, опять начинаем с составления уравнений обеих полуреакций в сокращенной ионной форме. Как уже отмечено ранее, этилен окисляется перманганатом калия при комнатной температуре до этиленгликоля (независимо от среды). Следовательно, полуреакция окисления не изменится, и мы можем взять ее в готовом виде из пункта «а»:



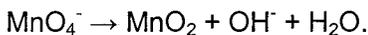
Перманганат-анион в нейтральной среде переходит в диоксид марганца:



Далее уравниваем заряды. Их также можно уравнивать двумя способами: либо написать в левой части уравнения H^+ , либо в правой OH^- . В случае нейтральной среды мы не можем написать протон в левой части уравнения, так как кислоты в исходной смеси нет. Следовательно, остается второй вариант:



После этого уравниваем кислород с помощью воды:



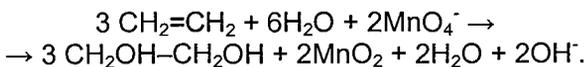
Затем уравниваем водород с помощью нейтральных атомов H:



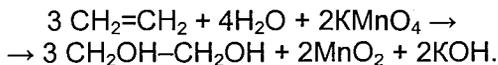
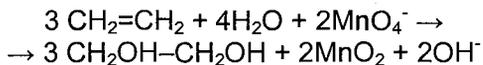
Далее составляем баланс по атомам H так, чтобы число отданных атомов было равно числу принятых:



Записываем суммарное уравнение, умножая полуреакции на соответствующие коэффициенты:



Сокращаем молекулы воды и дописываем противоионы:

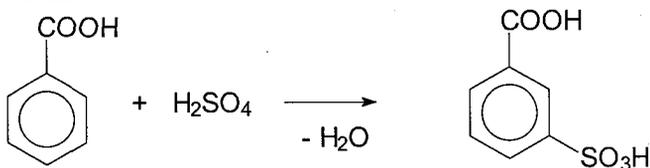


Правильность составленного уравнения также проверяется по кислороду. В данном случае в обеих частях уравнения по 12 атомов кислорода – значит уравнение составлено правильно.

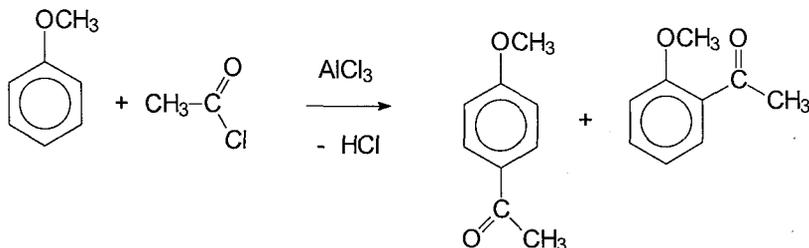
ЗАДАЧИ НА РЕАКЦИИ АРЕНОВ

Пример 1. Написать основные продукты: а) сульфирования бензойной кислоты; б) ацилирования метоксибензола хлористым ацетилом; в) бромирования пара-нитротолуола в присутствии железа и при освещении; г) нитрования пара-метокситолуола. Считать во всех случаях, что реагент взят в недостатке.

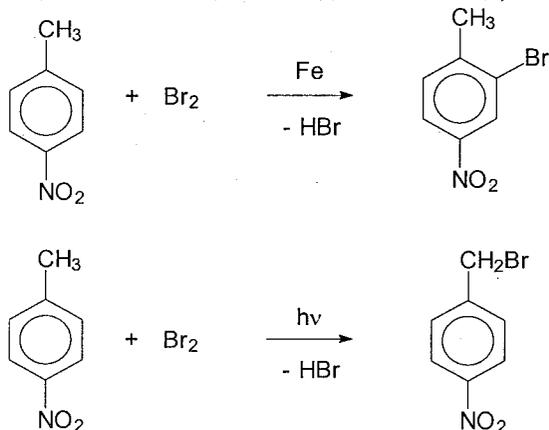
а) Так как карбоксильная группа в бензойной кислоте является мета-ориентантом, основным продуктом будет мета-изомер сульфокислоты:



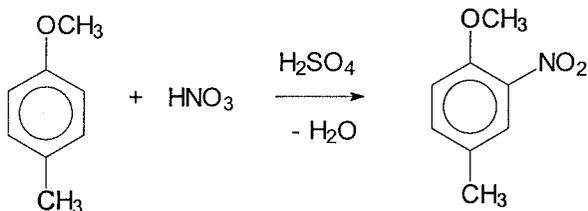
б) Так как метокси-группа – орто-пара-ориентант, то при ацилировании метоксибензола получится смесь орто- и пара-изомеров:



в) Бромирование в присутствии железа протекает в бензольное кольцо. Так как метил – орто-пара-ориентант, а нитро-группа – мета-ориентант, то их влияние согласовано и замещение пойдет в орто-положение к метилу (оно же мета- по отношению к нитрогруппе). При освещении же замещение пойдет не в кольцо, а в боковую цепь:

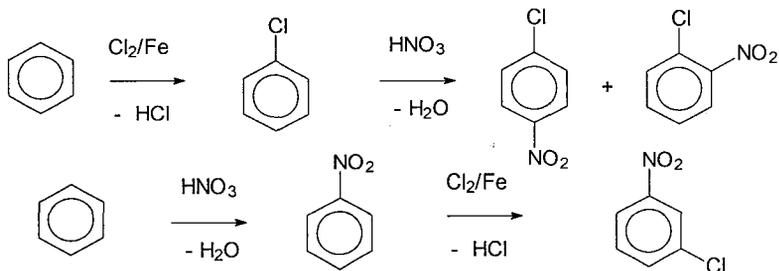


г) В пара-метокситолуоле влияние метильной и метоксильной групп не согласовано, так как они обе являются орто-пара-ориентантами. Однако метоксильная группа – более сильный активатор электрофильного замещения, поэтому ее влияние будет преобладать, и нитрование в основном пойдет в орто-положение именно по отношению к метоксильной группе:



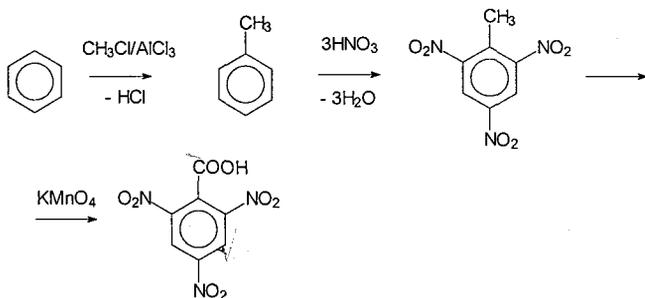
Пример 2. Синтезировать из бензола следующие соединения: а) пара-нитрохлорбензол; б) мета-нитрохлорбензол; в) 2,4,6-тринитробензойную кислоту; г) пара-метоксиметилбензол. Во всех случаях считать, что смесь орто- и пара-изомеров можно разделить на индивидуальные соединения.

а, б) Атом хлора вводится в кольцо хлорированием в присутствии железа, а нитрогруппа – нитрованием азотной кислотой. При этом результат определяется порядком проведения этих реакций. Если сначала провести хлорирование, то атом хлора, будучи орто-пара-ориентантом, направит нитрование в орто и пара-положения, и мы получим пара-нитрохлорбензол. Если же наоборот, сначала ввести в кольцо нитрогруппу, то она, будучи мета-ориентантом, направит хлор в мета-положение, и получится мета-нитрохлорбензол:



в) Поскольку карбоксильная группа является мета-ориентантом, то нитрованием бензойной кислоты целевой продукт получить невозможно. Однако карбоксильная группа вводится в кольцо окислением боковой цепи аренов, например, толуола, и, следовательно, можно провести нитрование избытком азотной кислоты перед окислением, что приведет к нужному изомеру, так как метильная группа – это орто-пара-ориентант:

г) Решение этого задания см. в теме галогенпроизводные углеводородов.



Литература

[1], с. 296–344, 419–442, [2], с. 235–266.

Тема 4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Спирты и фенолы

Спирты – это производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на гидроксильные группы (-ОН). По количеству ОН-групп в молекуле спирты делятся на одно- и многоатомные. По характеру углеводородного радикала они делятся на алифатические спирты и ароматические (фенолы).

Физические свойства спиртов довольно существенно отличаются от свойств углеводородов. Так, уже первый член гомологического ряда спиртов – метанол (СН₃ОН) – является жидкостью с довольно высокой температурой кипения (65°С). Кроме того, низшие спирты хорошо растворимы в воде, а метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой во всех отношениях. Эти различия связаны с тем, что связь О–Н весьма полярна, атом водорода несет на себе довольно большой положительный заряд и становится способным к образованию водородных связей с отрицательно заряженным атомом кислорода в других молекулах спирта или молекулах воды:

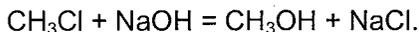


Хотя прочность водородных связей невелика (она примерно в 10 раз слабее обычной ковалентной связи), они все же удерживают молекулы около друг друга и затрудняют их переход в газовую фазу, что приводит к росту температур кипения. Образованием водородных связей с водой объясняется и хорошая растворимость спиртов в воде.

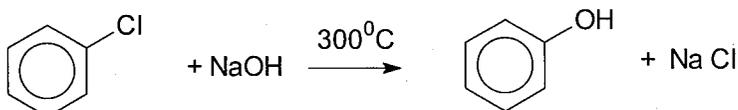
Методы синтеза спиртов

1. Гидролиз галогенпроизводных.

