

Министерство образования Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Г.С. Миронов
В.Ю. Орлов
А.Д. Котов

Курс органической химии для биологов и экологов

Учебное пособие

Ярославль 2001

ББК Г 2я 73
М 63

УДК 547

Миронов Г.С., Орлов В.Ю., Котов А.Д.

Курс органической химии для биологов и экологов: Учеб. пособие;
Яросл. гос. ун-т. Ярославль, 2001. 156 с.

ISBN 5-8397-0149-1

Пособие включает лекции и домашние задания по основным разделам органической химии, которые студенты должны выполнять самостоятельно при подготовке к лабораторно-практическим занятиям. Особое внимание уделено рассмотрению взаимосвязи строение - свойства органических соединений.

Предназначено для студентов факультета биологии и экологии.

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор Ярославского государственного технического университета В.В. Плахтинский; кафедра органической химии Ярославского государственного педагогического университета им. К.Д. Ушинского.

ISBN 5-8397-0149-1

© Ярославский государственный университет, 2001

© Г.С. Миронов, В.Ю. Орлов,
А.Д. Котов, 2001

ВВЕДЕНИЕ

С древних времен люди использовали природные органические вещества и получали из них различные продукты (спиртные напитки, уксус, красители, эфирные масла, сахар и т.д.). Основными методами переработки были перегонка, перегонка с водяным паром, кристаллизация. Затем люди научились видоизменять эти вещества. Стала зарождаться наука химия.

Первым этапом развития любой науки является накопление фактов и систематизация опытного материала. Химики древности и средних веков классифицировали вещества по внешним признакам. Например, соли - бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде (к ним относили щавелевую кислоту и др.); масла - густые жидкости (купоросное масло - H_2SO_4); спиртовые вещества - летучие жидкости (HCl , NH_4OH - нашатырный спирт).

В XVII - XVIII вв. из животных и растительных организмов было выделено большое количество веществ. Все вещества стали разделять на минеральные, растительного и животного происхождения. В конце XVIII в. эта классификация получила обоснование благодаря работам Лавуазье, который ввел в химию количественные методы. Становилось ясно, что границы между растительными и животными веществами нет, и их стали называть "органическими" веществами.

Начало XIX в. ознаменовалось открытием основных химических законов, созданием химического языка (Дальтон, Берцелиус), атомистической теории и т.д. Именно в это время органическая химия зарождается как самостоятельная наука (название дал Берцелиус). Берцелиус считал, что неорганические вещества могут быть получены в лаборатории синтетическим путем, а органические вещества образуются только в живых организмах под действием "жизненной силы".

Теория, объясняющая образование органических соединений вмешательством "жизненной силы", получила название *витализма*. Она была в то время популярной, хотя еще в 1788 г. Шееле получил из угля, нашатыря и поташа цианистый калий, распространенный в мире растений.

В 1824 г. Велер получил из дициана щавелевую кислоту, в 1828 г. - мочевины из ционата аммония. Но теория *витализма* устояла, наоборот, мочевины называли отбросом организма. Но прошло всего лишь несколько лет, и в 1854 г. Бертло получил синтетические жиры, а 1861 г. Бутлеров - сахара, и концепция "жизненной силы" умерла.

Выделение *органической химии* в отдельную науку сохранилось, и ее современное определение - химия соединений углерода. Выделение в самостоятельную науку обусловлено большим числом и многообразием соединений углерода, наличием у них специфических свойств.

Именно в органической химии начались настойчивые поиски ответов на общехимические вопросы - об атомах, молекулах, строении молекул, силах, связывающих атомы и др.

Первое обобщение данных об органических веществах сделал Ж. Дюма, проведя формальную аналогию:

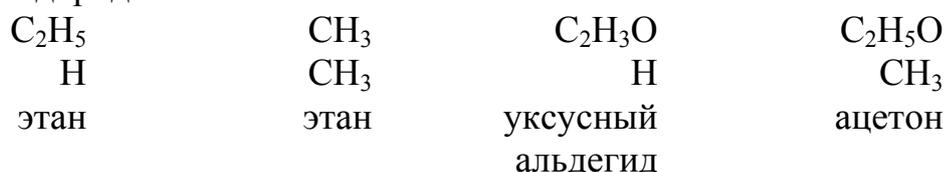


Органические соединения оказывались производными некоторого радикала (C_2H_4). Подход к рассмотрению органических веществ как состоящих из двух частей был развит Берцелиусом в *теорию радикалов*.

Берцелиус: органическая химия - химия сложных радикалов. Органические вещества состоят из групп атомов, переходящих неизменными из одного соединения в другое.

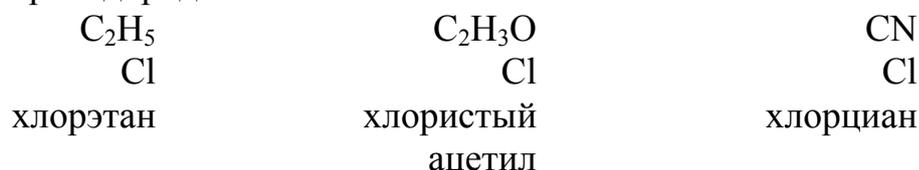
Опасность для теории пришла со стороны реакций замещения. Дюма, исследуя замещение электроположительного водорода на электроотрицательный хлор в этане, отмечал, что свойства при этом почти не меняются. Он отмечал, что на место дуалистического подхода должен стать подход к органическим соединениям как к единому целому. Это явилось зарождением *теории типов*, которая была развита Жераром. Суть ее заключалась в представлении определенных типов органических соединений, родоначальниками которых были неорганические вещества:

Тип водорода

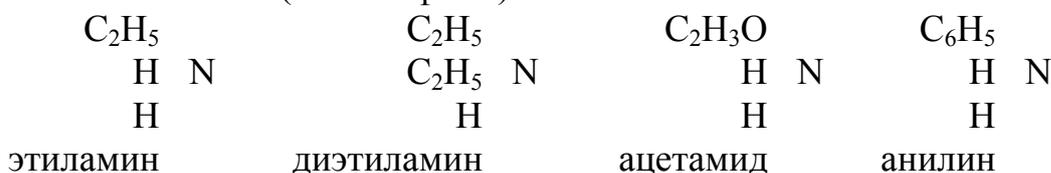


Представление этана двумя формулами побудило химиков искать эти изомеры. Отрицательный результат поиска привел к распространению идеи об отсутствии изомеров у углеводородов. Впоследствии Бутлеров доказал существование изомерии для бутана и бутилена.

Тип хлороводорода

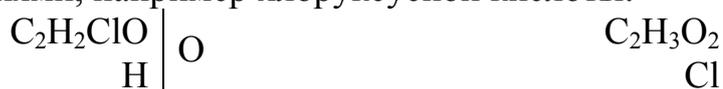


Тип аммиака (ввел Гофман)



Тип воды (ввел Вильямсон)			
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{O}$
этанол	диэтиловый эфир	уксусная кислота	метил-ацетат

Проблемы возникли при представлении соединений со смешанными функциями, например хлоруксусной кислоты:

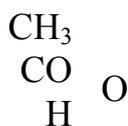


Какая из формул истинная? Стройная для своего времени система классификации органических соединений стала разрушаться. Защищая свою теорию, Жерар писал: “Мнение о том, что при помощи химических формул можно выразить строение молекул - это предубеждение”. Он отмечал, что на основании химических свойств нельзя судить о строении молекул, т.е. отвергал взаимосвязь строение - свойства у органических соединений.

Созданию теории строения органических соединений способствовали и другие события.

В 1860 году в г. Карлсруэ состоялся Международный съезд химиков, на котором были определены понятия атома, молекулы, эквивалента и др. Это позволило навести порядок в написании формул органических соединений, по крайней мере их состава.

Кекуле в 1858 г. ввел тип метана. Он предложил разбивать формулы органических соединений на мелкие группировки, например для уксусной кислоты:



Он же установил четырехвалентность углерода.

Купер в 1858 г. в своей работе предложил, что углерод соединяется с одинаковым числом эквивалентов водорода, хлора и др.; а также то, что углерод соединяется сам с собой. Купер впервые стал употреблять графические формулы для изображения формул органических соединений, в которых знак элемента снабжался числом черточек, равным его валентности.

Однако и Кекуле, и Куперу была чужда идея неразрывной связи физических и химических свойств молекулы с ее строением, идея единственности этого строения. Кекуле допускал описание одного и того же соединения посредством нескольких формул, в зависимости от того, какую реакцию нужно изобразить.

Тема 1.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Развитие теории химического строения (введение самого термина “структура”, “строение”) принадлежит А.М. Бутлерову и относится к 1861 году. Основные положения этой теории:

1. Химическое строение - последовательность соединения атомов в молекуле. Атомы в молекуле соединяются не произвольно, а в определенном порядке.

2. Связь атомов осуществляется согласно их валентности.

3. Свойства вещества определяются его химическим строением.

4. Каждому веществу присуща только одна определенная структура.

5. Атом углерода в подавляющем большинстве соединений 4-валентен. Атомы углерода способны соединяться, образуя линейные, разветвленные и замкнутые цепи.

6. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Свойства определенного атома в соединении прежде всего зависят от того, с каким атомом он связан. На его свойства влияют также и другие соседние, непосредственно с ним не связанные атомы, хотя влияние это более слабое.

7. Органический синтез является мощным средством создания и познания органических веществ.

Эта теория служила и служит в настоящее время *стержнем развития органической химии*.

В семидесятых годах XIX в. теория строения дополнилась теорией пространственного расположения атомов в молекулах - *стереохимической теорией*.

В 1874 г. Вант-Гофф и Ле-Бель независимо друг от друга пришли к заключению, что четыре связи атома углерода направлены в трехмерном пространстве под равными углами друг к другу, вершинам правильного тетраэдра. На основе этих представлений было объяснено явление пространственной изомерии (оптической и геометрической, т.е. *цис-транс*).

В начале XX в. электронная теория Льюиса дала объяснение влиянию атомов и групп атомов в молекулах друг на друга. Это влияние заключается в смещении электронной плотности от одних атомов к другим.

Новым этапом в развитии теории химического строения явилось введение квантово-механических методов описания химических связей в органических соединениях. Они исходят из того, что химическая связь возникает в результате взаимодействия электронов и ядер. В основе квантовой механики лежит волновое уравнение Шредингера, позволяющее определить волновую функцию электрона, характеризующую его энергию.

Квантово-механический анализ образования химической связи требует решения уравнения Шредингера применительно к молекуле, т.е. для всех электронов, участвующих в образовании связи.

Общие вопросы теории химического строения

В соответствии с теорией химического строения каждое вещество имеет строго определенное химическое строение. В то же время одной и той же брутто-формуле может соответствовать несколько веществ (сколько можно построить молекул из данного количества атомов, учитывая правило валентности). Они будут иметь разное химическое строение и разные структурные формулы. Вещества, тождественные по составу и молекулярной массе, но отличающиеся по химическому строению, называют изомерами. Например, для вещества C_2H_6O :

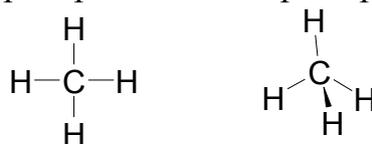
C_2H_5OH – этанол,

CH_3OCH_3 - диметиловый эфир.

Это так называемая структурная изомерия. *Структурная теория* изучает вопросы - сколько может существовать органических веществ с данным составом и каково их строение.

Пространственные формулы и модели

При решении вопросов, связанных с пространственным строением органических соединений, используются различные способы изображения их строения на плоскости чертежа. Чаще используются проекционные и перспективные формулы с различной степенью приближения к реальному расположению атомов в пространстве. Например, для метана:



Особенности ковалентной связи

Химическое поведение, реакционная способность молекулы зависит от природы составляющих ее атомов и от их взаимного расположения. Образуя молекулу, атомы изменяют свое состояние, влияют друг на друга. Естественно, что наиболее сильно взаимодействуют атомы, образующие между собой химическую связь.

Однако, если атомы не связаны непосредственно между собой, они испытывают взаимное влияние через другие атомы - происходит поляризация молекулы, или окружающую среду - эффект поля.

В органических соединениях встречается главным образом ковалентная связь.

Ковалентная связь образуется обобщением неспаренных валентных электронов с противоположными спинами.



Разновидность ковалентной связи - *координационная связь* (донорно-акцепторная):



Аммиак - донор, предоставляет электронную пару, катион водорода - акцептор, предоставляет вакантную орбиталь.

Разновидность координационной связи - *семиполярная связь*:



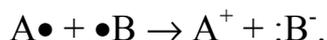
Ковалентная химическая связь характеризуется длиной, направленностью, полярностью, поляризуемостью и энергией.

Длина и направленность связи определяется для газов электронографически, для твердых веществ - рентгенографически или спектральными методами. Как правило, определяются средние значения расстояний между ядрами и величины валентных углов.

Между атомами углерода в органических соединениях могут образовываться одна, две и даже три общие электронные пары. При этом перекрывание орбиталей происходит как вдоль линии, связывающей ядра атомов, - это σ -связь, так и над и под этой линией - это π -связь. В образовании σ -связей у углерода участвуют гибридные орбитали, π -связей - p -орбитали.

Термин «гибридизация» орбиталей обозначает «смещение и выравнивание» по энергии и форме исходных s - и p -орбиталей. Различают sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации.

Электрoвалентная (ионная) связь - притяжение разноименных заряженных ионов, образующихся за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому.



Водородная связь - химическая связь между атомами водорода, связанными с сильно электроотрицательными атомами (чаще всего атомами кислорода), и атомами, имеющими неподеленную электронную пару:

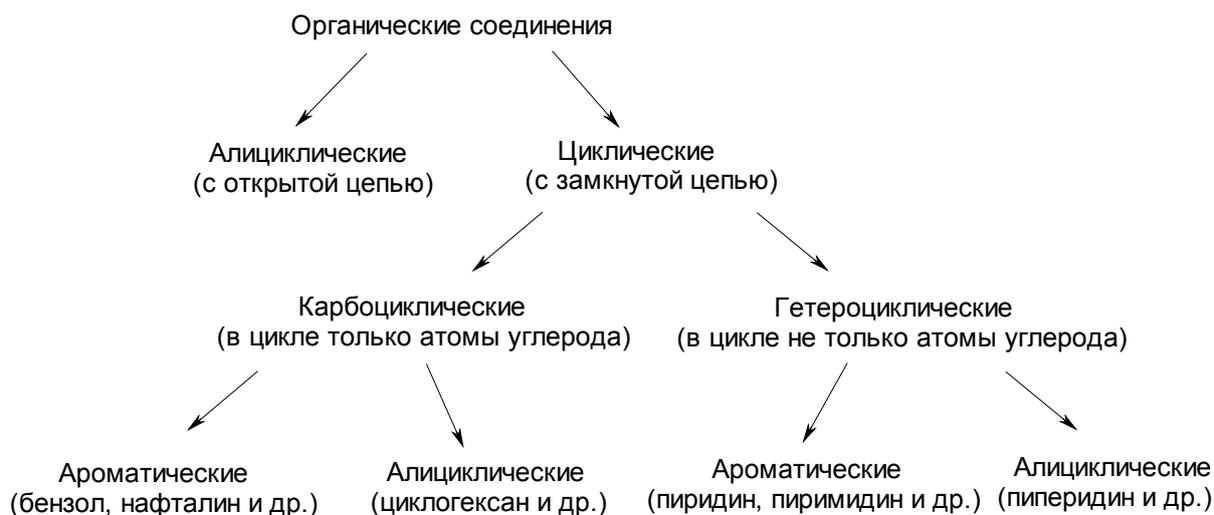


Классификация органических соединений

Органические вещества классифицируют по следующим принципам:

- 1) в соответствии со структурой (строением) их углерод-углеродной цепи,
- 2) по функциональным группам,
- 3) по гомологическим рядам.

1. Классификация по строению углерод-углеродной цепи



2. Классификация по функциональным группам

Наиболее простые представители соединений жирного, ароматического и алициклического рядов - углеводороды.

Замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов - так называемые функциональные группы - приводит к другим классам органических соединений.

Различают: углеводороды (R-H); галогенводороды (R-Hal); спирты (R-OH); альдегиды (R-CH=O); кетоны (RR'C=O); кислоты (R-COOH); эфиры простые (ROR') и сложные (RCOOR'); амины (R-NH₂); нитросоединения (R-NO₂); нитрилы (R-C≡N); сульфокислоты (R-SO₃H), тиоспирты или тиолы (R-SH) и др.

Число известных классов органических соединений велико и растет с развитием химии.

3. Гомологические ряды

Ряд соединений, сходных по химическим свойствам, имеющих общую эмпирическую формулу, в которой каждый последующий член отличается от предыдущего на группу CH₂ (гомологическая разность), называется гомологическим рядом.

Многообразие в структуре углеводородов требует четкости в их наименовании - номенклатуре.

В органической химии различают три типа номенклатур.

Эмпирическая номенклатура. Названия органических соединений даются случайно, обычно указывающие или на их природный источник, или на какое-либо их свойство, которое было подмечено химиками, впервые получившими данное соединение. Например: щавелевая, яблочная или молочная кислоты, ацетон, уксусная кислота и другие.

Рациональная номенклатура. За основу названия, как правило, выбирается простейший (первый) представитель гомологического ряда, на-

пример, для предельных углеводородов - метан, с указанием названия заместителей - радикалов.

Основные положения современной *систематической номенклатуры* были приняты в 1892 г. на съезде химиков в Женеве. Последние изменения и дополнения к ней были приняты на съездах химиков в 1957, 1965 гг. в Париже.

Для того чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов, т.е. остатков молекул, образующихся в результате отрыва атома водорода от предельных углеводородов. Одновалентные радикалы называют, заменяя суффикс –ан– в названиях предельных углеводородов на –ил– (алканы - алкилы, метан - метил, этан - этил, пропан - пропил, бутан – бутил, и т.д.).

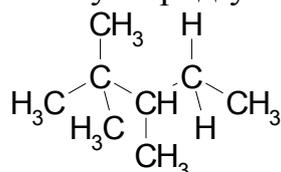
Если свободная валентность в радикале принадлежит атому углерода, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то радикал называется первичным. При наличии двух таких связей у валентного атома углерода - вторичным, трех - третичным.

Эти названия радикалов нельзя путать с названием углеродных атомов - первичный, вторичный, третичный, четвертичный.

Для того чтобы правильно дать название соединения по систематической номенклатуре, надо:

1) выбрать самую длинную неразветвленную углерод-углеродную цепь и пронумеровать атомы углерода с того конца, к которому ближе разветвление цепи;

2) в названии цифрой указывается место радикала заместителя, называется заместитель и его количество, а затем называется углеводород, которому отвечает самая длинная углерод-углеродная цепь. Например:



2,2,3-триметилпентан,

но не 3,4,4-триметилпентан, так как в последнем случае сумма цифр больше. Этому же соединению по рациональной номенклатуре соответствует название: триметил-втор.-бутилметан. За основу выбираем самый разветвленный атом углерода, т.е. у которого больше заместителей, и называем заместители с учетом их числа, начиная с простейших.

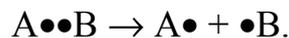
Механизмы реакций органических соединений

Так как в процессе осуществления той или иной реакции возможно образование различных промежуточных продуктов, то нас будет интересо-

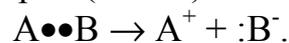
вать путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, что определяется как механизм реакции.

Большинство органических реакций происходит между молекулами, между молекулами и ионами, либо молекулами и свободными радикалами.

Ковалентная связь между атомами А и В может быть *разорвана*, в-первых, гомолитически - электронная пара делится между атомами, частицы А и В получают по одному электрону и становятся свободными радикалами:



Во-вторых, гетеролитически, с образованием различных электронных структур - ионов, в которых атом А лишился электрона и обрел положительный заряд (катион), а атом В захватил оба общих до того электрона и приобрел отрицательный заряд (анион).



Образовавшиеся частицы подчинены обычным законам электростатического притяжения и отталкивания. Однако состояние такого взаимодействия будет определяться их природой, а также внешними факторами, например природой растворителя (сольватирующей или поляризующей способностью). Могут образоваться тесные и рыхлые ионные пары или свободные.

Свободные радикалы в отличие от ионов не имеют электрических зарядов. Таким образом, свободнорадикальный или ионный механизм реакции можно установить, изучая условия протекания процесса.

Свободнорадикальные реакции

1) инициируются светом, высокой температурой или свободными радикалами, вводимыми или образующимися в реакции при разложении других веществ;

2) тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами, например фенолы или амины;

3) проходят в неполярных растворителях или в паровой фазе;

4) часто имеют автокаталитический характер и индукционный период в начале реакции;

5) в кинетическом отношении являются цепными.

Ионные реакции

1) катализируются кислотами или основаниями, свет и свободные радикалы не влияют на ход реакции;

2) не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;

3) на ход реакции оказывает влияние природа растворителя;

4) редко протекают в паровой фазе;

5) кинетически являются большей частью реакциями первого или второго порядка.

Молекулярность реакции (порядок реакции) - число частиц, участвующих в самой медленной стадии реакции.

Значительное число реакций происходят непосредственно между молекулами органических соединений. Считается, что разрыв прежних и образование новых связей в реагирующих молекулах происходит синхронно в переходном состоянии. Для реакций такого типа требуется меньше энергии, чем для реакций, включающих полную диссоциацию молекул, вступающих в реакцию.

Как правило, химические превращения органических соединений характеризуются направлением, скоростью и механизмом. Реакции органических соединений в большинстве своем идут по нескольким направлениям. Селективность реакции характеризует выраженность какого-либо преобладающего направления. Направление реакции зависит от состава, строения, "реакционной организации вещества" и от внешних условий. Определять возможное направление реакции данного вещества в данных условиях помогают многочисленные экспериментальные правила органической химии.

Непременным условием реакции между двумя частицами является их столкновение. Но не каждое столкновение приводит к химической реакции, а лишь в том случае, если частицы, участвующие в столкновении, несут энергию, равную или большую, чем энергия, необходимая для осуществления реакции, так называемая энергия активации. Чем ниже энергия активации, тем более вероятна реакция. С константой скорости реакции энергия активации связана уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E/RT}$$

Таким образом, между исходными и конечными продуктами лежит отличное от них состояние - переходное. Отличие этих состояний в том, что переходному состоянию отвечает максимум энергии на потенциальной кривой реакции.

Переходное состояние, согласно постулату Хэммонда, должно быть похоже по строению на исходные вещества или конечные продукты.

Если реакция экзотермична и переходное состояние достигается быстро, то исходные вещества не успевают сильно измениться и переходное состояние напоминает их по своей структуре. Если переходное состояние достигается в последний момент акта химической реакции, то оно похоже на конечные продукты.

Реакционная способность молекулы определяется прежде всего распределением и подвижностью электронов:

- 1) от постоянной поляризации связи;
- 2) от поляризуемости связей;
- 3) от сопряжения и сверхсопряжения.

Распределение электронной плотности σ -связи симметрично относительно оси, проходящей через центры связанных атомов. Электронная

плотность больше у атомов, обладающих большим сродством к электрону, что определяется для таких связей наличием дипольного момента. Например, в молекуле хлористого метила хлор имеет большее сродство к электрону, чем углерод. Образуется диполь с частичным отрицательным зарядом на атоме хлора. Поляризация какой-то одной связи в сложной молекуле оказывает влияние на соседние связи - это *индукционный эффект*: Он оказывает существенное влияние на реакционную способность молекул.

Классификация органических реакций по характеру химических превращений

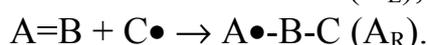
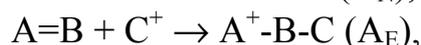
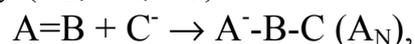
Направление протекания химических реакций определяется строением веществ и условиями реакций. Превращения органических веществ могут происходить без изменения углеродного скелета или с его изменением.

1. Реакции без изменения углеродного скелета

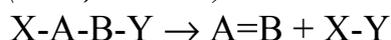
1) Реакции *замещения* могут протекать по ионному или радикальному механизму. Их обозначение: S-замещение (лат. *substitutio*), S_N - нуклеофильное замещение, S_E - электрофильное замещение, S_R - радикальное замещение.



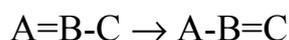
2) Реакции *присоединения* также протекают или по ионному, или по радикальному механизму (A_E, A_N, A_R):



3) *Элиминирования (отщепления)*:



4) *Изомеризации*:



2. Реакции с изменением углеродного скелета

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| а) удлинение цепи, | г) циклизация, |
| б) укорачивание цепи, | д) раскрытие цикла, |
| в) изомеризация цепи, | е) сжатие и расширение цикла. |

Домашнее задание

1. Приведите примеры органических веществ, содержащих электро-валентную, ковалентную, семиполярную и водородную связи.

2. Какую связь называют координационной (донорно-акцепторной)? Напишите уравнения следующих реакций:

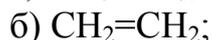
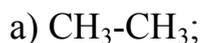


Покажите донорно-акцепторную связь в образующихся соединениях.

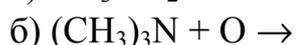
3. Какую связь называют семиполярной? Имеются ли семиполярные связи в приведенных ниже соединениях:



4. Укажите, какие связи (ковалентная, координационная, семиполярная) имеются в следующих соединениях:



5. По Льюису, акцептор электронной пары рассматривается как кислота, а донор - как основание. Укажите, какие вещества являются кислотами Льюиса, а какие - основаниями в следующих реакциях (допишите уравнения):



Какого типа связи образовались в приведенных примерах?

6. Дайте определение электронной пары и ковалентной связи. Каков механизм образования ковалентной связи?

7. Объясните термин "гибридизация орбиталей". Какие связи называют σ -связями и π -связями? Приведите схемы 6 видов σ -связей. Нарисуйте схему образования π -связи.

8. Какие орбитали участвуют в образовании σ -связей в молекулах: а) водорода; б) аммиака; в) хлора; г) пропана; д) хлористого водорода?

9. Приведите схемы, выражающие электронную конфигурацию углерода: а) обычного; б) возбужденного; в) в карбокатионе; г) в карбоанионе.

10. Приведите характеристику трех валентных состояний атома углерода: отметьте вид гибридизации орбиталей, пространственное расположение орбиталей, валентные углы.

11. Приведите электронные схемы строения молекул метана, этилена и ацетилена.

12. Подсчитайте число s и sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле пропана. Сколько σ -связей имеется в его молекуле?

13. Нарисуйте схемы σ - и π -связей для приведенных ниже соединений, обозначьте валентные состояния атомов углерода, виды σ -связей, углы между направлениями валентностей: а) пропилена, б) изобутана, в) метилацетилена.

14. Что такое положительный и отрицательный индукционный эффект? Приведите примеры заместителей, обладающих $+I$ и $-I$.

15. Каково распределение электронной плотности в молекуле этилена, пропилена? Чем обусловлено наличие дипольного момента у несимметричных олефинов?

16. Дайте определение понятиям: гомолитические (радикальные реакции) и гетеролитические (ионные реакции). Какими особенностями связи обусловлен ее распад по гомолитическому или гетеролитическому механизму? Приведите все возможные варианты распада ковалентной связи в молекуле этана.

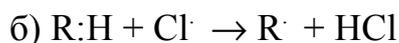
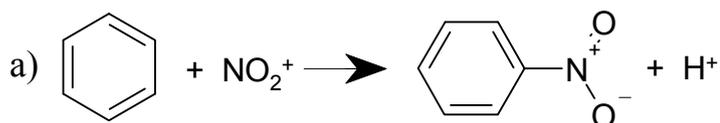
17. Как классифицируются органические реакции по характеру реагирующих частиц? Приведите примеры: а) нуклеофильного реагента и нуклеофильной реакции, б) электрофильного реагента и электрофильной реакции.

18. Какова классификация органических реакций по направлению реакции? Приведите примеры.

19. Какие реакции называют мономолекулярными, а какие - бимолекулярными? Приведите примеры.

20. Что означают следующие обозначения: S_R ; E ; S_N2 ?

Приведите пример S_R реакции. Каков механизм следующих реакций:



Тема 2. СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ (алифатический, жирный ряд)

Углеводороды

К углеводородам относятся простые органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных

связей и соотношения между количествами углерода и водорода они разделяются на *предельные* и *непредельные* (этиленовые, диеновые, ацетиленовые и другие). Углеводороды и их производные с одним и тем же атомом-заместителем или с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды.

Предельные углеводороды (алканы, парафины)

Предельными углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. Все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии.

Общая *формула* предельных углеводородов: C_nH_{2n+2} .

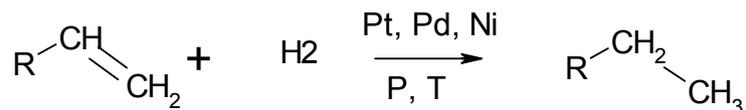
Предельные углеводороды с неразветвленной цепью (когда атом углерода непосредственно связан не более чем с двумя другими атомами углерода) имеют или эмпирические *названия*: CH_4 - метан, C_2H_6 - этан, C_3H_8 - пропан, C_4H_{10} - бутан, или их названия образуются от греческих и латинских числительных добавлением суффикса -ан-: C_5H_{12} - пентан, C_6H_{14} - гексан, C_7H_{16} - гептан, C_8H_{18} - октан, C_9H_{20} - нонан, $C_{10}H_{22}$ - декан и т.д.

С четвертого члена гомологического ряда алканов начинается структурная *изомерия*. Это связано с особенностями атомов углерода образовывать разветвленные цепи, т.е. связи с тремя или четырьмя атомами углерода. Число изомеров для C_5H_{12} равно 3, для C_6H_{14} - 5, C_7H_{16} - 9, $C_{10}H_{22}$ - 75, $C_{20}H_{42}$ - 336319.

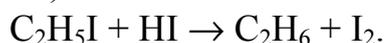
Способы получения алканов

1. Предельные углеводороды выделяют фракционной перегонкой природного газа или бензиновой фракции нефти, или смесей углеводородов, получаемых гидрированием угля. В природном газе до 95% метана, остальное пропан, бутан и т.п. Метан еще называют болотным газом, так как он образуется при гниении целлюлозы без доступа воздуха.

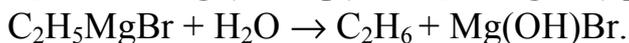
2. Предельные углеводороды, чаще начиная с пентана, получают в лаборатории при каталитическом гидрировании непредельных углеводородов:



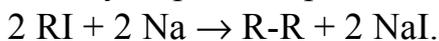
3. Восстановлением галогенпроизводных водородом (каталитически, в момент выделения) или химическими восстановителями (иодистым водородом):



4. Через магниорганические соединения:



5. Синтез предельных углеводородов из соединений с меньшим числом атомов углерода по реакции Вюрца:

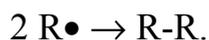


Особенностью синтеза Вюрца является то, что при использовании в качестве исходных веществ различных галогеналкилов получается смесь углеводородов (из двух - три). В этом случае трудно выделить индивидуальный углеводород. Необходимо иметь в виду, что в реакцию Вюрца с удовлетворительными выходами конечных углеводородов большего молекулярного веса вступают лишь первичные галогенпроизводные.

6. Электролиз солей карбоновых кислот - реакция Кольбе:



Анионы кислоты на аноде окисляются до свободных радикалов, которые образуют молекулы более сложных предельных углеводородов:



Физические свойства. Алканы $\text{C}_1\text{-C}_4$ при обычной температуре - газы, $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ - жидкости, с C_{16} - твердые вещества. Плотность всех предельных углеводородов меньше 1 (0,4 - 0,7). С увеличением молекулярного веса температура кипения возрастает, однако разность этих температур у ближайших гомологов уменьшается: метан - $161,60^\circ\text{C}$, этан - $88,60^\circ\text{C}$, н-гексан - $68,70^\circ\text{C}$, н-гептан - $98,50^\circ\text{C}$.

Изомеры с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью. Углеводороды с разветвленной цепью имеют меньшую склонность к комплексообразованию с мочевиной. Поэтому углеводороды с нормальной цепью отделяют в промышленности от углеводородов с разветвленной структурой в виде комплексов с мочевиной.

Растворимость предельных углеводородов в воде ничтожна. Предельные углеводороды - вещества неполярные и трудно поляризуемые. Длина C-C связи 0,154 нм, валентный угол $109^\circ 28'$.

Интересен эффект изменения температур плавления в гомологическом ряду. Точки плавления для ближайших гомологов имеют аномалию - для четных выше, чем для нечетных.

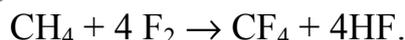
Химические превращения алканов могут происходить в результате гомолитического разрыва или углеродной цепи или связи углерод - водород с последующим замещением атомов водорода другими атомами или группами. Отсюда для алканов характерны реакции расщепления и замещения.

Энергии связей: С-С 350 кДж/моль, С-Н 413,7 кДж/моль. Однако химические реакции чаще идут с разрывом С-Н связи, так как эта связь доступнее действию реагентов.

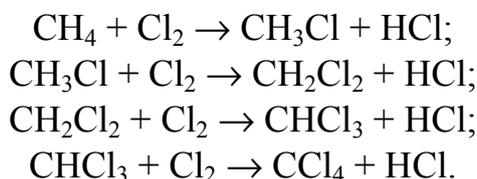
Процессы расщепления С-С и С-Н связей с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и идут при обычной температуре только в присутствии катализаторов. Предельные углеводороды при обычной температуре не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу алкана определяется вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Наиболее стабильны радикалы с неспаренным электроном у третичного атома углерода, и поэтому они легче образуются. Устойчивость радикалов уменьшается в ряду: третичные, вторичные, первичные, метильный. Это связано со степенью делокализации неспаренного электрона в частице.

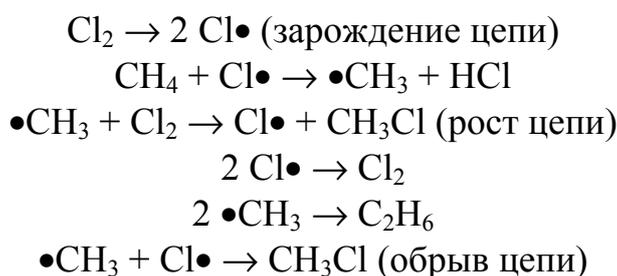
1. *Галогенирование* - замещение водородных атомов галогенами. Скорость реакции уменьшается в ряду галогенов: F > Cl > Br > I. Со фтором реакция идет со взрывом, поэтому применяют разбавление фтора азотом или проведение реакции в жидкой фазе (растворители - полифторпроизводные углеводородов).



Хлор реагирует с алканами только под влиянием света, нагревания или в присутствии катализаторов. Это позволяет проводить последовательное замещение:

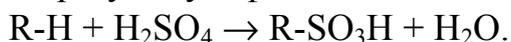


Установлен цепной радикальный механизм реакции (Н.Н. Семеновым).

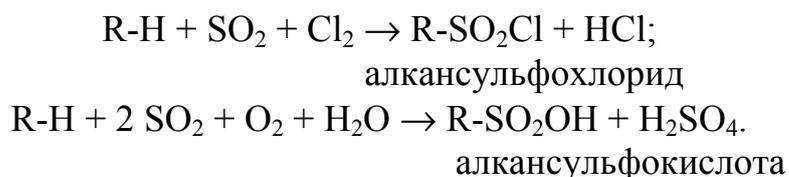


2. Сульфохлорирование и сульфоокисление

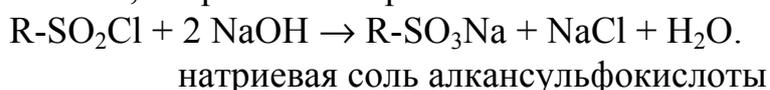
Серная кислота при комнатной температуре не действует на алканы. При нагревании действует как окислитель. Дымящая серная кислота с высшими парафинами образует сульфоокислоты:



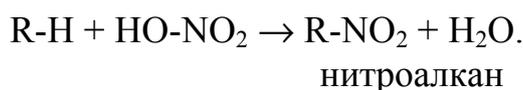
На практике большое значение приобретает способ превращения парафинов в сульфокислоты и их производные реакциями сульфохлорирования и сульфокисления:



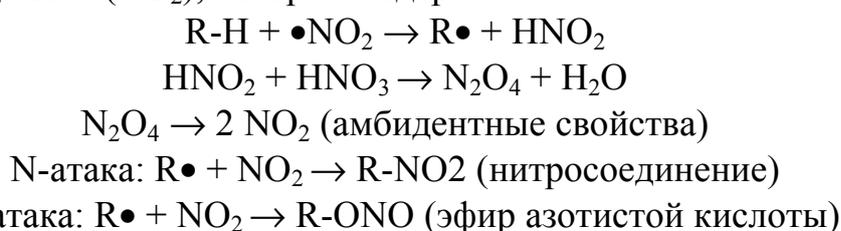
Для этих реакций сохраняется избирательность, т.е. замещение атома водорода легче протекает у вторичного углеродного атома, чем у первичного. Водороды у третичного углеродного атома не замещаются вследствие стерических факторов - затруднен подход реагирующей частицы к этому атому водорода. Катализаторами сульфохлорирования (в отсутствии света) служат органические перекиси. Реакция сульфохлорирования имеет цепной радикальный механизм (S_R). Эта реакция используется для получения заменителей мыла, стиральных порошков:



3. *Нитрование* - реакция замещения атомов водорода на нитрогруппу:



Концентрированная азотная кислота или смесь концентрированной азотной и серной кислот (меланж) окисляют парафины. Нитрование же проводят разбавленной азотной кислотой (М.И. Коновалов, 1888). В реакцию жидкофазного нитрования вступают все углеводороды, однако скорость реакции невелика и выходы нитросоединений низкие. Замещение водорода легче протекает у третичного углеродного атома. Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и окислительными процессами - до спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. В промышленности применяют парофазное нитрование - параами азотной кислоты при 250 - 500°C. В этом случае теряется избирательность реакции. Протекает крекинг парафинов (C-C расщепление). В основном образуются мононитросоединения. Реакция нитрования парафинов это радикальный процесс: атакующая частица диоксид азота (NO_2), который содержится в азотной кислоте.



4. Окисление

Такие окислители, как кислород воздуха, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др., окисляют парафины только при высоких температурах с разрывом углеродной цепи и образованием в основном кислот. Идет также процесс де-

карбоксилирования с выделением CO_2 . Так как при окислении низших парафинов требуется высокая температура, то процесс малоуправляем. В промышленности используют окисление высших парафинов нефти до синтетических высших жирных кислот (СЖК), которые используют в мыловаренной промышленности. Температура 150°C , катализатор - соединения марганца. Наряду с различными кислотами образуются оксикислоты, альдегиды, кетоны, спирты и т.п.

5. Крекинг углеводородов

При температурах выше 1000°C все предельные углеводороды распадаются на углерод и водород. На этом основано производство дешевой газовой сажи и водорода. В определенных условиях удается отделять промежуточные продукты, например ацетилен. Его получают из метана.

Строение углеводородов и их молекулярная масса сказываются на температурах начала их разложения. Чем больше молекулярная масса, тем легче идет разложение. При $300 - 700^\circ\text{C}$ предельные углеводороды образуют сложную смесь предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Основные реакции при крекинге - дегидрогенизация углеводорода и разрыв углеродной цепи, например:



Введение катализатора в процесс может сильно изменить направление реакции. Например, платина ускоряет процесс дегидрогенизации, хлорид алюминия - изомеризации.

Отдельные представители. Метан - основная часть природных и попутных газов. Химической промышленностью перерабатывается в основном в ацетилен, газовую сажу, фтор- и хлорпроизводные (используются в качестве растворителей и исходных полупродуктов в синтезе хладагентов), а также:

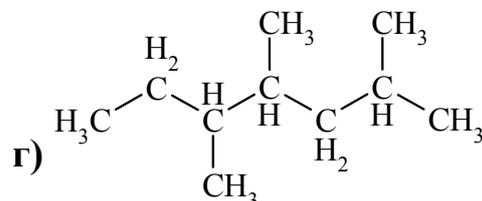
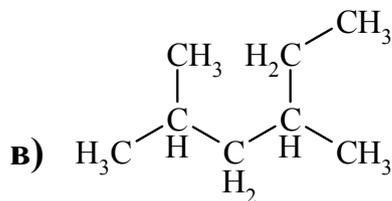
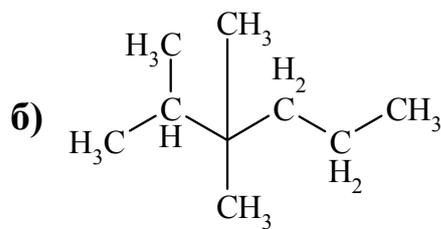
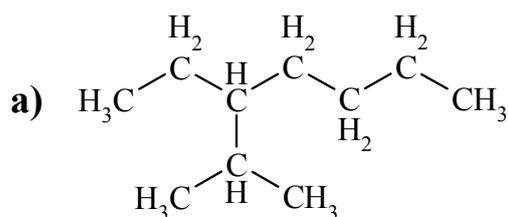


Смесь пропана и бутана используется в быту (топливо). В последние годы бутан используется при получении уксусной кислоты реакцией окисления.

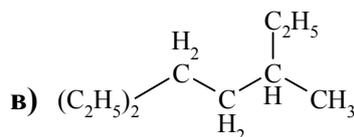
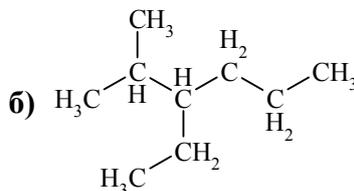
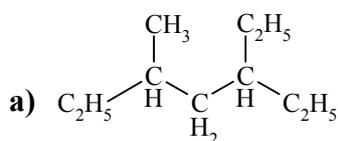
Жидкие углеводороды применяются как моторное топливо, высшие твердые парафины используются как смазочный материал, и т.д.

Домашнее задание

1. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам следующие углеводороды:



2. Есть ли среди приведенных ниже формул одинаковые, отличающиеся лишь способом написания?



3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

4. Сколько существует третичных гептильных радикалов, не имеющих других точек разветвления, кроме третичного атома углерода?