Реакция проводится обычно с водным раствором щелочи при нагревании:

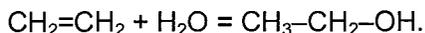


Возможно осуществить и гидролиз аралгалогенидов, но в гораздо более жестких условиях, и это обычно удается только в промышленности:



2. Гидратация алкенов.

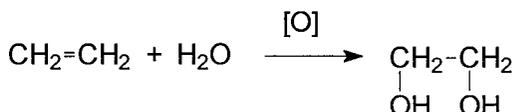
Например, именно путем гидратации в промышленности получают этанол:



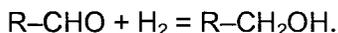
Реакция катализируется серной или фосфорной кислотой.

3. Окисление алкенов.

Эта реакция приводит к многоатомным спиртам, например, к этиленгликолю:



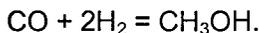
4. Восстановление карбонильных соединений.



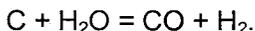
Восстановление проводится водородом на никелевом катализаторе или иными реагентами.

5. Синтез метанола из водяного газа.

Это основной промышленный метод получения метанола:

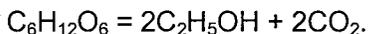


Эта реакция проводится при 300 °С и давлении 100 атм на катализаторе $\text{Cu} + \text{ZnO}$. Исходную смесь газов (водяной газ) получают пропусканием водяного пара через раскаленный уголь:



6. Из природных источников.

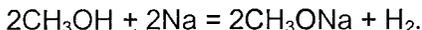
Метанол может быть выделен из смеси продуктов при сухой перегонке древесины, а этанол образуется при спиртовом брожении глюкозы. Этот процесс протекает в клетках дрожжей:



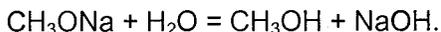
Химические свойства спиртов и фенолов

1. Кислотность.

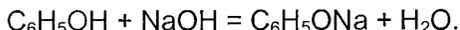
Наличие в молекуле спиртов гидроксильной группы с атомом водорода, несущим большой положительный заряд, создает возможность его отщепления в виде H^+ , т.е. проявления спиртами кислотных свойств. Однако алифатические спирты – очень слабые кислоты, они не изменяют окраску индикаторов в водных растворах и не взаимодействуют со щелочами. Их кислотные свойства проявляются лишь при взаимодействии со щелочными металлами:



Образующийся продукт – метилат натрия, будучи солью очень слабой кислоты – спирта, разрушается водой и поэтому не может быть получен в водном растворе из спирта и щелочи.



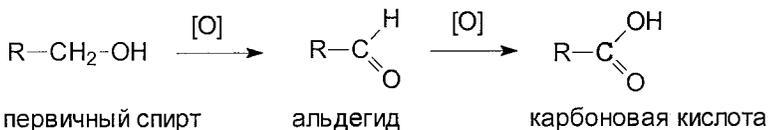
Однако фенолы – более сильные кислоты, и образуют соли – феноляты – не только при взаимодействии с натрием, но и при реакции со щелочами в водном растворе:



2. Окисление.

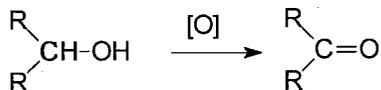
Протекание реакции окисления зависит от типа спирта:

а) Первичные спирты.



Продукт окисления первой стадии – альдегид – легко окисляется дальше, поэтому при действии избытка сильных окислителей (перманганат калия, бихромат калия) реакция идет до карбоновых кислот. Остановить окисление на первой стадии можно, если отгонять легколетучий альдегид из реакционной смеси или использовать более слабые окислители (например, оксид меди CuO).

б) Вторичные спирты.



вторичный спирт

кетон

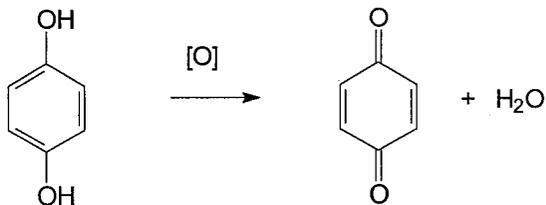
В данном случае окисление протекает в одну стадию, так как кетоны окисляются только в жестких условиях.

в) Третичные спирты.

Поскольку в молекулах третичных спиртов $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$ в α -положении нет атома водорода, то они в реакции окисления непосредственно не вступают. Однако в кислой среде они могут отщеплять воду с образованием алкенов, которые могут окисляться.

г) Фенолы.

Простейший фенол реагирует с окислителями, но реакция протекает неоднозначно. Однозначно окисляются фенолы с двумя гидрокси-группами, например, гидрохинон:



гидрохинон

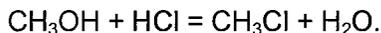
пара-бензохинон

Восстановительные свойства гидрохинона используются в фотографии (там он восстанавливает бромид серебра до металлического серебра, которое и создает черно-белое изображение).

3. Взаимодействие с кислотами:

а) С галогеноводородными кислотами.

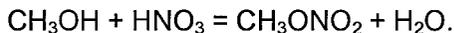
Продуктами этой реакции являются галогениды:



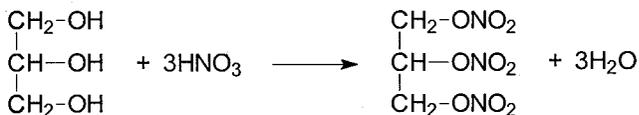
В эту реакцию вступают спирты, но не фенолы.

б) С азотной кислотой.

Эта реакция ведет к эфирам азотной кислоты – нитратам, например, к метилнитрату:



При взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуется тринитрат глицерина (историческое название – нитроглицерин), взрывчатое вещество, входящее в состав динамита:



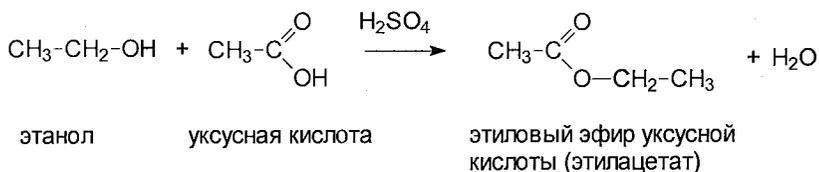
глицерин

тринитрат глицерина

Фенолы взаимодействуют с азотной кислотой по-другому, они испытывают электрофильное замещение в бензольном кольце (см. свойство 4).

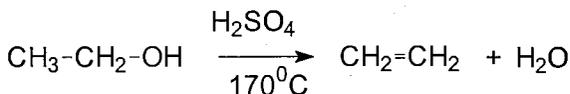
в) Реакция с органическими кислотами;

Эта реакция, протекающая при нагревании смеси спирта и карбоновой кислоты в присутствии серной кислоты, ведет к сложным эфирам:

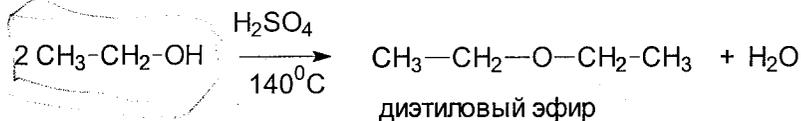


4. Дегидратация спиртов.

а) Внутримолекулярная дегидратация (ведет к алкенам):



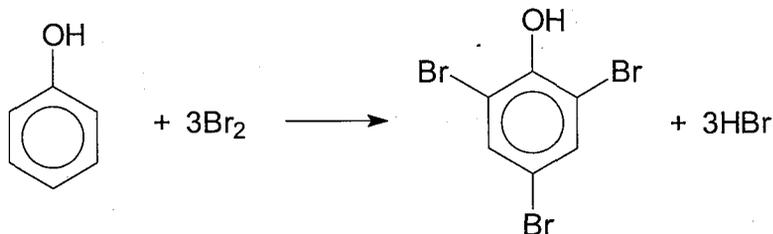
б) Межмолекулярная дегидратация (ведет к простым эфирам):



5. Замещение в кольце фенолов.

а) бромирование;

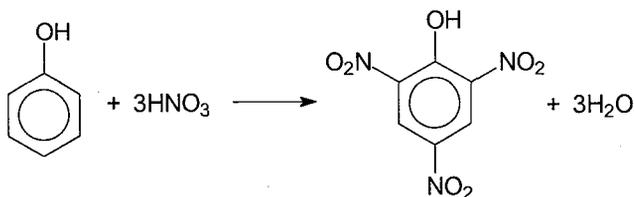
Поскольку гидроксигруппа очень сильно активует кольцо к электрофильному замещению, то при реакции фенола с бромной водой сразу образуется продукт замещения трех атомов водорода:



Образование белого осадка 2,4,6-трибромфенола при смешении с бромной водой является качественной реакцией на фенол.

б) нитрование;

При реакции с азотной кислотой в кольцо можно ввести сразу три нитро-группы:

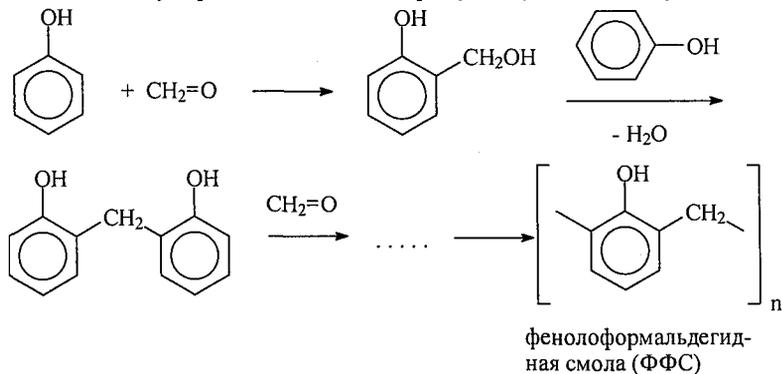


2,4,6-тринитрофенол
(пикриновая кислота)

Пикриновая кислота также используется в качестве взрывчатого вещества.

в) поликонденсация с формальдегидом;

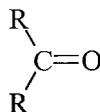
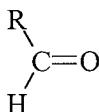
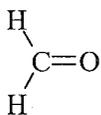
Реакциями поликонденсации называются реакции образования макромолекул из небольших молекул, сопровождающиеся выделением низкомолекулярного побочного продукта (в данном случае воды):



Фенолоформальдегидные смолы в смеси с различными наполнителями используются в производстве пластмасс – фенопластов.

Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)

Карбонильные соединения – соединения, содержащие фрагмент С=О, называемый карбонильной группой. Если карбонильная группа связана хотя бы с одним атомом водорода, то такие соединения называют альдегидами, а если с двумя углеводородными радикалами, то это кетоны:

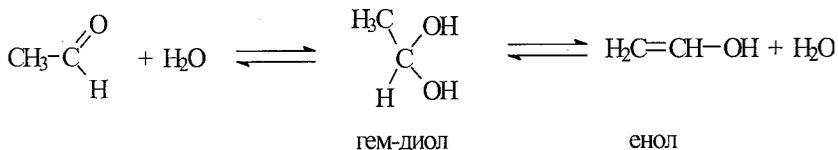


альдегиды

кетоны

Химические свойства альдегидов и кетонов

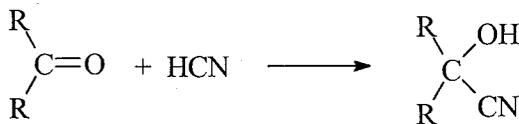
1. Присоединение воды и равновесия в водных растворах. Приведем эти равновесия на примере ацетальдегида (этаналь):



В водном растворе в равновесии с карбонильными соединениями находятся их гидратные формы (гем-диолы) и енольные формы, однако их в равновесной смеси, как правило, очень мало, и основной формой является все же соответствующий альдегид (кетон).

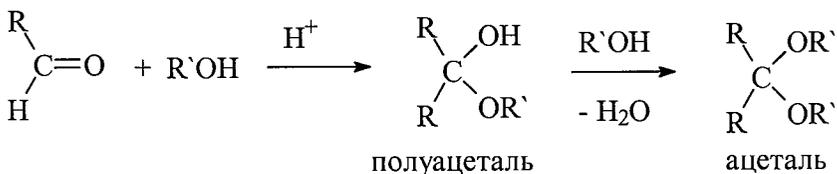
2. Присоединение синильной кислоты.

Реакция ведет к циангидринам:



3. Присоединение спиртов.

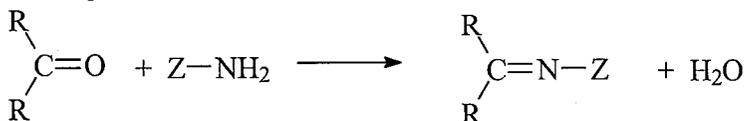
Приведем ее на примере альдегидов:



В случае кетонов реакция протекает аналогично, приводя к полукеталам и кеталам.

4. Реакция с аминосоединениями.

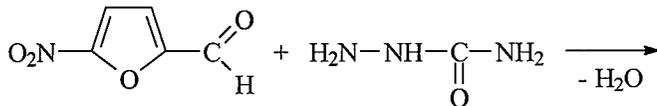
Она протекает по следующей общей схеме:



При этом образуются азотистые производные карбонильных соединений, которые в зависимости от вида группы Z имеют следующие названия:

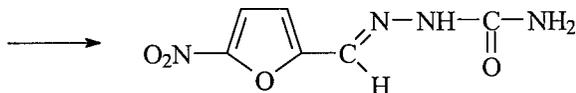
| Формулы исходных | Названия исходных | Формула продукта | Название продукта |
|--|-------------------|---|-------------------------|
| $\text{R}'-\text{NH}_2$ (R' – это алкил или арил) | Амины | $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ | Имины (основания Шиффа) |
| $\text{R}'-\text{NH}-\text{NH}_2$ (R' то же) | Гидразины | $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}'$ | Гидразоны |
| $\text{HO}-\text{NH}_2$ | Гидросиламин | $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ | Оксимы |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ | Семикарбазид | $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ | Семикарбазоны |

Эти производные используются для выделения, очистки и характеристики карбонильных соединений, многие из них используются в медицине, например, фурацилин (синтетический антибактериальный препарат):



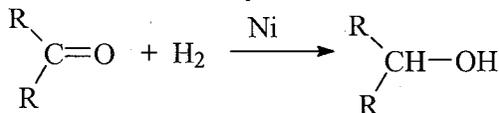
5-нитрофурфурол

семикарбазид



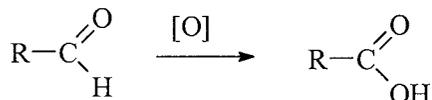
фурацилин (семикарбазон 5-нитрофурфурола)

5. Восстановление до спиртов.

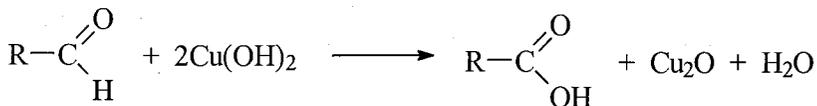


6. Окисление (только для альдегидов).

Альдегиды очень легко окисляются до карбоновых кислот:



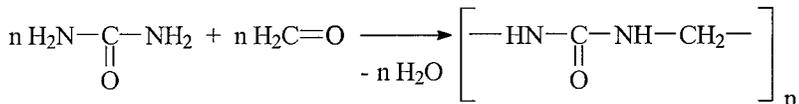
При этом в качестве окислителей могут выступать не только перманганат или бихромат калия, но и такие мягкие окислители, как оксид серебра Ag_2O или гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При этом оксид серебра восстанавливается до металлического серебра, которое обычно выделяется на стенках пробирки в виде блестящего налета (реакция серебряного зеркала), а гидроксид меди (II) восстанавливается до гидроксида меди (I), который далее разлагается на оксид меди (I) Cu_2O оранжево-красного цвета и воду:



Легко протекающие реакции окисления альдегидов аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди (II) используются как качественные реакции на альдегидную группу.

7. Поликонденсация с фенолом или мочевиной.

Реакция поликонденсации с фенолом уже была описана ранее (см. реакции замещения в кольце фенолов, с. 29). Аналогичным образом протекает и реакция с мочевиной:



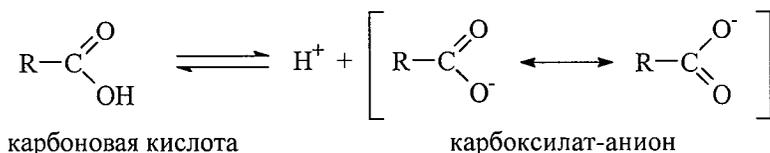
мочевина-формальдегидная смола

На основе смесей мочевино-формальдегидных смол с различными наполнителями получают пластмассы – аминопласты.

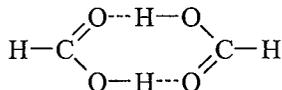
Методы синтеза альдегидов и кетонов в основном были рассмотрены в предыдущих разделах (см. окисление спиртов, гидратацию алкинов (реакция Кучерова), гидролиз дигалогенидов, ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу).

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты – соединения, содержащие в своем составе карбоксильную группу COOH. Они проявляют кислотные свойства, так как гидроксильная группа расположена рядом с сильноакцепторной карбонильной группой, что приводит к увеличению полярности связи O–H и облегчает отщепление протона. Кроме того, в образующемся анионе отрицательный заряд может находиться на обоих атомах кислорода, что приводит к его дополнительной стабилизации:



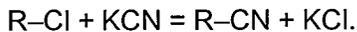
Как и спирты, молекулы карбоновых кислот могут образовывать водородные связи друг с другом, что приводит к довольно высоким температурам кипения. Так, уже первый член ряда – муравьиная кислота – это жидкость с температурой кипения 101°C, т.к. ее молекулы образуют прочные димеры за счет водородных связей:



Образованием водородных связей с молекулами воды объясняется и то, что низшие карбоновые кислоты смешиваются с водой во всех отношениях.

Для карбоновых кислот и их солей исторические названия используются чаще, чем названия по номенклатуре IUPAC, поэтому приведем исторические названия наиболее важных карбоновых кислот и их солей:

Другой путь синтеза нитрилов – это взаимодействие галогенидов с цианидами:



Возможные взаимные переходы производных карбоновых кислот изображены на схеме (рис. 1).

На этой схеме буквами обозначены следующие реагенты:
 а – H_2O в присутствии H^+ или OH^- ; б – $\text{R}'\text{OH}$ в присутствии H^+ ;
 с – NH_3 при нагревании.