5. Напишите реакции получения гексана из следующих соединений:

а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br$;

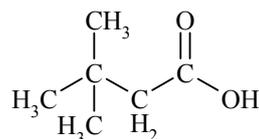
б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$;

в) $CH_3-CH_2-CH_2-Br$.

Рассмотрите механизм реакции Вюрца - Шорыгина.

6. Получите электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения: а) этан; б) бутан; в) 2,3-диметилбутан. Рассмотрите механизм этой реакции на примере получения этана.

7. Какие углеводороды получатся из



а) при электролизе ее натриевой соли;

б) при нагревании ее соли с твердой щелочью?

8. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на следующие галогеналкилы: а) изобутилбромид; б) смесь 1-йод-2-метилпропана и 2-йодпропана.

9. Предложите способ получения 2,3-диметилбутана из соединений, содержащих в молекуле число атомов углерода: 3; 4; 6; 7.

10. Сравните устойчивость радикалов: метильный, третичный, вторичный, первичный. Дайте объяснение.

11. Скорость прямого галогенирования алканов резко падает в ряду: фтор; хлор; бром; йод. Как объяснить этот факт? Рассмотрите механизм (S_R) реакции хлорирования (на свету) этана.

12. Напишите уравнение реакции нитрования пропана по М.И. Коновалову (укажите условия реакции). Какой из двух углеводородов - н-гексан или 2-метилпентан будет легче нитроваться в условиях реакции Коновалова? Дайте объяснения.

13. Напишите схему реакций сульфохлорирования алканов. Разберите механизм реакции. Каково практическое значение продуктов реакции?

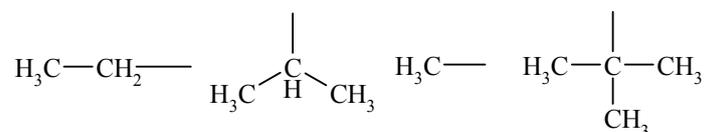
14. Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{12} , если известно, что при его хлорировании получается преимущественно третичное хлорпроизводное, а при нитровании третичное нитропроизводное. Напишите схемы реакций. Объясните, почему замещение наиболее легко происходит у третичного атома углерода?

15. Как относятся алканы к действию окислителей при разных температурах (комнатной; 100 - 160°; высокой)? С какой целью проводят окисление высших алканов нефти? Рассмотрите схему реакции окисления кислородом воздуха при 100 - 160°C гексадекана.

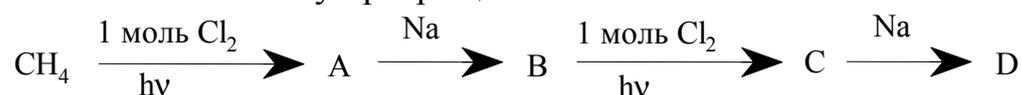
16. С какой целью проводят крекинг предельных углеводородов? Напишите схемы термического крекинга тетрадекана.

17. Сплавление со щелочью натриевой соли масляной кислоты $CH_3CH_2CH_2COONa$ приводит к образованию углеводорода, а хлорирование последнего одним молем Cl_2 с последующим действием металлического натрия дает новый углеводород. Напишите схемы приведенных реакций и назовите этот углеводород.

18. Укажите порядок возрастания +I эффекта у радикалов:



19. Заполните схему превращений:



20. Какой объем воздуха при нормальных условиях потребуется для полного сгорания 35,2 г парафина, если условно принять, что он состоит только из предельных углеводородов, содержащих 25 углеродных атомов в молекуле? Кислород составляет примерно 1/5 объема воздуха.

Тема 3. УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Этиленовые углеводороды (алкены, олефины)

Этиленовыми углеводородами называют такие углеводороды, в молекуле которых содержатся углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т.е. образующие одну двойную связь.

Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен ($CH_2=CH_2$).

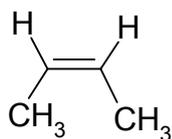
Природа двойной связи. У алкенов атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждая из трех гибридных орбиталей имеет цилиндрическую симметрию относительно одной из осей, расположенных в плоскости под углом 120 градусов. В реальной молекуле этилена угол Н-С-Н равен 116,7 градуса. Ось четвертой атомной p -орбитали расположена под прямым углом к плоскости, в которой лежат три оси sp^3 -гибридных орбиталей. Взаимное перекрывание трех гибридных орбиталей с орбиталями других атомов приводит к образованию σ -связей. Перекрывание двух негибридных p -орбиталей между собой дает так называемую π -связь.

π -связь менее прочна, чем σ -связь, так как перекрывающиеся p -орбитали имеют параллельные оси. Энергия двойной связи в молекуле этилена составляет 607,1 кДж/моль, а σ -связи в этане – 350 кДж/моль. Вокруг двойной связи нет свободного вращения. Длина связи С=С равна 0,134 нм (для С-С 0,154 нм). Чем больше концентрируется электронное облако между ядрами, тем сильнее они стягиваются.

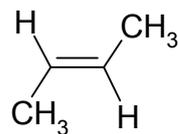
Изомерия и номенклатура олефинов. Структурная изомерия для ряда этиленовых углеводородов начинается с 4-го члена, но изомеров больше, чем у алканов. Число структурных изомеров для C_4 равно 3, C_5 - 5, C_6 - 13, и т.д. Это связано с существованием изомерии положения двойной связи.



Кроме того, в ряду олефинов имеет место пространственная изомерия (геометрическая или *цис-транс*). Это происходит потому, что π -связь не допускает свободного вращения вокруг связи. *Цис*-изомеры содержат определенные атомы или группы атомов при углеродах с двойной связью по одну сторону от этой связи, *транс*-изомеры - по разные стороны:



цис-2-бутен



транс-2-бутен

Переход одного геометрического изомера в другой возможен при высокой температуре, при освещении, действии катализаторов.

По систематической *номенклатуре* названия олефинов образуют из названий аналогично построенных парафинов, заменяя суффиксы –ан– на –ен–, причем дополнительно цифрой указывается, после какого атома углерода стоит двойная связь. За главную цепь принимают самую длинную цепь с двойной связью. Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца цепи, к которому двойная связь ближе. Для первого члена ряда сохраняется и тривиальное название этилен. Олефины часто называют как алкилзамещенные родоначальника ряда - этилена или по соответствующему парафину, меняя суффикс –ан– на –илен– (рациональная номенклатура).

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен, этилен;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ пропен, метилэтилен, пропилен;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-бутен, этилэтилен, бутилен;

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2-бутен, симм.-диметилэтилен, псевдобутилен;

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2-метилпропен, несимм.-диметилэтилен, изобутилен;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-пентен, пропилэтилен, амилен;

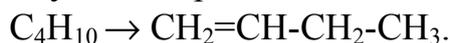
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 2-пентен, симм.метилэтилэтилен;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 3-метил-1-бутен, изопропилэтилен.

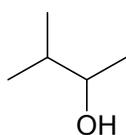
Названия непредельных углеводородных радикалов образуют, добавляя к корню суффикс –енил– (этенил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 1-пропенил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$, 2-пропенил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$). Остались также эмпирические названия: винил $\text{CH}_2=\text{CH}-$, аллил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, кротил $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Способы получения

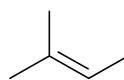
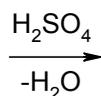
1. В природе олефины встречаются в некоторых нефтях (канадской). Их выделяют из продуктов крекинга нефтяных дистиллятов - разгонкой (C_1-C_4), из газов коксования угля (C_2 , C_3). Растущие потребности в олефинах привели к созданию ряда технических способов их получения - дегидрогенизацией предельных углеводородов на окиси хрома (катализатор).



2. В лабораторных условиях олефины получают дегидратацией спиртов.



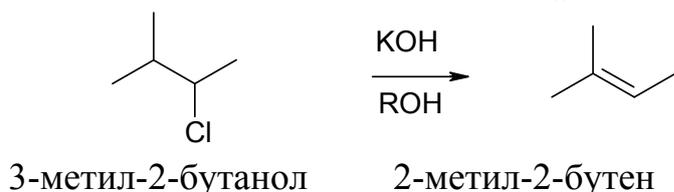
3-метил-2-бутанол



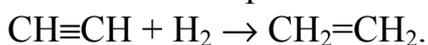
2-метил-2-бутен

В качестве катализаторов дегидратации используют различные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли KHSO_4 , соли алюминия и др. Наиболее легко дегидратируются третичные спирты, которые часто отщепляют воду уже при перегонке. Отщепление воды определяется *правилом Зайцева*: водород отщепляется от ближайшего углерода, наименее гидрогенизированного.

3. Олефины получают из галогенопроизводных углеводородов отщеплением галогенводородов по правилу Зайцева под действием спиртового раствора щелочи (NaOH , KOH) или галогенов при кипячении с цинком:



4. В лабораторной практике иногда используется метод селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефины водородом на палладиевом катализаторе.



Физические свойства

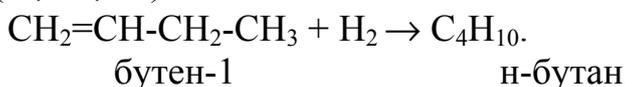
Олефины $\text{C}_1\text{-C}_4$ - газы, $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ - жидкости, далее твердые вещества. Олефины с нормальной цепью углеродных атомов кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвленной цепью. Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения олефина. *Цис*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *транс*-изомеры. Аналогичные закономерности и для температур плавления олефинов. Плотность олефинов меньше единицы, но больше, чем соответствующих парафинов. Растворимость в воде мала, но выше, чем у парафинов.

Химические свойства олефинов

Основным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь. Для олефинов характерны реакции присоединения. В ряде случаев, в определенных условиях могут проходить и реакции замещения водорода у насыщенного α -углеродного атома по отношению к двойной связи. Орбитали C-H связей в α -положении к двойной связи в некоторой степени перекрываются с негибридизованными орбиталями π -связей. Поэтому при разрыве C-H связи возникает стабильный радикал.

Для олефинов характерна *реакция электрофильного присоединения* (A_E).

1. *Присоединение водорода (гидрирование)* в присутствии катализатора (Pt , Pd , Ni):



2. Присоединение галогенов (галогенирование):



Обесцвечивание бромной воды - качественная реакция на двойную связь.

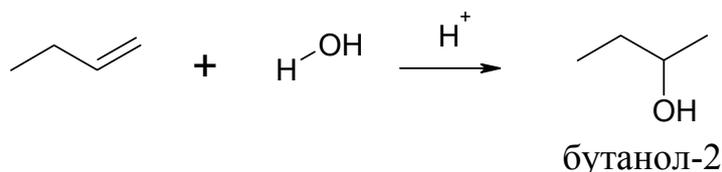
3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование):



Правило Марковникова: водород присоединяется по месту разрыва двойной связи преимущественно к наиболее гидрогенизированному атому углерода (для ионной реакции).

Направление реакции преимущественного присоединения галогена к несимметричным олефинам объясняется тем, что алкилы способны отталкивать от себя электронную плотность связей, что вызывает смещение электронной плотности двойной связи к конечному атому углерода, куда и присоединяется протон.

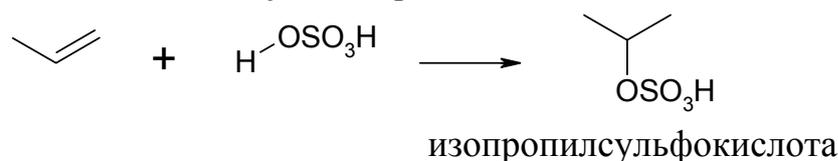
4. Присоединение воды (гидратация) протекает по правилу Марковникова.



Реакция протекает в присутствии катализаторов кислого характера (H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.).

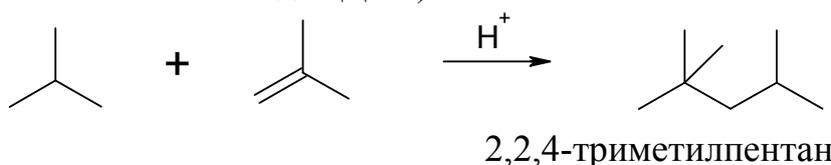
Промышленный метод получения этилового спирта - прямая гидратация этилена в присутствии фосфорной кислоты на носителе (кизельгур, окись алюминия).

5. Олефины взаимодействуют с серной кислотой:



Олефины поглощаются кислотой тем легче, чем больше радикалов (алкилов) имеется у двойной связи: Этилен поглощается 90% H_2SO_4 , пропилен - 80%, изобутилен - 50%. Используя эту закономерность, можно разделять различные олефины.

6. Алкилирование алканов алкенами (используется в производстве высококачественных топлив для ДВС).

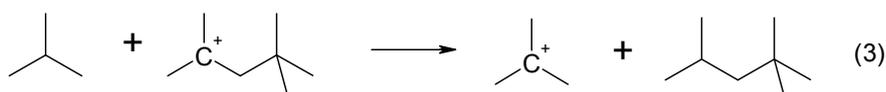


Реакция алкилирования - электрофильное замещение (S_E).



карбокатион

Стадии (1) и (2) можно рассматривать как димеризацию изобутилена.

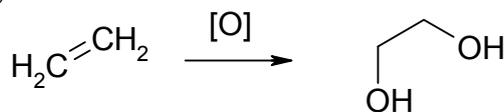


Далее повторятся стадии (2), (3), (2), (3),...

На стадии (3) карбониевый ион вырывает атом водорода с его парой электронов (гидрид-ион) из молекулы алкана. Устойчивость карбониевых ионов уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный > CH_3 .

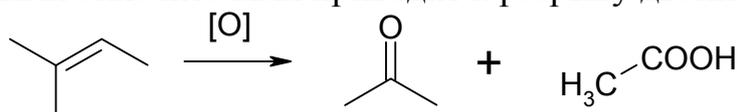
7. Окисление олефинов. Окисляются алкены различными окислителями, в зависимости от их природы и условий реакции образуются различные продукты окисления:

а) окисление разбавленным водным раствором KMnO_4 - качественная реакция на двойную связь:



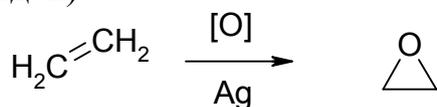
этиленгликоль (антифриз)

б) окисление концентрированным водным раствором KMnO_4 или другими сильными окислителями приводит к разрыву двойной связи:



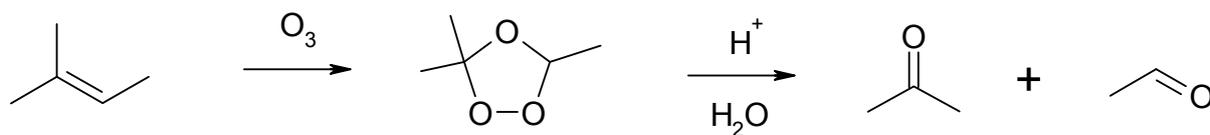
2-метил-бутен-2 диметилкетон уксусная кислота

в) кислород воздуха в присутствии Ag (катализатор) окисляет олефины до окисей (эпоксидов).



(окись этилена)

г) озонирование по Гарриесу - метод установления строения олефинов.



триметилэтилен

озонид

ацетон

этаналь

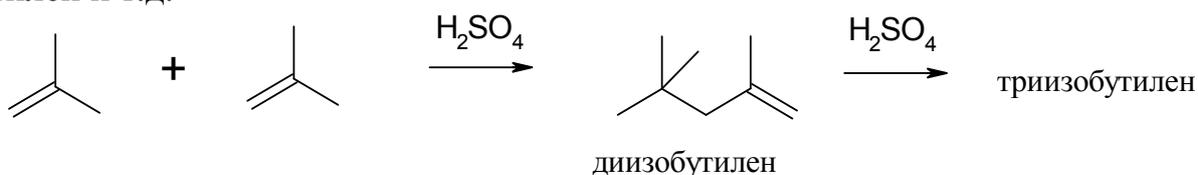
8. Реакция *полимеризации* - процесс образования высокомолекулярных веществ путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного вещества мономера.



Высокомолекулярные вещества $M_r = 10^4 - 10^5$, n - несколько тысяч. Если $n \approx 10$, то образуется олигомер - низкомолекулярный полимер.

Различают два вида реакций полимеризации:

а) ступенчатая полимеризация - образуются продукты с малым молекулярным весом, продукты реакции на каждой стадии могут быть изолированы. Так, Бутлеров получал из изобутилена диизобутилен, триизобутилен и т.д.



б) линейная полимеризация - получаются вещества с большим молекулярным весом, начальные продукты полимеризации не могут быть изолированы.

Диеновые углеводороды (алкадиены)

Алкадиены содержат в своей молекуле две двойные связи. Общая формула C_nH_{2n-2} .

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены разделяются на три типа:

1) с кумулированными (у одного атома углерода) двойными связями - аллен и его гомологи;

2) с сопряженными (конъюгированными) двойными связями - дивинил и его гомологи;

3) с изолированными двойными связями.

По систематической номенклатуре название дается так же, как и олефинам, но вместо суффикса -ен- применяется суффикс -адиен- (указывает на наличие двух двойных связей). Положение двойных связей указывается двумя цифрами. Для некоторых диенов сохранились эмпирические или старые рациональные названия:

$CH_2=C=CH_2$ - пропадиен, аллен;

$CH_3-CH=C=CH_2$ - 1,2-бутадиен, метилаллен;

$CH_2=CH-CH=CH_2$ - 1,3-бутадиен, дивинил;

$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ - 2-метил-1,3-бутадиен, изопрен;

$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ - 1,3-пентадиен, пиперилен;

$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ - 2,3-диметил-1,3-бутадиен;

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ - 1,5-гексадиен, диаллил.

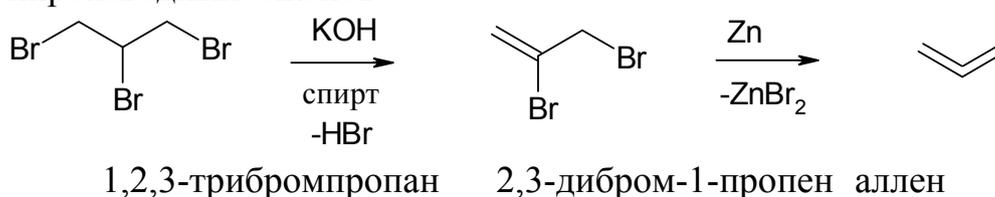
Диеновые углеводороды с кумулированными и сопряженными двойными связями проявляют своеобразные свойства. Диены с изолированными связями ведут себя так же, как олефины, с той лишь разницей, что в реакциях принимают участие не одна, а две двойные связи.

Для того чтобы объяснить химическое поведение алленов, необходимо рассмотреть третье гибридное состояние атома углерода (*sp*-гибридизацию).

Образующиеся две *sp*-гибридные орбитали симметричны относительно оси ОХ и направлены в противоположные стороны. Другие *p*-орбитали, расположенные под прямым углом друг к другу, не участвуют в этой гибридизации, образуют с *p*-орбиталями других атомов две π -связи. Плоскости, в которых расположены две пары водородных атомов, так же взаимно перпендикулярны.

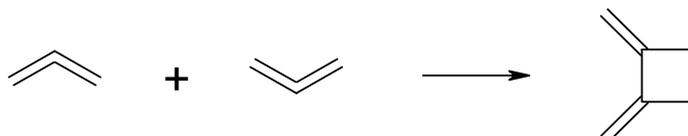
1,2-Диены - сравнительно труднодоступные и менее изучены, чем другие диены.

Аллен получают дегидрогалогенированием и дегалогенированием галогенпроизводных алканов:

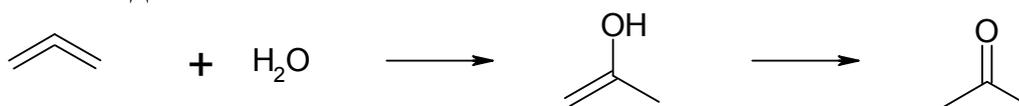


Свойства аллена и его гомологов.

Димеризация с образованием четырехчленных циклов:



Взаимодействие с водой:



енол (нестоек, по правилу Эльтекова)

1,3- Диены - наиболее важные, как в теоретическом, так и в практическом отношении.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - 1,3-Бутадиен (дивинил);

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - 1,3-Пентадиен (пиперилен);

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ - 2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен);

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ - 2,3-Диметил-1,3-бутадиен (диизопренил).

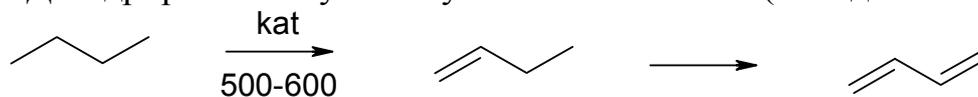
Дивинил - газ с $T_{\text{кип.}} 4,5^\circ\text{C}$, в воде нерастворим, легко взрывается с воздухом. Изопрен и другие простейшие диены - жидкости. Обычные за-

кономерности, свойственные гомологическим рядам углеводов, действуют и в этом ряду.

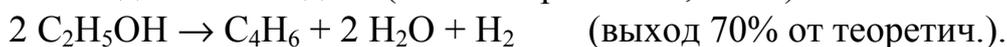
Способы получения

Дивинил

1. Дегидрирование бутано-бутиленовых смесей (метод Бызова):

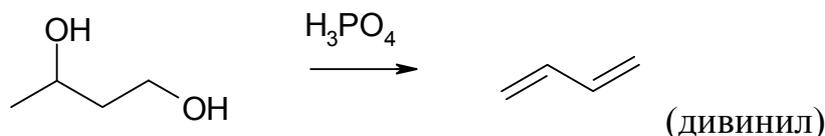
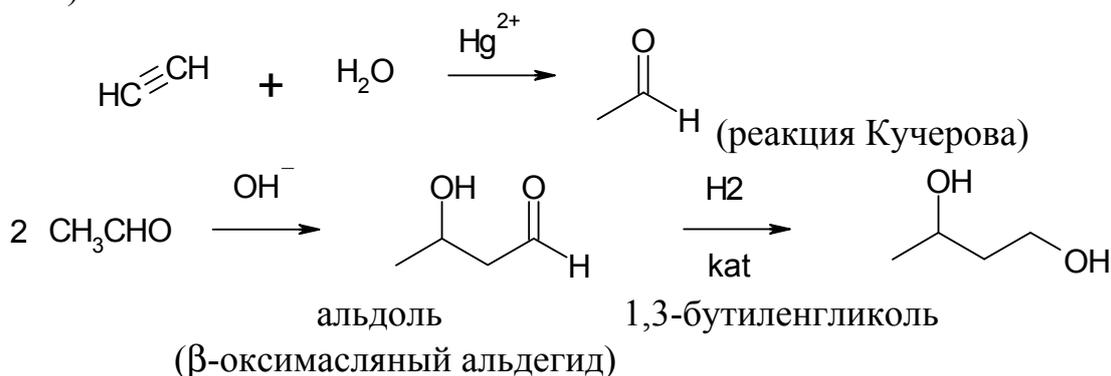


2. Метод С.В. Лебедева (1932 г. Ярославль, СК-1):

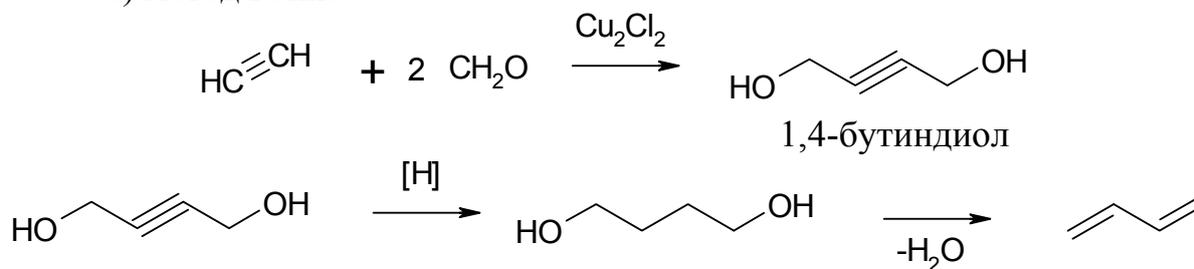


3. Из ацетилена:

а)



б) метод Реппе

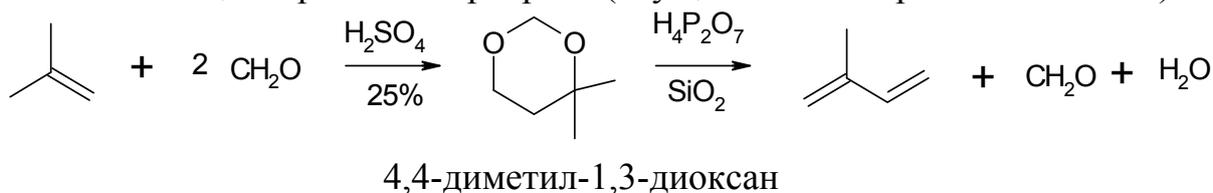


Изопрен

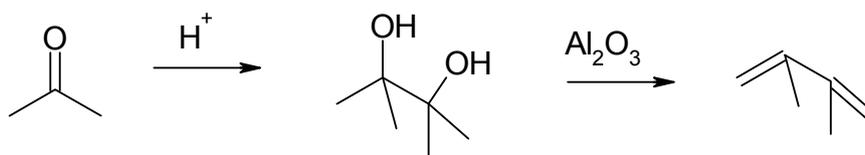
1. Дегидрирование изопентан-изоамиленовых смесей:



2. Реакция Принса - Фарберова (осуществлена в промышленности)



2,3- Диметил-1,3-бутадиен получают из ацетона:



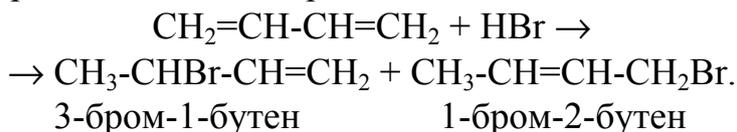
2,3-диметил-2,3-бутандиол (Пинакон)

Свойства углеводородов с сопряженной системой двойных связей. Взаимное влияние сопряженных двойных связей проявляется во многих физических и химических свойствах диенов.

Сопряженные диены имеют заметное увеличение молекулярной рефракции относительно аддитивно вычисленных значений (для дивинила +1,42). Разность, называемая экзальтацией молекулярной рефракции, является важным критерием для идентификации сопряжения. У молекул с сопряженными связями наблюдаются большие различия между теплотами образования, вычисленными из энергий связей, и экспериментальными значениями, которые на 14,6 кДж/моль (3,5 ккал/моль) больше, т.е. такие молекулы стабилизированы за счет сопряжения. Вследствие сопряжения происходит изменение межатомных расстояний, а именно двойные связи несколько длиннее, а простые - несколько короче, чем в молекулах без сопряжения.



Эти особенности строения сопряженных диеновых углеводородов выражаются в способности присоединять различные вещества не только по одной двойной связи, но и к крайним атомам углерода сопряженной системы - 1,4-присоединение с перемещением двойной связи:



Химические свойства сопряженных систем показывают, что содержащиеся в них двойные связи отличаются от изолированных двойных связей. Это обусловлено особым характером взаимного влияния ненасыщенных атомов сопряженных систем. Его можно объяснить взаимодействием обобществленных p -электронов двух или нескольких сопряженных двойных связей.

Такой эффект взаимного влияния атомов называется сопряжением связей или эффектом сопряжения. В нереагирующей молекуле этот эффект носит название статического эффекта сопряжения или мезомерного эффекта (M -эффект). π -Электроны в таких системах образуют как бы единое электронное облако, которое может легко смещаться под воздействием внешних факторов.

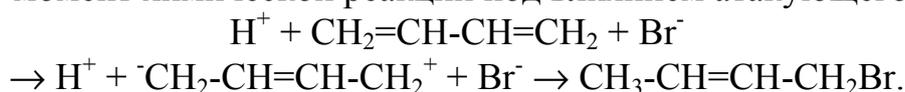
Принято считать, что электронодонорные группы проявляют $+M$ -эффект:

F-, Cl-, Br-, -OCH₃, -OH, -NH₂, CH₃-...

Электроноакцепторные группы проявляют $-M$ -эффект:

-NO₂, -C=NR, -C=O, -COOH, -COOR, C≡N.

Когда вещества, содержащие сопряженные двойные связи, вступают в реакции, то наряду со статическим эффектом сопряжения проявляется также динамический эффект сопряжения (электромерный или таутомерный F -эффект). Этот эффект играет обычно большую роль. Он выражается в перераспределении электронной плотности в системе с сопряженными связями в момент химической реакции под влиянием атакующего агента:

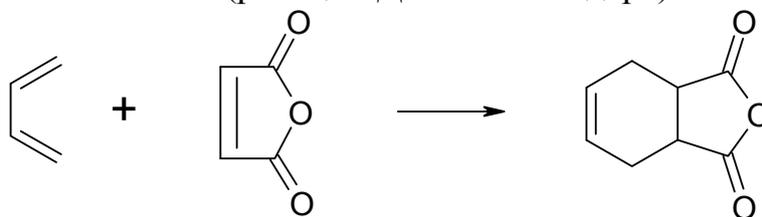


Соотношение образующихся продуктов 1,4- и 1,2-присоединения зависит от условий реакции, а также от устойчивости полученных соединений. При нагревании диены способны присоединяться друг к другу таким образом, что одна из них реагирует в 1,2-, а другая в 1,4-положениях с образованием циклических димеров.



3-винил-1-циклогексен

Эта реакция открыта С.В. Лебедевым и является частным случаем реакции диенового синтеза (реакции Дильса - Альдера).



малеиновый
ангидрид

ангидрид
тетрагидрофталевой
кислоты

Эта реакция широко используется для качественного и количественного определения диеновых углеводородов, а также для синтеза различных соединений с шестичленными циклами.

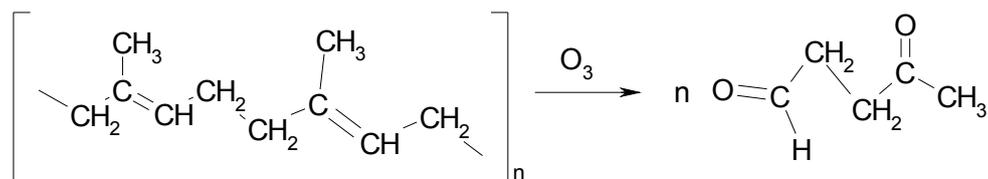
Практически важной особенностью диенов с сопряженными связями является способность их *полимеризоваться* в каучукоподобные продукты. Промышленный интерес представляет цепная полимеризация диенов под влиянием катализаторов или инициаторов. Различают по механизму реакции ионные (катализаторы - щелочные металлы, металлоорганические соединения) или радикальные (инициаторы - органические или неорганические перекиси и гидроперекиси).

Каучук и его свойства

Натуральный каучук (НК) добывается из млечного сока некоторых растений (гевея, гваюлла, коксалыз, тау-салыз и др.). Промышленное значение имеют только плантации гевеи. По химическому строению НК представляет собой стереорегулярный *цис*-полимер изопрена, молекула которого имеет спиральное строение с периодом идентичности 0,913 нм и содержит более 1000 изопреновых остатков:

Строение молекулы НК обеспечивает его высокую эластичность - наиболее важное техническое свойство. Каучук обладает способностью обратимо растягиваться до 900% первоначальной длины.

Каучук легче воды, не пропускает воду и газы. Набухает в таких органических растворителях как бензол, керосин. В млечном соке (латексе) каучук находится в виде золя, для коагуляции которого добавляют электролиты. По химической структуре НК непредельный углеводород. Его строение было доказано путем озонирования с последующим гидролизом (впервые в 1904 г. американцем Гаррисом). При этом был получен левулиновый альдегид (до 95%):



Для превращения каучука в резину его подвергают вулканизации - нагревание с серой. В результате вулканизации увеличивается эластичность, прочность, относительное удлинение. Чем больше дисульфидных мостиков, тем продукт жестче. Каучук с большим содержанием серы (>30%) называется *эбонитом* (используется в качестве изолятора).

Разновидностью каучука является менее эластичная гуттаперча (или балата) - сок некоторых каучуконосных растений, произрастающих в Индии и на Малайском полуострове. В отличие от каучука молекула гуттаперчи короче и имеет *транс*-1,4-строение с периодом идентичности 0,504 нм.

Выдающееся техническое значение натурального каучука, отсутствие в ряде стран, в том числе в Советском Союзе, экономически рентабельных источников НК, стремление располагать материалами, превосходящими по ряду свойств (масло-, морозостойкость, прочность к истиранию) НК, стимулировали исследования по получению синтетических каучуков (СК). В 1931 г. в СССР по методу С.В. Лебедева на полузаводской установке было получено 260 кг СК из дивинила (СКБ), а в 1932 г. впервые в мире осуществлен его промышленный синтез (Ярославский завод СК-1). В Германии каучук был синтезирован в 1936 - 1937 гг., в США - в 1942 г.

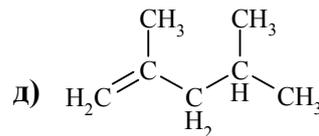
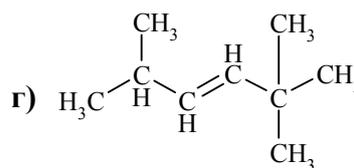
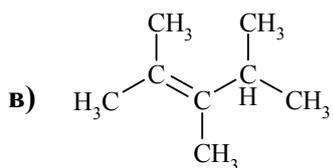
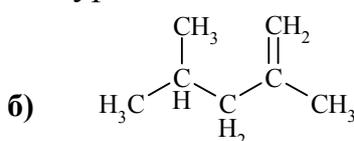
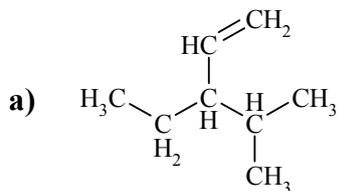
Мономерами для СК служат сопряженные диены: дивинил, изопрен, хлоропрен. Для улучшения технических свойств каучука диены часто сополимеризуют с мономерами, содержащими активный винильный остаток: акрилонитрил, стирол.

Разработаны методы стереорегулярной полимеризации в 1,4-положение с образованием *цис*-конфигурации каждого остатка (К. Циглер, Дж. Натта, А.А. Коротков, Б.А. Долгопоск) в присутствии металлоорганических соединений.

Все большее распространение получили сополимерные эмульсионные каучуки на основе дивинила и стирола (СКС) или α -метилстирола (СКМС). Бутадиен-нитрильный каучук (СКН) - сополимер дивинила и акрилонитрила - обладает вязкостью натурального, однако превышает его по устойчивости к истиранию, масло-, бензостойкости. Бутилкаучук - сополимер изобутилена и изопрена (1 - 3%), вводимого для придания каучуку способности к вулканизации. Получается низкотемпературной линейной полимеризацией в присутствии BF_3 (при $100^\circ C$). Он обладает высокой химической стойкостью и газонепроницаемостью.

Домашнее задание

1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие углеводороды:



2. Напишите формулы следующих углеводородов и дайте каждому название по рациональной номенклатуре:

- 3-метилгептадиен-1,4;
- 2,2-диметилпентен-3;
- 2,2,3-триметилбутен-3;
- 2,5-диметилгептен-3;
- 2,4-диметилпентен-1.

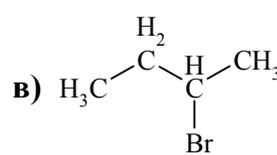
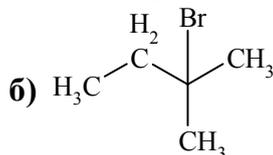
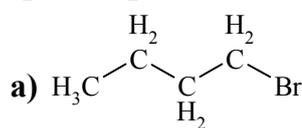
3. Напишите формулы геометрических изомеров:

- бутена-2;
- пентена-2;
- 2,5-диметилгексена-3;
- 3-метилпентена-2.

Каковы условия существования геометрических изомеров? Какие виды изомерии алкенов вам еще известны?

4. Напишите реакции получения бутена-2 всеми известными вам способами. Укажите условия химических реакций.

5. Какой алкен образуется предпочтительно в каждом случае при обработке раствором KOH в этаноле следующих галогенидов:



Каков порядок изменения реакционной способности этих трех галогеналкилов? Как формулируется правило Зайцева?

6. Получите различными способами:

а) 2,4-диметилпентен-2;

б) 2,2,4-триметилгексен-3;

в) 2,3,4-триметилпентен-2.

Напишите для этих соединений реакции гидрирования.

7. Получите любым способом 2-метилпентен-1 и напишите для него реакции с Br_2 и HO-Cl . Рассмотрите механизм реакций электрофильного присоединения (АЕ) на примере реакции с бромом.

8. Напишите уравнения реакций 3-метилпентена-1: а) в присутствии перекиси алкила; б) без нее. Рассмотрите механизм реакций. В чем заключается правило Марковникова?

9. Какой алкен из каждой пары более активен в реакции присоединения бромистого водорода: а) этилен или пропилен; б) пропилен или бутен-1; в) бутен-1 или изобутилен; г) пентен-2 или 2-метилбутен-2?

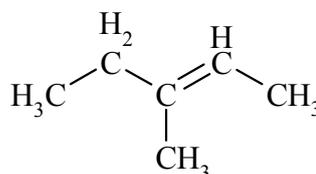
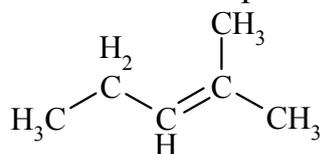
10. Какие соединения могут быть получены из пропена и изомерных бутенов при действии на них серной кислоты и затем воды?

11. Какие получатся соединения, если изомерные углеводороды 2-метилбутен-2 и пентен-2 подвергнуть озонолизу? Напишите схему реакции.

12. Для 2-метилбутена-2 и 2-метилпентена-1 напишите схемы окисления: а) разбавленным водным раствором KMnO_4 ; б) концентрированным водным раствором KMnO_4 .

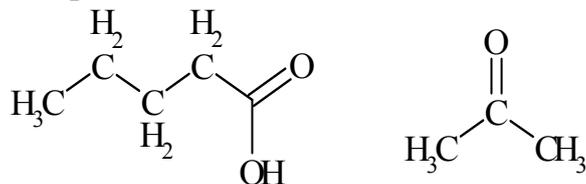
13. Проведите окисление бутена-1 и пентена-2: а) кислородом воздуха без катализатора, б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора; в) хромовой смесью.

14. С помощью каких реакций можно отличить:



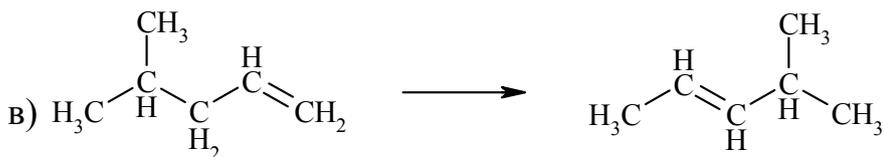
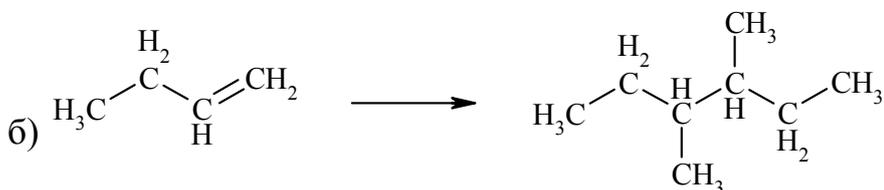
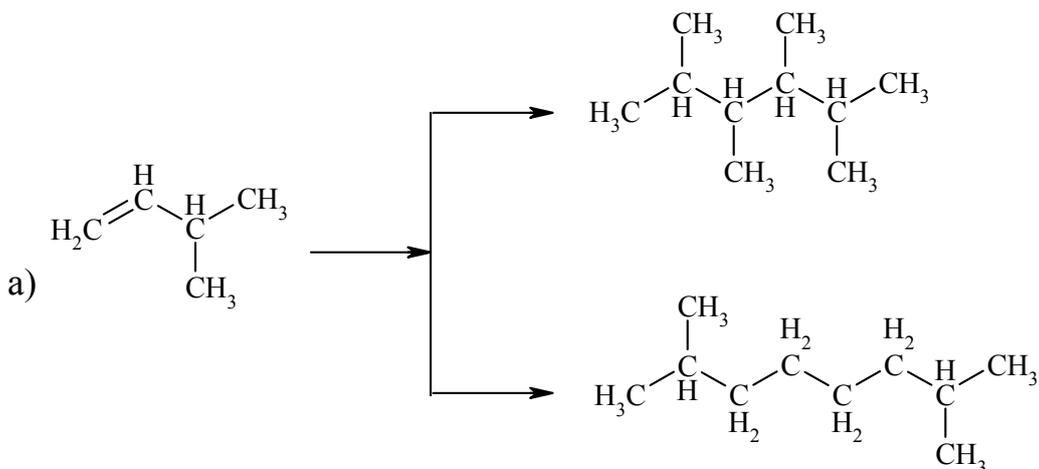
Напишите схемы соответствующих реакций.

15. При дегидратации двух изомерных спиртов состава C_8H_{18} образуется один и тот же этиленовый углеводород. Энергичное окисление последнего приводит к образованию смеси ацетона и валериановой кислоты:

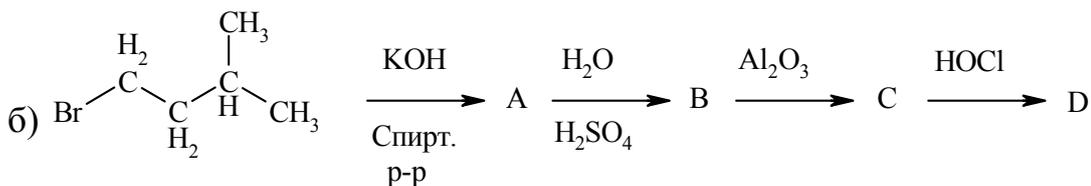
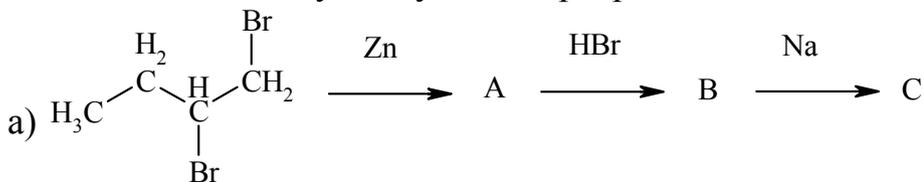


Определите структурные формулы исходных спиртов.

16. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



17. Заполните схему следующих превращений:



18. С помощью каких качественных реакций можно отличить непредельный углеводород от предельного? Напишите уравнения реакций.

19. Напишите схему полимеризации изопрена. Чем отличаются натуральный каучук и гуттаперча?

20. В чем состоит сущность эффекта сопряжения в соединениях с сопряженными двойными связями (на примере бутадиена-1,3). Покажите на схеме.

Тема 4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ацетиленовые углеводороды содержат в своей молекуле одну тройную связь между атомами углерода. Общая формула C_nH_{2n-2} .

По *рациональной* номенклатуре их рассматривают как производные родоначальника ряда - ацетилена. По *систематической* номенклатуре - заменяют суффикс -ан- в названии соответствующих предельных углеводородов на -ин-, цифрой указывают местоположение кратной связи.

$CH\equiv CH$ - этин, ацетилен;

$CH_3-C\equiv CH$ - пропин, метилацетилен;

$CH_3-CH_2-C\equiv CH$ - бутин-1, этилацетилен;

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ - бутин-2, симметричный диметилацетилен.

Радикал $CH\equiv C$ - называется ацетиленил или этинил.

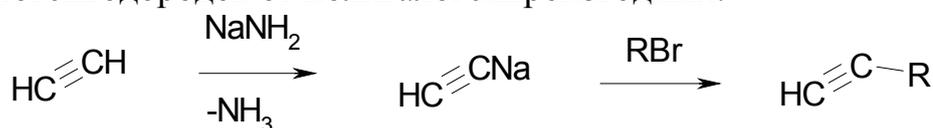
Атомы углерода в ацетилене находятся в *sp*-гибридном состоянии, длина связи C-C составляет 0.12 нм, энергия связи $E=822,7$ кДж/моль (196,5 ккал/моль).

Способы получения

Ацетилен получают из карбида кальция или пиролизом метана:



Гомологи ацетилена получают его алкилированием или отщеплением галогенводородов от полигалогенпроизводных:



Физические свойства

Первые три члена гомологического ряда - газы. С возрастанием молекулярного веса увеличивается $T_{кип.}$, $T_{пл.}$, удельный вес. Основные закономерности изменения свойств те же, что и у олефинов. Плотность вы-

ше, чем у олефинов и парафинов, но меньше единицы. Смещение тройной связи в центр молекулы вызывает повышение температуры кипения (бутин-1 $T_{\text{кип.}} 8,5^{\circ}\text{C}$; бутин-2 $T_{\text{кип.}} 27^{\circ}\text{C}$).

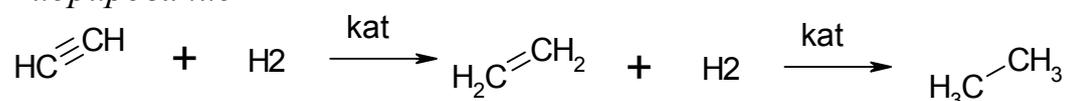
В ИК-спектрах алкинов присутствует полоса поглощения при 3300 см^{-1} , характерная для $\nu_{\text{C-H}}$ в группировке $\equiv\text{C-H}$. Подобно алканам и алкенам, алкины поглощают в УФ-спектрах в труднодоступном диапазоне ниже 200 нм .

Химические свойства

Ацетиленовые углеводороды склонны к трем типам реакций: присоединение по тройной связи, замещение водородных атомов ацетилена, полимеризация.

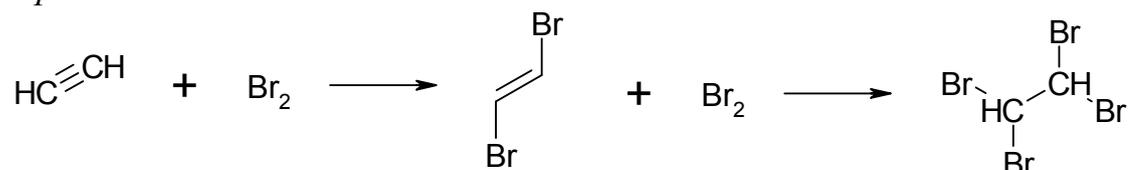
1. *Тройная связь* схожа по реакционной способности с двойной связью, но не превосходит ее. Реакции присоединения идут в две стадии:

Гидрирование



Катализаторами являются Pd, Ni, на менее активных катализаторах (Fe) происходит селективное восстановление алкинов в алкены.

Присоединение галогенов



Первая стадия протекает наиболее энергично. Эта реакция является качественной на кратную связь.

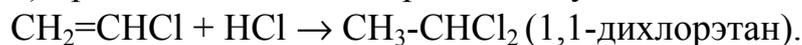
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода) идет в две разделимые стадии:



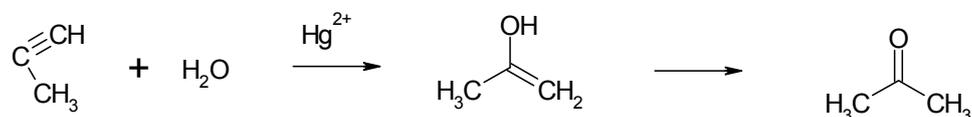
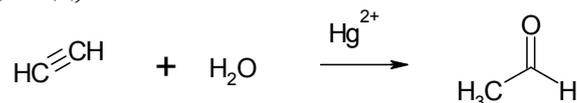
хлористый винил

Хлористый винил - крупнотоннажный продукт органического синтеза. Из него получают полихлорвинил.

б) присоединение по Марковникову



Гидратация - присоединение воды. Из ацетилена получается ацетальдегид, а из его гомологов - кетоны.



енол

Реакция гидратации ацетилена носит имя Кучерова. Эта реакция осуществлена в промышленном масштабе. Из ацетальдегида получают этиловый спирт, уксусную кислоту и другие продукты. Для гомологов ацетилена присоединение воды происходит по правилу Марковникова, оно приводит к нестойкому соединению (правило Эльтекова), которое стабилизируется таутомерным переносом водорода.

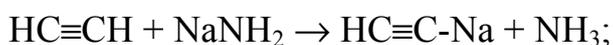
Ацетилены присоединяют синильную кислоту, что приводит к образованию акрилонитрила - очень важного мономера.



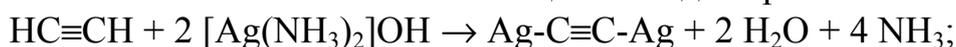
2. Реакции замещения (образование ацетиленидов).

Водородные атомы ацетилена и его гомологов способны замещаться на атомы металла (серебро, медь, натрий), что указывает на кислотные свойства ацетилена. Это определяется характером гибридизации электронных облаков атомов углерода. Такого свойства не наблюдается у этиленовых и парафиновых углеводородов.

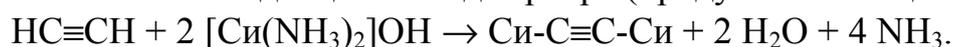
Различие кислотных свойств этана, этилена, ацетилена обусловлено характером гибридизации атомных орбиталей углерода (sp^3 , sp^2 , sp – соответственно). Чем большим s -характером обладает гибридизованная орбиталь, тем в большей степени ее форма приближается к сферической. В sp -гибридной форме электроны расположены относительно ближе к ядру и удерживаются относительно более прочно, а атом водорода С-Н связи становится более положительным и легче способен отрываться под действием акцепторов протонов.



моноацетиленид натрия



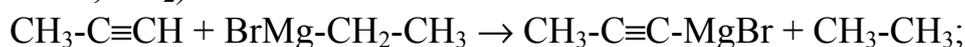
диацетиленид серебра (продукт белого цвета)



(продукт бурого цвета)

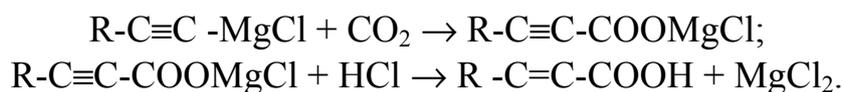
Эти соединения устойчивы во влажном состоянии, а в сухом виде взрываются от трения, удара, искры и т.д. Эти реакции служат для открытия ацетиленовых углеводородов, имеющих атом водорода у тройной связи, и для выделения их в чистом виде из смесей с другими углеводородами.

Образование *магнийорганических соединений*. Магнийорганические соединения вступают с ацетиленом и его гомологами в обменную реакцию и дают магнийгалогенопроизводные ацетилена, которые используются для получения важных кислородсодержащих продуктов (реакции с альдегидами, кетонами, CO_2):



бромистый этилмагний

бромистый пропинилмагний

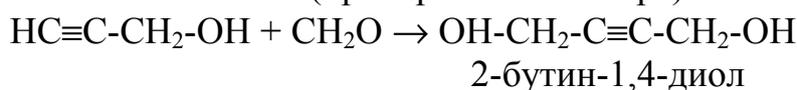


Аналогично синильной кислоте для ацетилена происходит *присоединение к альдегидам и кетонам*

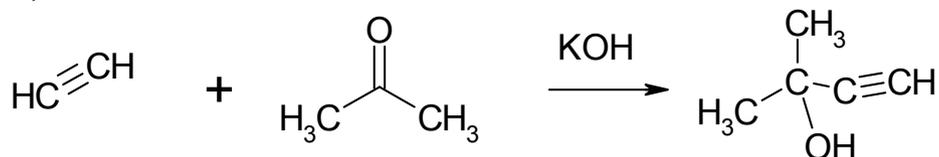


1-пропинол

(пропаргиловый спирт)



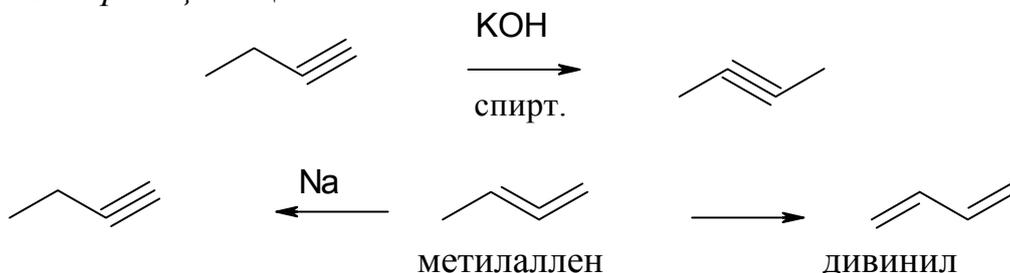
Первый продукт используется в синтезе глицерина, второй - 1,3-бутадиена, адипиновой кислоты и т.д.



3-метил-1-бутин-3-ол

(диметилацетиленилкарбинол)

Изомеризация ацетиленов

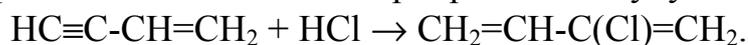


Полимеризация

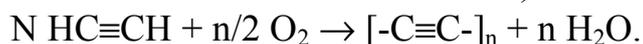
Ацетиленовые углеводороды способны полимеризоваться в нескольких направлениях. Под воздействием медных комплексов (Cu_2Cl_2) происходит линейная полимеризация ацетилена с образованием преимущественно винилацетилена и дивинилацетилена (реакция Ньюленда, 1931 г.):



Моновинилацетилен применяется для получения хлоропрена – мономера для маслостойких хлоропреновых каучуков:

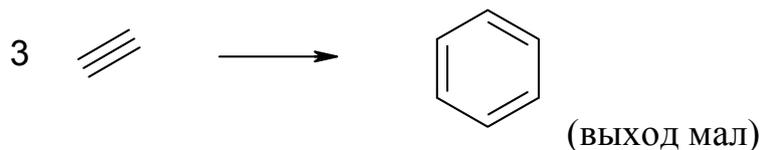


В присутствии Cu_2Cl_2 можно получить из ацетилена полимер – карбин (окислительная поликонденсация):



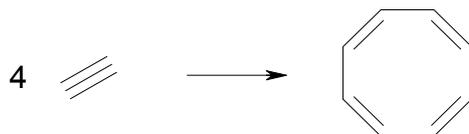
Атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации, т.е. макромолекулы имеют строго линейную структуру. Карбин - черный порошок, выдерживающий температуру 2300°C (выше которой переходит в графит). Его считают третьим аллотропным видоизменением углерода.

В присутствии мелко раздробленной меди ацетилен при 200 - 300°C полимеризуется в купрен (СН)_х - аморфный, легкий, светло-желтый порошок, не смачиваемый водой, нерастворимый в обычных растворителях. Обладая ничтожной электропроводностью, купрен является отличным изолятором. При нагревании (темно-красное каление) ацетилен образует бензол:



Зелинский показал, что в присутствии активированного угля образование бензола проходит в более мягких условиях (450 - 500°C) и с хорошим выходом.

При действии на ацетилен комплексных соединений никеля образуется циклооктатетраен и циклодекапентаен:



Окисление.

По отношению к окислителям ацетиленовые углеводороды еще более чувствительны, чем этиленовые.

Обесцвечивание водного раствора перманганата калия - качественная реакция на кратную связь:

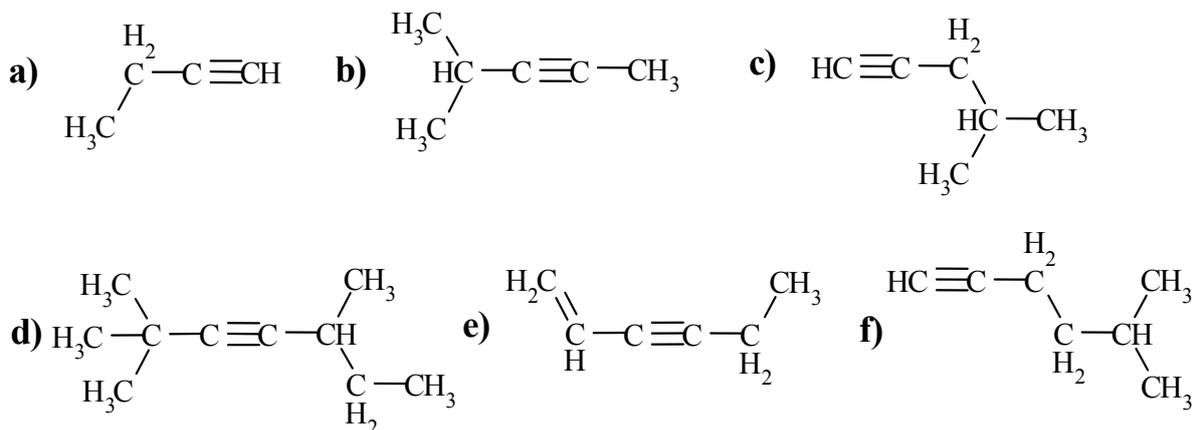


При окислении концентрированными растворами окислителей происходит разрыв углеродной цепи по месту тройной связи.

Ацетилен применяют для автогенной сварки металлов. Хранят в баллонах в виде раствора в ацетоне (300 об в/об. ацетона) при 12 - 15 атм.

Домашнее задание

1. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов, названных по рациональной или систематической номенклатурам:

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| а) метилацетилен; | е) 3,4- диметилпентин-1; |
| б) изобутилацетилен; | ж) 2,2,5-триметилгексин-3; |
| в) неопентилацетилен; | з) 2,7-диметилоктин-3; |
| г) метил-фтор-бутилацетилен; | и) 3,3-диметилбутин-1; |
| д) диметилгексин-3 | к) 3-метилгексен-1-ин-4. |

3. Какие виды изомерии характерны для ацетиленовых углеводородов? Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам.

4. Напишите уравнения реакций промышленных способов получения ацетилена: а) из карбида кальция; б) окислительным пиролизом метана. Укажите условия реакций.

5. С помощью реакции с магнигалогеналкилом получите из ацетилена:

- а) 4-метилпентин-1;
б) 6-метилгептин-3.

6. Используя реакцию алкилирования ацетилена, получите: а) 5-метилгексин-2; б) 6-метилгептин-3.

7. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно получить:

- а) этилацетилен из н-бутилового спирта;
б) бутин-2 из бутена-2;
в) бутин-2 из бутена-1;
г) 4-метилпентин-1 из 1-бром-4-метилпентана.

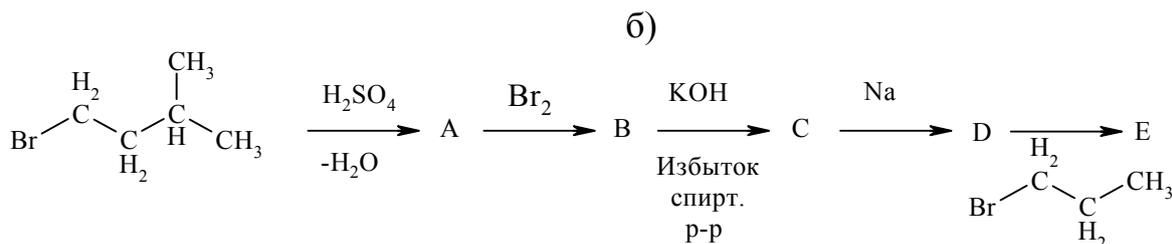
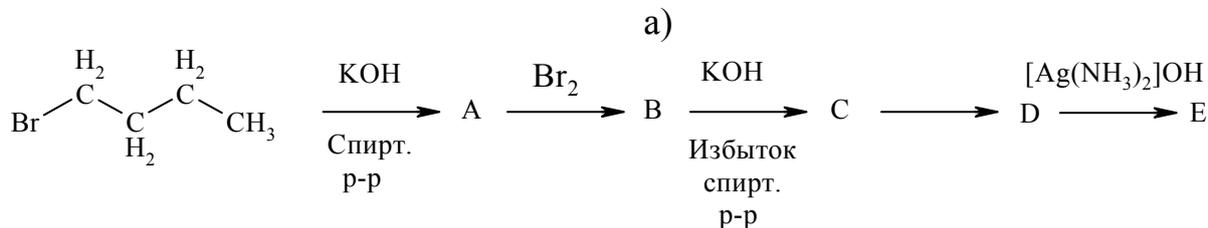
8. Напишите реакции метилацетилена со следующими веществами (укажите условия реакции и назовите полученные соединения): а) водород; б) бром; в) бромистый водород; г) натрий металлический; д) аммиачный раствор оксида серебра.

9. Напишите схемы реакций гидратации: а) ацетилена; б) метилацетилена; в) диэтилацетилена; г) изопропилацетилена. Укажите условия протекания реакции Кучерова. Каково ее практическое значение?

10. С помощью какой реакции можно отличить изопропилацетилен от метилэтилацетилена? Напишите схему реакции.

11. В трех сосудах находятся бесцветные газообразные вещества этан, этилен, ацетилен. С помощью каких качественных реакций можно их различать?

12. Заполните схемы следующих превращений:



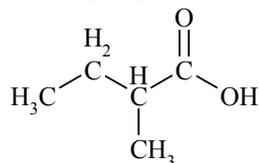
13. Расположите приведенные углеводороды в ряд по возрастанию их реакционной способности в реакциях электрофильного присоединения: а) пропилен; б) метилацетилен; в) 2-метилпентадиен-2,4. Дайте объяснения.

14. Укажите тип гибридизации орбиталей углеродных атомов, связанных тройной связью в ацетиленовых углеводородах. Изобразите схематично строение связей в молекуле ацетилена. Сравните длину углерод-углеродной связи в этилене и ацетилене. Объясните имеющееся различие. Как это сказывается на химических свойствах ацетилена?

15. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих активность атома водорода у ацетилена и его моноалкилгомологов.

16. Определите структурную формулу углеводорода C_6H_{10} , который при гидрировании дает 2-метилпентан; в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона и не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра. Напишите уравнения реакций.

17. Углеводород состава C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома, с аммиачным раствором Cu_2Cl_2 дает осадок; при окислении образует изовалериановую кислоту



и угольную кислоту. Напишите формулу углеводорода и указанные реакции.

18. Напишите схему получения хлоропрена из ацетилена (через винил-ацетилен).

19. Из ацетилена получите полиакрилонитрид.

20. Какие ароматические углеводороды можно получить при полимеризации: а) ацетилена; б) метилацетилена при нагревании до 600 - 700°C в присутствии активированного угля (реакция Зелинского и Казанского).

Тема 5. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К данному классу органических соединений относятся такие, которые содержат в своем составе один или несколько атомов галогенов.

Их *классифицируют* по количеству атомов галогена (моно- и полигалогенпроизводные), по углеводородному радикалу (предельные, непредельные). Галогенпроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются *геминальными*, у рядом стоящих атомов углерода - *вициальными*.

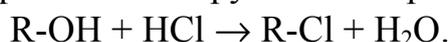
Типы изомерии: углеродного скелета, положения галогена.

Номенклатура. Название дается от соответствующего углеводорода с указанием местоположения и количества атомов галогенов.

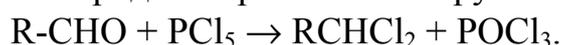
Способы получения:

1. Замещение водорода в алканах (тема 2).
2. Присоединение галогенов, галогенводородов к непредельным углеводородам (темы 3, 4).

3. Замещение гидроксильной группы в спиртах:

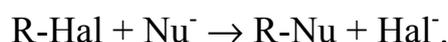


4. Замещение кислорода в карбонильной группе:

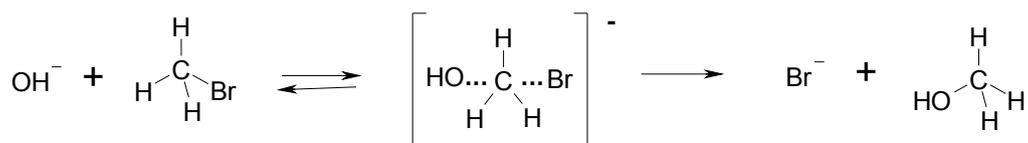


Физические свойства. Низшие галогеналкилы обладают сладковатым запахом. Они практически не растворяются в воде, обладают значительной полярностью.

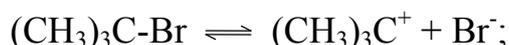
Химические свойства обусловлены наличием связи С-галоген (ковалентная, полярная). Наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения.

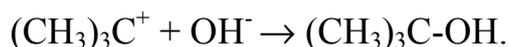


Для первичных галогеналкилов механизм $\text{S}_{\text{N}}2$:



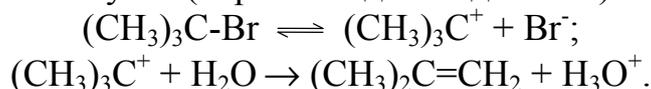
Для третичных галогеналкилов механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ (первая стадия медленная):



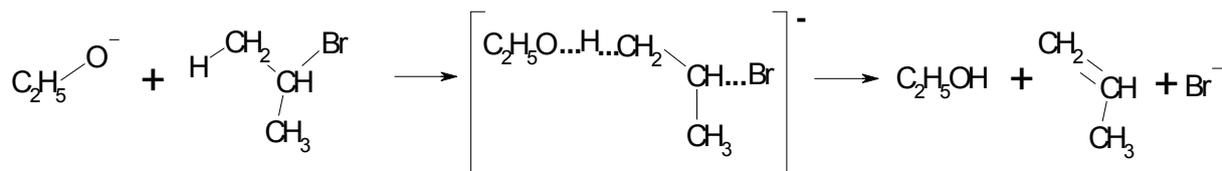


Для вторичных - смешанный механизм.

Галогенпроизводные углеводородов способны отщеплять галогенводороды с образованием олефинов. Для третичных галогеналкилов реакции протекают по механизму E1 (первая стадия медленная):

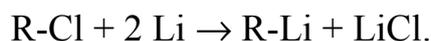


Реакции, протекающие по бимолекулярному механизму (E2), требуют присутствия основания:



Скорость этой реакции зависит от концентрации обоих реагентов.

При действии многих металлов в эфире галоген замещается на металл:



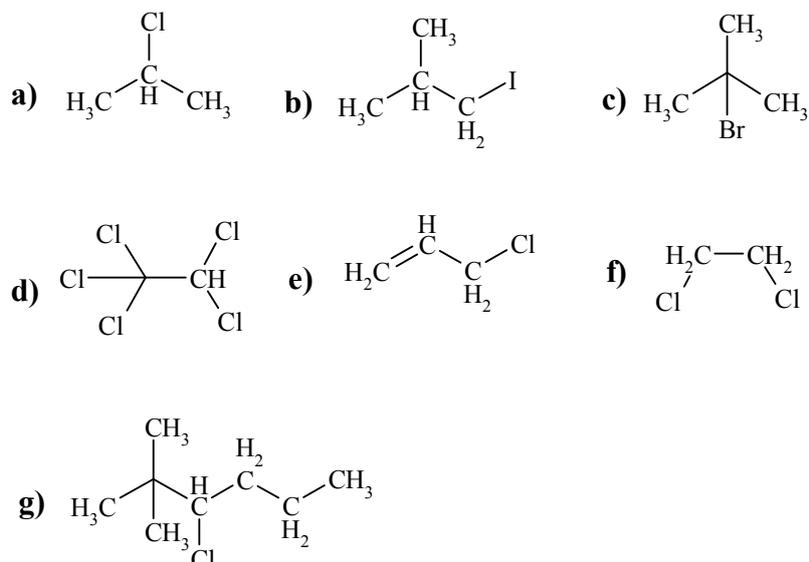
Применение: растворители, хладагенты, мономеры для каучуков, в медицине.

Домашнее задание

1. Напишите следующие структурные формулы:

- а) 2-хлор-3,3-диметилбутан;
- б) 1,4-дихлор-3,3-диметилбутен-1;
- в) 3-хлор-бутин-1;
- г) 5,5-дихлор-3-метилгексен-1.

2. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам следующие соединения. Где возможно, приведите тривиальные названия:



3. Напишите схемы получения:

а) 2-бром-3-метилбутана из 1-бром-3-метилбутана;

б) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1;

в) 1,2-дихлорэтана из этилового спирта.

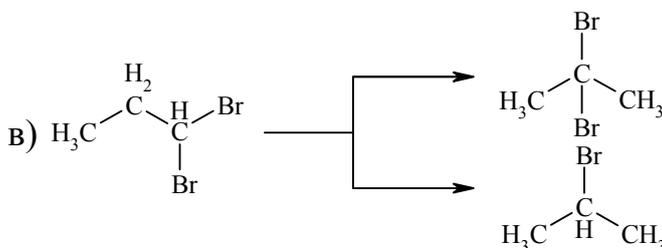
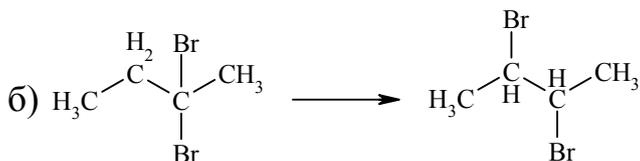
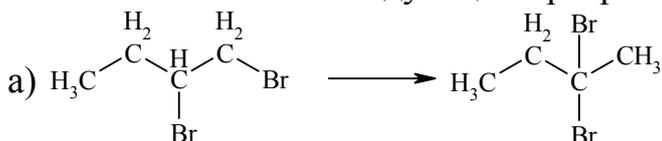
В чем состоит правило Марковникова?

4. Напишите схему получения 1-хлор-2-метилпропана из 2-метилпропанола-1 всеми возможными способами.

5. Напишите схемы реакций получения хлористого этила из этан-этиленовой фракции газов крекинга. По каким механизмам идут данные реакции?

6. Получите геминальные дигалогенопроизводные из ацетальдегида и ацетона.

7. Напишите схемы следующих превращений:



8. При помощи каких восстановителей можно осуществить превращение йодистого этила в этан? Напишите уравнения реакций.

9. Из 1-бромбутана получите:

а) бутиловой спирт;

д) бутилонитрил;

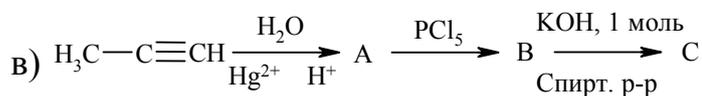
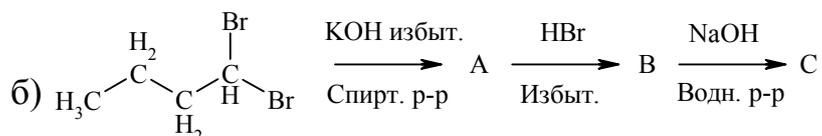
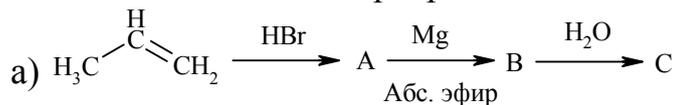
- б) бутен-1;
в) бутин-1;
г) бутиламин;

- е) октан;
ж) 1-нитробутан.

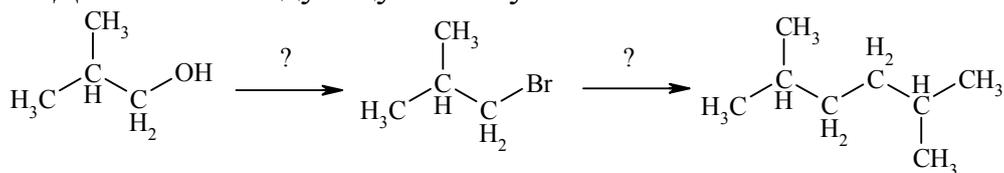
10. Используя ацетилен и неорганические реагенты, получите:
а) хлористый винил; б) хлористый этилиден.

11. Напишите структурную формулу вещества $C_5H_{12}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании - триметилэтилен.

12. Заполните схемы превращений:

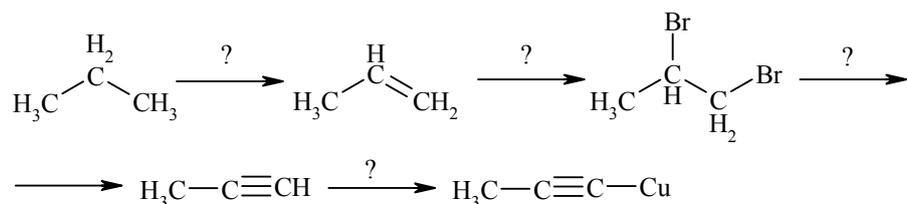


13. Допишите следующую схему:



Напишите уравнения реакций.

14. С помощью каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



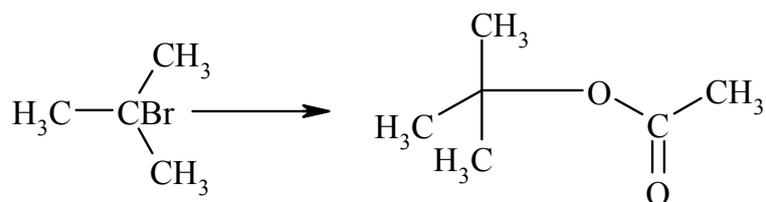
Напишите схемы реакций.

15. Рассмотрите механизмы реакций гидролиза

- а) изопропилхлорида;
б) метилхлорида;
в) трет-бутилхлорида.

В чем заключается различие между ними?

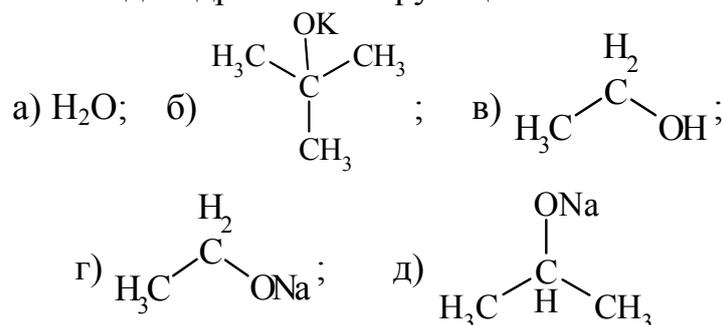
16. Из приведенных ниже условий реакций выберите оптимальные для осуществления превращения:



- а) CH_3COONa в спирте;
 б) CH_3COONa в воде;
 в) CH_3COOH ;
 г) CH_3COOH с небольшим содержанием воды.

Дайте объяснения, основываясь на механизме реакции.

17. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их активности в качестве дегидрогалогенирующих агентов:



Дайте объяснения.

18. Расположите указанные соединения в порядке возрастания их активности в реакциях нуклеофильного замещения брома:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHBr}$;
 б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$;
 в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$;
 г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

Дайте объяснения.

19. Расположите следующие анионы по возрастанию их нуклеофильных свойств (по отношению к бромистому метилу в воде):

- а) CH_3O^- ; CH_3COO^- ; HO^- ;
 б) F^- ; Br^- ; Cl^- .

20. Приведите схему получения поливинилхлорида:

- а) из ацетилена;
 б) из 1,2-дихлорэтана.

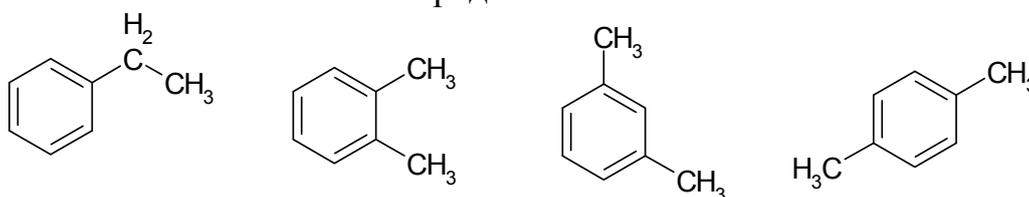
Тема 6. БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ

Ароматический ряд охватывает все карбоциклические соединения, в молекулах которых присутствует бензольное кольцо



Эта группа атомов обуславливает определенные физические и химические свойства соединений, так называемый ароматический характер. Термин "ароматические соединения" имеет чисто случайное происхождение. Первые известные вещества этого ряда были или хорошо пахнущие, или вещества, выделенные из ароматических бальзамов. Сам родоначальник этого ряда - бензол открыт в 1825 г. Фарадеем в светильном газе, из которого он выкристаллизовывался при охлаждении.

Изомерия и номенклатура. Существует только одно соединение с формулой C_6H_6 и только один его гомолог с формулой C_7H_8 . Соединение с формулой C_8H_{10} существует уже в виде четырех изомеров. Изомерия связана с величиной и положением радикалов:



этилбензол *o*-ксилол *m*-ксилол *n*-ксилол-
(1,2-диметилбензол) (1,3-димертилбензол) (1,4-диметил бензол)

Два радикала могут занимать в бензоле три различных положения *орто*-, *мета*-, *пара*-положение.

Названия радикалов: C_6H_5 - фенил; C_6H_4 - фенилен (*o*-, *m*-, *n*-); $CH_2C_6H_4$ - толил (*o*-, *m*-, *n*-); $-CH_2C_6H_5$ - бензил; $=CHC_6H_5$ бензилиден.

Строение бензола

Структурная формула бензола была предложена Кекуле в 1865 г. С самого начала было ясно, что формула Кекуле несовершенна и что она лишь приблизительно отражает свойства бензола. Бензол не вступает в типичные реакции ненасыщенных соединений, однако ненасыщенность бензола неполностью устранена, а только ослаблена. Кроме того, формула Кекуле предсказывает существование изомеров, которые не наблюдаются в действительности. В результате многочисленных экспериментальных данных было точно установлено, что смежные положения в бензоле совершенно равноценны. Следовательно, могут существовать только три двузатраченных изомера (*орто*, *мета*, *пара*).

При озонировании *o*-ксилола, получают продукты окисления соединений 1 и 2:



o-Ксилол ведет себя так, как будто он состоит из смеси равных частей соединений 1 и 2, или точнее, будто все шесть связей С-С ядра реагируют с озоном с одинаковой легкостью.

Следовательно, в результате химических исследований можно прийти к заключению, что все связи бензольного кольца равноценны. К тому же выводу приводят исследования бензола физическими методами. Было установлено, что молекула бензола совершенно плоская и имеет форму правильного шестиугольника. Расстояния между атомами равны 0,139 нм. Угол между валентностями - 120 град. Это нормальный валентный угол атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. бензольный цикл - это цикл без напряжения.

Между атомами углерода за счет гибридных орбиталей осуществляются σ -связи. Кроме того, каждый атом имеет *p*-орбиталь, которая расположена перпендикулярно плоскости кольца. Каждый из этих электронов должен взаимодействовать с *p*-электронами смежных углеродных атомов. Они образуют общее электронное облако - единую систему. Эти электроны не связаны с каким-либо определенным атомом углерода и могут перемещаться в плоскости кольца.

Состояние *p*-орбиталей в бензольном ядре - состояние особой устойчивости, обусловленное сопряжением электронов. Мерой устойчивости является энергия сопряжения. Чтобы превратить предельный углеводород в непредельный, требуется затратить 30 ккал/моль (125.4 кДж/моль). А превращение 1,3-циклогексадиена в бензол сопровождается выделением тепла (6 ккал/моль, 25 кДж/моль).

Теплота образования молекулы бензола на 36 ккал/моль (150 кДж/моль) больше, чем следовало ожидать. Эта энергия представляет собой разность между энергией молекулы бензола и энергией гипотетической молекулы, в которой отсутствует взаимодействие между *p*-орбиталями. Это и есть энергия сопряжения.

Нарушение сопряжения в каком-либо месте кольца сразу приводит к потере устойчивости, поэтому трудно получить продукты присоединения к бензолу каких-либо веществ с разрывом только одной двойной связи.

В результате квантово-механических расчетов было установлено, что моноциклические полиеновые системы, имеющие $(4n+2)$ π -электронов ($n=1,2,3\dots$), обладают высокой энергией сопряжения и, следовательно, ароматическим характером (правило Хюккеля). Примерами соединений, проявляющих ароматические свойства и подчиняющихся правилу Хюккеля, являются нафталин, антрацен.

Необходимым условием сопряжения является параллельность *p*-орбиталей. Если параллельность нарушается, то нарушается и сопряжение, и система теряет ароматические свойства. Циклооктатетраен не является

плоской молекулой и не проявляет ароматических свойств, т.е. легко вступает в реакции присоединения, окисления.

При исследовании структуры бензола, кроме формулы Кекуле, были предложены структуры Дююара, Тиле, Армстронга-Байера, Клауса, Ладенбурга.

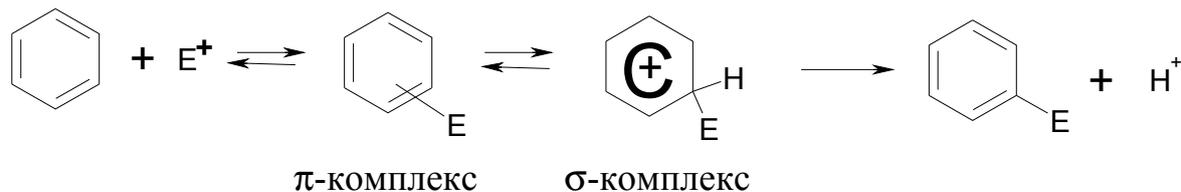
Эти структурные формулы долгое время считались нереальными. Однако современные данные показали выдающуюся прозорливость и великий дар предвидения создателей некоторых из указанных структур. В 1963 г. был синтезирован Дьюравский бензол, затем призматический бензол Ладенбурга. Синтез валентных изомеров бензола осуществлен путем перестройки электронов, изменения межъядерных расстояний и валентных углов без перемещения атомов или атомных групп.

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи - жидкости. Обладают специфическим резким запахом. Температура кипения бензола (80°C) выше температуры гексана ($68,8^{\circ}\text{C}$). Каждая новая группа CH_2 повышает температуру на 30°C . При сближении радикалов температура кипения возрастает: *o*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *n*-изомеры. Изомеры с разветвленным радикалом кипят при более низкой температуре, чем имеющие нормальный заместитель. Плотность углеводородов ароматического ряда выше плотностей углеводородов жирного и алициклического рядов. Ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде. Они являются ядовитыми веществами.

Химические свойства. Молекулярная формула C_6H_6 , содержащая мало водорода, наводит на мысль, что бензол имеет ненасыщенный характер. Однако бензол ведет себя скорее как насыщенное соединение. Он абсолютно устойчив к щелочному раствору перманганата, который является характерным реактивом на двойную связь. Водный раствор брома также не реагирует с бензолом. Очень характерна термическая устойчивость ароматических соединений. Бензол можно нагревать непродолжительное время до 900°C без разложения.

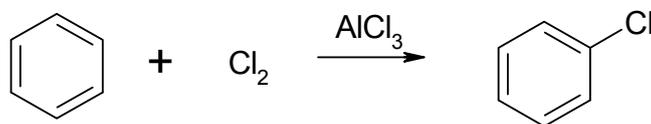
Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к реакциям замещения, чем присоединения. Эти особенности в поведении ароматических углеводородов и определяют так называемый ароматический характер.

Реакции замещения. Механизм реакции "электрофильное замещение".

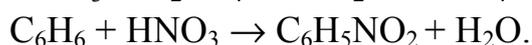


σ -Комплекс - катион, лишенный ароматической структуры, это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение, образование которого доказано.

1) При действии на бензол хлора или брома в присутствии катализаторов - кислот Льюиса происходит замещение атома водорода на галоген.



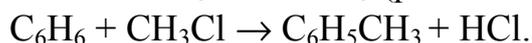
2) При действии смеси азотной и серной кислот протекает реакция нитрования:



3) При действии на бензол концентрированной серной кислоты идет реакция сульфирования:



4) Алкилирование бензола проводят при невысокой температуре в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 (реакция Фриделя – Крафтса – Густавсона):



Правила ориентации в бензольном кольце

В отличие от незамещенного бензола в молекулах производных бензола электронная плотность распределена в цикле неравномерно, длина связей в молекуле также становится отличной от 0,139 нм. Иными словами, введение заместителя в бензольное кольцо нарушает равномерное распределение электронной плотности и система поляризуется. Появляется чередующаяся полярность углеродных атомов по всему кольцу. Это - альтернирующий эффект. Поэтому новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения.