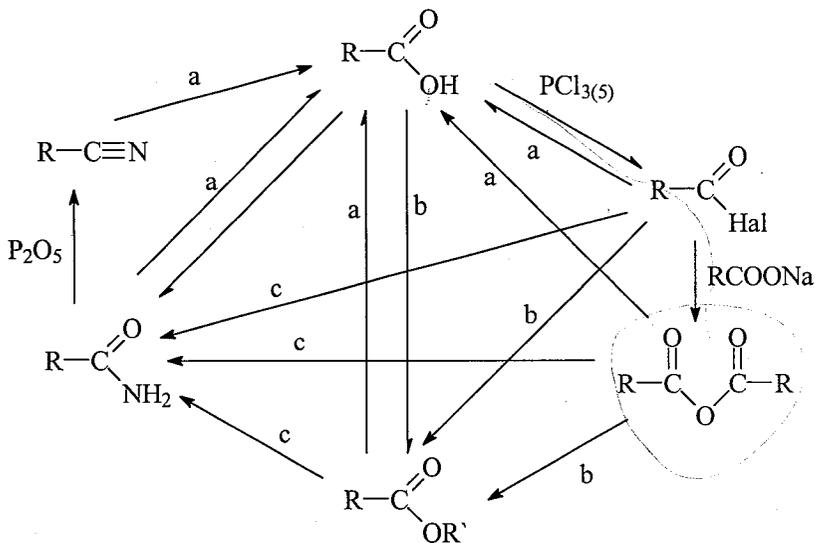
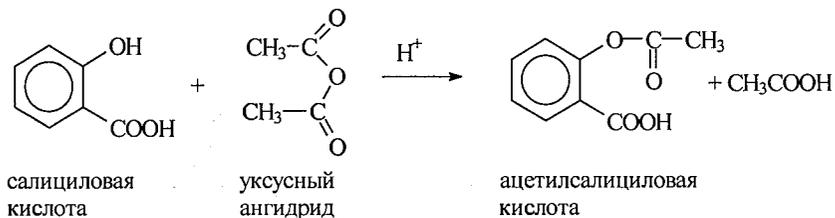
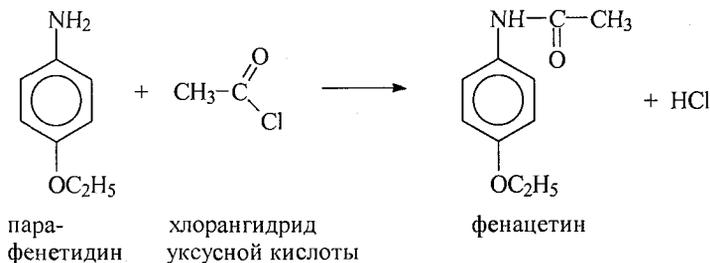


Рис. 1. Схема взаимных превращений производных карбоновых кислот.

Введение в молекулу ацильного остатка (RCO) называется ацилированием. Приведем некоторые примеры таких превращений:



1. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина).
2. Синтез фенаcetина (обезболивающий и жаропонижающий препарат).



Ацилирование спиртов и фенолов ведет к сложным эфирам, аммиака и аминов – к амидам, а аренов – к кетонам (см. химические свойства аренов, раздел 3). При этом в качестве ацилирующих реагентов могут выступать и сами карбоновые кислоты, но они реагируют медленно и обратимо. Поэтому практически гораздо удобнее использовать хлорангидриды и ангидриды, с которыми реакции идут обычно быстро и до конца.

Литература

[1], с. 120–201, 344–363, 398–411 ; [2], с. 181–235, 310–341.

Вопросы для самопроверки

1. Предложите синтез парацетамола (4-(ацетиламино)фенола) из неорганических веществ.
2. Осуществите переход от пропионового ангидрида к пропионил-н-бутиламину.
3. Синтезируйте бензойный ангидрид из толуола.

Тема 5. ДРУГИЕ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенпроизводные углеводородов

Галогенпроизводные углеводородов получают при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов. Соответственно, они делятся на алифатические и ароматические, а среди алифатических можно выделить предельные и непредельные, циклические и ациклические.

Методы синтеза галогенпроизводных углеводородов

1. Галогенирование углеводородов.

Как уже отмечалось ранее, галогенирование алканов, циклоалканов (кроме циклопропана) и аренов (за исключением фотохимического присоединения хлора к бензолу) идет по типу замещения, а в случае алкенов, алкинов и диенов, а также циклопропана – по типу присоединения. Соответственно, в случае присоединения в молекулу сразу вводится два атома галогена. Отметим, что реально прямое галогенирование проводится лишь для хлора и брома, а в случае фтора и иода (вследствие слишком высокой активности фтора и слишком низкой активности иода) удобнее получать галогениды по реакциям обмена галогенов (см. ниже).

2. Гидрогалогенирование непредельных углеводородов.

Эта реакция, идущая по типу присоединения, рассматривалась ранее в разделе о химических свойствах алкенов, алкинов и диенов.

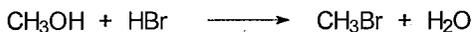
3. Обмен галогенов.

Реакция используется для получения труднодоступных фторидов и иодидов:



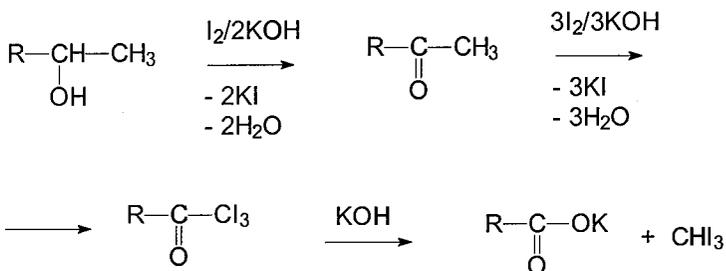
4. Синтез из спиртов.

Возможно синтезировать галогениды из спиртов (но не из фенолов) либо нагреванием с галогеноводородными кислотами (кроме HF), либо с галогенидами фосфора, которые более активны в этой реакции:



5. Галоформная реакция.

Эта реакция пригодна для синтеза галоформов – галогенидов общей формулы CHNaI_3 (хлороформа, бромформа, иодоформа). Реакция осуществляется действием соответствующих галогенов в щелочной среде на спирты, содержащие фрагмент $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ или на карбонильные соединения, содержащие фрагмент $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Приведем схему этой реакции для иода:

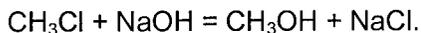


Образование желтого кристаллического осадка иодоформа является качественной реакцией на спирты и карбонильные соединения, содержащие указанные выше фрагменты, например, ее дает этиловый спирт ($\text{R}=\text{H}$).

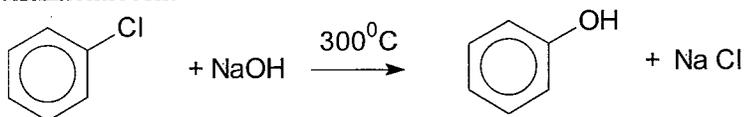
Химические свойства галогенпроизводных углеводов

1. Гидролиз.

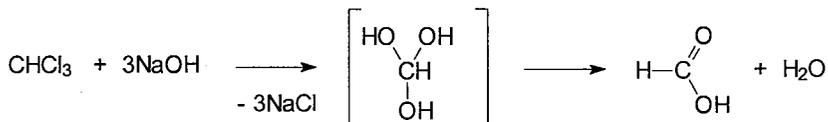
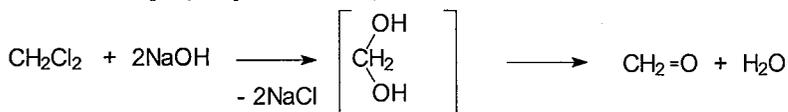
Гидролиз галогенпроизводных углеводов проводится обычно водным раствором щелочи при нагревании:



Возможно осуществить и гидролиз арилгалогенидов, но в гораздо более жестких условиях, и это обычно проводится только в промышленности:



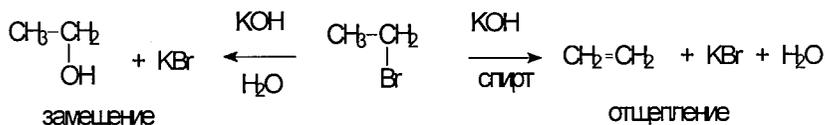
Если в молекуле галогенида содержится несколько атомов галогена при одном атоме углерода, то получающиеся спирты неустойчивы и сразу теряют молекулу воды:



Таким образом, конечными продуктами гидролиза дигалогенидов является карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), а тригалогениды дают карбоновые кислоты.

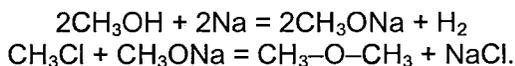
2. Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводородов).

Эта реакция также протекает при действии щелочей и может сопутствовать гидролизу или являться единственным направлением реакции. Чтобы направить реакцию именно по пути отщепления, используются спиртовые растворы щелочей, а при гидролизе – водные:



3. Реакция Вильямсона (синтез простых эфиров).

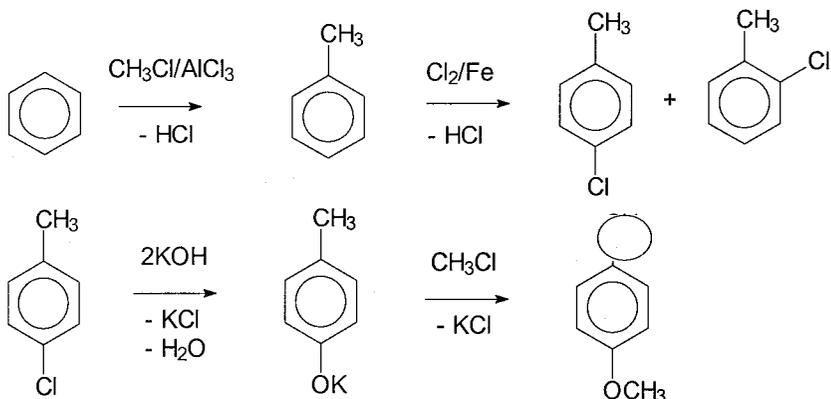
Это реакция между галогенидами и алкоголятами, получающимися при взаимодействии спиртов с натрием или калием или фенолов со щелочами:



Эта реакция позволяет синтезировать как симметричные, так и несимметричные простые эфиры. При этом для несимметричных эфиров можно написать две возможные комбинации исходных веществ.

Пример: синтезировать пара-метоксиметилбензол из бензола и алифатических реагентов.

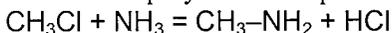
Реакций прямого введения в кольцо метоксильной группы не существует, поэтому ее можно ввести лишь в несколько стадий. Проще всего это сделать с помощью реакции Вильямсона исходя из гидроксильной группы. Ее, в свою очередь, можно получить гидролизом галогенида. Таким образом, возможна следующая цепочка реакций:



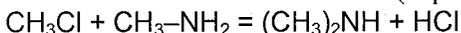
Следует отметить, что, поскольку и метильная, и метоксильная группы являются орто-пара-ориентантами, то порядок их введения значения не имеет, и можно было бы сначала получить метоксибензол с помощью реакции Вильямсона, а затем алкилированием по Фриделю-Крафтсу ввести метильную группу.

3. Алкилирование аммиака (синтез аминов).

Реакция галогенпроизводных с аммиаком протекает в несколько стадий, приводя к продуктам последовательного замещения атомов водорода в аммиаке на алкильные радикалы – амины, а в конечном итоге образуется четвертичная аммониевая соль:



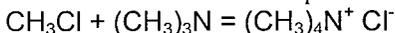
метиламин (первичный амин)



диметиламин (вторичный амин)



триметиламин (третичный амин)

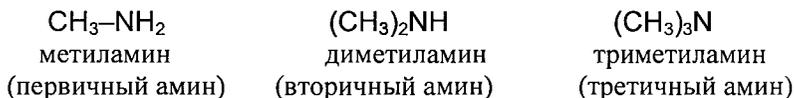


хлорид тетраметиламмония

4. Обмен галогенов (см. методы синтеза галогенидов).

АМИНЫ

Амины – это продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородные радикалы. По количеству радикалов амины, соответственно, делятся на первичные, вторичные и третичные, а по их характеру – на алифатические и ароматические. Например:



Примером амина ароматического ряда является фениламин (анилин) – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$.

Низшие алифатические амины – это газы с запахом, напоминающим запах аммиака, хорошо растворимые в воде. Следующие члены гомологического ряда – жидкости, далее – твердые вещества, растворимость в воде понижается с ростом длины углеродной цепочки. Анилин – бесцветная жидкость, мало растворимая в воде.

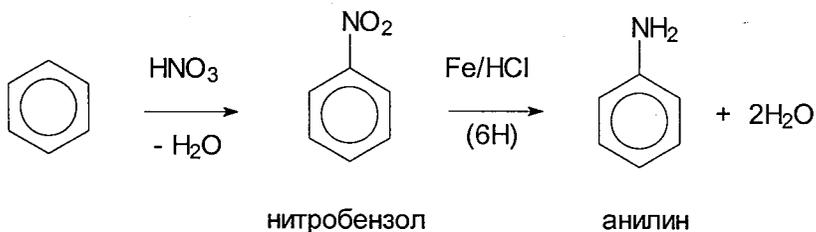
Методы синтеза аминов

1. Алкилирование аммиака алкилгалогенидами (для алифатических аминов).

Этот метод рассматривался в теме галогенпроизводные углеводородов.

2. Восстановление нитросоединений (реакция Зинина) – для ароматических аминов.

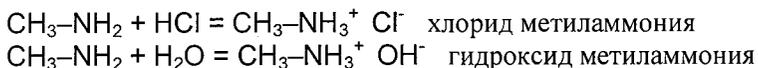
В качестве восстановителя обычно используются железные стружки в соляной кислоте, т.е. водород в момент выделения (атомарный водород), а исходный нитробензол получается по реакции нитрования бензола:



Химические свойства аминов

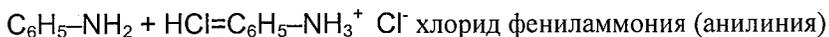
1. Основность.

Как и аммиак, амины имеют в своем составе атом азота с неподеленной парой электронов, который может образовывать донорно-акцепторную связь с протоном. Этим и объясняется взаимодействие аминов с кислотами и водой:



Поэтому алифатические амины создают в водном растворе щелочную реакцию и изменяют окраску индикаторов, как и незамещенный аммиак.

Ароматические амины также способны образовывать устойчивые соли с сильными кислотами:

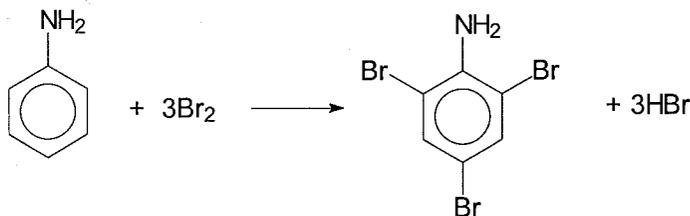


Однако по основности они гораздо слабее алифатических аминов, и с водой почти не взаимодействуют и не изменяют окраску индикаторов. Это объясняется тем, что неподеленная пара азота находится в сопряжении с бензольным кольцом, и электронная плотность перемещается от азота в кольцо. Поэтому основность становится меньше, а кольцо, в свою очередь, становится активнее к электрофильному замещению.

2. Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов.

а) Бромирование.

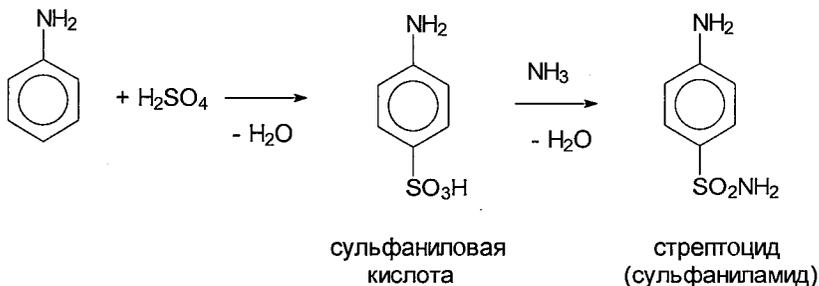
Так как кольцо анилина сильно активировано аминогруппой, которая является орто-пара-ориентантом, то при смешении с бромной водой, как и в случае фенола, сразу образуется продукт замещения трех атомов водорода.



Образование белого осадка 2,4,6-триброманилина является качественной реакцией на анилины (как и на фенолы).

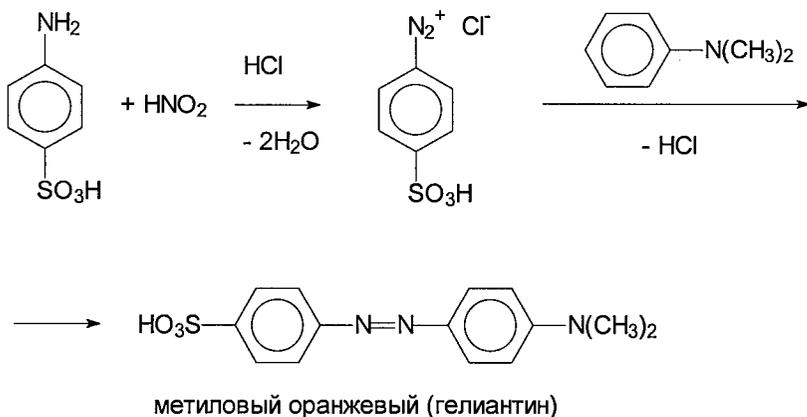
б) Сульфирование.

Эта реакция, обычно протекающая в пара-положение бензольного кольца, используется в синтезе стрептоцида (синтетический антибактериальный препарат) и его аналогов:



3. Диязотирование и азосочетание (для ароматических аминов).

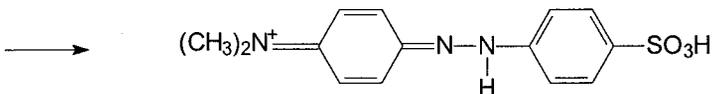
Эта реакция, рассмотренная ранее в разделе реакций аренов, широко применяется для синтеза анилиновых красителей, так как азогруппа является хромофором и придает окраску образующимся азосоединениям. Изменяя заместители в бензольных кольцах, можно получать разные по окраске и свойствам продукты. В качестве примера приведем синтез красителя метилового оранжевого (гелиантина), используемого в качестве индикатора на кислоты и основания:



Изменение окраски метилового оранжевого при изменении реакции среды объясняется изменением длины цепи сопряжения за счет присоединения протона:



желтая форма метилоранжа



красная форма метилоранжа (в кислой среде)

Литература

[1], с. 105-120, 206-219, 325-344, 453-501 ; [2], с. 124-150, 341-355.