Правила ориентации состоят в следующем:

1. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя и природой действующего агента.

2. Ориентанты делятся на две группы:

1-го рода (электронодонорные): $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ и др.

2-го рода (электроноакцепторные): $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOH}$ и др.

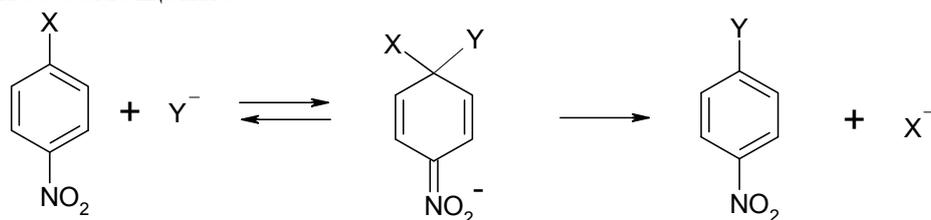
3. Ориентанты 1-го рода облегчают реакции вступления нового заместителя и направляют его в *o*-, *p*-положения, ориентанты 2-го рода затрудняют (замедляют) реакции и направляют вступающую группу в *m*-положение по отношению к себе.

4. При наличии двух заместителей разного рода вступление следующего заместителя в кольцо определяет заместитель 1-го рода, так как он более активирует бензольное кольцо.

5. Если оба ориента одного рода, то место вступления определяет более сильный. Если же они не слишком отличаются по силе, то получаются все изомеры, требуемые одним и другим заместителем. Ориентация может быть согласованной и несогласованной.

Нуклеофильное замещение в ароматическом ядре

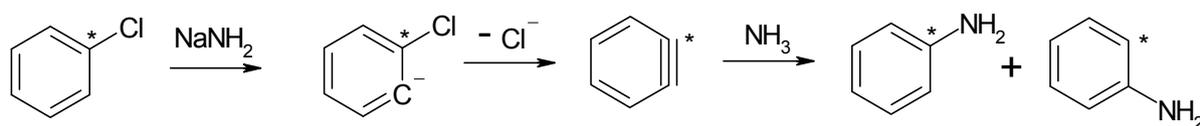
Незамещенный бензол практически не реагирует с нуклеофильными агентами. Заместители 1-го рода увеличивают электронную плотность бензольного кольца, т.е. затрудняют нуклеофильное замещение. Напротив, электроноакцепторные заместители облегчают его. Большинство реакций нуклеофильного замещения идут по S_N2 бимолекулярному механизму. Наличие такой сильной электроноакцепторной группы, как нитро, вызывает стабилизацию переходного состояния - σ -комплекса, что облегчает нуклеофильное замещение.



σ -комплекс

В этой реакции заместитель X должен отрываться вместе с парой электронов в виде аниона, для водорода - гидрид-иона, который в свободном виде не существует и для его связывания необходим окислитель. Окислительно-восстановительные процессы, которые будут протекать при нуклеофильном замещении водорода, усложняют течение реакции, ухудшают выход и качество продуктов, а в ряде случаев не позволяют проводить реакцию в нужном направлении. Поэтому, в отличие от электрофильного замещения, для практически важных синтезов используют нуклеофильное замещение не водорода ароматического кольца, а заместителя, способного при отщеплении образовать достаточно стабильный анион. К таким заместителям относятся сульфогруппа, галогены, нитро-, окси- и аминогруппы, другие. Эти реакции протекают в достаточно жестких условиях (300 - 350°C).

Нуклеофильное ароматическое замещение может также идти через промежуточное образование "аринов". В этих случаях нуклеофильное замещение идет через стадию отщепления как галогена, так и о-расположенного водорода кольца, образуя реакционноспособное дегидропроизводное бензола - "бензина" или, в общем случае, "арина":



Такой механизм наблюдается тогда, когда механизм S_N2 затруднен малой величиной положительного заряда на углеродном атоме, при котором стоит вытесняемый заместитель.

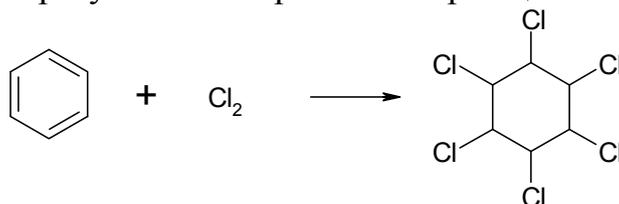
Реакции присоединения протекают для бензола в жестких условиях.

1) Гидрогенизация бензола в циклогексан происходит при высокой температуре на Ni, Pt, Pd:



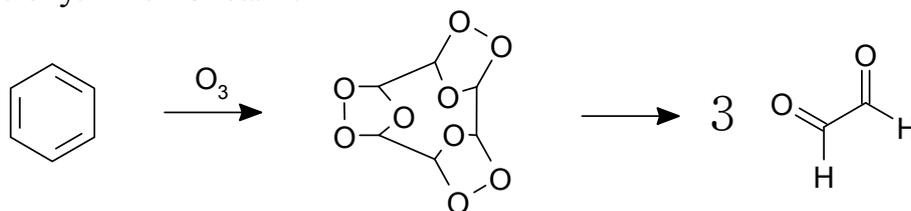
Были предприняты попытки осуществить эту реакцию в несколько стадий. Однако, даже если прервать реакцию до конца гидрирования, то реакционная смесь не имеет ни одного промежуточного продукта, а только циклогексан и непрореагировавший бензол. Причина заключается в том, что гидрирование циклогексена и циклогексадиена протекает значительно легче, чем гидрирование бензола. Иными словами, гидрирование первой двойной связи протекает гораздо труднее, чем гидрирование остальных двух связей.

2) Хлор и бром присоединяются под непосредственным влиянием солнечного света, образуя гексахлор- и гексабромциклогексаны.

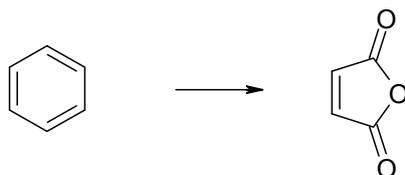


гексахлорциклогексан (гексахлоран)

3) Подобно другим непредельным соединениям, бензол присоединяет озон, образуя крайне взрывчатый триозонид, который разлагается водой на три молекулы глиоксаля.

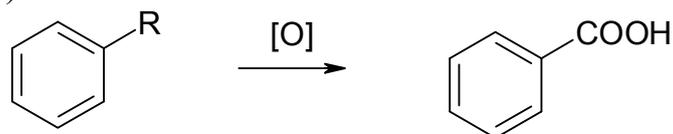


Окисление. Бензол чрезвычайно трудно поддается окислению. При окислении кислородом воздуха на V_2O_5 (катализатор) из бензола образуется малеиновый ангидрид:



Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковой цепи она пре-

вращается в карбоксильную группу (влияние ароматического кольца на α -углеродный атом).



Способы получения и применение.

Бензол, его ближайшие гомологи, а также другие ароматические соединения находят разнообразное применение в промышленности: в производстве пластмасс, каучуков, красителей, лекарственных веществ, растворителей. Их мировое потребление измеряется многими миллионами тонн.

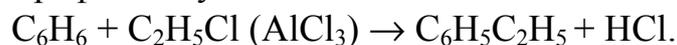
Одним из главных их источников до недавнего времени была каменно-угольная смола и газы, получающиеся при коксовании угля. Все возрастающим по важности источником ароматических углеводородов является нефтепереработка. Из нефти получается более половины всей ароматики. Некоторые виды нефти (Майкопская, Румынская) в заметном количестве содержат бензол и его гомологи. Их извлекают, пользуясь селективными растворителями. Однако так добывается лишь незначительная часть ароматических углеводородов. Большая их часть получается пиролизом или каталитической ароматизацией углеводородов нефти. Пиролиз, проводимый при 800°C , превращает алициклические и жирные углеводороды в ароматические. Катализаторы сильно понижают температуру ароматизации. Особенно легко образуют ароматические углеводороды циклопарафины, содержащие шесть атомов. Зелинский нашел, что парообразный циклогексан (или его гомологи) над Pt или Pd при 300°C можно количественно превратить в бензол или его гомологи.

В лаборатории ароматические углеводороды в чистом виде получают из других более доступных ароматических соединений.

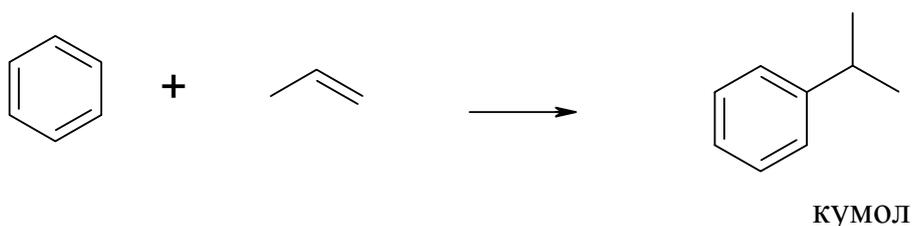
1. Реакция Вюрца – Фиттига:



2. Важный широко используемый метод получения гомологов - реакция Фриделя - Крафтса - Густавсона:



Вместо галогенопроизводных в качестве алкилирующих агентов можно использовать олефины и спирты. Тогда в качестве катализатора можно использовать кислоты: фосфорную, серную, плавиковую.



Представители.

Бензол - жидкость, $t_{\text{к.}}=80^{\circ}\text{C}$. Применяется для получения искусственных волокон: капрона, нейлона; гексахлорана (инсектицид), ДДТ; фенола (исходное соединение в синтезе красителей, смолы ФФ, моющих средств, взрывчатых веществ); анилина (производство красителей, взрывчатых веществ); малеиновой кислоты (лаки и смолы); стирола (производство СКС и полистирола).

Толуол - жидкость. Применяют для производства взрывчатых веществ (тринитротолуол); бензальдегида (полупродукт анилиноокрасочной, пищевой, парфюмерной отраслей промышленности); хлористого бензила.

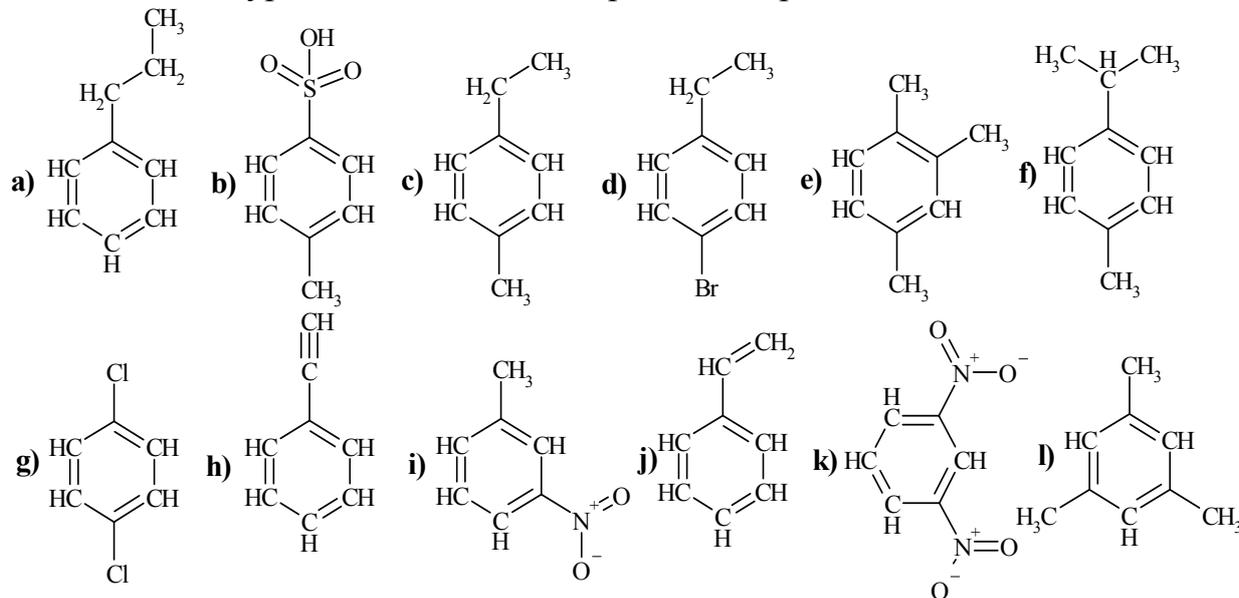
Ксилолы. Смесь *o*-, *m*-, *p*-изомеров используется как растворитель, как компонент моторного топлива; в производстве лавсана (через терефталевую кислоту).

Этилбензол используется преимущественно для получения стирола.

Кумол получают алкилированием бензола пропиленом. Применяется для синтеза фенола и ацетона (кумольный процесс, Сергеев).

Домашнее задание

1. Назовите соединения по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам. Где возможно, приведите тривиальные названия.



2. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенопроизводных (реакция Вюрца – Фиттига - Щорыгина):

- бромбензола и бромистого изопрпила;
- хлористого бензила и хлористого этила;
- m*-бромтолуола и бромистого этила.

3. Напишите схему синтеза, этилбензола по реакции Фриделя - Крафтса. Приведите механизм реакции.

4. Напишите схему получения симметричного триметилбензола полимеризацией метилацетилена.

5. Напишите все известные вам способы получения бензола.

6. Изобразите схемой и кратко изложите современные представления о строении бензола. В каком валентном состоянии находится атом углерода в молекуле бензола?

7. Напишите реакции исчерпывающего каталитического гидрирования: а) бензола; б) толуола; в) м-ксилола; г) фенилэтилена (стирола); д) метилфенилацетилена.

Назовите образующиеся углеводороды. В какой последовательности будут идти реакции гидрирования связей в веществах "г" и "д"?

8. Какое строение будут иметь продукты, полученные в результате окисления следующих соединений: а) бутилбензола; б) м-диэтилбензола; в) бензола?

9. Установите строение углеводорода C_8H_6 , обеспечивающего бромную воду, образующего белый осадок с аммиачным раствором окиси серебра и при окислении дающего бензойную кислоту. Напишите уравнения реакций.

10. Напишите схемы реакции метилбензола с хлором:

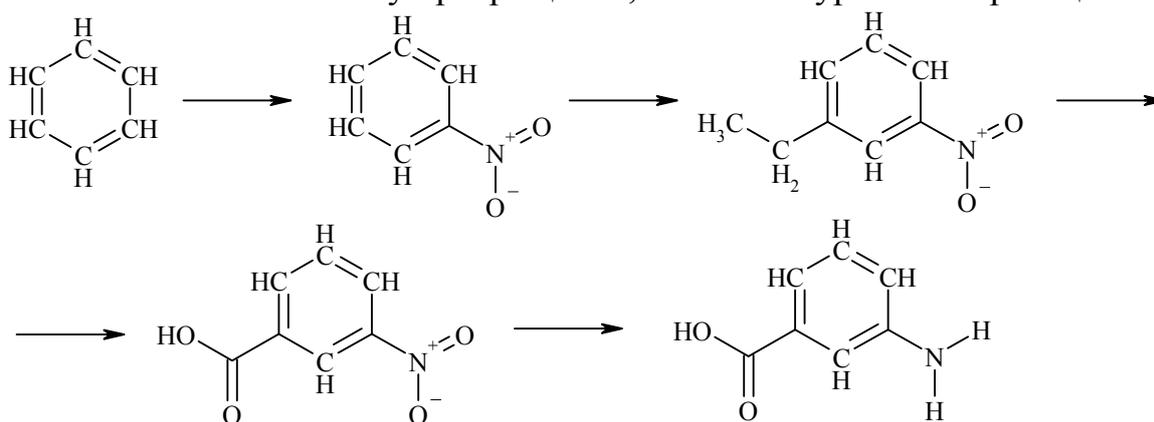
а) при освещении солнечным светом;

б) в присутствии катализатора ($FeCl_3$).

По каким механизмам протекают эти реакции. Рассмотрите механизм реакции б)?

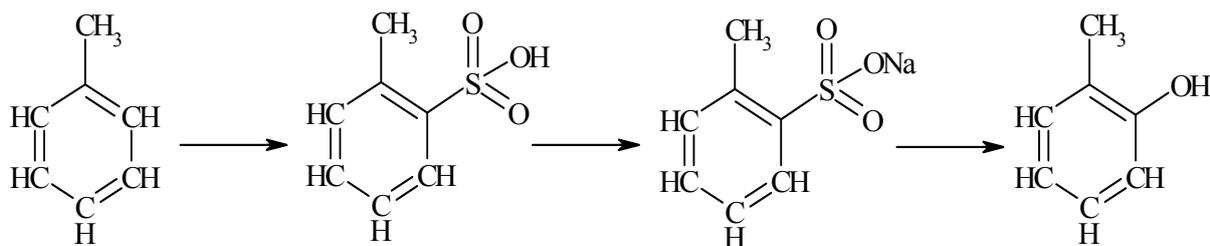
11. На примере реакций этилена и бензола с бромом сравните механизм реакций электрофильного присоединения к алкенам с механизмом реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. На какой стадии наблюдается различие и почему?

12. Заполните схему превращения, напишите уравнения реакций:



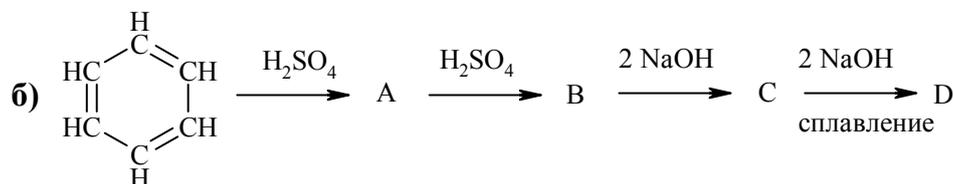
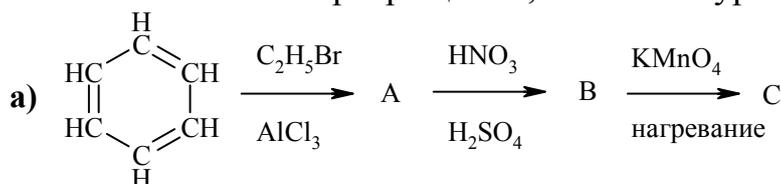
13. Какое из двух соединений - толуол или нитробензол - легче вступает в реакцию нитрования и почему? Напишите схемы реакций. Рассмотрите механизм реакции нитрования толуола.

14. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



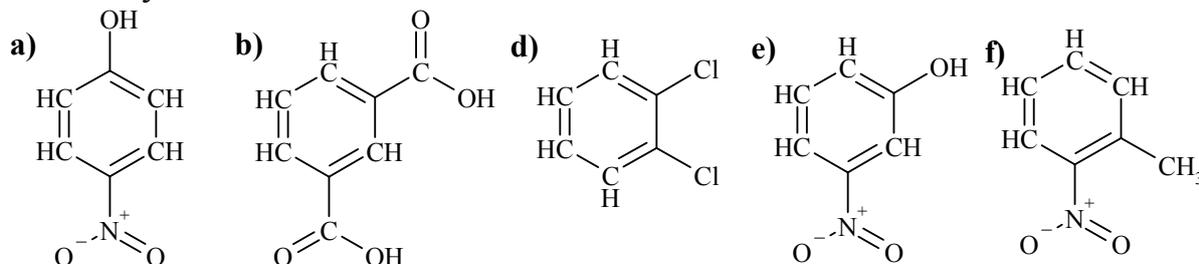
Напишите схемы реакций. Рассмотрите механизм реакции сульфирования бензола.

15. Заполните схемы превращений, напишите уравнения реакций:



16. На примере этилбензола и нитробензола охарактеризуйте влияние электронодонорных, а также электроноакцепторных заместителей на направление и скорость реакций электрофильного замещения в ряду бензола. Сформулируйте правила замещения.

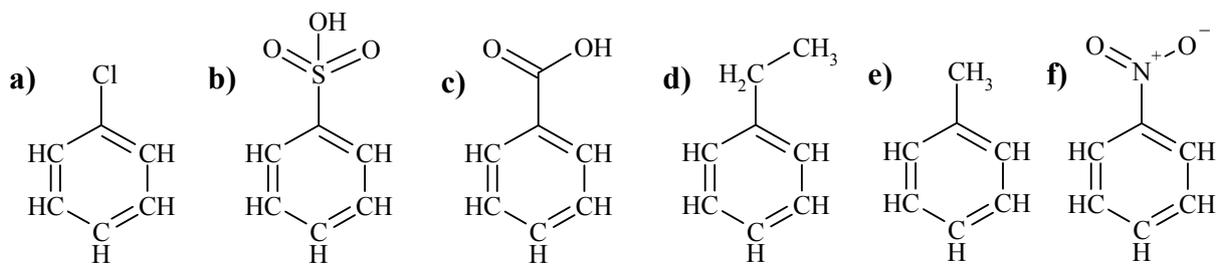
17. Напишите все возможные изомеры, образующиеся при нитровании следующих соединений:



Отметьте соединения с согласованной и несогласованной ориентацией заместителей.

18. Приведите пример реакции нуклеофильного замещения в бензольном ядре. Рассмотрите ее механизм. Как меняется реакционная способность галогенариллов, в реакциях нуклеофильного замещения?

19. Какие сульфокислоты получатся в результате сульфирования следующих соединений:



Какие из приведенных реакций идут легче, чем сульфирование бензола? Почему?

Тема 7. ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Спиртами, или “алкоголями”, называют гидроксильные производные углеводородов. Различают спирты предельные и непредельные. Атомность спиртов определяется количеством гидроксильных групп (-ОН).

Предельные одноатомные спирты. Общая формула $C_nH_{2n+1}OH$. Классификация: $R-CH_2OH$ - первичные, R_2CH-OH - вторичные, R_3C-OH - третичные

Изомерия: углерод-углеродной цепи, положения функциональной группы.

Номенклатура: к названию предельного углеводорода добавляют суффикс «ОЛ» и цифрой указывают местоположение функциональной группы.

CH_3OH - метанол, карбинол, метиловый спирт;

CH_3-CH_2OH - этанол, метилкарбинол, этиловый спирт;

$CH_3-CH_2-CH_2OH$ - 1-пропанол, этилкарбинол, пропиловый спирт;

$CH_3-CH(OH)-CH_3$ - 2-пропанол, диметилкарбинол, изопропиловый спирт;

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ - 1-бутанол, пропилкарбинол, бутиловый спирт;

$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ - 2-бутанол, метилэтилкарбинол, вторичный бутиловый спирт;

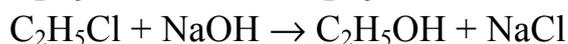
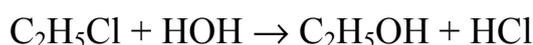
$(CH_3)_2CH-CH_2OH$ - 2-метил-1-пропанол, изопропилкарбинол, изобутиловый спирт;

$(CH_3)_3C-OH$ - 2-метил-2-пропанол, триметилкарбинол, третичный бутиловый спирт.

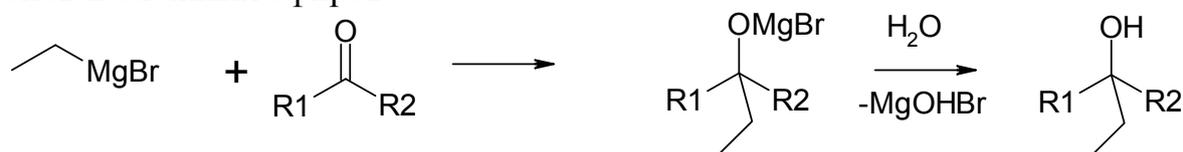
Для бутанола-2 соединения возможно существование оптических изомеров, так как имеется асимметрический атом углерода. (с 4 разными заместителями).

Получение

1. *Гидролизом галогеналкилов* при нагревании с водой или водной щелочью:



2. *Синтез спиртов* через магнийорганические соединения (реакция Гриньяра). Особенность строения карбонильной группы у альдегидов, кетонов и сложных эфиров:

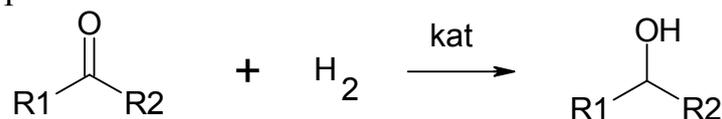


MgBr-алкоголят - третичный спирт

С формальдегидом получают первичные спирты, а с другими альдегидами вторичные, с кетонами - третичные. Это реакция нуклеофильного присоединения. Нуклеофильной частицей будет остаток R^δ .

3. *Гидратация олефинов* (тема 3).

4. *Восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров* также приводит к спиртам:



Физические свойства

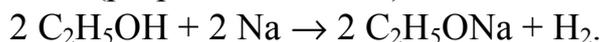
Спирты C_1 - C_{10} - жидкости, с C_{11} - твердые тела. С водой C_1 - C_3 смешиваются во всех отношениях, имеют характерный запах. С увеличением M растворимость в воде падает и запах становится неприятным. Ткип. возрастает с увеличением M : CH_3OH $64,5^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $78,3^\circ\text{C}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $97,8^\circ\text{C}$ и т.д. Спирты с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем спирты с разветвленной цепью, плотность спиртов меньше единицы.

Спирты - ассоциированные жидкости за счет наличия водородных связей. Это оказывает влияние на их физические свойства. Имеются в жидкости димерные, тримерные и полимерные молекулы.

Химические свойства

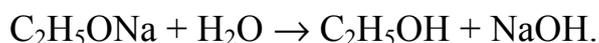
Наличие реакционноспособной гидроксильной группы -OH определяет их химические свойства.

1. *Кислотно-основные свойства*. С щелочными металлами образуют алкоксиды (разрыв связи O-H):



этоксид натрия

Так как спирты более слабые кислоты, чем вода, то алкоколяты легко ей разлагаются:

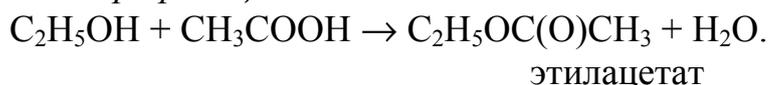


Кислотные свойства убывают в ряду: первичные > вторичные > третичные (+I-эффект алкильных групп возрастает в этом ряду, что уменьшает стабильность образующихся при диссоциации анионов).

Основные свойства убывают в ряду: третичные > вторичные > первичные (объясняется также влиянием алкильных заместителей на устойчивость образующегося катиона).



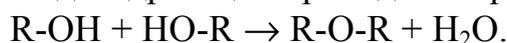
2. Этерификация:



Реакция равновесная. Для смещения равновесия вправо необходимо: а) избыток одного из реагентов (чаще спирта), б) удаление из зоны реакции одного из продуктов или его связывание. Наличие катализатора (кислот) только ускоряет достижение равновесия, но не смещает его.

3. *Дегидратация спиртов.* Дегидратирующие агенты: H_2SO_4 , H_3PO_4 , щавелевая кислота, бензолсульфокислота и др., а также соли: хлорид цинка, сульфат меди и т.п.

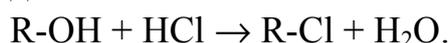
Межмолекулярная дегидратация приводит к простым эфирам:



Внутримолекулярная дегидратация происходит при более высокой температуре и приводит к образованию непредельных углеводородов (по правилу Зайцева).

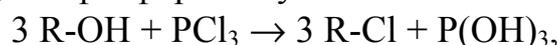
4. Замещение гидроксильной группы:

а) галогеноводородными кислотами:

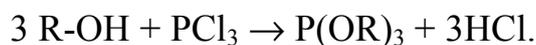


Реакцию проводят в присутствии водоотнимающих средств: серной кислоты, хлорида кальция, хлорида цинка;

б) с галогенидами фосфора получают как галогенопроизводные



так и эфиры фосфористой кислоты в зависимости от условий реакции.

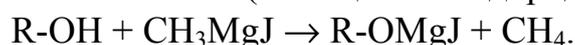


Реакции с PCl_5 и SOCl_2 см. в теме 5.

5. *Окисление.* Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов при 300 - 500°C, такими окислителями как хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), KMnO_4 и др. и дегидрируются при 100 - 180°C над Cu, Ag, Ni, Co, Pt и Pd.



6. *С магниегалогеналкилами* (замещается водород):

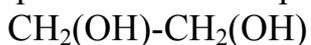


По количеству CН_4 судят о процентом содержании спирта (Чугаев - Цереветинов).

Многоатомные спирты

Простейшим представителем спиртов с двумя или более гидроксильными группами является метиленгликоль (устойчив только в водных растворах).

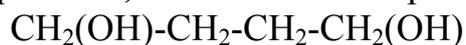
Если гидроксильные группы находятся у разных углеродных атомов, то спирты более устойчивы, имеют высокие температуры кипения, плохо растворяются в неполярных растворителях, относительно хорошо в воде.



1,2-этандиол

(этиленгликоль)

Ткип. 197°C



1,4-бутандиол

(тетраметиленгликоль)

Ткип. 290°C

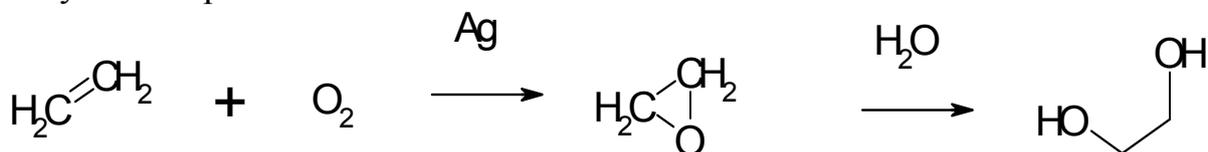


1,2,3-пропантриол

(глицерин)

Ткип. 230°C

Получение. 1,2-Диолы (гликоли) обычно получают окислением алкенов (тема 3) перманганатом калия, перекисью водорода. Этиленгликоль получают через окись этилена:



Используется как антифриз в смеси с водой в автомобилях, растворитель, полупродукт для пластмасс – полиэтилентерефталата - терилена.

Глицерин - водорастворимая, вязкая гигроскопичная жидкость. Является важнейшей составной частью пищевых продуктов, косметических и фармацевтических препаратов.

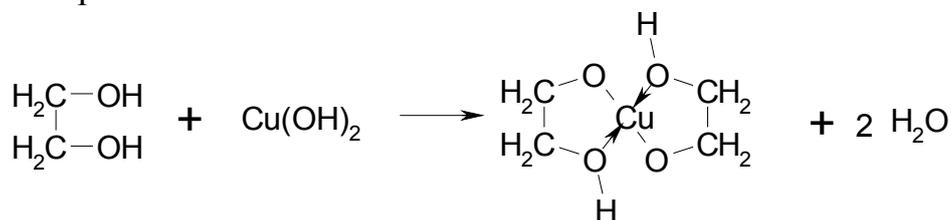
Ранее получали только как продукт омыления жиров. Сейчас основным источником глицерина служит пропилен. Проводят его высокотемпературное хлорирование, гидролиз, гипохлорирование непредельного спирта.

Сложный эфир глицерина и азотной кислоты - *нитроглицерин*. Это взрывчатое вещество, обладающее высокой чувствительностью к удару. Пористый материал, пропитанный нитроглицерином, динамит.

Для двух- и многоатомных спиртов характерны те же реакции, что и для одноатомных спиртов. В зависимости от условий проведения реакций вступает во взаимодействие одна или несколько гидроксильных групп.

Многоатомные спирты обладают более сильными кислотными свойствами - результат влияния соседней гидроксильной группы.

В отличие от одноатомных спиртов глицерин и этиленгликоль взаимодействуют с гидроксидом меди (II) - это качественная реакция на многоатомные спирты.



Фенолы и ароматические спирты

Фенолы - органические соединения, содержащие гидроксильные группы (ОН), связанные непосредственно с атомом углерода ароматического ядра.

Название. PhOH - гидроксibenзол, оксibenзол (русское название), фенол-тривиальное. Радикал C₆H₅ - в научной литературе часто обозначают символом Ph (phenyl), PhCH₂- бензил.

Если гидроксильная группа удалена от ароматического ядра, то органическое соединение относят к подклассу ароматических спиртов. PhCH₂OH - бензиловый спирт.

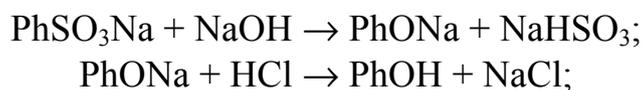
Для фенола более устойчива енольная форма - это вызвано высокой степенью сопряжения по сравнению с кетонной формой.

По количеству гидроксильных групп разделяют одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы.

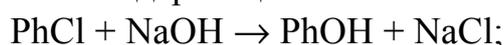
Нахождение в природе. Способы получения. Фенол и его метильные гомологи (о-, м- и п-крезолы) в значительных количествах находятся в каменноугольной смоле и до сих пор добываются из нее.

Фенолы получают:

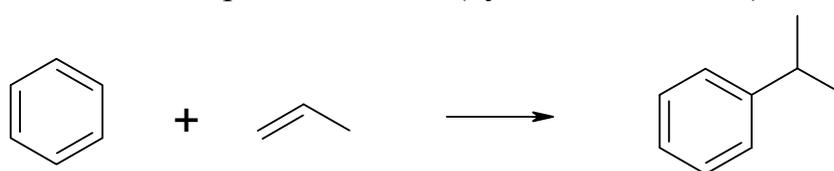
1) *сплавлением* натриевой соли бензолсульфокислоты с едким натром:

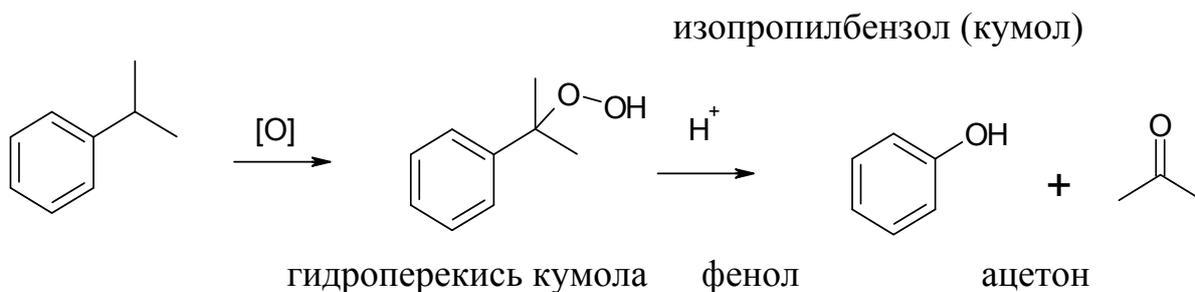


2) *гидролизом* галогенсодержащих бензола:

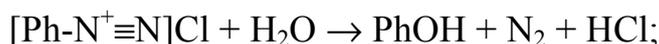


3) *окислением* изопропилбензола (кумольный метод):





4) из солей диазония:



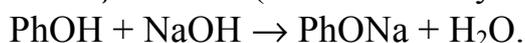
5) окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот (200 - 300°C, Cu):



Физические свойства. Фенолы в химически чистом состоянии твердые, бесцветные, имеют специфический запах. При попадании на кожу вызывают ожоги, язвы. Хорошо растворимы в воде за счет водородных связей. Водные растворы обладают дезинфицирующим свойством (карболка). Вызывают свертывание белка.

Химические свойства. Для фенола $pK_a=9,7$ (на 8 порядков меньше, чем у алифатических спиртов), следовательно, кислотные свойства выражены ярче. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома кислорода в феноле оттянута к ядру (+M-эффект), что облегчает отрыв протона.

Фенол реагирует со щелочами (но он слабее угольной кислоты):

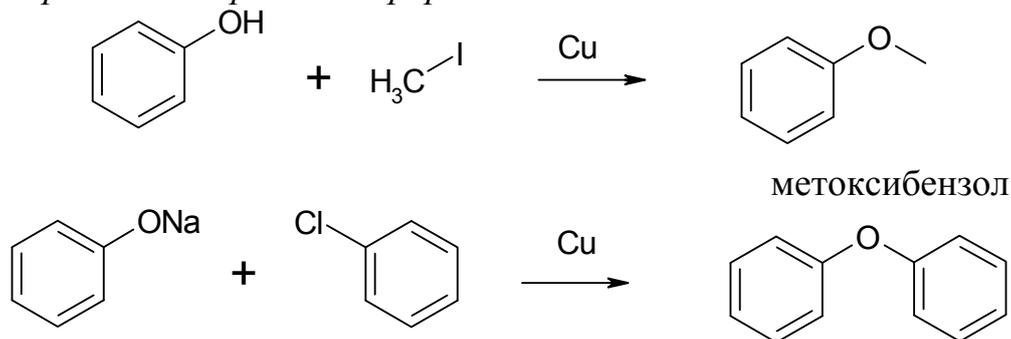


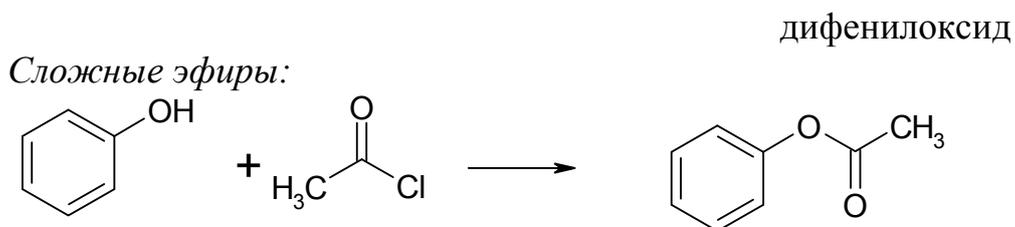
феноксид натрия

Реакция не протекает с алифатическими спиртами.

Фенольные соединения взаимодействуют с хлоридом железа и образуют комплексы фиолетового цвета (качественная реакция), крезолы - голубого цвета.

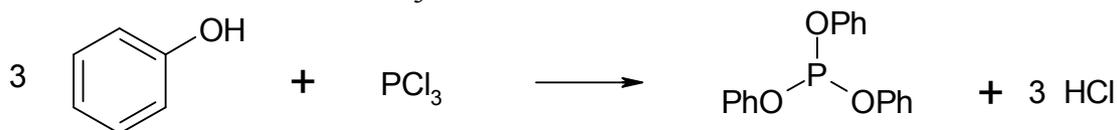
Образование простых эфиров:



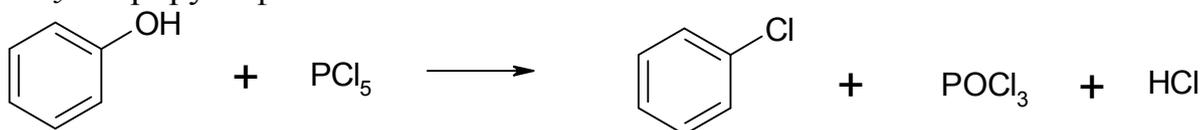


В целом гидроксильная группа фенолов значительно менее подвижна, чем гидроксил алифатических спиртов (свободная электронная пара атома кислорода в феноле сопряжена с π -электронной системой ядра). Фенолы с галогеноводородами не взаимодействуют.

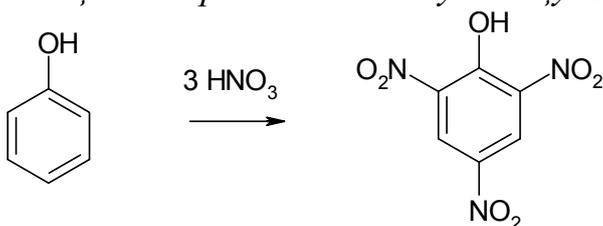
Взаимодействие с PCl_3 :



PCl_5 хлорирует фенолы.

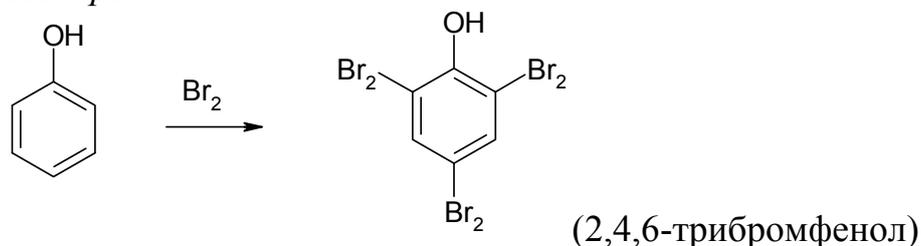


Реакции по ароматическому кольцу. Нитрование.



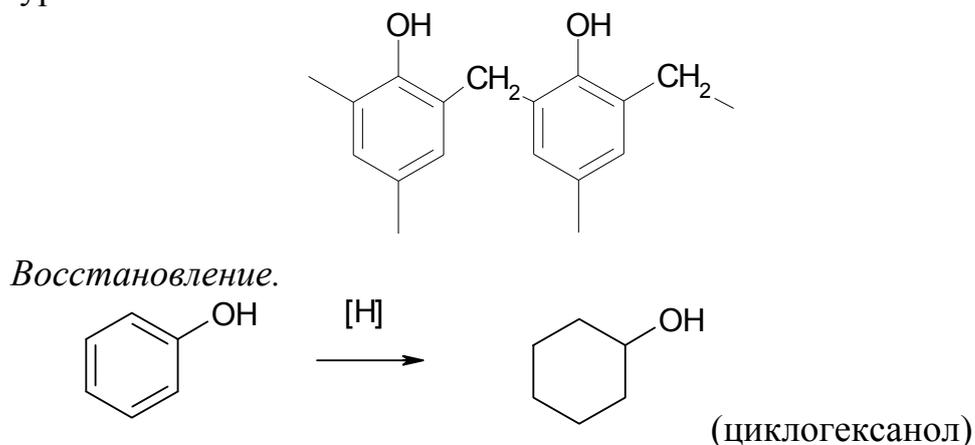
Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила (тринитрофенол - пикриновая кислота по силе приближается к HCl). Пикриновая кислота дает хорошо кристаллизующиеся соединения с большинством органических соединений и применяется для их идентификации. Полинитросоединения сильные взрывчатые вещества.

Галогенирование.