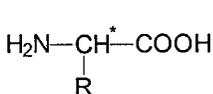
Вопросы для самопроверки

1. Составьте уравнение ацилирования стрептоцида уксусным ангидридом.
2. Напишите галоформную реакцию на примере этилового спирта и брома с KOH.

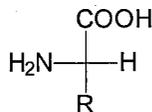
Тема 6. ВАЖНЕЙШИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Аминокислоты и белки

Аминокислоты – соединения, содержащие в своем составе как аминную, так и карбоксильную группы. В зависимости от их расположения выделяют α -, β -, γ -, δ -, ϵ -аминокислоты. Все природные аминокислоты относятся к типу α -аминокислот:



α -аминокислота
(в общем виде)



L-изомеры
аминокислот

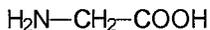
Если $\text{R} \neq \text{H}$, то в молекуле присутствует асимметрический атом углерода и возможно существование зеркальных изомеров (D- и L-). При этом в природе встречаются почти исключительно L-изомеры аминокислот. Классификация природных аминокислот производится по их кислотно-основным свойствам и типу радикала R.

I. Нейтральные аминокислоты.

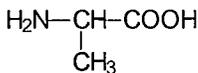
В них присутствует одна кислотная группа COOH и одна основная группа NH₂, поэтому в целом они нейтральны (точнее, амфотерны, т.е. проявляют и кислотные, и основные свойства). По природе радикала R их подразделяют на три подгруппы:

1. Аминокислоты с неполярным алифатическим радикалом R.

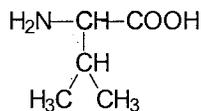
Примеры:



глицин (ГЛИ)



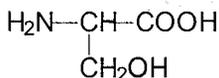
аланин (АЛА)



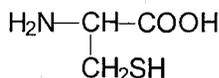
валин (ВАЛ)

Для сокращенного обозначения аминокислот пользуются трехбуквенными кодами (приведены в скобках). Простейшая аминокислота – глицин ($\text{R}=\text{H}$) – в отличие от остальных не содержит асимметрического центра, и для нее зеркальные изомеры не существуют.

2. Аминокислоты с полярным алифатическим радикалом R.
Примеры:



серин (СЕР)

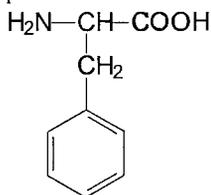


цистеин (ЦИС)

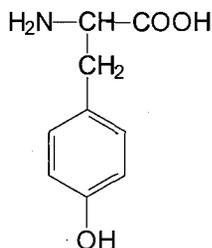
Они содержат полярные функциональные группы (ОН, SH).

3. Аминокислоты с ароматическим радикалом R.

Примеры:



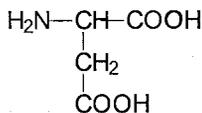
фенилаланин (ФЕН)



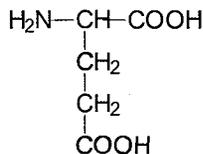
тирозин (ТИР)

II. Кислые аминокислоты.

В них присутствует две кислотные группы COOH (вторая – в радикале R) и одна основная группа NH₂, поэтому в целом у них преобладают кислотные свойства. Примеры:



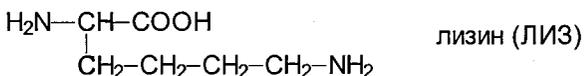
аспарагиновая
кислота (АСП)



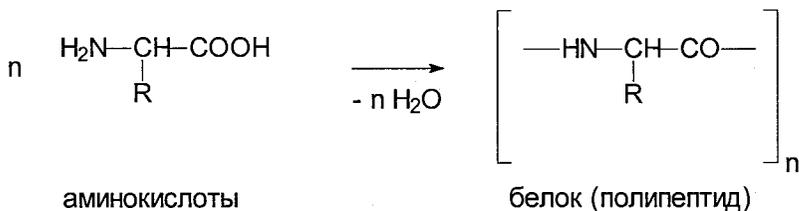
глутаминовая
кислота (ГЛУ)

III. Основные аминокислоты.

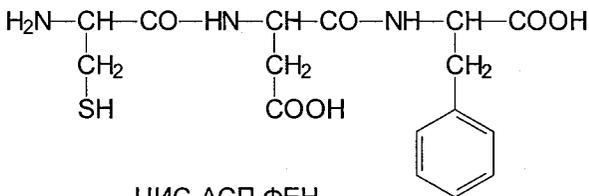
В них присутствует одна кислотная группа COOH и две основных группы (вторая – в радикале R), поэтому в целом у них преобладают основные свойства. Примеры:



Белки – природные полимеры, построенные из остатков аминокислот:



Порядок следования аминокислот в белковой цепочке (первичная структура) сокращенно записывается с помощью трехбуквенного кода. При этом запись слева начинается с N-концевой аминокислоты (т.е. несущей свободную NH₂-группу), а справа заканчивается C-концевой аминокислотой (т.е. несущей свободную COOH-группу). Например, трипептид ЦИС-АСП-ФЕН:

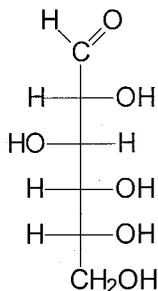


Видно, что в составе полипептидов и белков присутствует повторяющийся фрагмент CO-NH – амидная (или пептидная) связь.

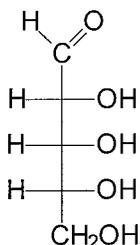
Углеводы

Углеводы – соединения общего состава C_n(H₂O)_m, отсюда их название (формально состоят из углерода и воды). Моносахариды – простейшие углеводы, которые невозможно гидролизовать на еще более простые. По числу атомов углерода они делятся на пентозы (C₅) и гексозы (C₆). По химическому строению они представляют собой полигидроксиальдегиды (альдозы) или полигидроксикетоны (кетозы). Наличие в молекулах сахаров нескольких асимметриче-

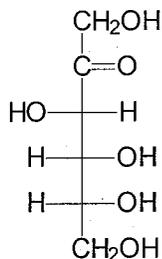
ских атомов углерода создает возможность существования многочисленных стереоизомеров (число возможных стереоизомеров составляет 2^n , где n – количество асимметрических атомов углерода). При этом почти все природные сахара относятся к D-ряду. Приведем примеры важнейших моносахаридов:



D-глюкоза
(альдогексоза)

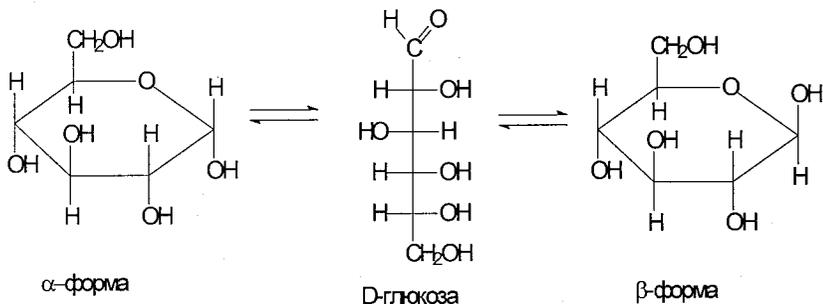


D-рибоза
(альдопентоза)



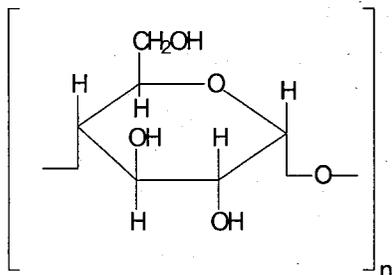
D-фруктоза
(кетогексоза)

Наличие в молекулах моносахаридов одновременно альдегидной (кетонной) группы и спиртовых гидроксильных групп создает возможность для внутримолекулярной реакции присоединения с замыканием цикла (кольчато-цепная таутомерия). В момент присоединения OH группы к карбонильной группе возникает новый асимметрический атом углерода, что приводит к существованию двух циклических форм (α и β). Например, для глюкозы:

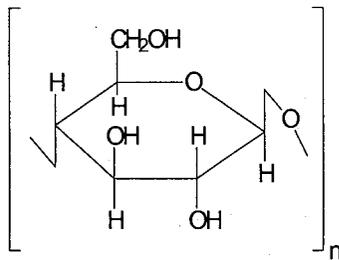


Полисахариды – природные полимеры, построенные из большого числа (многих тысяч) остатков моносахаридов, которые вхо-

дят в их состав в циклической форме. В зависимости от вида гликозидной связи (α или β) глюкоза образует крахмал или целлюлозу:



крахмал (α -гликозидная связь)



целлюлоза (β -гликозидная связь)

Кроме того, могут существовать олигосахариды, состоящие из небольшого количества остатков моносахаридов. Чаще всего в природе встречаются дисахариды, состоящие из двух остатков моносахаридов. Например, при неполном гидролизе крахмала может быть получен дисахарид мальтоза, в котором два остатка глюкозы связаны α -гликозидной связью, а при неполной гидролизе целлюлозы можно получить целлобиозу, в которой β -гликозидная связь. Также в природе широко встречается сахароза, состоящая из остатков α -глюкозы и β -фруктозы.

Литература

[1], с. 505-574, [2], с. 355-403.