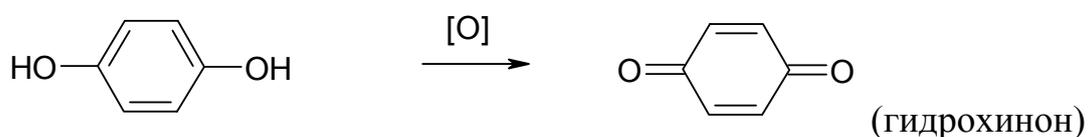
Сульфирование (при 25°C в орто-положение, при 100°C в пара-положение).

Активность фенолов в реакциях S_E велика. Даже формальдегид в кислых растворах реагирует с фенолом. На этой реакции основано *получение фенол-формальдегидных смол*. В конце реакции образуются сетчатые структуры.



Многие алкилфенолы благодаря легкой окисляемости применяются в качестве антиоксидантов - ингибиторов окисления (2,4-диметил-6-третбутилфенол - ингибитор окисления бензилов, *n*-третбутилпирокатехин ингибитор полимеризации бутадиена).

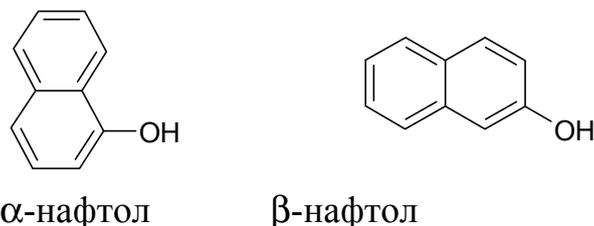
Двухатомные фенолы. Дают все характерные реакции для фенолов, участвуя одной или двумя гидроксигруппами. С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей:



Ароматический характер у двухатомных фенолов менее выражен, чем у фенола. Хотя хиноны и связаны генетически с двухатомными фенолами, но для них характерны реакции непредельных кетонов.

Из трехатомных фенолов широко известны флюороглицин (1,3,5-тригидроксибензол), пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол), щелочной раствор которого применяется в готовом анализе для поглощения кислорода.

Окси-соединения нафталинового ряда называются нафтолами:



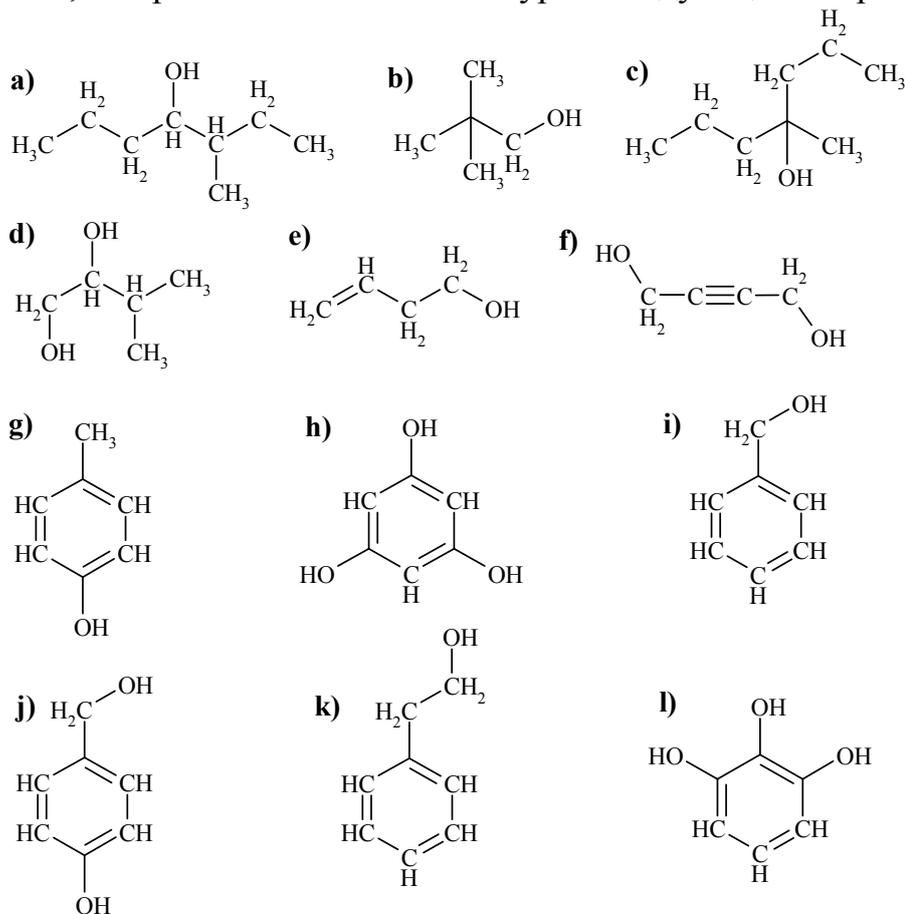
Ядро *n*-нафтохинона является основой витаминов группы К (антигемморрагического, против кровоизлияний) и генетически связан с группой витаминов Е (размножения).

Ароматические спирты. Для них характерны реакции спиртового (но не фенольного) гидроксила и реакции ароматического ядра (группа CH_2OH является ориентантом 1 рода).

β -фенилэтиловый спирт - основной компонент природного розового масла и широко используется в парфюмерии.

Домашнее задание

1. Назовите по систематической (ИЮПАК), рациональной и, где возможно, по тривиальной номенклатурам следующие спирты:



2. Напишите структурно формулы следующих соединений:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| а) 2-метилпентанола-3; | ж) м-бромфенола; |
| б) 2,3-диметилбутанола-2; | з) о-крезола; |
| в) 2,2,4-триметилпентанола-3; | и) п-метокситолуола; |
| г) бутен-3-ола-2; | к) п-нитробензилового спирта; |
| д) пропин-2-ола-1; | л) 1-фенилпропанола-1. |
| е) 2-метилбутандиола-2,3; | |

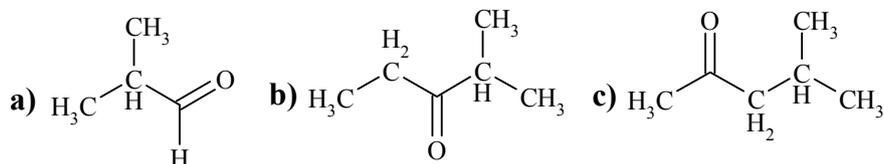
3. Напишите структурные формулы изомерных ароматических гидроксисоединений состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ и назовите их.

4. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза:

- а) бромистого втор-бутила;
- б) 1-йод-4-метилпентана;
- в) 3-бромбутена-1;
- г) 2,3-дибромбутана?

Напишите уравнения реакций и назовите эти спирты.

5. Какие одноатомные спирты получают при восстановлении следующих соединений:



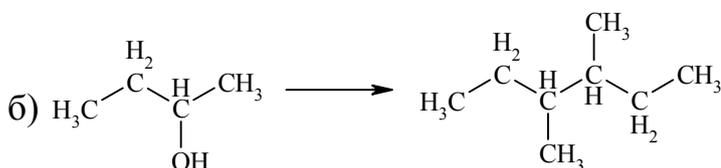
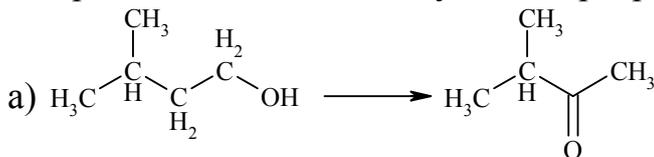
Напишите схемы реакции.

6. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты:

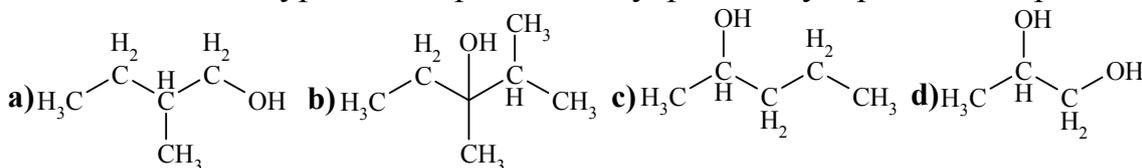
- а) 3,3-диметидбутанол-2;
- б) 2-метилпентанол-2;
- в) 3-метилгексанол-2.

7. Сформулируйте правило Эльтекова. Проведите реакцию гидратации для пропина и бутина-1.

8. Предложите схемы следующих превращений:



9. Напишите уравнение реакций внутримолекулярной дегидратации:



Какие дегидратирующие агенты вы знаете? На примере одной из реакций разберите механизм реакции дегидратации.

10. Напишите структурные формулы первичных; вторичных и третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назовите их. Сравните их реакционную способность в реакциях дегидратации. Дайте объяснения.

11. Какие органические вещества (не менее четырех) могут быть получены из этилового спирта при взаимодействии с серной кислотой в различных условиях? Напишите уравнения реакций.

12. Напишите реакции образования сложных эфиров при действии:

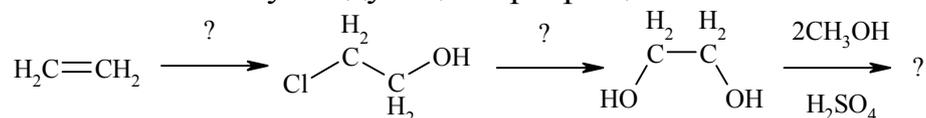
а) серной кислоты на втор-пропиловый спирт;

б) азотной кислоты на бутиловый спирт;

в) уксусной кислоты на трет-амиловый спирт.

13. Приведите все возможные варианты получения галогеналкила из спирта.

14. Заполните схему следующих превращений:



15. Какие соединения получатся при щелочном гидролизе:

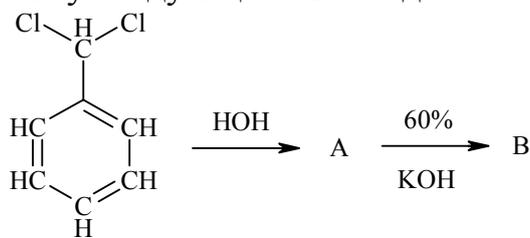
а) хлорбензола;

б) о-нитрохлорбензола;

в) 2,4,6-тринитрохлорбензола.

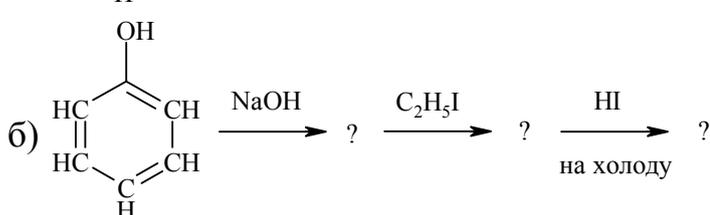
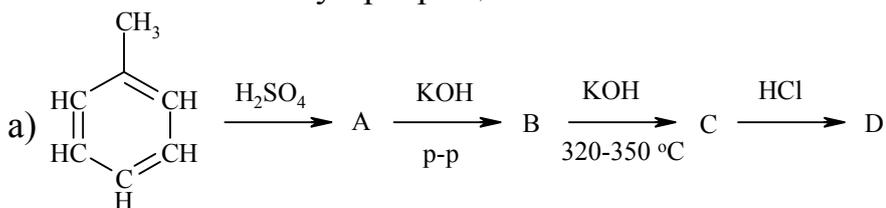
Для какого соединения реакция гидролиза пройдет труднее и почему?

16. Напишите схему следующих взаимодействий:

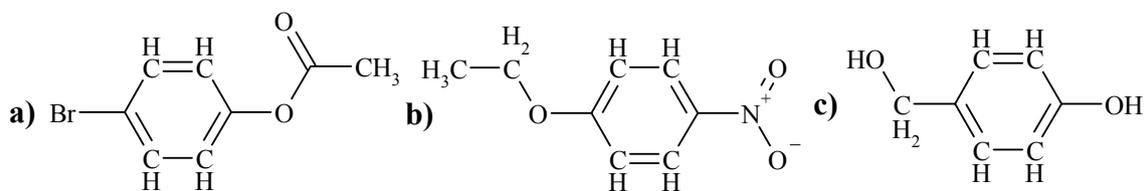


Напишите конечные и промежуточные продукты.

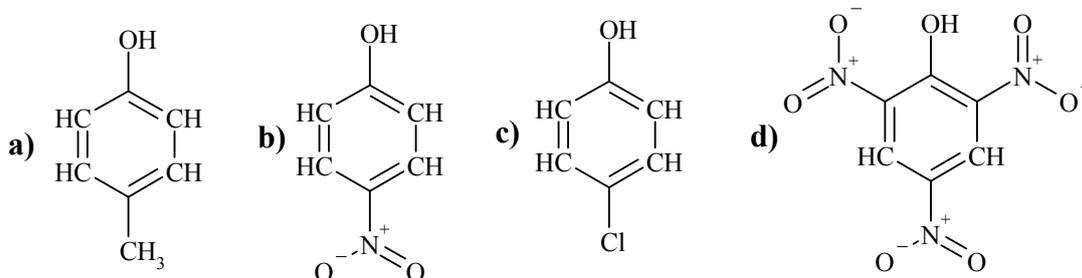
17. Заполните схему превращений:



18. Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:



19. Расположите следующие соединения в порядке убывания кислотных свойств:



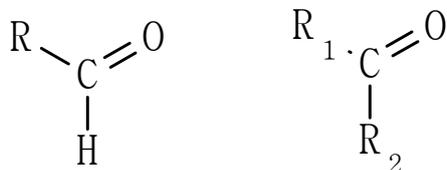
20. Напишите реакции конденсации фенола со следующими соединениями:

- формальдегидом;
- уксусным альдегидом;
- ацетоном.

По какому механизму проходит реакция?

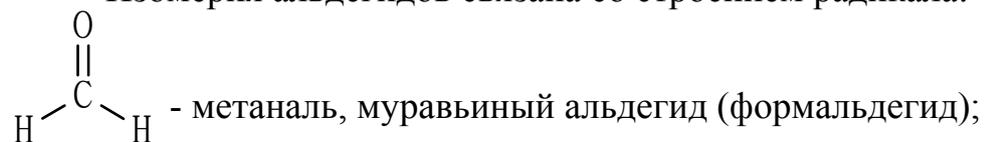
Тема 8. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

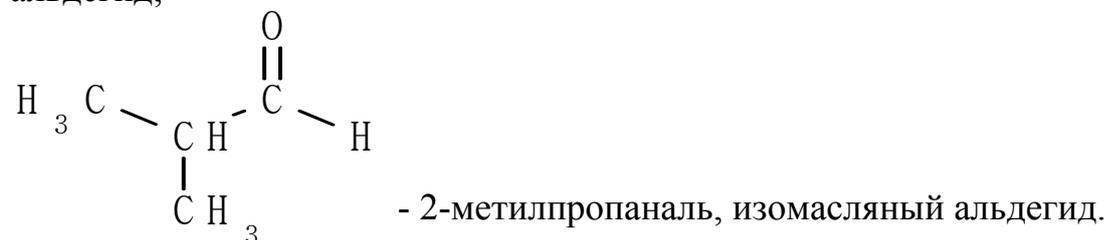
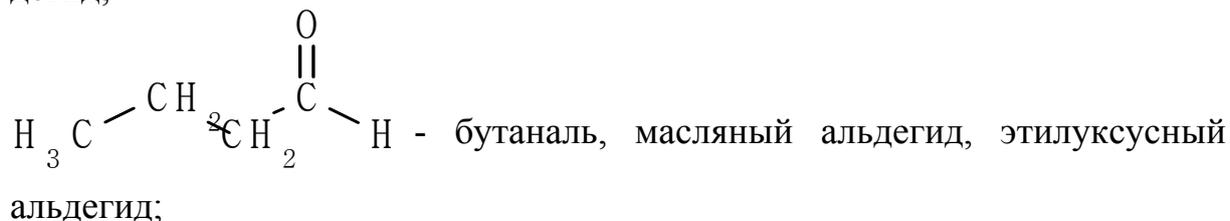
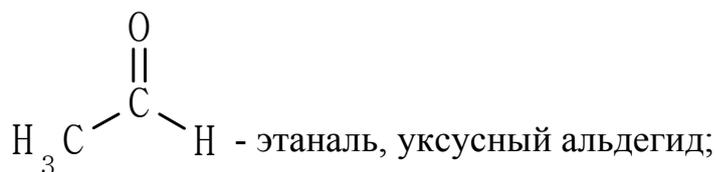
Это производные углеводородов, содержащие карбонильную группу:
C=O



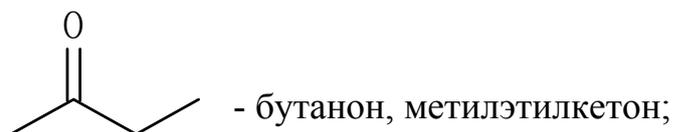
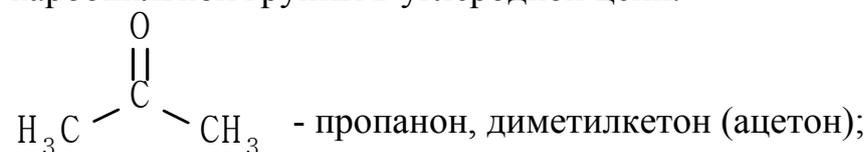
Предельные альдегиды и кетоны. (C_nH_{2n}O)

Изомерия альдегидов связана со строением радикала:





Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.



Способы получения альдегидов и кетонов.

1. Окисление, или каталитическое дегидрирование первичных спиртов, - альдегиды, вторичных - кетоны (см. раздел “Спирты”).

2. Пиролиз кислот и их смесей над оксидами металлов:

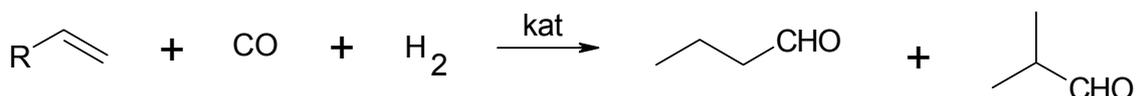


3. *Гидролиз* геминальных дигалогенпроизводных (альдегиды, если галогены у крайнего атома, кетоны, если галогены у одного из средних атомов углерода).



4. *Гидратация* ацетилена и его гомологов (тема 4).

5. *Оксосинтез*:



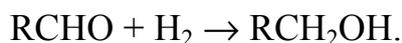
Физические свойства. Муравьиный альдегид - газ с резким удушливым запахом. Другие низшие альдегиды и кетоны - жидкости легко растворимы в воде. С увеличением молекулярного веса $T_{кип.}$ возрастает. При одинаковом строении углеродной цепи $T_{кип.}$ кетонов выше, чем у альдегидов.

Альдегиды и кетоны кипят при температуре более низкой, чем спирты с тем же числом атомов углерода. Это показывает, что альдегиды и кетоны являются неассоциированными жидкостями.

Химические свойства обусловлены особенностями строения карбонильной группы. Двойная связь сходна с двойной связью между атомами углерода. Вследствие того, что кислород более электроотрицателен, двойная связь поляризована, электронная плотность смещена к кислороду. Это сказывается, во-первых, в способности альдегидов и кетонов вступать в реакции присоединения и, во-вторых, в способности водородных атомов у α -углерода отщепляться в виде протона.

Реакции присоединения

1. *Водород* присоединяется в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd) (из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов - вторичные спирты):



2. Присоединение *синильной кислоты*:

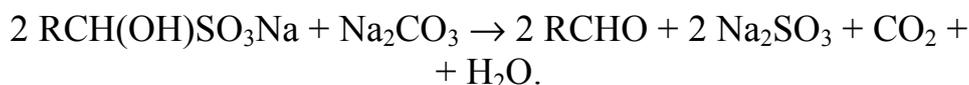


нитрил- α -оксипропионовой кислоты α -оксипропионовая кислота (молочная)

3. Присоединение *бисульфита натрия*:



Это кристаллическое соединение, а сама реакция используется для выделения и очистки альдегидов и кетонов.

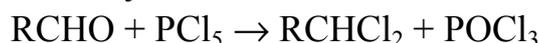


4. Присоединение *спиртов*:



Реакции замещения кислорода карбонильной группы

Взаимодействие с PCl₅:



Замещение водорода у α-углеродного атома (влияние карбонильной группы):



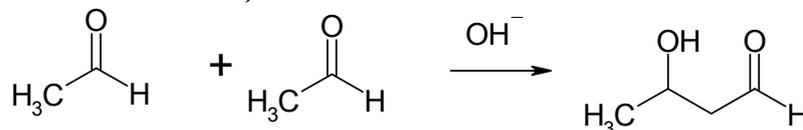
Реакция конденсации альдегидов и кетонов

Взаимодействие с гидроксиламином:



Эту реакцию используют для количественного определения карбонильных групп.

Альдольная конденсация:

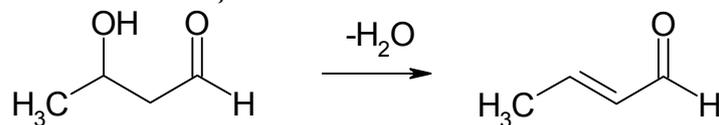


3-оксибутаналь (альдоль)

(α-оксимасляный альдегид)

Катализатор - слабые основания (ацетат, карбонат, сульфит калия). При использовании других альдегидов в реакцию вступает только группа в α-положении к карбонилу.

Кротоновая конденсация:



2-бутеналь (кротоновый альдегид)

Кетоны также вступают в реакцию альдольной конденсации, но в более жестких условиях [Ba(OH)₂].

Сложно-эфирная конденсация (в присутствии алкоголятов алюминия):



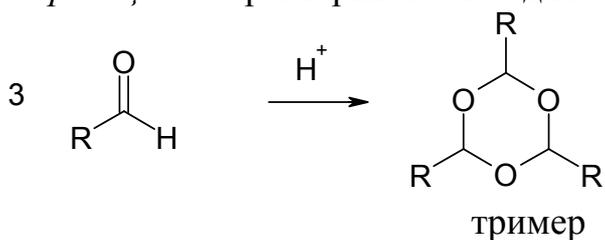
Альдегиды *окисляются* легче, чем кетоны. Альдегиды окисляются в кислоты без изменения углеродного скелета, а кетоны с разрывом углеродного скелета (с образованием 2-х или более кислот, кислот и кетонов).

Аммиачный раствор окиси серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ - реагент для качественного определения альдегидов - реакция серебряного зеркала.

С фелинговой жидкостью (водно-щелочной раствор комплексной соли-гидроксида меди с натрий калиевой солью винной кислоты) - качественная реакция.

Кетоны с аммиачным раствором окиси серебра и фелинговой жидкостью не реагируют.

Реакции полимеризации - характерны только для альдегидов



Тримеризация альдегидов протекает под влиянием кислот.

Альдегиды и кетоны существенно *отличаются* друг от друга по реакционной способности.

Альдегиды полимеризуются под влиянием кислот, образуют альдегид-аммиаки, со спиртами в присутствии кислот дают ацетали, вступают в сложноэфирную конденсацию, а кетоны не вступают в эти реакции.

При окислении альдегиды превращаются в кислоты без изменения углеродного скелета, окисление идет легко.

Отличие альдегидов от кетонов

1. Кетоны не реагируют с фуксинсернистой кислотой.
2. С гидросульфитом Na реагируют те кетоны, у которых есть CH_3 -группа.
3. С NH_3 кетоны реагируют в более сложных условиях.
4. Кетоны, как правило, не полимеризуются.
5. Кетоны труднее окисляются: с разрывом C-C ной цепи
6. Кетоны в мягких условиях не конденсируются.
7. Кетоны взаимодействуют со спиртами в присутствии к-т Льюиса.
8. Альдегиды реагируют с аммиачным раствором гидроокиси серебра.

Общие реакции:

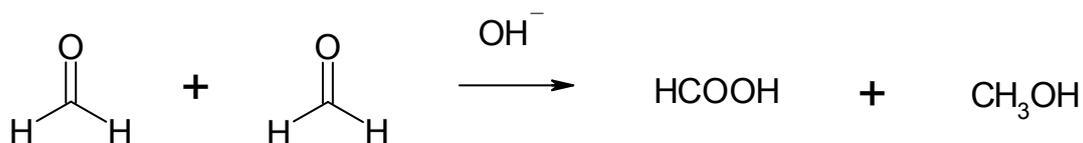
- 1) гидрирование в спирты;
- 2) реакции нуклеофильного присоединения (HCN , гидросульфит Na);
- 3) с Mg-органическими соединениями.

Отдельные представители. Применение

Муравьиный альдегид (формальдегид) - бесцветный газ с резким запахом. Ядовит, раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей,

хорошо растворим в воде (40% водный раствор - формалин). Получают каталитическим окислением или дегидрированием метанола.

Реакция окисления-восстановления (Канниццаро):



При нагревании формальдегида (формалина) с NH_3 получают *уротропин* (гексаметиленetetраамин)

Полимеризация в циклические или линейные полимеры - триоксиметилен, полиформальдегид. Полиформальдегид при обычной температуре нерастворим в растворителях, прочен и применяется для изготовления синтетического волокна и изделий (труб, листов и т.п.)

Поликонденсация формальдегида с фенолами приводит к получению фенолформальдегидных смол.

Формалин применяется в качестве дезинфицирующего средства.

Ацетон - бесцветная жидкость с характерным запахом. $T_{\text{кип.}} 56,1^\circ\text{C}$. Хорошо растворим в воде и многих органических растворителях.

Получают:

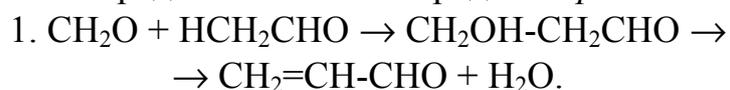
- 1) окислением или дегидрированием из изопропилового спирта;
- 2) окислением изопропилбензола - кумольный процесс;
- 3) бутанольным брожением углеводов.

Применяют как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, для растворения ацетиленов (в баллонах). Это исходный продукт в производстве органического стекла.

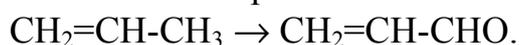
Непредельные альдегиды и кетоны

Метод *получения* кротонового альдегида был приведен выше (кротоновой конденсацией через альдоль).

Более простой представитель этого ряда – *акролеин*:

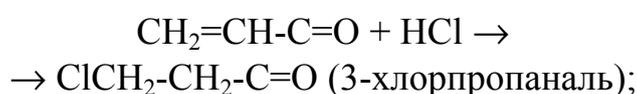


2. Каталитическое окисление пропилена:



Это бесцветная жидкость с острым запахом, $T_{\text{кип.}} 52,5^\circ\text{C}$. $T_{\text{пл.}} 0,841$. Ему свойственны реакции этиленов и альдегидов. Из-за взаимного влияния двойной связи и карбонильной группы есть некоторая особенность в его реакционной способности:

1) присоединение галогеноводорода идет не по правилу Марковникова:



2) присоединение HCN по карбонильной группе.

При хранении акролеин полимеризуется. Его *используют* для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью.

Метилвинилкетон. Получают:

- 1) гидратацией винилацетилена;
- 2) конденсацией формальдегида с ацетоном с последующей дегидратацией.

По свойствам это жидкость, $T_{кип}$ 81°C. Сильный лакриматор. Присоединяет в отличие от акролеина HCN по двойной связи. Также легко полимеризуется, применяется в производстве пластмасс, исходный продукт для витамина А.

Ароматические альдегиды и кетоны

Эти соединения характеризуются наличием карбонильной группы, которая связана с атомом углерода бензольного кольца. Имеют большое сходство с алифатическими альдегидами и кетонами, но есть особенности.

PhCHO - бензальдегид

В природе встречается в виде глюкозида амигдалин (горький миндаль). Входит в состав ферромонов (общение между особями).

4-CH₃-C₆H₄CHO - п-толуиловый альдегид;

PhCH₂CHO - фенилуксусный альдегид.

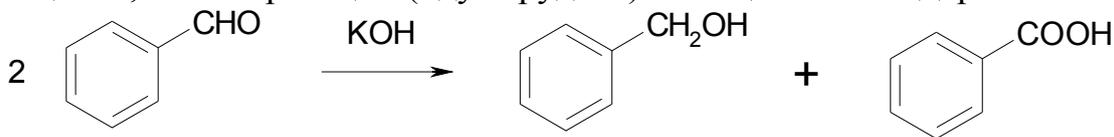
Чем дальше удалена группа C=O от кольца, тем резче запах.

Ароматические альдегиды *получают*:

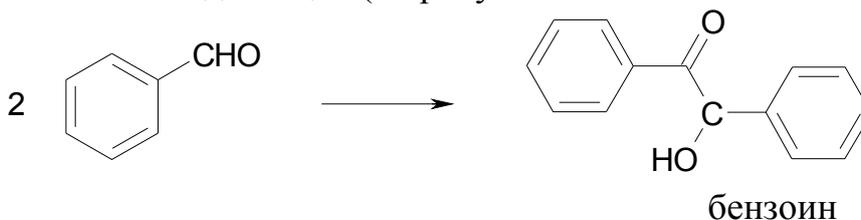
1) окислением гомологов бензола (толуола) кислородом воздуха на катализаторе (V₂O₅);

2) гидролизом геминальных дигалогенпроизводных (хлористый бензилиден).

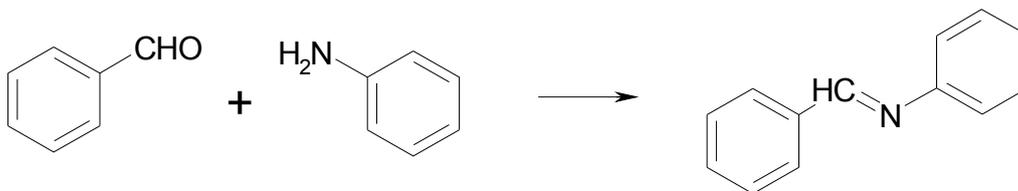
Характерны *реакции* присоединения, окисления (мягкие условия), замещения, полимеризации (идут труднее). Реакция Канницаро:



Бензоиновая конденсация (в присутствии солей синильной кислоты):



С анилином образуют Шиффовы основания.



Ароматические кетоны - вещества, имеющие кетогруппу (оксо), связанную с двумя радикалами, по крайней мере, один из которых ароматический.

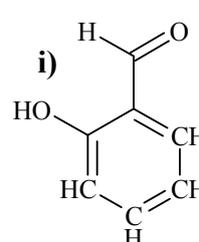
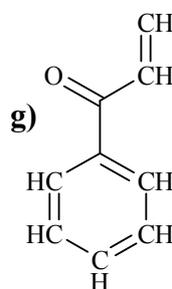
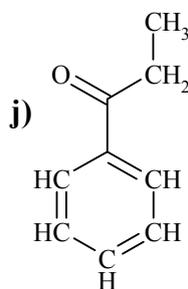
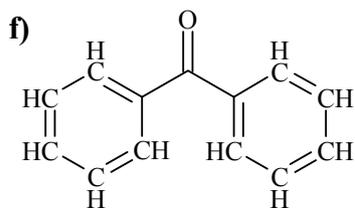
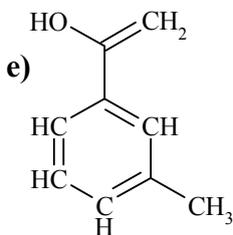
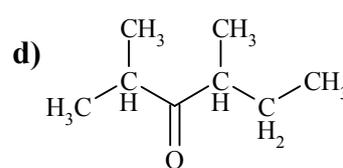
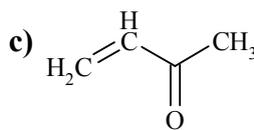
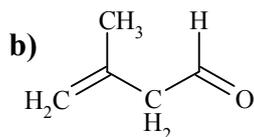
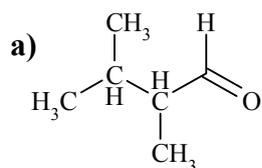
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ метилфенилкетон (ацетофенон) $\text{PhC}(\text{O})\text{Ph}$ дифенилкетон (бензофенон).

Получают реакцией Фриделя - Крафтса.

Особые *химические свойства*: не взаимодействуют с бисульфитом натрия.

Домашнее задание

1. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам следующие альдегиды и кетоны. Где возможно, приведите тривиальные названия.



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| а) изомасляного альдегида; | д) 3-метилгексаналя; |
| б) изобутилметилкетона; | е) 2,2-диметилгексанола-3; |
| в) 2-метилпентанала; | ж) 3-метилбутен-2-оля; |
| г) метилбутанона; | з) 2-метилгептен-2-оля-4. |

3. Получите ацетофенон и бензофенон окислением соответствующих спиртов.

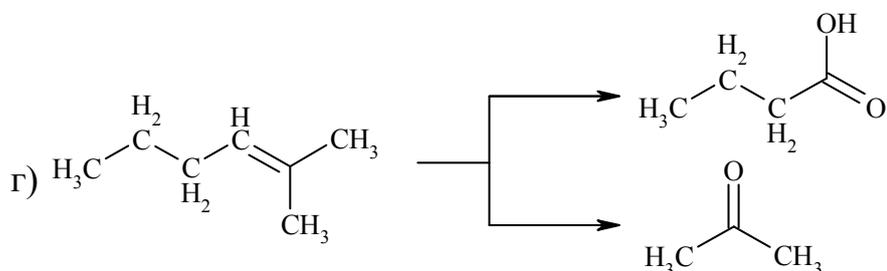
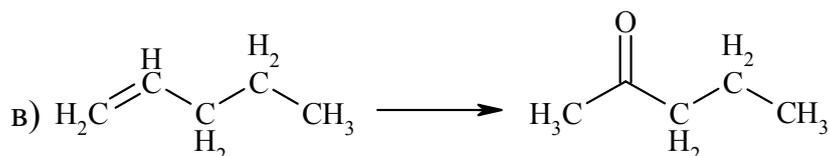
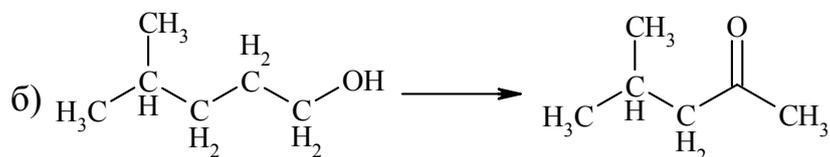
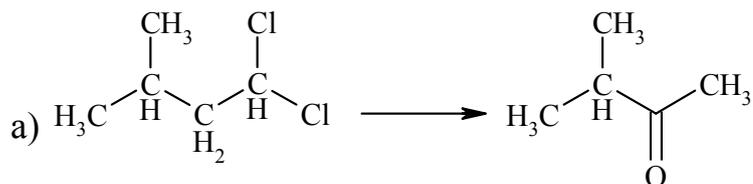
4. Из соответствующих дигалогенопроизводных получите следующие карбонильные соединения:

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| а) 4,4-диметилпентаналь; | в) п-бромбензальдегид; |
|--------------------------|------------------------|

б) метилбутанон;

г) ацетофенон.

5. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



6. Охарактеризуйте строение карбонильной группы. В чем сходство и различие $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}=\text{C}$ -связей. Какую электронную конфигурацию имеет углеродный атом в молекуле формальдегида?

7. Из бутина-1 получите бутанон и напишите для него реакции: а) с хлоридами фосфора (Y); б) с гидросульфитом натрия; в) с гидросиламином; г) с гидразином; д) с фенилгидразином. Рассмотрите механизм реакции в).

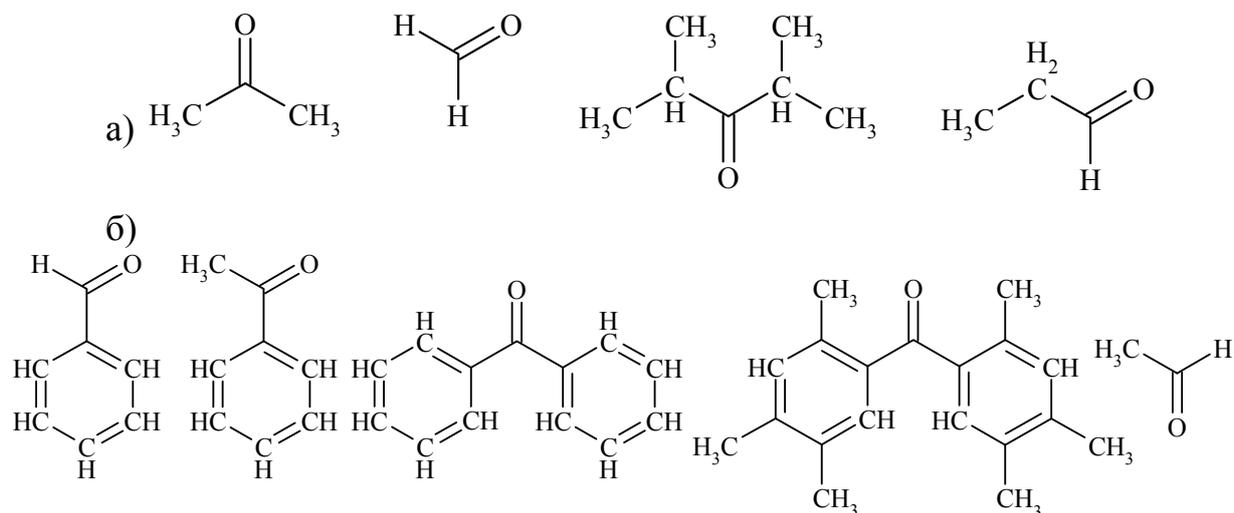
8. Напишите схемы взаимодействия ацетона, а также пропионового альдегида с HCN. Разберите их механизм. Какое из этих соединений и почему будет легче вступать в реакцию с синильной кислотой?

9. Напишите уравнение реакции тримеризации уксусного альдегида.

10. Укажите реакции, являющиеся общими для масляного альдегида и метилэтилкетона.

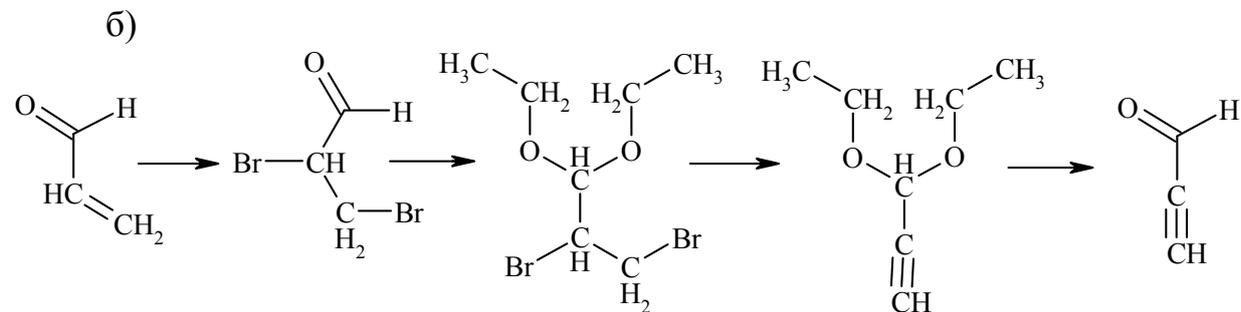
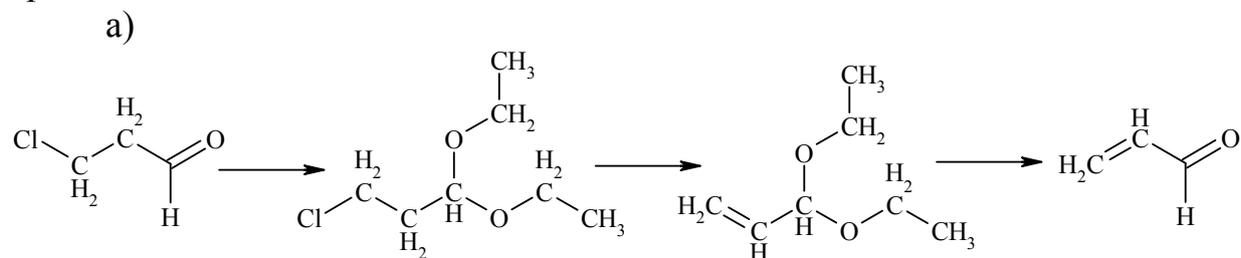
11. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно дает гидросульфитное соединение, реагирует с гидросиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомасляную кислоту. Напишите уравнения перечисленных реакций.

12. Расположите следующие соединения в ряд по увеличению их склонности к реакциям нуклеофильного присоединения:



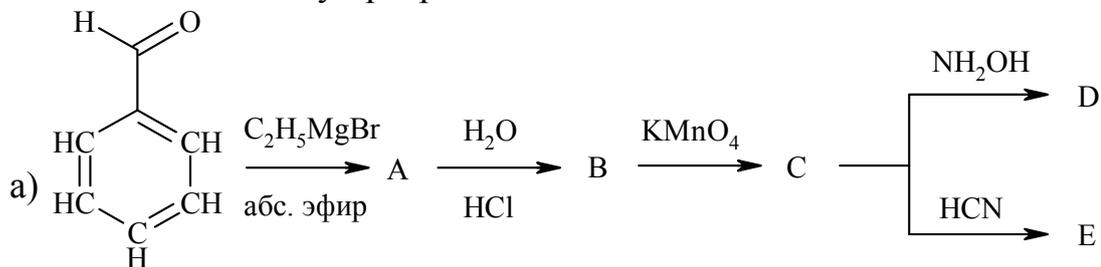
13. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для следующих альдегидов: а) 2-метилбутаналь; б) фенилуксусного альдегида.

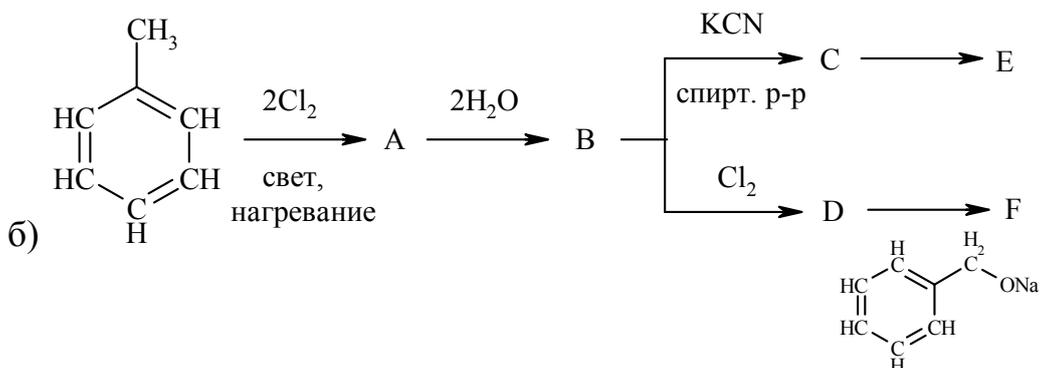
14. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



Напишите уравнения реакций.

15. Заполните схему превращений:





16. При помощи каких химических реакций можно отличить ацетофенон от бензальдегида?

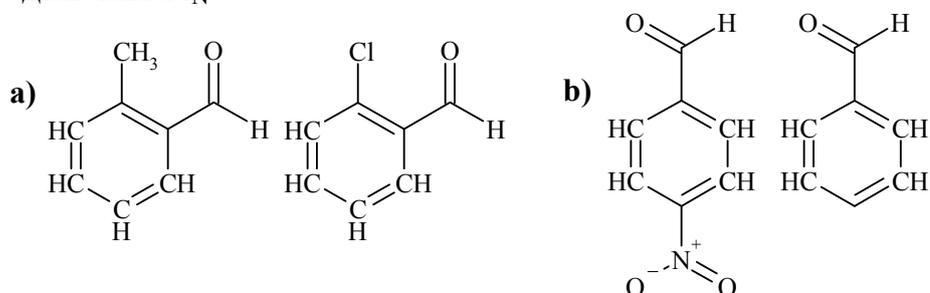
17. Какие реакции являются общими для ароматических и жирных альдегидов? Рассмотрите на примере бензальдегида и пропионового альдегида.

18. Как различить с помощью химических реакций следующие вещества:

- пентанон-2 и пентанон-3;
- бензофенон и ацетон;
- бутанол-2; бутанон-2; бутаналь;
- бензальдегид и уксусный альдегид.

19. Напишите схему бензоиновой конденсации бензальдегида.

20. Сравните реакционную способность каждой пары следующих соединений в реакциях электрофильного замещения S_E и нуклеофильного присоединения A_N :



Тема 9. ОДНО- И МНОГООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы $-\text{COOH}$, по числу которых различают одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты.

В зависимости от строения радикала они могут быть предельными и непредельными.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты

Общая формула: $C_nH_{2n+1}COOH$.

Изомерия углеродного скелета начинается с 4-го члена ряда.

Номенклатура:

H-COOH метановая кислота (муравьиная);

CH₃-COOH этановая кислота (уксусная);

CH₃-CH₂-COOH пропановая кислота (пропионовая), (метилуксусная);

CH₃-CH(CH₃)-COOH 2-метилпропановая кислота (диметилуксусная), (изомасляная);

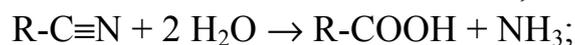
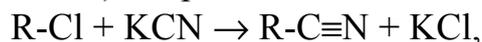
CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-COOH пентановая кислота (валериановая).

Способы получения:

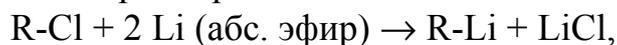
1) окисление первичных спиртов (тема Ж);

2) окисление альдегидов (тема З);

3) гидролиз (омыление) нитрилов:



4) через реактивы Гриньяра:



В промышленности получают окислением парафиновых углеводородов воздухом при высокой температуре в присутствии катализаторов – это так называемый процесс получения синтетических жирных кислот (СЖК).

Физические свойства. Кислоты C₁ - C₃ - бесцветные жидкости с острым запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. Кислоты C₄ - C₉ маслянистые жидкости с неприятным запахом. Кислоты C₁₀ и выше твердые тела, нерастворимы в воде. C₁ - C₂ - их плотности > 1, остальных меньше единицы. С увеличением М.в. возрастает температура кипения. Кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем разветвленные. Так, валериановая кислота C₅H₁₁COOH T_{кип.} 186 °С, а триметилуксусная T_{кип.} 163,7 °С. Кислоты более ассоциированные жидкости, чем спирты: уксусная кислота T_{кип.} 118,5 °С, этиловый спирт T_{кип.} 78,3 °С.

Химические свойства карбоновых кислот определяются особенностями строения карбоксильной группы:

1) с разрывом связи Н-О;

2) с разрывом связи С-ОН;

- 3) по связи C=O;
4) по радикалу R.

Из-за влияния OH-группы карбонильная группа утрачивает способность вступать в реакции присоединения.

За счет влияния электроноакцепторной карбонильной группы ослабляется связь O-H и облегчается ее диссоциация:



Образование солей с металлами, их оксидами и гидроксидами:

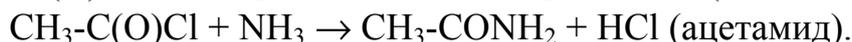
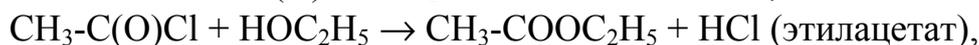
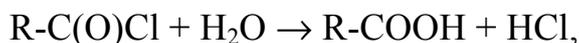


Образование галогенангидридов кислот:



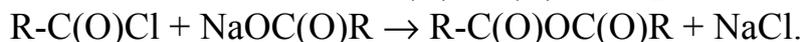
хлористый ацил (R-C=O ацил)

Низшие галогенангидриды - жидкости с резким запахом. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью и вступают в реакции нуклеофильного замещения:



Иначе говоря, вступают в реакцию замещения с соединениями, имеющими подвижный водород или атом металла.

Дегидратация кислот (в присутствии оксида алюминия):



Ангидриды кислот также как и галогениды являются сильными ацилирующими агентами.

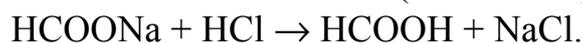
Получение амидов кислот:



Реакция *этерификации* (см. раздел "Спирты").

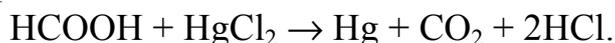
Отдельные представители. Применение

Муравьиная кислота HCOOH жидкость с резким запахом, Tкип. 100,8 °C. Азеотроп с водой (77,5%) Tкип. 107 °C.

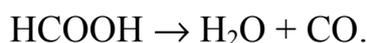


Проявляет свойства альдегида (реакция серебряного зеркала) и кислоты.

Является хорошим *восстановителем*:



Под влиянием температуры и H₂SO₄ (конц.) *распадается* на CO и воду:



Применение: при крашении тканей, в кожевенном производстве, в пищевой промышленности.

Диметилформамид - один из важных производных муравьиной кислоты $\text{HC(O)N(CH}_3)_2$. Селективный растворитель, $T_{\text{кип.}} 153^\circ\text{C}$.

Уксусная кислота – CH_3COOH $T_{\text{пл.}} +16,6^\circ\text{C}$ - безводная кислота – ледяная уксусная кислота. Обладает характерным острым запахом, смешивается с водой в любых соотношениях. $T_{\text{кип.}} 118,5^\circ\text{C}$. *Получают:*

- 1) из ацетилен гидратацией по Кучерову,
- 2) окислением предельных углеводородов,
- 3) окислением спирта.

Применение: Растворитель органических веществ, в текстильной промышленности, в пищевой, в производстве красителей, винилацетата и т.п.

Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты являются важными представителями высших жирных кислот. Их получают при гидролизе (омылении) жиров, а также каталитическим окислением парафинов. Соли этих кислот называют мылами.

Галогензамещенные одноосновные кислоты

Их можно рассматривать как продукты замещения водородных атомов углеродного радикала карбоновой кислоты атомами галогена. Различают моно- и полигалогенозамещенные кислоты.

Изомерия строения углеродной цепи и положения галогена.

Номенклатура:

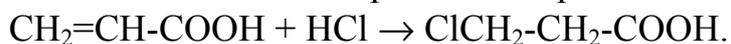
$\text{CH}_3\text{-CH(Cl)-COOH}$ 2-хлорпропановая, α -хлорпропионовая кислота;

$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 3-хлорпропановая, β -хлорпропионовая кислота;

$\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 4-бромбутановая, χ -броммасляная кислота.

Получение:

1. Присоединение галогеноводородов к непредельным кислотам:



акриловая кислота

За счет поляризации кратной связи в сторону карбоксильной группы присоединение идет против правила Марковникова.

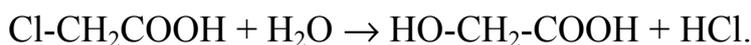
2. Непосредственное галогенирование предельных кислот протекает с трудом, т.к. ненасыщенность CO -группы компенсирована смещением электронов от гидроксильной группы.

А хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот ведут себя так же, как карбонильные соединения, т.е. реакции галогенирования протекают с ними легко с замещением атомов водорода у α -углеродного атома.

Физические и химические свойства.

Это жидкие или твердые вещества. Для них характерны обычные реакции карбоновых кислот – образование солей, эфиров, хлорангидридов и ангидридов, с другой стороны - реакции галогеналкилов - замещение на окси-, amino- и другие группы. При этом их реакционная способность будет зависеть от взаимного расположения галогена и карбоксильной группы. Галогензамещенные кислоты сильнее соответствующих незамещенных кислот.

1) *Гидролиз:*



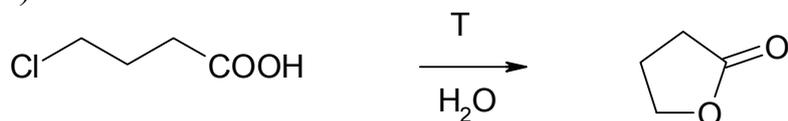
гликолевая кислота

2) *Дегидрохлорирование* под действием температуры и воды:



акриловая кислота

3) χ -кислоты в этих условиях образуют лактоны (циклические внутренние эфиры):



Непредельные одноосновные кислоты

$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ - для этиленового ряда;

$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ - для ацетиленового и диэтиленового рядов.

Номенклатура:

$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ пропеновая акриловая;

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2\text{-COOH}$ 2-бутеновая, кротоновая (транс) изокротоновая (цис);

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-COOH}$ 3-бутеновая, винилуксусная;

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ метил-пропеновая метакриловая (α -метилакриловая);

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ олеиновая Т.пл. 14 °С (цис), Т.пл. 52 °С (транс);

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ линолевая (цис,цис);

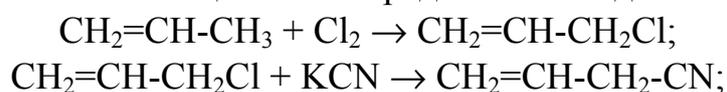
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (3 дв.связи) линоленовая (цис,цис,цис).

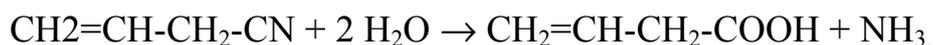
Изомерия цепи, положения кратной связи, цис-транс (для этиленового ряда).

Получение

1. Дегидрогалогенирование галогензамещенных карбоновых кислот (NaOH, спирт).

2. Через галогензамещенные непредельные соединения:





3. Окисление непредельных спиртов и альдегидов.

Физические и химические свойства.

Ненасыщенные кислоты отличаются от предельных более высокой плотностью и большими константами диссоциации. Образуют те же производные кислот - соли, ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры, и др. А за счет наличия кратной связи вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации. Как указывалось выше, *присоединение галогеноводородов* идет против правила Марковникова. Все природные ненасыщенные соединения относятся к *цис*-ряду.

Ароматические кислоты

Ароматические кислоты – производные бензола.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ бензойная кислота (бензенкарбоновая);

$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ *n*-толуиловая кислота;

$4\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ терефталевая кислота;

$3\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ изофталевая кислота;

$2\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ фталевая кислота.

Получение: окислением гомологов бензола, ароматических кетонов, гидролизом нитрилов и соответствующих тригалогенпроизводных.

Свойства такие же, как у кислот жирного ряда. Возможны реакции ароматического электрофильного замещения водорода в м-положении к карбоксильной группе.

Липиды

Это сложная в химическом отношении группа соединений. К липидам относятся природные органические соединения, не растворимые в воде, а растворимые в органических растворителях. Большинство из них - сложные эфиры многоатомных спиртов с высшими жирными кислотами. Животные и растительные отличаются: в жирах - кислоты предельные, в маслах - кислоты непредельные. Эти молекулы полярны: гидрофобны и гидрофильны. Мембраны - двойной слой липидов (вкраплены белки).

Жиры и масла представляют собой сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот - глицериды.

Кислоты, входящие в состав жиров, имеют, как правило, нормальную цепь и четное число атомов углерода. Предельные кислоты C_2 , C_4 , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} . Непредельные с одной или несколькими двойными связями - важнейшие среди них:

олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$.

В природных жирах три гидроксила глицерина этерифицированы разными кислотами. Так как природные жиры представляют собой сложные смеси глицеридов, они не имеют определенной точки плавления, а плавятся в более широком интервале. Для характеристики жиров применяется температура затвердевания. Некоторые природные жиры - твердые вещества, другие - жидкие при комнатной температуре (масла). Температура затвердевания обусловлена характером составляющих кислот. Она тем выше, чем больше содержание предельных кислот: льняное масло $t_{пл.} = -270$, где на 82% и выше содержатся непредельные кислоты. Жиры нерастворимы в воде, легко растворяются в эфире, ароматических углеводородах, галогенопроизводных.

Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз или омыление. Добавлением концентрированного раствора NaCl отделяется ядровое мыло и неводный клей, содержащий глицерин. Ядровое мыло используется для стирки белья. Для производства туалетного мыла - ядровое мыло, полученное из более чистых жиров, высушивают, отдушивают и спрессовывают.

Калиевое мыло, используемое в текстильной промышленности, мягкое. Al, Ca - мыла используются для получения замазок, Pb-мыло, нерастворимое и клейкое используется для получения пластиря.

Гидрогенизацией (+H₂) растительные масла переводятся в твердые жиры. Подобные твердые жиры используются в мыловарении и производстве пищевого маргарина. В качестве сырья применяются также жидкие отвратительно пахнущие животные масла, как жиры рыб и морских млекопитающих и непредельные растительные масла - хлопковое и др.

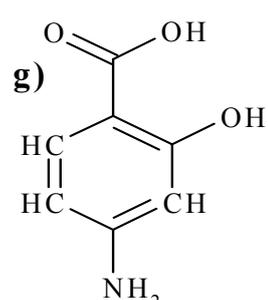
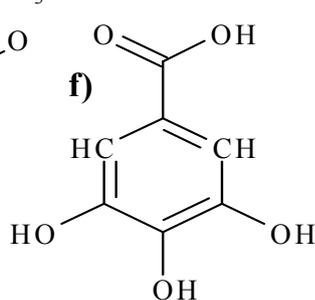
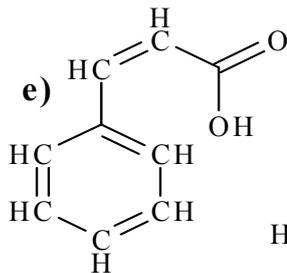
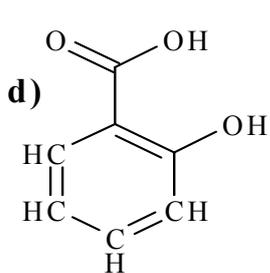
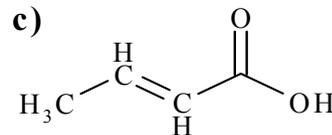
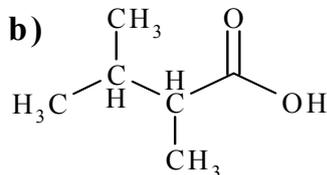
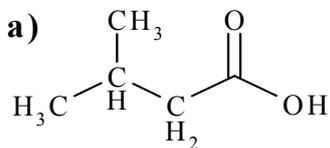
Высыхающие масла. Основой наиболее распространенных лаков и красок является жидкое высыхающее масло: льняное реже конопляное или даже подсолнечное. В тонком слое высыхающие масла спустя некоторое время затвердевают, образуя блестящую гибкую пленку, нерастворимую в бензине и др. органических растворителях.

Маргарин - это эмульсия гидрогенизированного жира в молоке. Душистое вещество сливочного масла (вводят яичный желток). Глицерофосфаты (фосфолипиды). Воски - это сложные эфиры высших спиртов с высшими кислотами.

Пчелиный воск - этерефикация пальмитиновой кислоты с мирициловым спиртом C₃₁H₆₃OH. У растений и животных выполняют защитную функцию. Воски омыляются труднее, хуже растворимы.

Домашнее задание

1. Назовите соединения по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатурам, где возможно приведите тривиальные названия карбоновых кислот:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- изовалериановая кислота;
- 3,3-диметилбутановая кислота;
- метилизопропилуксусная кислота;
- изокапроновая кислота;
- β -этилакриловая кислота;
- p*-нитробензойная кислота;
- m*-толуиловая кислота;
- терефталевая кислота;
- фенилуксусная кислота;
- хлористый *p*-бромбензоил.

3. Представьте схемы окисления следующих соединений (укажите окислители и условия):

- изобутилового спирта;
- гексанола-2;
- 3-метилбутанола;
- 2-метилгексанола-3.

4. Напишите реакции, с помощью которых ацетон можно превратить в изомасляную кислоту.

5. Оксосинтезом получите следующие кислоты:

- 2,3-диметилбутановую;
- 3-метилбутановую;

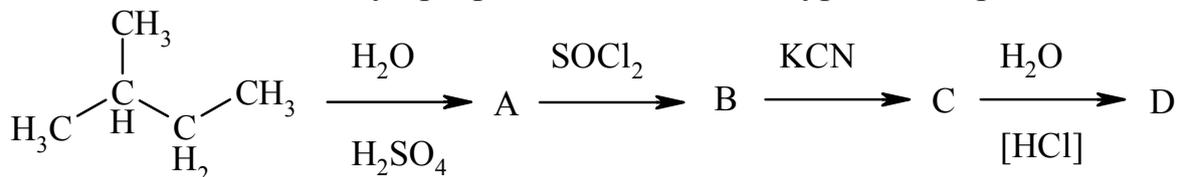
в) 2-метилбутановую.

6. Получите п-нитробензойную кислоту из п-нитротолуола, используя реакцию гидролиза тригалогенпроизводного.

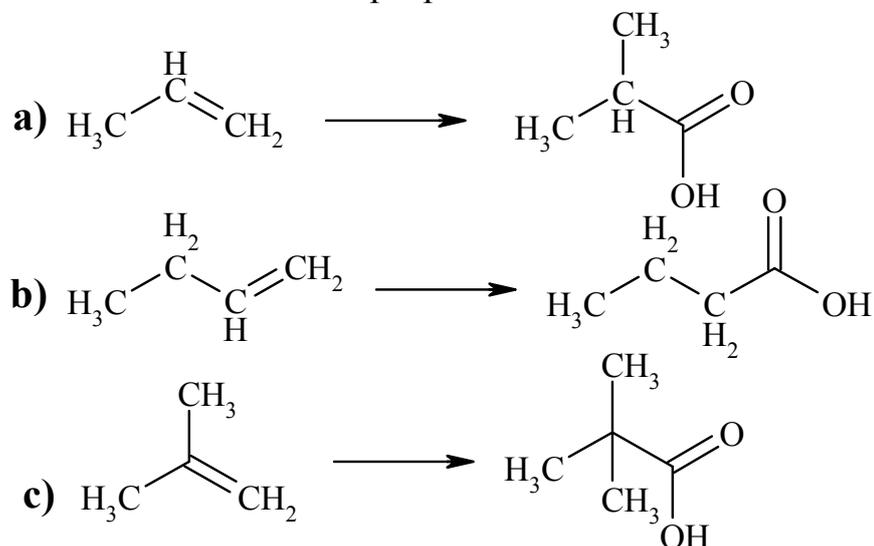
7. С помощью магнийорганического синтеза получите следующие кислоты: а) метилбензойную; б) п-толилэтановую; в) фенилуксусную.

8. Получите о-толуиловую кислоту следующими реакциями: а) Каниццаро; б) гидролизом нитрила; в) окислением спирта.

9. Заполните схему превращений, напишите уравнения реакций:



10. Напишите схемы превращений:

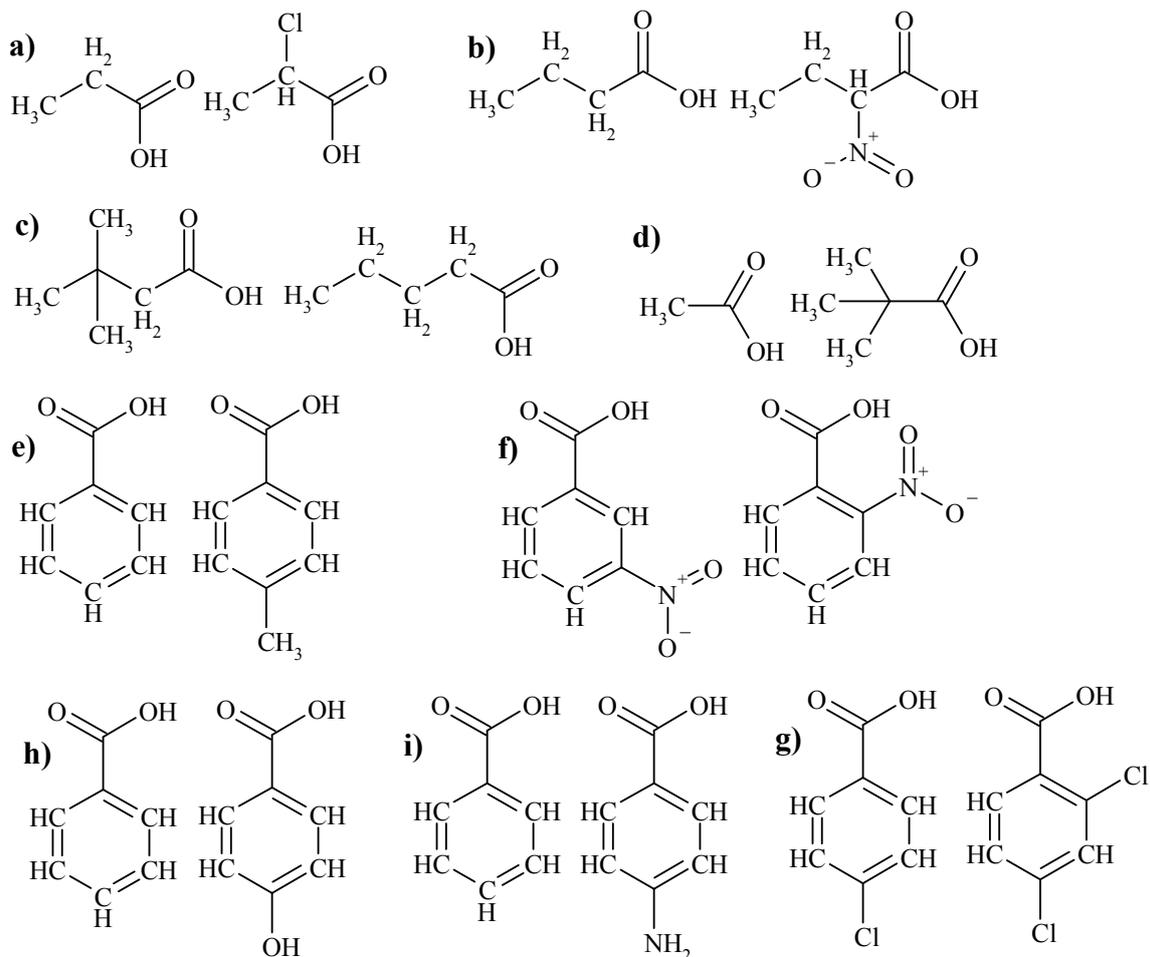


11. Какова электронная конфигурация атома углерода в карбоксильной группе? Изобразите пространственное строение карбоксилат-иона.

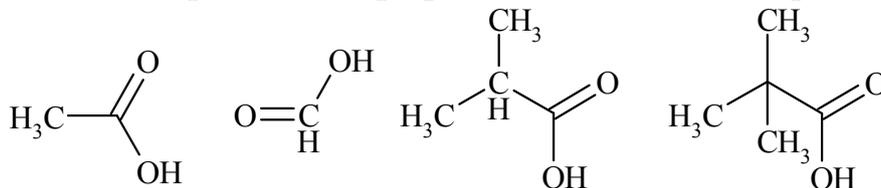
12. Напишите для: а) метилпропановой кислоты; б) п-толуиловой кислоты реакции образования ангидрида и хлорангидрида всеми возможными способами.

13. Напишите реакции образования амида и этилового эфира различными способами для: а) 3-метилбутановой кислоты; б) бензойной кислоты.

14. У какого соединения из каждой пары сильнее выражены кислотные свойства и почему? Укажите, какие электронные эффекты проявляются в молекулах.



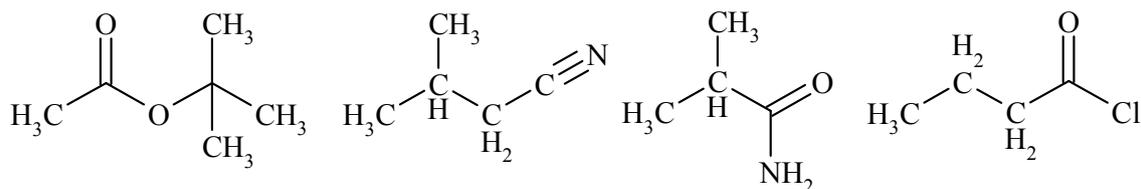
15. Расположите следующие кислоты в порядке возрастания реакционной способности в реакции этерификации этилового спирта:



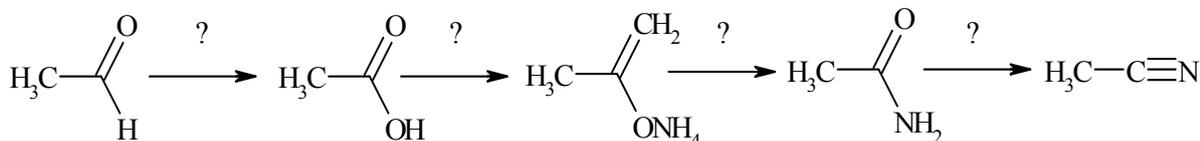
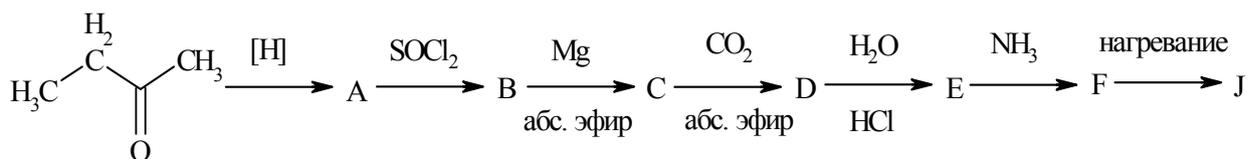
16. Какая из кислот нижеперечисленных пар будет проявлять большую активность в реакции этерификации пропилового спирта:

- а) п-хлорбензойная и п-нитробензойная;
- б) п-толуиловая и м-толуиловая;
- в) п-этилбензойная и 2,6-диметилбензойная?

17. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих соединений:



18. Заполните схемы превращений:



19. Окислите бутен-2 концентрированным раствором перманганата калия, полученный продукт обработайте:

а) гидроксидом кальция и водным раствором аммиака; продукты реакции подвергните нагреванию;

б) водным раствором щелочи.

Что образуется, если одну часть полученного раствора подвергнуть электролизу, а другую часть выпарить и сплавить с натронной известью?

20. Какими химическими методами можно разделить следующие смеси веществ:

а) бензойная кислота и фенол;

б) бензальдегид, бензиловый спирт, бензойная кислота?

Тема 10. СОЕДИНЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ

Оксикислоты

Оксикислотами называются карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность оксикислоты; число гидроксильных, включая и входящие в состав карбоксила, определяет атомность кислоты.

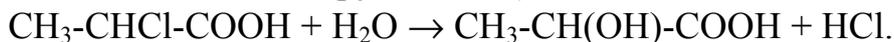
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ гликолевая, 2-оксиэтановая, оксиуксусная - одноосновная двухатомная кислота;

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ молочная, 2-оксипропановая, α -оксипропионовая;

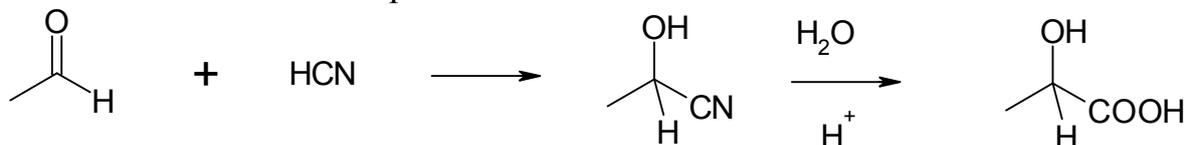
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ β -оксипропионовая, 3-оксипропановая.

Способы получения

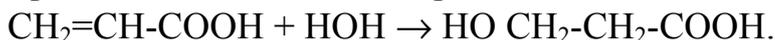
Гидролиз галогидосодержащих кислот (Cl - очень подвижен, при нагревании с водой замещается группой OH):



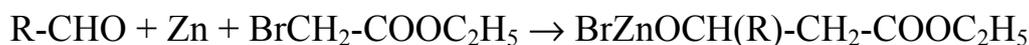
Омыление оксинитрилов:



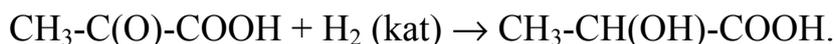
Присоединение воды к непредельным кислотам:



Реакция Реформаторского. Действием цинка на смесь эфира галогензамещенной кислоты и альдегида или кетона получают цинковый алколят эфира β -оксикислоты, расщепление которого водой приводит к β -оксикислоте:

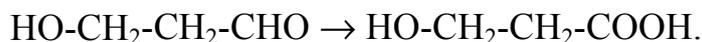


Восстановление кетокислот:



пировиноградная

Наиболее общим методом получения различных оксикислот является окисление оксиальдегидов или гликолей:

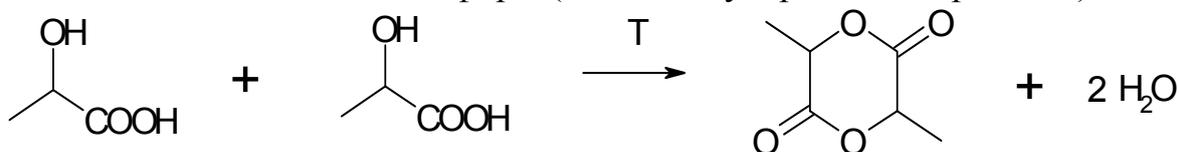


Оксиальдегиды получают из соответствующих гликолей.

Физические свойства. Оксикислоты - большей частью кристаллические вещества. В воде растворимы лучше, чем соответствующие карбоновые кислоты (из-за наличия гидроксильной группы). Кислотные свойства у оксикислот выражены более сильно, чем у карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода (влияние электроноакцепторной гидроксильной группы).

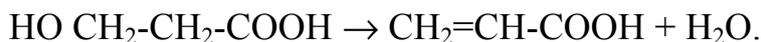
Химические свойства. Оксикислоты проявляют свойства спиртов и кислот. Как кислоты, они образуют сложные эфиры, соли и др. Как спирты, они образуют простые эфиры и замещают гидроксил на галоген. Выбор реагента и условий реакции позволяет вести реакцию в определенном направлении.

Специфические реакции оксикислот: α -оксикислоты при нагревании дают циклические сложные эфиры (межмолекулярная дегидратация):

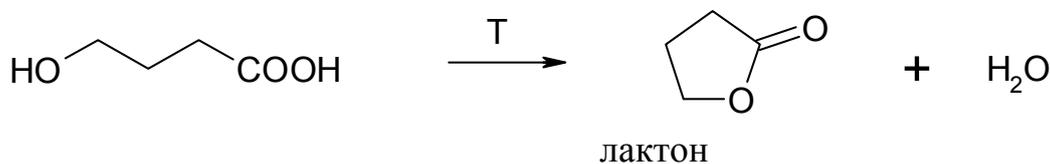


лактид

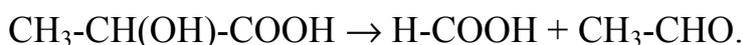
β -оксикислоты теряют воду и превращаются в непредельные кислоты:



γ -кислоты превращаются во внутренние сложные эфиры:



При кипячении с разбавленными кислотами α -кислоты расщепляются:



Распространение оксикислот. Оксикислоты широко распространены в растительном мире. Молочная кислота является продуктом жизнедеятельности некоторых бактерий. Она с незапамятных времен используется как вещество, консервирующее и предохраняющее от гниения. Она образуется в результате молочно-кислого брожения сахаров и содержится в кефире, простакваше, кислой капусте, соленых огурцах, моченых яблоках. В 1832 г. Либих выделил молочную кислоту из мышечной ткани - мясомолочная (+).

Оптическая изомерия

Мы уже встречались с изомерией структурно-идентичных соединений на примере геометрической изомерии веществ, содержащих двойную связь. Геометрическая изомерия - частный случай стереоизомерии. Другим видом стереоизомерии является оптическая изомерия. Она была впервые обнаружена Пастером в 1848 г. и получила объяснение в работах Вант-Гоффа и Ле Беля в 1874 г. Атом углерода, связанный с четырьмя разными группами, называется асимметрическим. Вещества, имеющие асимметрический атом углерода, существуют в двух структурно одинаковых стереоизомерных формах.

Причина оптической стереоизомерии связана с расположением четырех разных замещающих групп по вершинам тетраэдра. Порядок расположения атомов и групп в пространстве называется конфигурацией (модель). Такая геометрическая фигура не имеет плоскости симметрии, т.е. плоскости, режущей предмет на две зеркально-подобные половинки. Отражение в зеркале всякого предмета, не имеющего плоскости симметрии, не тождественно предмету, а представляет его антипод (энантиомер). Так, отражение человеческой фигуры в зеркале не тождественно оригиналу, является его антиподом. Две руки - одна антипод другой. Значит, и отраже-

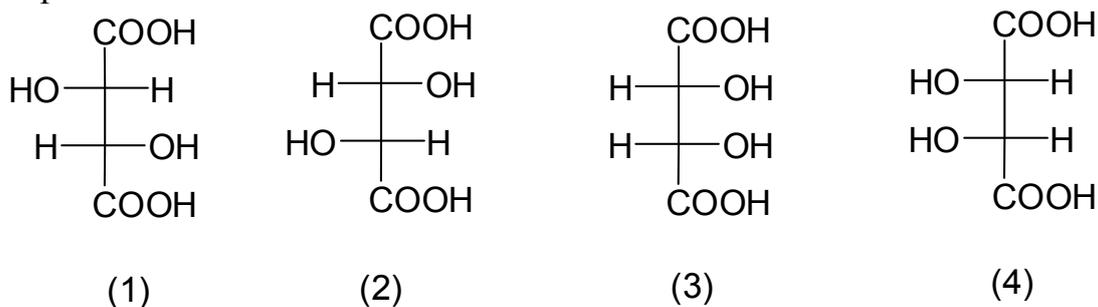
ние асимметричной молекулы - антипод ее. В каждой из этих молекул группы находятся на одинаковом расстоянии друг от друга и влияют друг на друга одинаково. Отсюда одинаковые физико-химические свойства. Но они отличаются в двух отношениях.

1. Они кристаллизуются в кристаллических формах, не имеющих плоскости симметрии и относящихся друг к другу как предмет к зеркальному изображению. Именно это свойство и дало возможность Пастеру открыть явление оптической изомерии: при кристаллизации виноградной кислоты он обнаружил наличие двух типов кристаллов и разделил их с помощью пинцета.

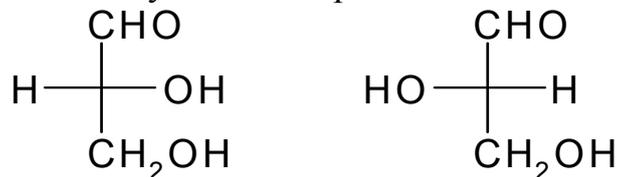
2. Антиподы по-разному относятся к поляризованному свету. Свет представляет собой электромагнитные колебания, совершающиеся во всех возможных направлениях под прямым углом к направлению распространения света. При прохождении луча света через некоторые оптические приборы, например через призму Николя, происходит поглощение колебаний во всех плоскостях, за исключением одной определенной - плоскости поляризации.

При прохождении луча поляризованного света через соединение, асимметрически построенное, плоскость поляризации света поворачивается на определенный угол. Антиподы вращают плоскость поляризации света на один и тот же угол, но в разные стороны - влево и вправо. Углы вращения измеряются поляриметром. Равные количества левого и правого изомеров называются рацематом - это оптически недеятельное молекулярное соединение. Молочная кислота, которая вращает плоскость поляризации света влево, получается из сахара с помощью определенных бактерий. Молочная кислота, выделенная из мяса, является правовращающей молочной кислотой.

Молочная кислота, полученная из молока или синтетически, не влияет на поляризованный свет и является рацемической молочной кислотой. Если в молекуле имеется n асимметрических атомов углерода, то общее число оптических изомеров составляет $N = 2^n$ и каждая пара антиподов имеет рацемат. Встречаются соединения, имеющие асимметрические атомы углерода, но оптически недеятельные. Виноградная кислота содержит 2 асимметрических атома углерода, но имеет лишь 2 оптически активных изомера.



Сtereoизомеры 3,4 (мезовинная кислота) оптически недеятельны вследствие внутренней компенсации вращения. Вращение, вызываемое верхним тетраэдром, уничтожается противоположным по знаку и равным по величине вращением, обусловленным нижним тетраэдром. Химических методов для установления абсолютной конфигурации оптически активных молекул нет. Но если известна конфигурация одного члена ряда, то можно установить конфигурацию для каждого вещества этого ряда. Например, в качестве стандарта используется глицериновый альдегид:



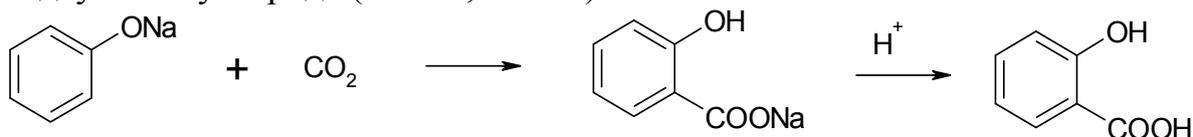
D-конфигурация (+) L-конфигурация (-)

Восстановлением спиртовой группы в CH_2 и окислением CHO в COOH получили из D (+) глицеринового альдегида D (-) левовращающую молочную кислоту.

Путем таких синтезов, не затрагивающих асимметричный атом углерода, можно установить конфигурацию веществ этого ряда. Оптически активными соединениями являются аминокислоты. Причем в синтезе белков может участвовать только определенный изомер. Например, в состав белков входит правовращающий аланин (2-аминопропановая кислота).

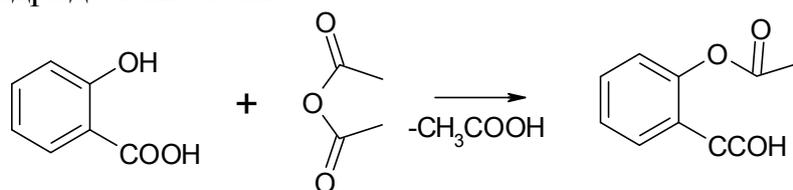
Оксибензойные кислоты

Наиболее важную о-оксибензойную кислоту (салициловая) *получают* в промышленности нагреванием сухого фенолята натрия под давлением двуокиси углерода (130°C , 50 ати):



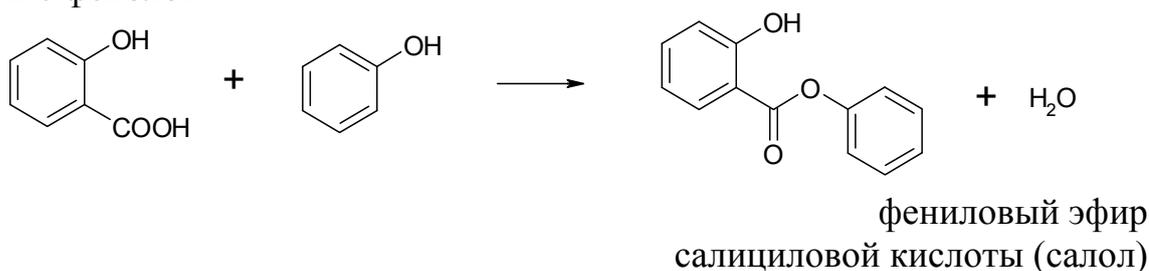
Салициловая кислота - бесцветные иглы., Тпл. 157°C , значительно сильнее бензойной. Это обусловлено влиянием соседней гидроксигруппы на карбоксил. Салициловая кислота образует два ряда производных по обеим функциональным группам:

1. Ацилирование кислоты по оксигруппе проводится ангидридом или галогеноангидридом кислоты:



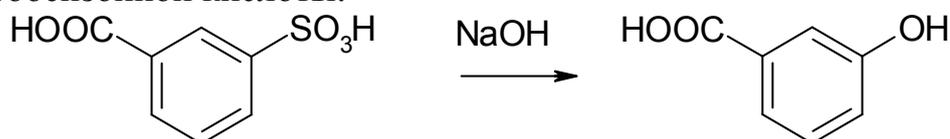
ацетилсалициловая кислота
(аспирин)

2. Сложный эфир по карбоксилу образуется при взаимодействии кислоты с фенолом



Аспирин является жаропонижающим средством. Салол употребляется как антисептик при желудочных заболеваниях. Сама салициловая кислота - сильное дезинфицирующее средство, ее натриевая соль используется как лекарство при суставном ревматизме. В больших количествах салициловая кислота потребляется в производстве красителей.

m-Оксибензойную кислоту получают при щелочном плавлении *m*-сульфобензойной кислоты:



Она также применяется в синтезе красителей.

Альдегидо- и кетокислоты

К этому типу соединений относятся производные карбоновых кислот, содержащие альдегидную или кетонную группы. В зависимости от расположения этих функциональных групп различают α , β , γ и другие альдегидо- и кетокислоты.