Вопросы для самопроверки

1. Изобразите структурную формулу пентапептида ТИР-ЛИЗ-ВАЛ-СЕР-ГЛИ.
2. Составьте структурные формулы мальтозы и целлобиозы.

Тема 7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

До начала XX в. для исследования органических соединений использовались исключительно химические методы. Так, для изучения полиненасыщенных соединений широко использовался рассмотренный выше озонлиз с выделением и идентификацией образующихся осколков молекулы: карбонильных соединений и карбоновых кислот. Также для изучения ароматических углеводородов использовался метод окисления боковых цепей перманганатом калия с последующим выделением бензолкарбоновых кислот. В химии углеводов и их производных применялось расщепление гликолей иодной кислотой с образованием карбонильных соединений и карбоновых кислот. Однако все эти методы были трудоемки, требовали много вещества (хотя бы несколько граммов) и не были универсальны. Единственный химический метод, сохранивший свое значение и сейчас – это элементный анализ, позволявший подтвердить элементарный состав вещества. Он был разработан Либихом в 1831 г. и был основан на сжигании вещества в кислороде с последующим поглощением воды и углекислого газа с помощью CaCl_2 и NaOH соответственно, и по увеличению веса поглотителей рассчитывался состав вещества. Первоначально метод требовал 100–200 мг вещества, однако впоследствии Прегль разработал микровесы, позволявшие уменьшить навеску до 6–10 мг. Современные автоматические анализаторы с использованием газовой хроматографии позволяют анализировать всего 0,5–0,7 г вещества.

Пример: при сжигании 105 мг аминокислоты привес хлористого кальция составил 63 мг, а гидроксида натрия – 123,2 мг. Кроме того, образовалось 15,7 мл газообразного азота (н.у.). Определить ее простейшую брутто-формулу.

Решение: количество H_2O равно $63 : 18 = 3,5$ ммоль, т.е. 7,0 ммоль или 7 мг атомов Н. Количество CO_2 равно $123,2 : 44 = 2,8$ ммоль (столько же ммоль атомов С, что составляет 33,6 мг). Количество азота равно $15,7 : 22,4 = 0,7$ ммоль (т.е. 1,4 ммоль или 19,6 мг атомов азота). Следовательно, на кислород остается $105 - 7 - 33,6 - 19,6 = 44,8$ мг (2,8 ммоль атомов О). Видно, что эти количества относятся друг к другу как 5 : 2 : 1 : 2. Следовательно, простейшая

брутто-формула аминокислоты $C_2H_5O_2N$, что отвечает простейшей аминокислоте глицину H_2N-CH_2-COOH . Однако те же результаты были бы получены и для веществ состава $C_4H_{10}O_4N_2$, $C_6H_{15}O_6N_3$ и т.д. При этом эти вещества могут иметь различные варианты строения, т.к. все изомеры, имеющие одинаковый состав, дают и одинаковые данные элементного анализа. Поэтому элементный анализ не дает однозначного ответа о химическом строении вещества, и, следовательно, сам по себе недостаточен для установления структуры.

Надежное же установление структуры органических молекул стало возможным лишь после введения в широкую практику химиков-органиков различных спектральных (спектроскопия УФ, ИК, ЯМР 1H и ^{13}C) и неспектральных (рентгеноструктурный анализ и другие) физических методов исследования. Гораздо проще решается задача по идентификации, т.е. отождествлению органических соединений по различным физическим свойствам – по температуре плавления и кипения, плотности, показателю преломления, по различным спектральным и хроматографическим параметрам. Для идентификации твердых веществ чаще всего используется температура плавления, а для жидкостей – температура кипения и показатель преломления. Показатель преломления n – отношение синусов углов падения и преломления света при прохождении через границу воздуха с жидкостью. Он зависит от температуры и длины волны падающего света, поэтому измеряют показатели преломления в стандартных условиях – для желтой линии натрия при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (n_D^{20}). Например, для этанола $n_D^{20} = 1,3615$, для метанола $1,3285$ и т.д. Повышение температуры на $1\text{ }^\circ\text{C}$ ведет к падению показателя преломления в среднем на $0,0005$. Это позволяет пересчитывать показатель преломления на другую температуру. Например, при $25\text{ }^\circ\text{C}$ показатель этанола будет меньше на $0,0025$, т.е. $n_D^{25} = 1,3590$. С помощью показателей преломления можно также анализировать смеси на содержание в них отдельных компонентов.

Пример: смесь спирта с водой имеет $n_D^{20} = 1,3444$. Найти % соотношение смеси, если для чистой воды $n_D^{20} = 1,3330$, а для этанола $n_D^{20} = 1,3615$. Пусть доля спирта в смеси составляет X . Тогда $1,3615X + 1,3330(1 - X) = 1,3444$. Отсюда $0,0285X = 0,0114$; $X = 0,4 = 40\%$. Таким образом, в смеси присутствует 40% спирта и 60% воды.

Литература

[1], с. 15–19, [2], с. 276–310.

Лабораторная работа № 1.

Свойства алкенов, спиртов, и карбонильных соединений

Качественная реакция на кратные связи

1. Смешивают в пробирке 1 мл водного раствора maleиновой кислоты (цис-бут-2-ен-1,4-диовой кислоты) с 1 мл водного раствора перманганата калия. Отмечают изменение окраски раствора. Напишите полное уравнение реакции, с учетом ее стереоспецифичности, и расставьте коэффициенты.

Качественные реакции на спирты и фенолы

1. Качественная реакция на этиловый спирт (йодоформная реакция).

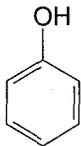
К 1 мл спиртового раствора йода приливают раствор гидроксида натрия до обесцвечивания раствора. Затем слегка подогревают раствор на спиртовке. После охлаждения выпадает бледно-желтый осадок йодоформа. Напишите уравнение данной реакции, а также реакцию горения спирта в спиртовке.

2. Качественная реакция на первичные и вторичные спирты.

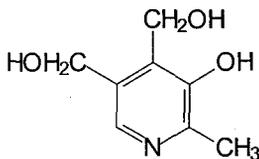
Наливают в пробирку 1 мл водного раствора бихромата калия, 1 мл 20% серной кислоты и 1 мл этилового спирта. Полученный раствор нагревают на спиртовке. Отмечают изменение окраски. Аналогичную реакцию проводят с перманганатом калия. Напишите полные уравнения реакций.

3. Качественная реакция на фенолы.

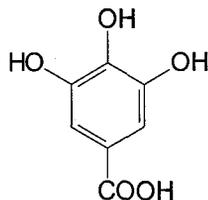
Наливают в три пробирки по 1 мл водного раствора хлорида железа (III). Затем в одну пробирку приливают водный раствор фенола, в другую – водный раствор пиридоксина (витамин B₆), а в третью – водный экстракт чая (чайную заварку), содержащий производные галловой кислоты.



фенол



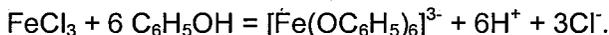
пиридоксин (витамин B₆)



галловая кислота

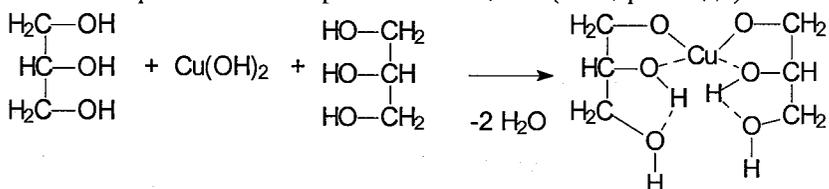
Отмечают происходящее изменение окраски.

При этом образуются окрашенные комплексы – феноляты железа (III). В случае самого фенола реакция протекает по следующей схеме:



4. Качественная реакция на многоатомные спирты.

Наливают в пробирку водный раствор сульфата меди и приливают водный раствор гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида меди. Затем приливают глицерин. При этом образуется комплекс красивого сине-фиолетового цвета (глицерат меди):



Качественные реакции на альдегиды и кетоны

1. Взаимодействие с гидразинами.

Наливают в три пробирки по 0,5 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют в одну пробирку несколько капель раствора формальдегида (40% формалин), в другую – несколько капель ацетона, а в третью – 0,5 мл водного раствора ванилина (3-метокси-4-гидроксibenзальдегид). Отмечают цвет образующихся осадков 2,4-динитрофенилгидразонов. Напишите уравнения реакций.

2. Восстановление гидроксида меди (II) альдегидами.

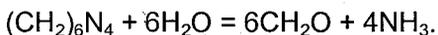
К 1 мл раствора формальдегида прибавляют 1 мл раствора гидроксида натрия, а затем 0,5 мл раствора сульфата меди. Получившийся раствор нагревают до кипения. Также делают холостой опыт без добавления альдегида. Отмечают происходящие изменения. Напишите уравнения реакций.

3. Реакция серебряного зеркала (для альдегидов).

К 0,5 мл раствора нитрата серебра приливают по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка гидроксида серебра. К полученному комплексу приливают 0,5 мл 40% формалина и слегка подогревают на спиртовке. Отмечают происходящие изменения. Напишите уравнение реакции.

4. Реакция поликонденсации фенола с формальдегидом.