Гомологический ряд альдегидокислот:

1) ОНС-COОН глиоксиловая кислота (встречается в природе в незрелых фруктах);

2) $\text{ОНС-CH}_2\text{-COОН}$ формилуксусная кислота (в свободном состоянии неизвестна).

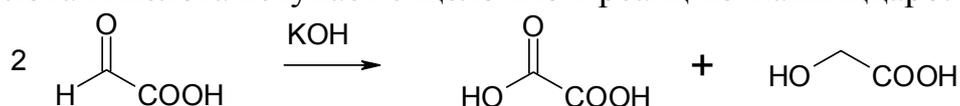
Глиоксиловую кислоту получают:

1) окислением этилового спирта, гликоля, гликолевой кислоты азотной кислотой;

2) гидролизом дихлоруксусной кислоты.

За счет влияния карбоксильной группы альдегидная группа сильно поляризована, поэтому это соединение существует только в виде гидрата: $\text{ОНС-COОН}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Глиоксиловая кислота дает обычные реакции на альдегидную группу - с аммиачным раствором оксида серебра, синильной кислотой, гидросульфитом, гидроксиламином и т.д. и по карбоксильной

группе (образование солей, эфиров и т.д.). Так же, как и формальдегид, глиоксиловая кислота вступает с щелочью в реакцию Канниццаро:



Гомологический ряд кетокислот открывает пировиноградная кислота ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$), которая получила это название по способу получения - пиролизом виноградной кислоты. По рациональной номенклатуре как альдегидо-, так и кетокислоты называют как производные соответствующей предельной кислоты, полученной замещением водорода на ацил. Названия же по систематической номенклатуре образуют из названия соответствующей карбоновой кислоты добавлением приставки оксо- и указанием места кето-группы:

$\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 3-оксобутановая кислота, ацетоуксусная кислота;

$\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ 2-метил-3-оксобутановая кислота, метилацетоуксусная кислота.

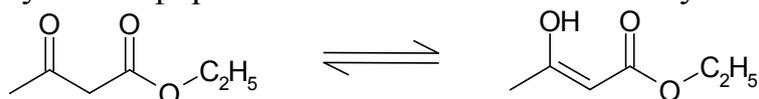
Пировиноградная кислота - жидкость. *Получают:*

- 1) пиролизом виноградной кислоты (или винной кислоты);
- 2) окислением молочной кислоты;
- 3) гидролизом 2,2-дихлорпропановой кислоты.

За счет влияния карбонила на гидроксил карбоксильной группы эта кислота сильнее уксусной.

Ацетоуксусная кислота: $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Кислота и ее соли неустойчивы. Важную роль в органическом синтезе играет ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) для получения различных кетонов и кислот. Это жидкость с приятным запахом. В воде нерастворима.

Ацетоуксусный эфир способен к кето-енольной таутомерии:



Обе формы могут быть выделены в свободном состоянии: кетонная - вымораживанием; енольная - перегонкой.

Окрашивание с хлорным железом дают только енолы (фиолетовое).

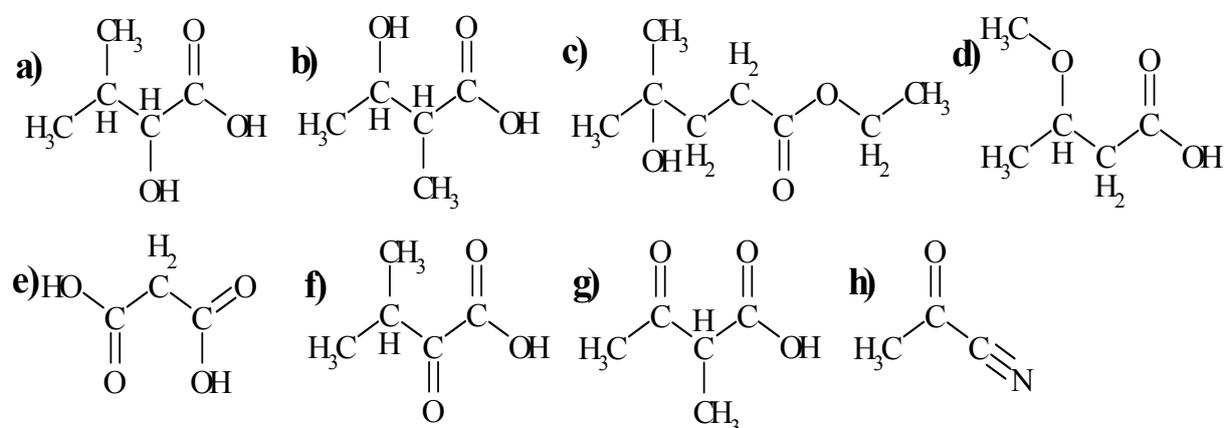
Содержание енольной формы можно определить по присоединению брома (Мейер); по Чугаеву - Церевитинову (изомеризация под действием магнийорганических соединений).

Кнорр (1911) растворял ацетоуксусный эфир в петролейном эфире и охлаждал раствор жидким воздухом. Выделил кристаллическое вещество - чистая кетоформа. Енольную форму Кнорру удалось получить, разбавляя натрийацетоуксусный эфир соляной кислотой при сильном охлаждении, но не чистый, так как были цис- и транс-стереоизомеры.

При обычных условиях ацетоуксусный эфир находится на 90% в кетонной и на 10% енольной формах (равновесие). С помощью ацетоуксусного эфира можно получать различные кетоны, кислоты, дикетоны и двухосновные кислоты. Получение масляной кислоты или метилпропилкетона.

Домашнее задание

1. Назовите по систематической (ИЮПАК) и рациональной номенклатуре следующие органические соединения. Рассмотрите их как производные следующих карбоновых кислот. Где возможно, приведите тривиальные названия.



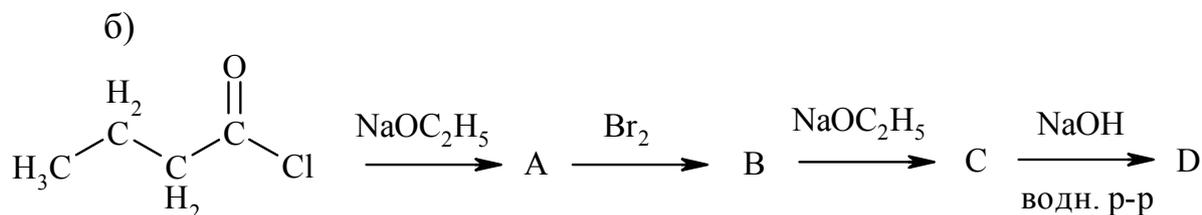
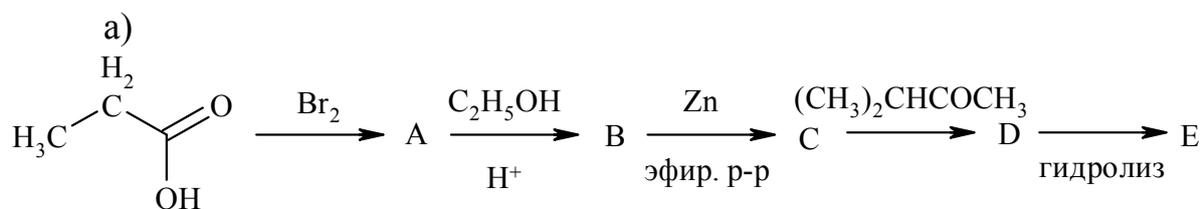
2. Получите циангидринным синтезом 2-гидрокси-3,3-диметилбутановую кислоту и 2-гидрокси-2,4-диметилпентановую кислоту. Для полученных оксикислот напишите уравнения реакций с HCl и NaOH.

3. Из пропионового альдегида через продукт альдольной конденсации получите 3-гидрокси-2-метилпентановую кислоту. Напишите для нее реакции: а) с уксусным ангидридом; б) с метилхлористым фосфором; в) с этиловым спиртом в присутствии минеральной кислоты,

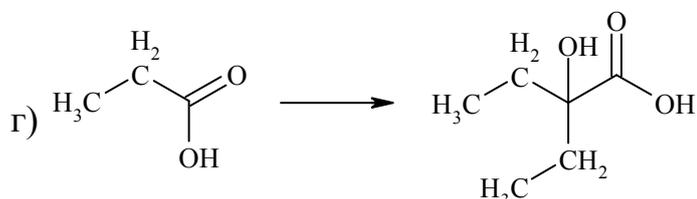
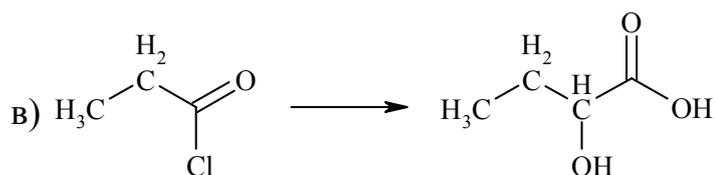
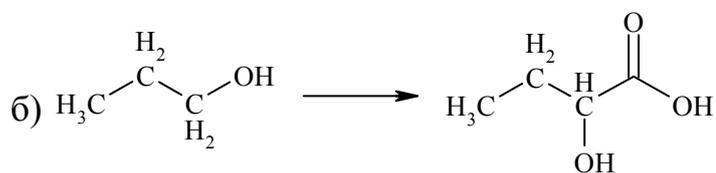
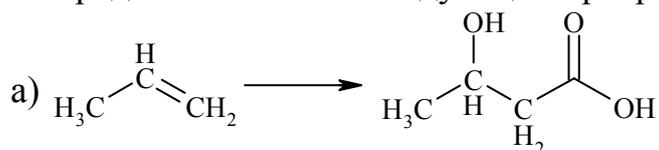
4. Получите β-гидроксивалериановую кислоту: а) гидратацией соответствующей непредельной кислоты; б) ферментативным окислением. Напишите для полученной кислоты реакции с аммиаком в водном растворе: а) на холоду; б) при нагревании.

5. Напишите схемы получения молочной кислоты всеми известными вам способами. Напишите для нее реакцию с NaOH, а для полученного соединения с n-C₄H₉Br.

6. Заполните схемы превращений. Напишите уравнения реакций:



7. Предложите схемы следующих превращений:



8. Напишите уравнения реакций получения пировиноградной кислоты:

- а) пиролизом виноградной кислоты;
- б) окисление молочной кислоты;
- в) гидролизом α,α -дихлорпропионовой кислоты.

Напишите для полученной кислоты уравнения реакций с:

- а) гидросульфитом натрия;
- б) синильной кислотой; в) гидроксиламином.

9. Напишите реакции гидролиза:

- а) 3,3-дибромбутановой;
- б) α -хлор-изовалериановой кислоты;
- в) 2,2-дибромметилпентановой кислоты;
- г) 4-бромгексановой кислоты.

10. Расположите следующие кислоты в ряд по возрастанию их кислотных свойств: гликолевую, уксусную, хлоруксусную. Дайте объяснение.

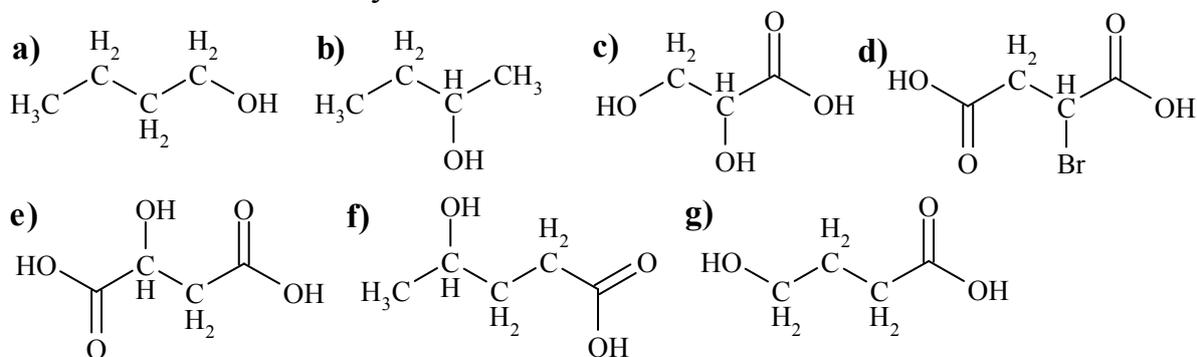
11. Какие соединения получатся при нагревании следующих кислот:

- а) 3-гидроксипропановой;
- б) 2-гидроксибутановой;
- в) 4-гидроксипентановой;
- г) 4-гидрокси-5-метилгексановой.

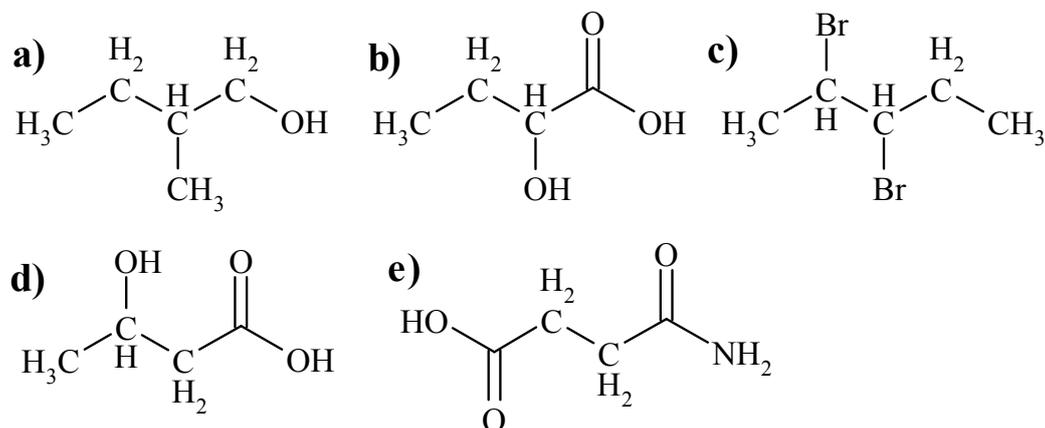
12. Какое свойство α -гидроксикислот нужно использовать, чтобы из молочной кислоты получить этиловый спирт?

13. Для гидроксикислот состава $C_5H_{10}O_3$ напишите структурные формулы всех возможных изомеров, укажите в формулах асимметрические атомы углерода. Гидроксикислоты назовите по систематической номенклатуре. Что такое рацемическая форма?

14. Какие из следующих соединений оптически активны:



15. Сколько оптически активных форм возможно для следующих соединений:



16. Напишите проекционные формулы оптических изомеров для 2,3-дихлорбутановой и 2,3-дигидроксибутандиовой кислот. Укажите среди них формулы:

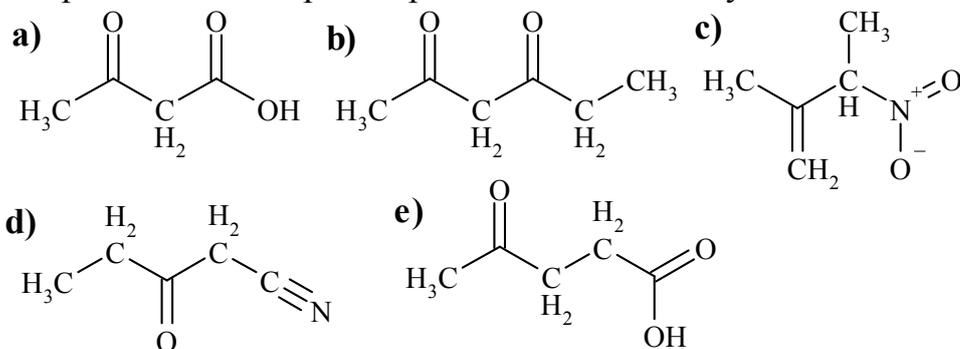
- а) оптических антиподов (энантиомеров);
- б) диастереоизомеров;
- в) укажите оптически недеятельные формы (мезоформы) и объясните, почему они оптически недеятельны.

17. Что называется асимметрическим синтезом? Приведите примеры частичного асимметрического синтеза.

18. Предложите схемы синтеза ацетоуксусного эфира, используя следующие исходные вещества: а) этилен; б) пентен.

19. Представьте механизм таутомерных превращений ацетоуксусного эфира в кислой и щелочной среде.

20. Какие из приведенных ниже соединений образуют еноляты при действии разбавленного раствора щелочи на холоду:



Тема 11. УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Углеводы имеют общую формулу $C_n(H_2O)_m$ - отчего и получили название углеводы еще в прошлом веке (Шмидт, 1844). Химического смысла это название не имеет, например $C_2H_4O_2$, а это уксусная кислота: CH_3COOH . Углеводы широко распространены в природе (80 % сухого вещества растений и 2 % сухого вещества животных). К углеводам относятся сахара: простейший свекловичный сахар - сахароза, фруктовый сахар - фруктоза, виноградный сахар - глюкоза, крахмал, клетчатка из которой строится оболочка растительных клеток, которая в обыденной жизни в почти чистом состоянии известна в виде ваты, фильтровальной бумаги. Углеводы делятся на две группы:

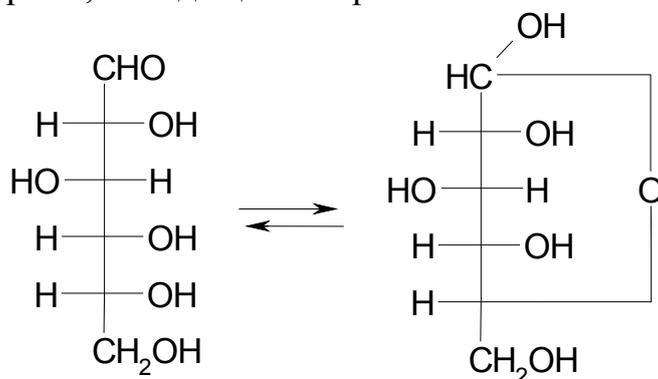
- 1) *моносахариды* (монозы - альдозы и кетозы;
- 2) *полисахариды* (полиозы) - низкомолекулярные олигосахара (от 2 до 10 остатков) и высокомолекулярные (больше 10 остатков).

Последние делятся на а) *сахароподобные* (имеют небольшой молекулярный вес, хорошо растворимы в воде), б) *несахароподобные* полисахариды - большой молекулярный вес, нерастворимы в воде или образуют коллоидные растворы.

Моносахариды (монозы) $C_6H_{12}O_6$

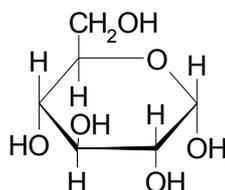
Наиболее часто встречаются из моносахаридов глюкоза и фруктоза.

D-Глюкоза - оксиальдегид. Это соединение имеет спиртовые и карбонильную группы. Однако в поведении альдегидной группы есть некоторые особенности: например, она не реагирует с бисульфитом натрия. Это объясняется тем, что глюкоза в растворе существует в циклической и ациклической формах, находящихся в равновесии:



Появляющийся при этом гидроксил называется *глюкозидным*. Эти изомерные формы самопроизвольно превращаются друг в друга. Это явление самопроизвольной обратимой изомеризации называется *таутомерией*. В форме ациклической - глюкоза участвует в реакциях, характерных для альдегидов, а в форме циклической - для спиртов. В циклической полуацетальной форме а молекуле находится 5 асимметрических атомов углерода. Следовательно, число оптически деятельных изомеров глюкозы - 32 ($N=2^5$).

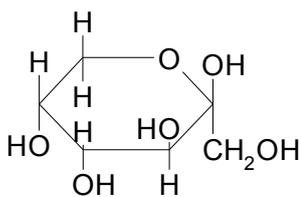
Для более наглядного изображения используются пространственные формулы (Хеуорс): атомы, расположенные слева, пишутся вверху, а справа - внизу:



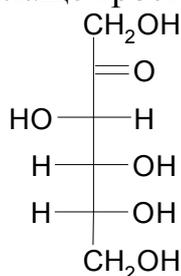
α -D-глюкопираноза

Глюкоза встречается в природе в винограде и других плодах. Глюкоза может быть получена гидролизом крахмала. Применяется в пищевой промышленности и медицине; из нее получают витамин С и сорбит.

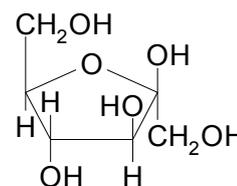
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ – кетогексоза. Фруктоза входит в состав многих плодов, а также мёда. В три раза слаще тростникового сахара.



β -D-фруктопираноза

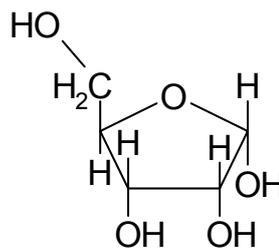
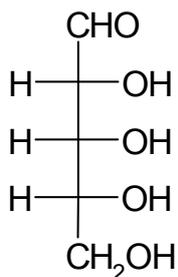


D-фруктоза

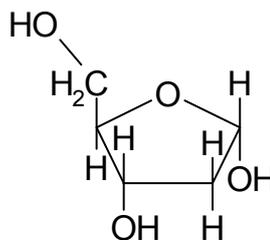
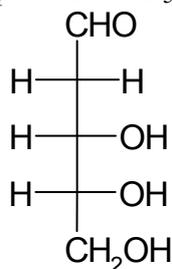


β -D-фруктофураноза

Рибоза



Дезоксирибоза - C₅H₁₀O₄.



Способы получения моносахаридов:

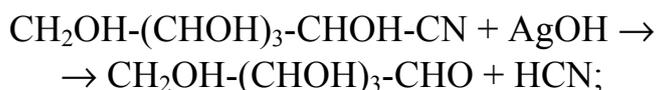
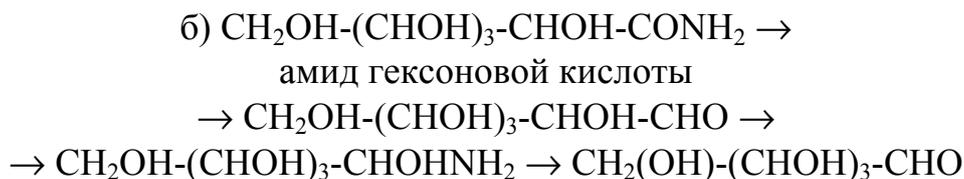
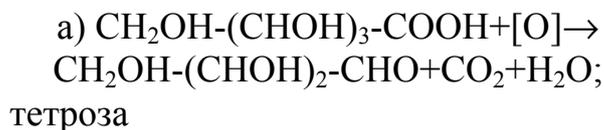
- 1) *окисление* многоатомных спиртов;
- 2) *альдольная конденсация*.

Синтез моносахаридов из альдегидов и кетонов путем альдольной конденсации играет важную роль в биологических процессах;

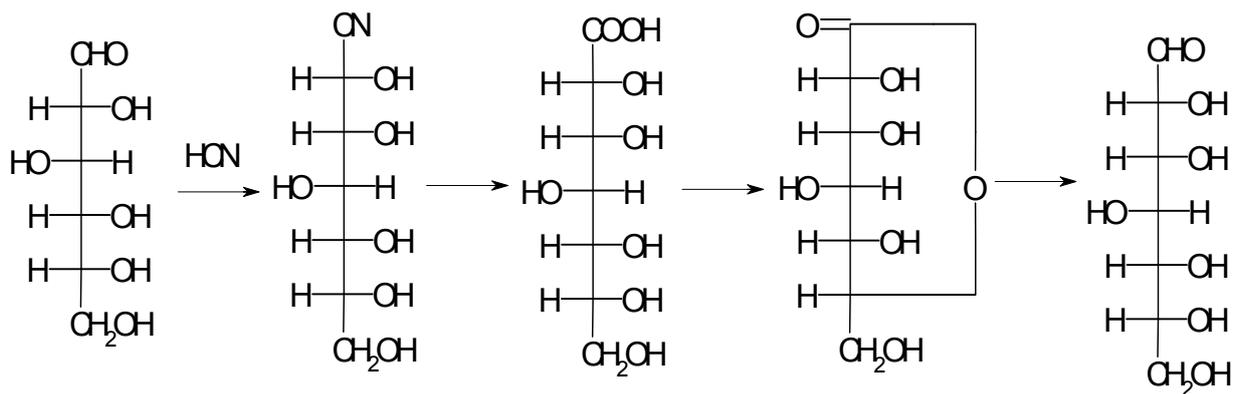
- 3) *гидролиз* полисахаридов и глюкозидов;
- 4) *восстановление* альдоновых кислот:



5) *расщепление* соединений с большим числом атомов углерода в молекуле:



б) *оксинитрильный синтез*:



Свойства моносахаридов

1. *Окисление.* Легко окисляются - продукты (от условий) разные. Для получения альдоновых кислот (полиоксикислоты) используются хлор, бром, гипохлорит, разбавленная азотная кислота в кислой среде. Концентрированная азотная кислота окисляет и первичную спиртовую группу при этом образуются сахарные кислоты (двухосновные), с Ag_2O (образуется глюконовая кислота $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$).

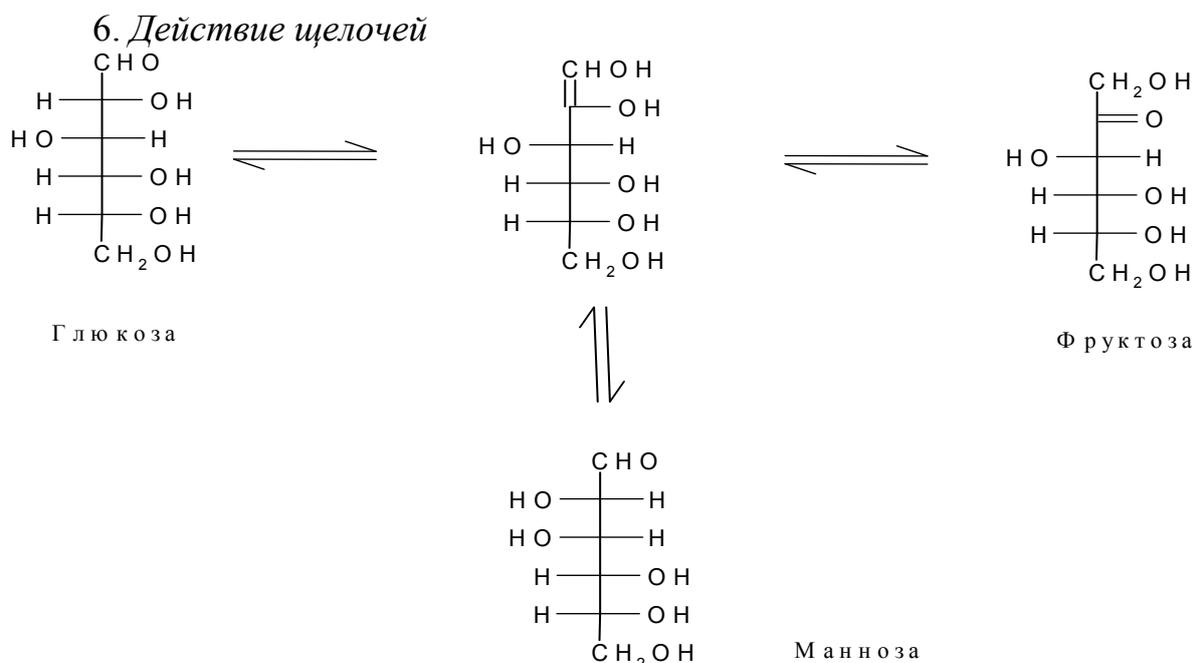
При окислении моносахаридов в щелочной среде происходит глубокое расщепление с образованием легко окисляющихся продуктов.

2. *Восстановление.* Приводит к образованию многоатомных спиртов (из глюкозы - шестиатомный спирт D-сорбит).

3. *Присоединение синильной кислоты* (по карбонильной группе).

4. *Конденсация* с гидроксиламином.

5. *Конденсация* с фенилгидразином.



Изменение конфигурации второго углеродного атома альдоз носит название *эпимеризации*.

7. Действие кислот.

При нагревании с разбавленной серной кислотой пентозы дают фурфурол, гексозы - оксиметилфурфурол, который легко гидролизуется до левулиновой кислоты (3-оксопентановая). Эта реакция позволяет отличать пентозы от гексоз.

8. Окрашивание с *фуксинсернистой кислотой*.

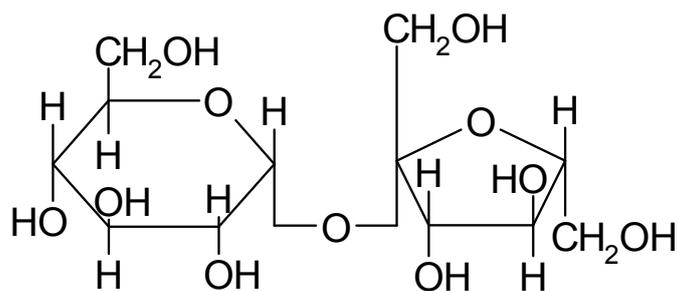
9. Замещение атомов водорода гидроксильных групп:

- образование сахаратов;
- при действии ангидридов - образование сложных эфиров;
- замещение углеводородными радикалами (метилированные производные монноз играют роль при установлении строения моносахаридов, а также полисахаридов);
- замещение в монозах атома водорода в полуацетальном гидроксиле на радикал приводит к образованию гликозидов.

Дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$ (биозы)

Дисахариды, простейшие олигосахариды, при гидролизе дают две молекулы моносахаридов. Сахароза, свекловичный сахар, дает при гидролизе (+)D-глюкозу и (-)D-фруктозу. При гидролизе сахарозы, обладающей правым вращением, знак вращения меняется, т.е. фруктоза сильнее вращает влево, чем глюкоза вправо. Это явление - *инверсия*. Полученная смесь - инвертный сахар (искусственный мед).

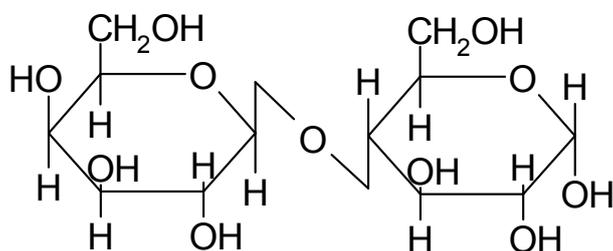
Строение сахарозы следующее:



α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид

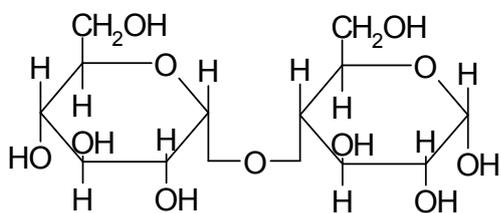
Кислородный мостик образован за счет обоих глюкозидных гидроксильных групп, поэтому остатки глюкозы и фруктозы могут существовать только в циклических формах. Хорошо кристаллизуются, растворимы в воде, имеют сладкий вкус и определенную молекулярную массу. Сахароза не имеет альдегидной группы и является невосстанавливающим дисахаридом, не восстанавливает оксиды металлов (Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), не может переходить в открытую форму. Сахароза содержится в сахарной свекле (28%) и сахарном тростнике.

Лактоза (молочный сахар). Содержится в молоке. Восстанавливающий дисахарид. При гидролизе (H^+ , фермент) дает D-галактозу и D-глюкозу. Молоко млекопитающих содержит единственный сахар – лактозу:



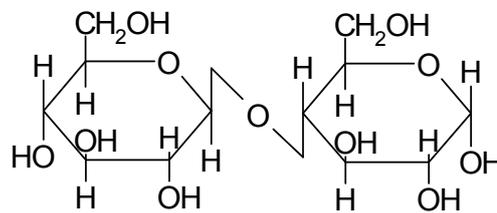
4-O- α -D-галактопиранозил- β -D-глюкопиранозид.

К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза и целлобиоза:



мальтоза

4-O-1- α -D-глюкопиранозил
 α -D-глюкоза (солодовый сахар)



целлобиоза

4-O-1- β -D-глюкопиранозил-D-
глюкопиранозид

Мальтоза и целлобиоза при гидролизе дают две молекулы D-глюкозы. α -аномер гидролизуеться под действием фермента мальтазы, а β -аномер - под действием фермента эмульсин.

Восстанавливающие дисахариды содержат один свободный гликозидный гидроксил, за счет чего они могут образовывать в водных растворах открытые альдегидные формы, которые восстанавливают ионы Cu^{2+} и дают все реакции моносахаридов. По той же причине восстанавливающие дисахариды мутаротируют.

Полисахариды $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Несахароподобные полисахариды. В образовании полисахаридов могут принимать участие как пентозы, так гексозы. Полигликозиды. Два важных полисахарида - крахмал и клетчатка - построены из остатков глюкозы (α -D) и отличаются строением цепи, числом входящих остатков глюкозы и фосфорной кислоты. Крахмал - является резервным полисахаридом многих растений. Он содержит два различных полисахарида - амилозу (20-30%) и амилопектин (80-70%). Амилоза - имеет линейное строение, остатки глюкозы соединены за счет 1,4-гидроксидов. Амилоза - растворимый крахмал, образует не очень вязкие растворы. Имеет ~ 200 глюкозных остатков и ~ 0,5% H_3PO_4 .

Амилоза имеет кристаллическое строение. С йодом дает синее окрашивание, легко гидролизуется ферментами и H^+ до мальтозы и глюкозы, практически не восстанавливает оксиды металлов.

Амилопектин содержит 5 – 50 тыс. глюкозных остатков и 0,4% H_3PO_4 , у него высокоразветвленная структура. Отдельные цепи связаны друг с другом за счет 1,6-гидроксидов и реже 1,3-гликозид-глюкозных связей. В холодной воде нерастворим; в горячей образует очень вязкий клестер. Все полисахариды крахмала вращают поляризованный свет вправо. При частичном гидролизе крахмала образуются декстрины разного молекулярного веса, меньшего чем у амилозы и амилопектина

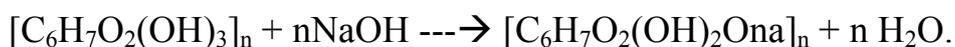
Крахмал по весу представляет главную составную часть пищи человека (хлеб, картофель, фрукты, овощи). Содержание крахмала в некоторых видах пищевых продуктов: мука - 74%, белый хлеб - 50%, картофель - 16%. Во рту начинается гидролиз крахмала под действием слюны. В кислой среде желудка гидролиз завершается расщеплением до глюкозы, которая всасывается в кровь и разносится до каждой клетки. Там глюкоза подвергается ряду превращений, обуславливающих теплоту тела, энергию мускульной и мозговой работы. В крови поддерживается строго определенная концентрация глюкозы. При повышении содержания глюкозы в крови избыток ее за счет гормонов поджелудочной железы - инсулина - откладывается в печени в виде животного крахмала - гликогена. Печень содержит до 20% по весу гликогена. При недостатке глюкозы в крови часть гликогена печени гидролизуется в глюкозу, и она поступает в кровь. Если деятельность поджелудочной железы нарушена и она не вырабатывает инсулина, наступает сахарная болезнь - диабет, характеризующаяся повы-

шенным содержанием глюкозы в крови. Животный крахмал - гликоген $(C_6H_{10}O_5)_x$, где $x = 5 - 50$ тыс., близок по строению к амилопектину, имеет более разветвленную структуру. Он откладывается в печени и является резервным веществом в организме человека и животных.

Клетчатка. Из клетчатки построены ткани растений. При гидролизе клетчатки также образуется глюкоза. Клетчатка отличается от крахмала наличием β -конфигурации. Наиболее чистая природная целлюлоза - это хлопковое волокно $\sim 90\%$, древесина хвойных деревьев $\sim 50\%$. В молекулу клетчатки входит свыше 10 000 остатков глюкозы.

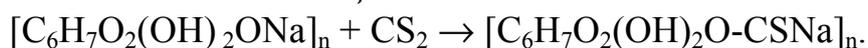
Наиболее важными производными клетчатки являются следующие.

При обработке целлюлозы концентрированной щелочью водород первичного гидроксила замещается на атом Na и получается *щелочная целлюлоза*:



При взаимодействии с водой регенерируется целлюлоза, изменившая свою структуру - *гидрат-целлюлоза*. Этот процесс широко используется в текстильной промышленности для придания тканям лучшего вида и лучшей окрашиваемости.

При действии CS_2 на щелочную целлюлозу, полученную из древесины, образуя *соль ксантогената целлюлозы*:



Эта соль растворима в воде и в слабом растворе едкого натра; такие молекулярные растворы обладают большой вязкостью. Отсюда название - *вискоза*. При продавливании вязкого раствора через тонкие отверстия (фильеры) в кислотную ванну, целлюлоза регенерируется в виде тончайших нитей. Так готовят вискозное волокно. Это основной способ производства искусственного волокна для текстильных тканей и для шинного корда. При продавливании вязкого раствора через длинную узкую щель получается *целлофан*.

Действием уксусного ангидрида получают *триацетат целлюлозы*: $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$. Это вещество в отличие от целлюлозы растворимо в ацетоне и сложных эфирах. Ацетаты используются для получения киноплёнки, ацетатного шелка, лаков.

Обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот можно получить *нитроклетчатку* $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$. Полностью нитрованная клетчатка ($\sim 13\% N$) - *пироксилин* - является взрывчатым веществом (бездымный порох).

Менее глубоко нитрованная клетчатка (11% азота) называется *коллоксилин*, она используется для получения нитролаков. Коллоксилин в смеси с камфорой (1/3) образует целлулоид, из которого изготавливают галантерейные изделия, игрушки. Раствор коллоксилина в смеси спирта и эфира называется *коллодий* и используется в медицине.

Домашнее задание

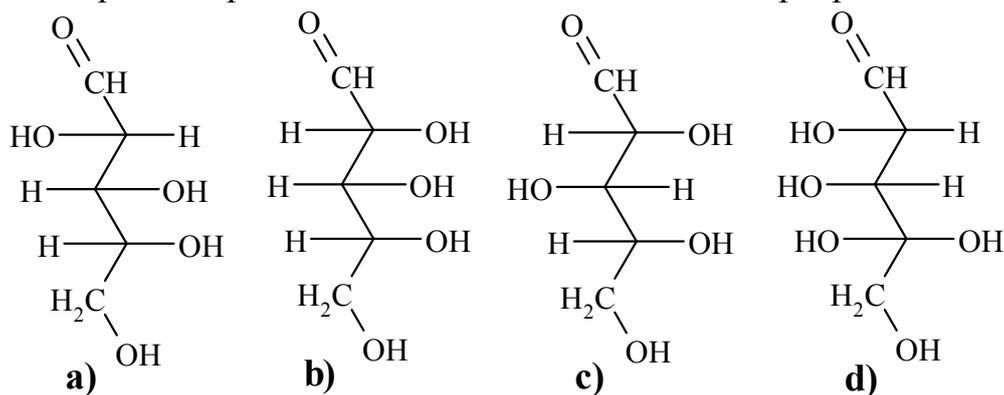
1. Напишите формулы следующих соединений:

- а) метил- α -D-глюкопиранозида;
- б) метил- β -L-глюкопиранозида;
- в) метил- α -D-фруктофуранозида; 5
- г) метил-2,3,4,6-тетра-O-метил- α -D-глюкопиранозида;
- д) 4-(α -D-глюкопиранозил)-D-глюкопиранозы;
- е) α -D-глюкопиранозил- α -D-глюкопиранозида;
- ж) 4-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкопиранозы.

2. Сколько оптических изомеров соответствует альдегидной форме альдогексозы? Напишите их. Сколько оптических изомеров соответствует циклической форме альдогексозы? Сколько стереоизомерных альдогексоз известно в действительности?

3. Напишите проекционные формулы моноз, эпитимных: а) D-глюкозе, б) D-галактозе, в) D-арабинозе.

4. Какие из следующих диастереоизомеров являются эпитимрами и от каких эпитимрных пар можно ожидать легкого взаимопревращения?



5. Получите альдогексозу исходя из следующих веществ: а) гексита; б) альдопентозы.

6. Напишите реакции окисления и восстановления следующих моноз: L-глюкозы; D-маннозы; D-галактозы.

7. Приведите реакции, с помощью которых можно отличить: а) D-глюкозу от D-фруктозы; б) D-арабинозу от D-маннозы; в) сахарозу от мальтозы.

8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) D-арабинозы в D-глюкозу; б) D-маннозы, D-галактозы в соответствующие пентозы; в) D-глюкозы в D-фруктозу; г) D-фруктозы в D-глюкозу? Отметьте асимметрические атомы углерода в исходном и конечном продуктах.

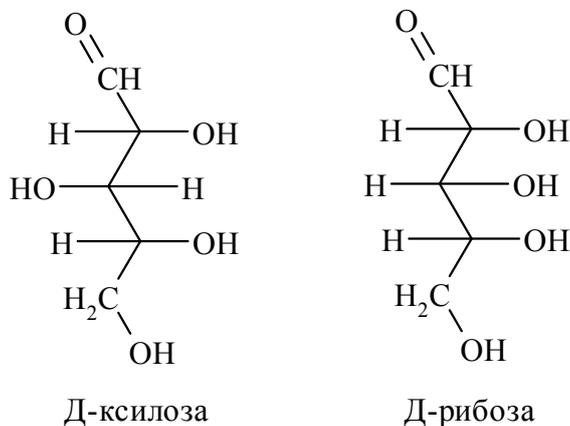
9. Какие превращения происходят с D-глюкопиранозой и D-маннопиранозой при мутаротации? Напишите схему превращений.

10. Какая из моноз: метил-2,3,4,6-тетра-O-метил-D-галактопиранозид или 2,3,4,6-тетра-O-метил- α -D-галактопираноза будет мута-

ротировать в водном растворе и почему? Напишите формулы обоих веществ.

11. Получите α -D-маннопиранозилпентаацетат из D-маннозы и α -D-фруктофуранозилпентаацетат из D-фруктозы.

12. Будет ли обладать оптической деятельностью спирт, образующийся при восстановлении D-ксилозы, и триглутаровая кислота, полученная окислением D-рибозы?