Помещают в пробирку 2 г кристаллического фенола и 0,5 г уротропина и хорошо перемешивают. Затем смесь нагревают на спиртовке. При этом образуется однородная жидкость, из которой выделяются пузырьки газа, так как уротропин гидролизуетсся следами воды до формальдегида и аммиака:



К отверстию пробирки подносят индикаторную бумажку и отмечают изменение цвета. При дальнейшем нагревании жидкость густеет и в конечном итоге затвердевает. Напишите уравнение поликонденсации.

Лабораторная работа № 2.

Свойства карбоновых кислот, углеводов и белков

Свойства карбоновых кислот

1. Диссоциация и взаимодействие с индикаторами

В пробирку наливают 1 мл 10% раствора уксусной кислоты и прибавляют каплю раствора лакмуса или метилоранжа. Раствор окрашивается в красный цвет. Изменение окраски метилоранжа объясняется изменением длины цепи сопряжения за счет присоединения протона:

2. Взаимодействие с солями летучих и малорастворимых кислот.

К красному раствору из предыдущего опыта приливают 1 мл водного раствора карбоната натрия. В пробирке происходит выделение газа, а индикатор приобретает первоначальную окраску. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и ее взаимодействия с карбонатом натрия. В другую пробирку наливают 1 мл раствора мыла в воде и приливают 1 мл уксусной кислоты. При этом вначале происходит помутнение, а затем образование осадка нерастворимых в воде жирных кислот. Напишите уравнение реакции, считая основным компонентом мыла стеарат натрия.

3. Взаимодействие с активными металлами.

В пробирку наливают 1 мл 10% раствора уксусной кислоты и помещают магниевую стружку. При этом происходит растворение металла с выделением газа. Напишите уравнение реакции.

4. Взаимодействие с основаниями и основными оксидами.

В пробирке смешивают 1 мл раствора сульфата меди и 1 мл раствора гидроксида натрия, и к осадку приливают раствор уксусной кислоты. Происходит растворение осадка. Аналогичную реакцию проводят с порошком оксида меди. Напишите уравнения реакций.

5. Взаимодействие со спиртами с образованием сложных эфиров.

Смешивают в пробирке 1 мл изоамилового спирта (3-метилбутанола-1) с 1 мл уксусной кислоты, осторожно добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и нагревают на спиртовке. После охлаждения добавляют 2-3 мл воды. При этом сложный эфир всплывает в виде верхнего слоя с характерным запахом. Напишите уравнение этой реакции.

6. Гидролиз мыла и его разрушение в жесткой воде.

К 1 мл водного раствора мыла приливают 1 мл водного раствора соли кальция или магния. При этом происходит образование белого осадка нерастворимых солей. В другую пробирку к 1 мл водного раствора мыла приливают каплю раствора фенолфталеина. Раствор окрашивается в малиновый цвет. Напишите уравнение гидролиза и осаждения нерастворимой соли, считая основным компонентом мыла стеарат натрия.

Свойства углеводов

1. Качественная реакция на альдегидную группу в молекуле глюкозы.

Глюкоза (как и восстанавливающие дисахариды – мальтоза и лактоза) в щелочной среде восстанавливает гидроксид меди (II) в оксид меди (I). К 1-2 мл раствора глюкозы прибавляют равный объем раствора гидроксида натрия, а затем раствор сульфата меди. Получившийся раствор нагревают до кипения. При этом образуется осадок оксида меди (I) красного цвета. Напишите уравнение реакции.

2. Качественная реакция на сахарозу.

Сахароза в щелочной среде с сульфатом кобальта дает комплекс, окрашенный фиолетовый цвет. В пробирку наливают 1 мл раствора сахарозы, приливают 0.5 мл раствора сульфата кобальта. При добавлении 1 мл раствора щелочи жидкость окрашивается в фиолетовый цвет.

3. Гидролиз сахарозы.

К 1-2 мл раствора сахарозы прибавляют равный объем раствора гидроксида натрия, а затем раствор сульфата меди. Получившийся

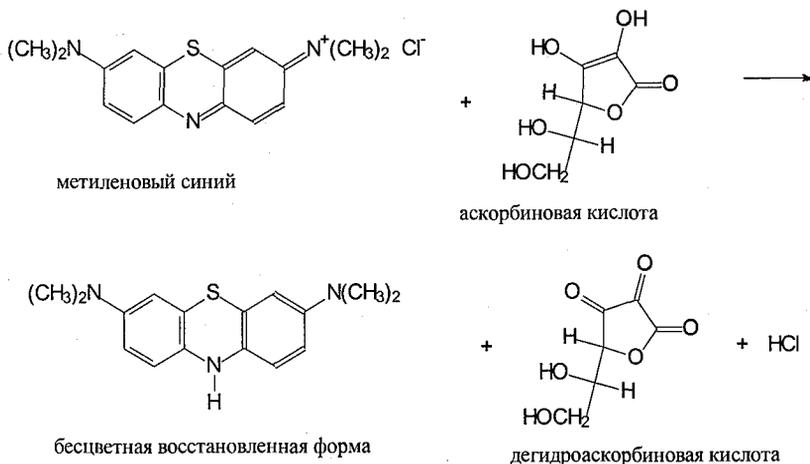
раствор нагревают до кипения. При этом образуется черный осадок оксида меди (II), так как сахароза – невосстанавливающий дисахарид, и в ее присутствии гидроксид меди не восстанавливается, а разлагается. Затем к 1-2 мл раствора сахарозы добавляют 10 капель 10% соляной кислоты и кипятят 3 минуты. После этого повторяют реакцию с гидроксидом натрия и сульфатом меди. При этом образуется красный осадок оксида меди (I), так как при гидролизе сахарозы образовалась глюкоза, обладающая свойствами восстановителя. Напишите уравнение гидролиза и последующего окисления.

4. Качественная реакция на крахмал.

Крахмал с раствором Люголя (раствор иода в растворе иодида калия) дает комплексные соединения, окрашенные в синий цвет. В пробирку наливают 2-3 мл 1% раствора крахмала и добавляют 1-2 капли раствора Люголя. Жидкость окрашивается в синий цвет. При нагревании раствора окраска исчезает, так как комплекс непрочный, а при охлаждении появляется вновь.

5. Восстановительные свойства аскорбиновой кислоты.

К 1 мл водного раствора метиленового синего приливают 1 мл водного раствора аскорбиновой кислоты и подогревают. При этом раствор обесцвечивается за счет перехода красителя в бесцветную восстановленную форму:



Свойства белков

1. Биуретовая реакция.

Эта реакция открывает в белке пептидную связь (-CO-NH-). В результате взаимодействия в щелочной среде пептидных связей белка с ионами меди образуется комплексное соединение, окрашенное в сине-фиолетовый цвет. Биуретовую реакцию способны давать вещества, имеющие не менее двух пептидных связей.

К 0,5 мл раствора яичного белка прибавляют 1 мл 10% раствора гидроксида натрия и несколько капель 1% раствора сульфата меди. При перемешивании содержимое пробирки приобретает фиолетовый цвет.

2. Ксантопротеиновая реакция.

Эта реакция основана на способности ароматических аминокислот (тирозина, триптофана, фенилаланина) легко нитроваться с образованием соединений, окрашенных в желтый цвет (греч. «ксантос» – желтый). При подщелачивании окраска усиливается.

В пробирку наливают 0,5 мл раствора яичного белка, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно нагревают. В пробирке появляется осадок желтого цвета. После охлаждения в пробирку прибавляют приблизительно 1 мл 20% раствора гидроксида натрия. При наличии в пробе ароматических аминокислот желтая окраска пробы переходит в оранжевую. Напишите реакцию нитрования на примере остатка тирозина в составе полипептидной цепи.

3. Денатурация белков.

Денатурация – это потеря пространственной (вторичной и третичной) структуры белка, сопровождающаяся его осаждением из раствора и потерей биологической активности. Денатурация может вызываться различными факторами – нагреванием, действием кислот или щелочей, солей тяжелых металлов. В две пробирки наливают по 1 мл раствора яичного белка. К одной приливают 1 мл раствора сульфата меди, а другую нагревают до кипения. В обеих пробирках происходит образование осадка белка.

10-17

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 3 |
| 1. Теоретические основы органической химии | 5 |
| Номенклатура органических соединений | 5 |
| 2. Углеводороды | 11 |
| Алканы | 11 |
| Алкены, алкины и диены | 14 |
| Циклоалканы | 23 |
| 3. Ароматические углеводороды | 25 |
| Составление полных уравнений окислительно-восстановительных реакций .. | 35 |
| 4. Кислородсодержащие органические соединения | 42 |
| Спирты и фенолы | 42 |
| Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) | 48 |
| Карбоновые кислоты и их производные | 51 |
| 5. Другие монофункциональные производные углеводородов | 55 |
| Галогенпроизводные углеводородов | 55 |
| Амины | 59 |
| 6. Важнейшие многофункциональные органические соединения | 63 |
| Аминокислоты и белки | 63 |
| Углеводы | 65 |
| 7. Методы исследования органических соединений | 68 |
| Лабораторная работа № 1 | 70 |
| Лабораторная работа № 2 | 72 |

Учебное издание

А.Н. Бландов

ХИМИЯ. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Конспект лекций

Редактор И.Г. Максимова

ЛР № 020309 от 30.12.96.

Подписано в печать 26.09.05. Формат 60х90 1/16. Гарнитура Times New Roman.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ.л. 5,0. Уч.-изд.л.5,0. Тираж 300 экз. Заказ № 08
РГГМУ, 195196, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98.
ЗАО «НПП «Система», 195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 68.