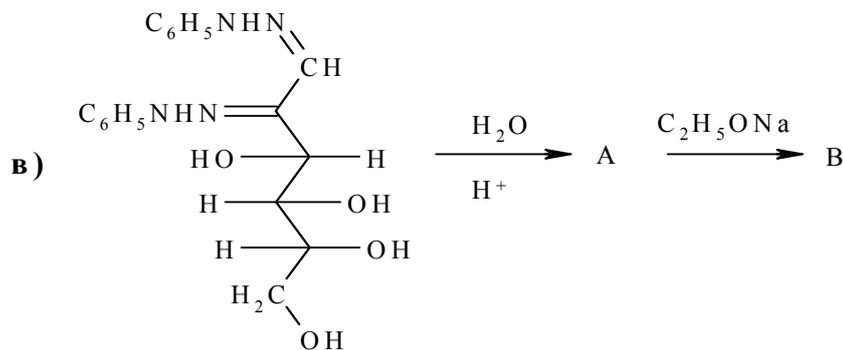
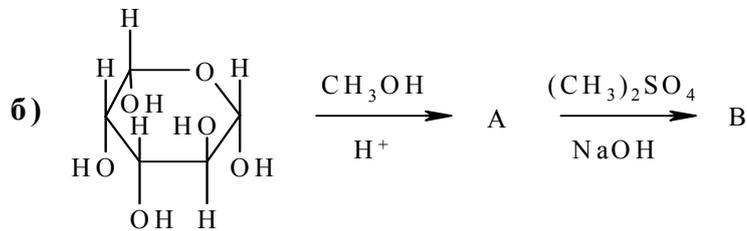
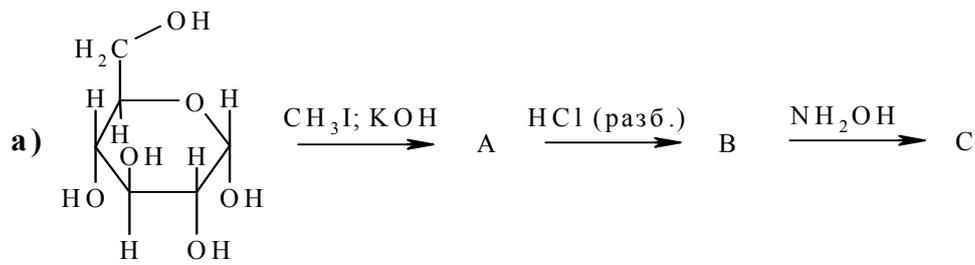
13. Из монозы состава $C_6H_{12}O_6$ получен гидроксинитрил, продукт гидролиза которого при восстановлении дал 2-метилгексановую кислоту. Установите строение монозы. Напишите уравнения указанных реакций.

14. Покажите циклоцепную таутомерию: а) глюкозы; б) маннозы; в) фруктозы; г) мальтозы; д) лактозы; е) целлобиозы.

15. Мальтозу, лактозу, целлобиозу подвергните: а) гидролизу; б) окислению.

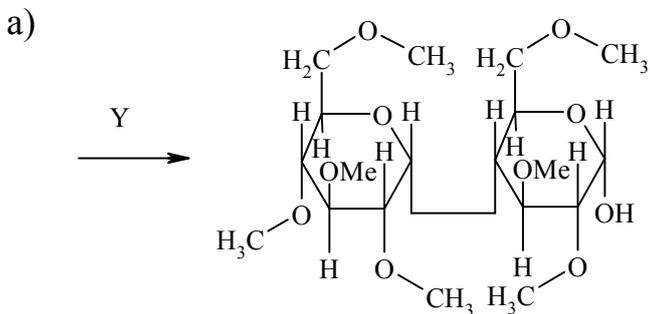
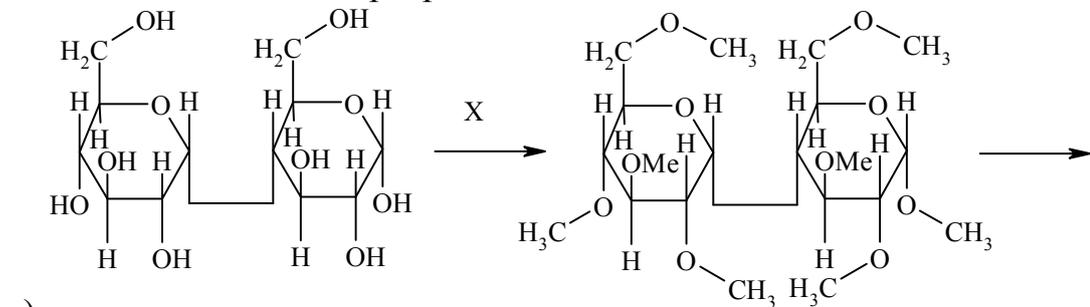
16. Напишите реакции лактозы со следующими веществами: а) уксусным ангидридом; б) гидроксиламином; в) фенилгидразином.

17. Допишите следующие схемы реакций:



18. а) Напишите реакцию гидролиза целлюлозы; б) получите ацетилцеллюлозу.

19. Заполните схемы превращений:



б) крахмал $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ декстрины $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ А $\xrightarrow{\text{гидролиз}}$ В + С

20. Напишите реакции получения:

а) нитроклетчатки; б) вискозы.

Какие еще эфиры клетчатки находят техническое применение?

Тема 12.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К ним относятся нитросоединения, нитрилы и амиды карбоновых кислот, аминосоединения, аминокислоты, различные гетероциклические соединения, содержащие, по крайней мере, один атом азота.

Наиболее важное значение в биологическом отношении амины и аминокислоты, азотсодержащие гетероциклы.

Амины

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомах водорода на группы NH_2 (аминогруппа), NHR (имино) или NRR' . Различают: первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH), третичные амины (R_3N). Амины жирного ряда можно рассматривать как производные аммиака.

Названия аминов производят от названия радикалов с присоединением окончания амин. В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функцию и ее название ставят перед названием основной цепи:

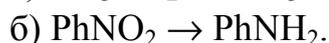
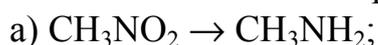


Изомерия обусловлена изомерией радикала, положения аминогруппы и метамерией: о-, м-, п-толуидины, $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ (диметиламин) и $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (этиламин).

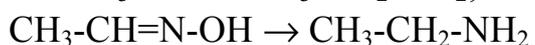
Получение

1. Образование аминов из спиртов происходит в жестких условиях (300°C) на окиси алюминия (тема 7).

2. Восстановление нитросоединений.



3. Восстановление нитрилов, оксимов, фенилгидразонов:



4. Расщепление амидов (реакция Гофмана) (с укорачиванием цепи):



гипохлорит

5. Действие аммиака на алкилгалогениды (тема 5).

6. Амины в заметных количествах образуются при гниении органических остатков, содержащих белковые вещества (декарбоксилирование аминокислот).

Физические свойства. Низшие амины - газы, средние жидкости, высшие - твердые вещества. С увеличением молекулярной массы увеличивается плотность. Низшие амины имеют неприятный запах. Дают ассоциа-

ты, но менее выраженные, чем у спиртов (водородная связь). Третичные амины не способны к ассоциации (нет водорода).

Пространственная модель аминогруппы представляет собой уплощенную пирамиду, в которой легко происходит инверсия (выворачивание), поэтому у простейших аминов отсутствует оптическая изомерия. При протонизации и образовании солей строение молекулы амина становится близким к тетраэдрическому.

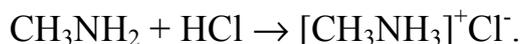
Как аммиак, амины обладают основными свойствами, что объясняется связыванием протонов в катион RNH_3^+ (окрашивание раствора лакмуса в синий цвет, фенолфталеина - в малиновый).

Основность аминов. Метильные группы повышают основность у первичных и вторичных аминов в водных растворах, но в случае триметиламина метильные группы затрудняют сольватацию образующегося карбкатиона и уменьшают его стабилизацию, а следовательно, и основность.

Ароматические амины менее основны, чем алифатические амины за счет стягивания электронной плотности с атома азота на ароматическое кольцо. При этом повышается электронная плотность в о- и п-положениях бензольного кольца, это облегчает ароматическое электрофильное замещение водорода.

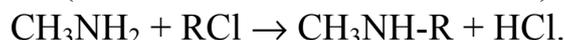
Химические свойства

1. *Протонизация.* Взаимодействие с кислотами с образованием солей:



Соли аминов - комплексные соединения.

2. *Алкилирование* (действием алкилгалогенидов):

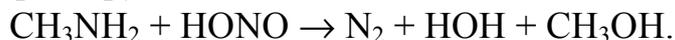


3. *Получение ацетамидов:*



4. *Действие на амины азотистой кислоты (HNO_2).*

Первичные реагируют с выделением азота:



Вторичные образуют N-нитрозосоединения:



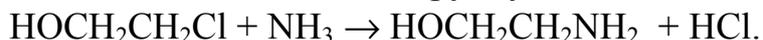
Третичные алифатические амины устойчивы к действию HNO_2 .

Аминоспирты - соединения со смешанными функциями. Важным представителем является *холин* - гидроокись β -оксиэтил-триметиламмония, он входит в состав тканей животных и растений.

$[\text{CH}_3\text{-C(O)O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ - ацетилхолин (медиатор, передающий нервные импульсы).

Способы получения:

1) замещением галогена на аминогруппу:



- эпихлоргидрин коламин (этанолламин)
- 2) присоединением аммиака к окиси этилена:
 $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (коламин).

Аминокислоты. Белки

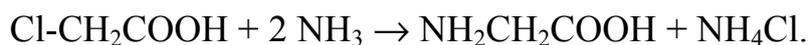
Аминокислотами называются соединения, молекулы которых содержат одновременно аминные и карбоксильные группы. Простейшим представителем является аминокислота (аминоуксусная, глицин) - $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной различают α , β , γ - аминокислоты и т.д.

Названия даются от кислот.

α -Аминокислоты имеют большое физиологическое значение - они являются теми соединениями, из которых строится молекула любого белка. Природные аминокислоты могут быть получены при гидролизе белковых веществ животного и растительного происхождения. Как правило, α -аминокислоты имеют тривиальные названия.

Способы получения α -аминокислот

1. Действие аммиака на α -галогенкислоты:



В настоящее время это основной промышленный синтез α -аминокислот (α -АК).

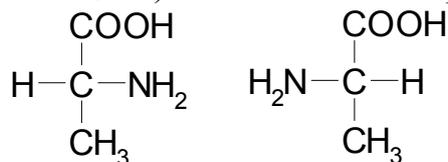
2. Циангидринный метод: действием NH_3 на α -оксинитрилы.
3. Восстановление α -нитрокислот, оксимов или гидразонов α -оксокислот.
4. Микробиологический синтез. Освоено производство глутаминовой и аспаргиновой аминокислот, треонина, аланина, триптофана с использованием в качестве сырья крахмала, патоки.

Физические свойства

α -АК представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Большинство из них растворимо в воде. Многие α -АК обладают сладким вкусом. α -АК плавятся с разложением при высоких и довольно близких температурах. Идентификацию α -АК обычно проводят по показателю R_f с помощью бумажной хроматографии. α -АК являются амфотерными и в растворе находятся в виде внутренних солей: $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ - биполярный ион. Водные растворы имеют рН 6,8 (нейтральная). Под действием электрического тока ионы мигрируют к катоду или аноду в зависимости от рН раствора. При проведении процесса на хроматографической бумаге или в гелях процесс называют электрофорезом и используют для идентификации и разделения АК.

Значение pH раствора аминокислоты, при котором не будет происходить электрофореза, называется изоэлектрической точкой.

Во всех АК (кроме глицина) имеются ассиметрические атомы:



Д(-)-аланин

Л-(+)-аланин

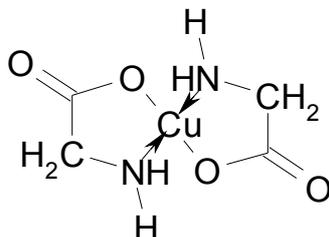
За исходное соединение условно принимают L- и D-молочные кислоты, конфигурации которых установлены по глицериновому альдегиду.

Аминокислоты, входящие в состав белков и большинства природных соединений, относятся к L ряду, они сладкие. D - горькие или безвкусные, D-форма встречается редко (например, в составе антибиотиков - грамицидин С). D-аминокислоты не усваиваются животными.

Химические свойства

Реакции по карбоксильной группе АК.

1. АК образуют соли. Кроме обычных солей, АК могут в известных условиях образовывать внутрикомплексные соли с катионами тяжелых металлов. Для всех АК очень характерны красиво кристаллизующиеся, интенсивно окрашенные в синий цвет внутрикомплексные (хелатные) соли меди:



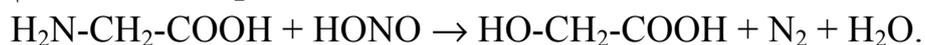
2. Образование эфиров. Эфиры АК получают обычно в виде солей.

3. Образование галогенангидридов. Получают действием хлористого тионила или пятихлористого фосфора. Они неустойчивы и существуют только в виде солей. Реакцию проводят, предварительно защитив аминогруппу.

Реакции по аминогруппе АК.

1. Образование солей с кислотами (соли подобны солям аминов).

2. Действие HNO_2 .



Этой реакцией пользуются для количественного определения аминогрупп в АК, белках и в продуктах их распада.

3. Образование N-ацильных производных:



4. При взаимодействии с формальдегидом (pH=9) АК с первичной аминогруппой образуют N-метиленовые производные, обладающие слабой

основностью, что дает возможность оттитровать кислоту обычным способом.

Реакции, характерные для α-АК.

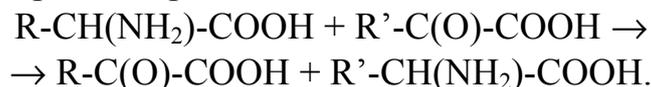
1. Реакция декарбоксилирования:



2. Реакция дезаминирования:



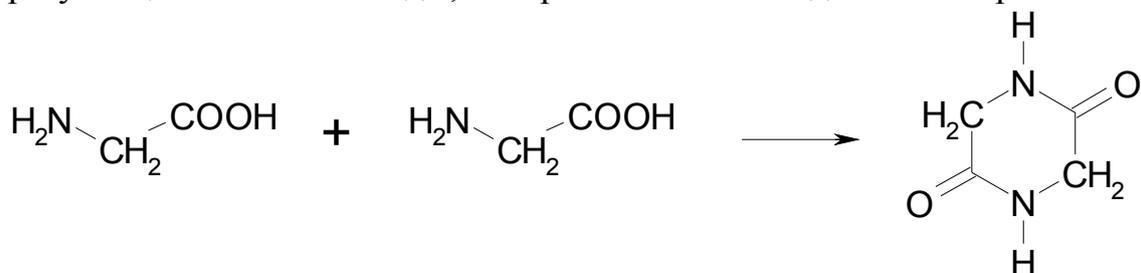
3. Реакция переаминирования:



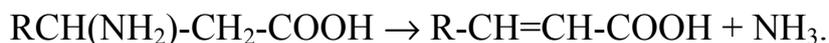
4. Окрашивание с нингидридом. При нагревании его с α-АК возникает фиолетовое окрашивание. Нингидрин широко используется для проявления хроматограмм на бумаге и электрофорограмм α-АК.

Превращение аминокислот при нагревании.

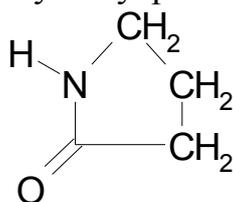
1. При нагревании α-аминокислоты, а еще легче их сложные эфиры образуют циклические амиды, которые называются дикетопиперазинами:



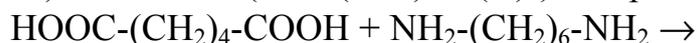
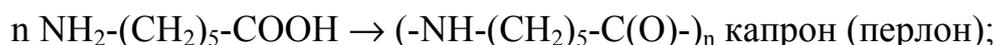
2. β-Аминокислоты образуют ненасыщенные кислоты с отщеплением аммиака:



3. γ- и δ-кислоты, как и соответствующие оксикислоты, легко отщепляют воду и циклизуются, образуя внутренние амиды - лактамы:

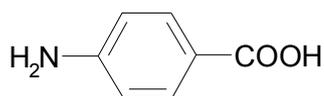


В тех случаях, когда амино- и карбоксильные группы разделены пятью и более углеродными атомами, при нагревании происходит поликонденсация по типу "голова - хвост" с образованием полимерных полиамидных цепей.

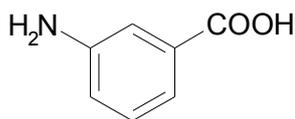


найлон (анид)

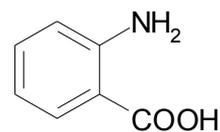
Ароматические аминокислоты - в которых и аминогруппа и карбоксил находятся в ядре:



пара-



мета-



орто-аминобензойные
кислоты

Получение и применение

1. Каталитическим или химическим восстановлением соответствующих нитробензойных кислот.

2. Антраниловую кислоту (о-аминобензойную) получают действием на фталимид гипобромидов (перегруппировка Гофмана).

Антраниловая кислота - кристаллическое вещество, легко растворима в воде, используется в синтезе красителей (индиго).

Этиловый эфир п-аминобензойной кислоты - анестезин.

Новокаин - хлористоводородная соль диэтиламинового эфира п-АБК.

п-АБК - используется в производстве нового высокомолекулярного корда (-NHС₆H₄СО-)n.

В природе большую роль играют ароматические аминокислоты, содержащие амино- и карбоксильную группы в боковой цепи, например фенилаланин С₆H₅-СН₂-СН(НН₂)-СООН (продукт гидролиза белков).

Карбоксильная группа аминокислоты взаимодействует с аминогруппой другой молекулы, образуя связь -СО-НН-, такая связь называется пептидной. Соединения, построенные из нескольких молекул аминокислот, называются *пептидами*. Соединения, включающие большое количество пептидных звеньев, называются полипептидами.

Белки - сложные высокомолекулярные соединения, построенные из α-аминокислот. Они гораздо сложнее, чем полипептиды. Если молекула белка содержит 1 000 аминокислотных остатков, то 20 аминокислот в той же молекуле могут быть расположены 201 000 различных способов. Только эта изомерия позволяет не только каждому виду или индивидууму иметь свои белки, но и в каждой клетке. Белки имеют для жизни гораздо более важное значение, чем какой-либо другой класс соединений. Они составляют основу мышечной, покровной и опорной ткани. Белками являются гормоны, ферменты, антибиотики, токсины. В состав белков входят около 20 различных аминокислот. Некоторые из них могут быть синтезированы в организме, некоторые, так называемые "незаменимые", должны быть доставлены с пищей. Общее количество аминокислот, необходимое человеку, составляет 70 – 80 г в сутки.

Молекулярный вес белков колеблется от нескольких десятков до многих миллионов (инсулин – 6 500, белок вируса гриппа – 320 000 000).

Если при гидролизе белков образуются только АК, то это - *протеины*, если есть неорганика и другие органические классы - *протеиды*.

Качественные реакции на белки:

биуретовая - фиолетовое окрашивание при обработке солями меди (II) в аммиаке;

ксантопротеиновая - желтое окрашивание от HNO_3 , оранжевое - под действием NH_3 ;

реакция Миллона - нитрат Hg в смеси HNO_3 и HNO_2 - красно-коричневый осадок;

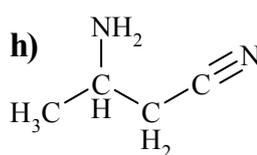
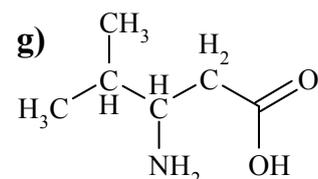
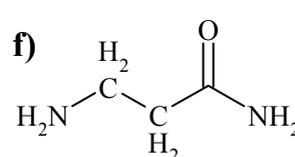
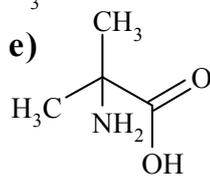
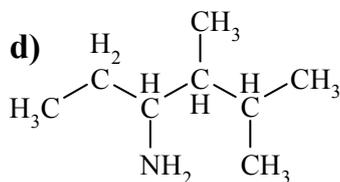
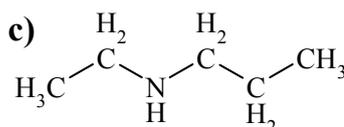
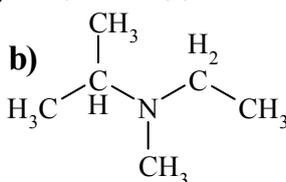
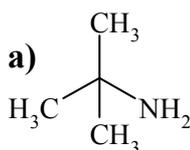
нингидрин - синее окрашивание.

Сложные белки - фосфопротеиды ($\text{AK} + \text{H}_3\text{PO}_4$), нуклепротеиды ($\text{HK} + \text{белки}$), хромопротеиды - сочетание белков с окрашенным соединением, гликопротеиды - белки + олиго- и полисахариды, липопротеиды - белки + растворимые жиры, лецитины, фосфатиды.

Структура белков: первичная – последовательность аминокислот; вторичная – укладка в α -спираль; третичная – сворачивание в спираль; четвертичная - взаимодействие между цепями.

Домашнее задание

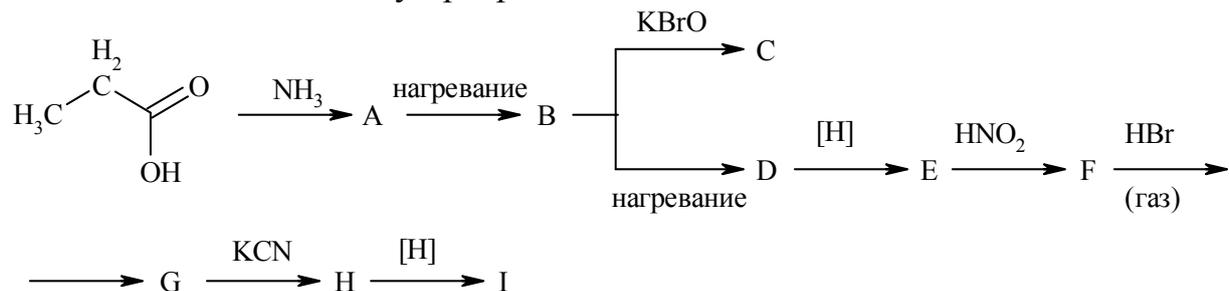
1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите все возможные структурные формулы аминов состава $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ и $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

3. Напишите реакции, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин.

4. Заполните схему превращений:

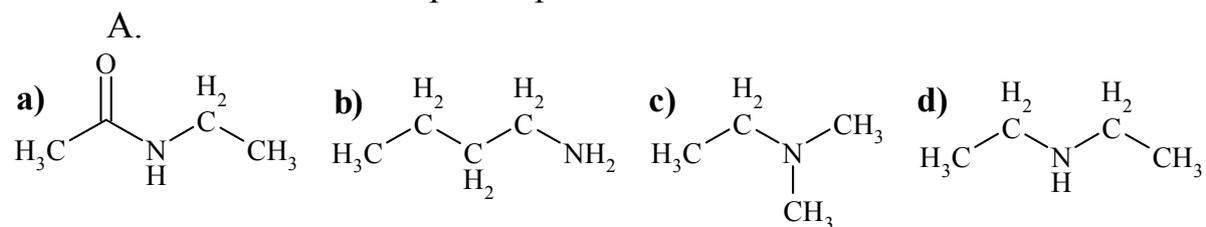


5. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 1-нитропропана в пропиламин; б) 1-бутанамина в бутаналь; в) бутанона в 2-метилбутиламин?

6. Превратите фтор-бутиловый спирт во фтор-бутиламин двумя способами.

7. Какова электронная конфигурация атома азота в триметилаmine и пространственное строение триметиламина?

8. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств в водных растворах:

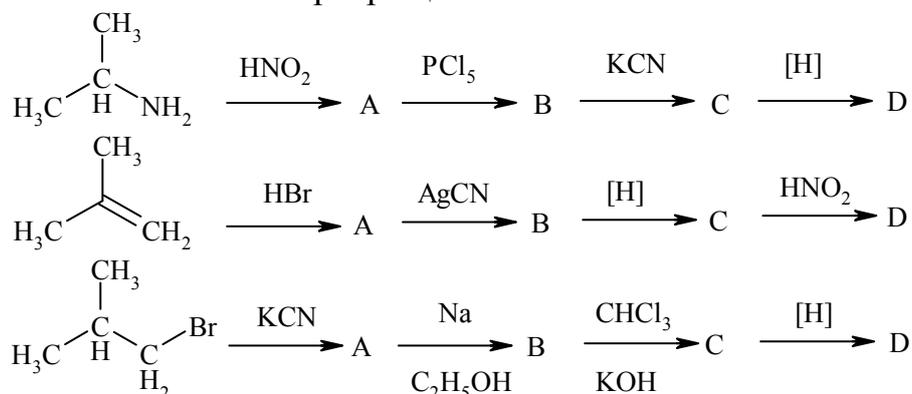


Б. метиламин; триметиламин, гидроксид тетраметиламмония; мочевины.

9. Напишите реакции 2-пентилмина а) с HCl; б) с уксусным ангидридом; в) с хлористым изопропилом. Рассмотрите механизм реакции алкилирования.

10. Как отличить трипропиламин, пропиламин и дипропиламин?

11. Заполните схемы превращений:

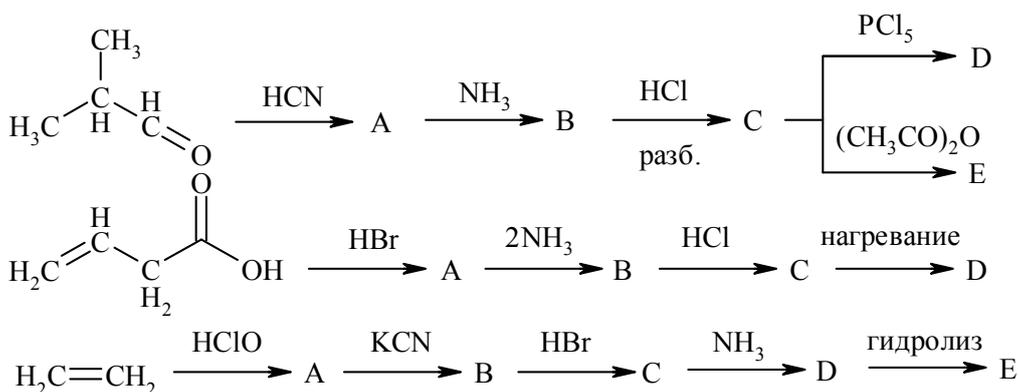


12. Напишите схему взаимодействия окиси этилена и аммиака. Для полученного соединения напишите уравнения реакций: а) с HNO₂; б) с H₂SO₄. Что образуется?

13. Напишите схему взаимодействия холина с соляной кислотой. Какова физиологическая роль холина? Назовите холин по рациональной номенклатуре.

14. Используя акриловую кислоту, напишите схему получения 3-аминопентановой кислоты. Напишите ее реакции с: а) HCl; б) NaOH; в) HNO₂.

15. Заполните схемы превращений:



16. Представьте глицин, аланин, валин (α -аминоизовалериановая кислота), лейцин (2-аминоизогексановая кислота) в виде внутренних солей.

17. Напишите проекционные формулы энантиомеров аланина, валина, лейцина.

18. Подвергните нагреванию α -, β - и γ -аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.

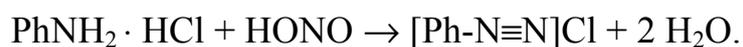
19. Для α -аминомасляной кислоты напишите реакции а) алкилирования; б) ацилирования; в) этерификации.

20. Напишите структурные формулы дипептидов, которые могут быть получены из следующих аминокислот: а) глицина и валина; б) аланина и валина; в) глицина и лейцина. Дипептиды назовите.

Тема 13. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ, АЗОКРАСИТЕЛИ

Ароматические амины по свойствам сходны с алифатическими аминами, но имеют и некоторые отличия.

Отличительные свойства ароматических аминов. Ароматические *первичные* амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют соли диазония:

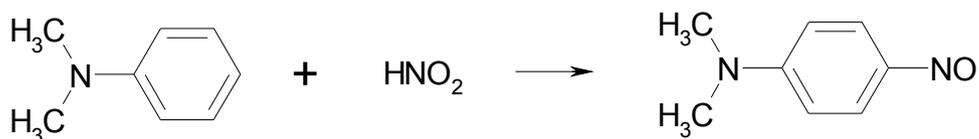


хлористый бензолдиазоний

Соли диазония широко применяются при получении других классов соединений и в химии красителей.

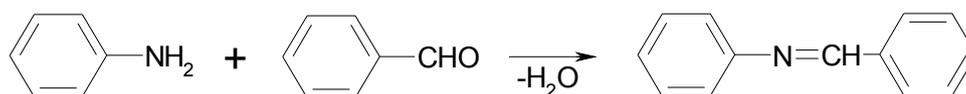
Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют нитрозосоединения (тема 12).

Третичные ароматические амины - нитрозосоединения.



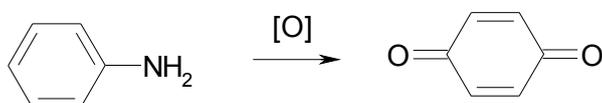
Если *p*-положение занято, то замещение идет в *o*-положение.

Первичные ароматические амины с альдегидами вступают в реакцию *конденсации* (с образованием Шиффовых оснований или азометинов)



Реакции по бензольному кольцу.

Ароматические амины легко *окисляются*, образуя хиноны:



Электрофильное замещение водорода протекает легче чем у бензола (тема 6). Предварительно защищают аминогруппу, например ацилированием. Аминогруппа – ориентант 1-го рода.

Гидрирование позволяет получать из анилина циклогексиламин.

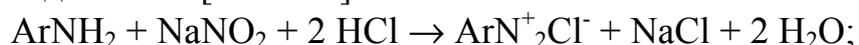
Отличие ароматических от жирных аминов

1. Ароматические менее основные.
2. Реакции с HNO_2 проходят неадекватно.
3. Ароматические амины легко окисляются.
4. Ароматические амины образуют диазосоединения, соли которых вступают в реакцию азосочетания.

Диазосоединения. Азосочетание. Понятие об азокрасителях

К диазосоединениям относятся:

а) соли диазония $[\text{Ar-N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$



б) диазогидраты $\text{Ar-N}=\text{N-OH}$ и их соли $\text{Ar-N}=\text{N-ONa}$.

В среде галогидводородных кислот образуются соли диазония. При подщелачивании они превращаются в $\text{Ar-N}=\text{N-OH}$, реагирующие со щелочью с образованием $\text{Ar-N}=\text{N-ONa}$.

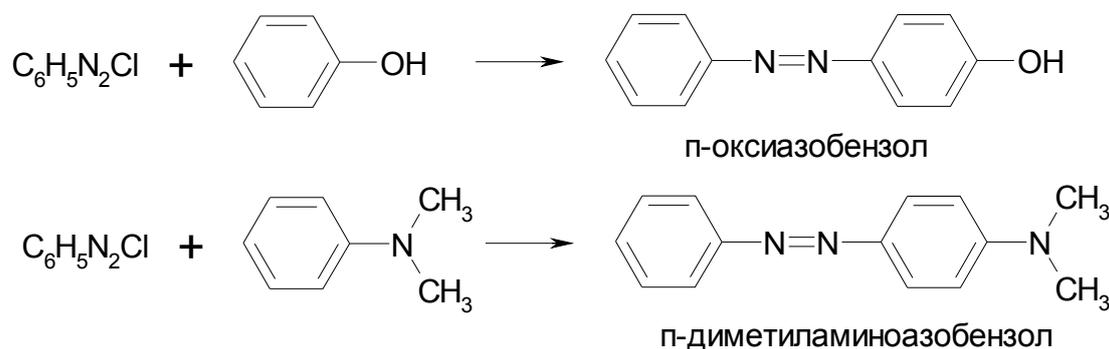
Свойства диазосоединений:

1. Реакции диазосоединений с выделением азота.
 - а) с водой образуют фенолы: $\text{ArN}_2^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArOH};$
 - б) с анионами: $\text{ArN}_2^+\text{Cl}^- + \text{X}^- \rightarrow \text{ArX} + \text{Cl}^- + \text{N}_2;$
 - в) восстановление фосфорноватистой кислотой (щелочной раствор формальдегида): $\text{ArN}_2^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{ArH}.$
2. Реакции диазосоединений без выделения азота.

Восстановлением диазосоединений получают арилгидразины ArNHNH_2 .

Реакции *азосочетания*. Это взаимодействие солей диазония с ароматическими соединениями, содержащими сильную электронодонорную группу - OH, NR_2 , NHR , NH_2 . Замещение обычно протекает в п-положение к активирующей группе (не исключено образование о-изомера). Реакция сочетания относится к реакциям ароматического электрофильного замещения водорода. Введение в о- и п-положение соли диазония электроакцепторных заместителей увеличивает активность катиона за счет увеличения положительного заряда на диазогруппе.

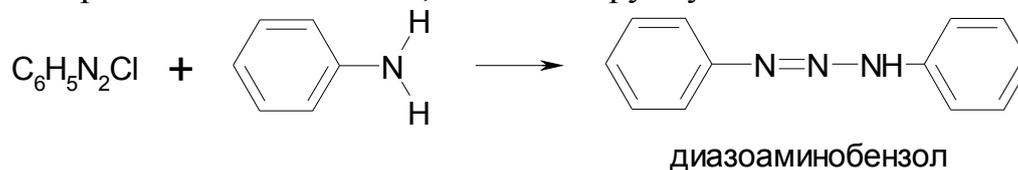
Сочетание с фенолами лучше идет в щелочной среде, с аминами в кислой.



Азосоединения - окрашенные соединения, характеризуются наличием хромофорных и аукохромоных групп. Хромофорные группы ($\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$ и др.) способствуют поглощению света в видимой области. Аукохромоные группы (OH , NH_2 и др.) способствуют удлинению цепи сопряжения и углублению цвета, связыванию красителя с волокном.

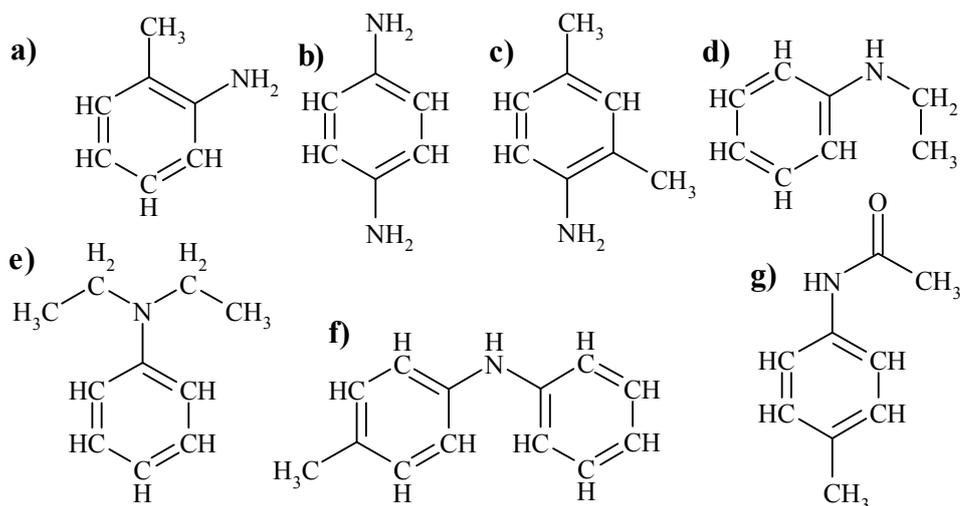
Азокрасители широко *применяются* для окраски тканей, особенно хлопковых, непосредственным окрашиванием и путем "ледяного крашения", когда ткань пропитывается раствором амина, фенола и др. и опускается в раствор диазосоединения.

Для первичных и вторичных ароматических аминов азогруппа вступает не в ароматическое кольцо, а в аминогруппу:



Домашнее задание

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 а) диметиланилина; б) п-толуидина; в) бензиламина; г) ди-п-толиламина;
 д) м-фенилендиамина; е) м-бромацетанилида; ж) солянокислого диметиланилина.

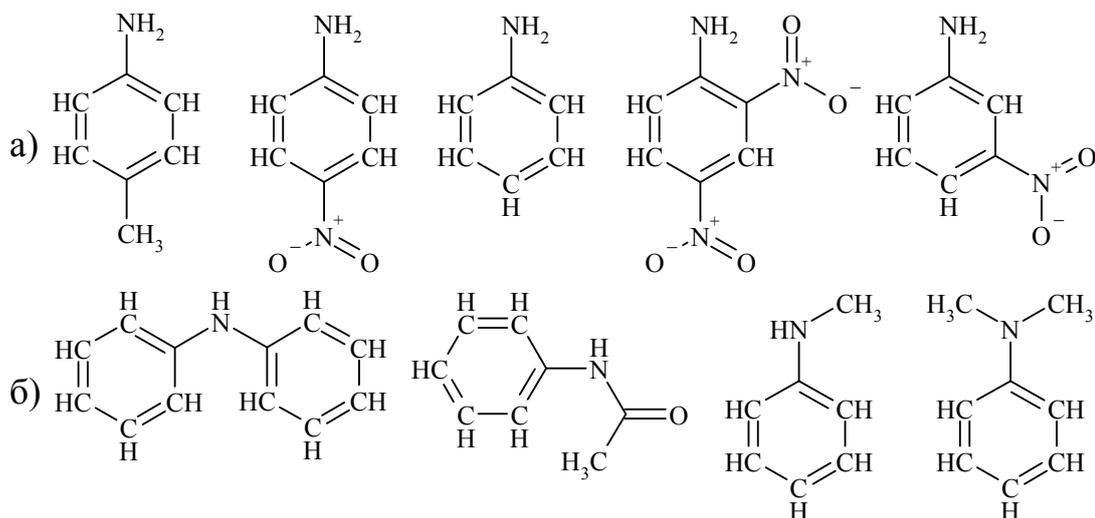
3. Получите бензиламин: а) из хлористого бензила; б) из бензонитрила.

Напишите для него реакции солеобразования и ацилирования.

4. Из бензола любым способом получите м- и п-нитроанилины и напишите для одного из них реакцию с йодистым пропилом.

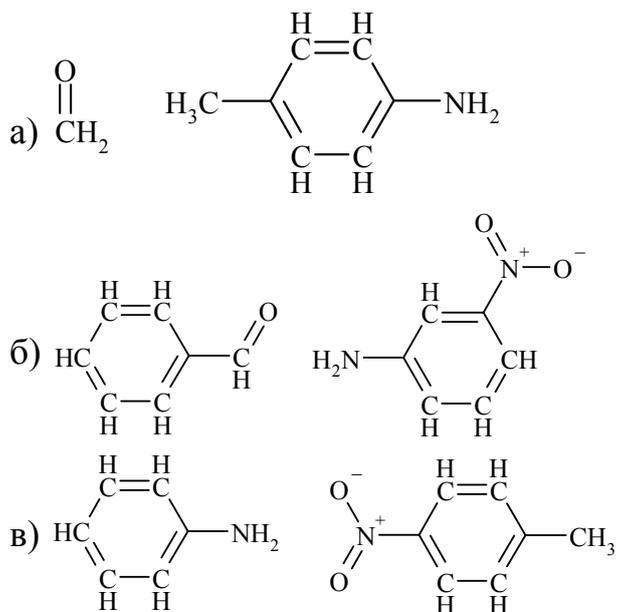
5. Объясните уменьшение основности ароматических аминов по сравнению с алифатическими на основе современных представлений о строении анилина.

6. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения их основных свойств:

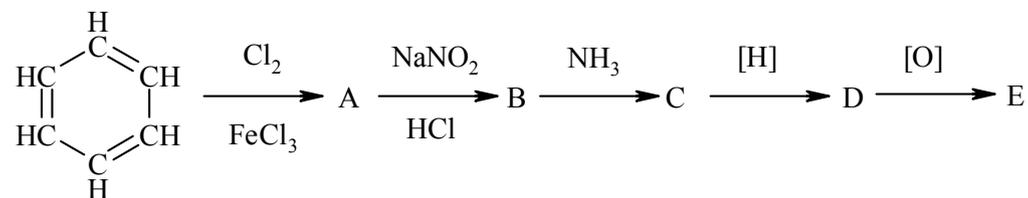
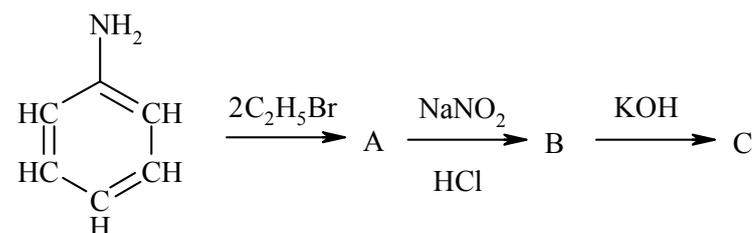
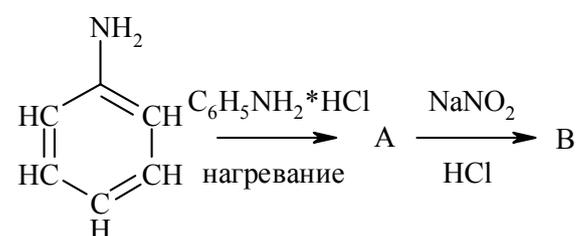
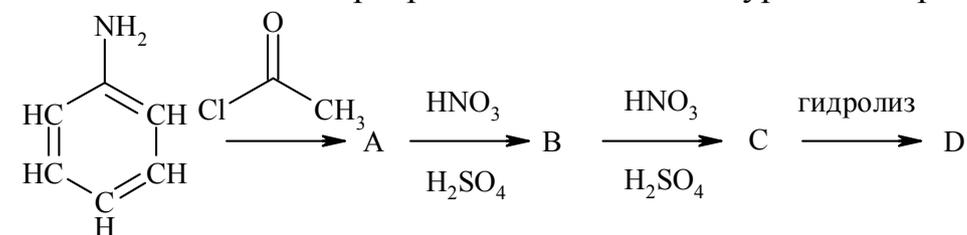


7. С помощью каких реакций можно различить п-толуидин; N-этиланилин; диэтиланилин; бензиламин?

8. Напишите уравнения реакций конденсации для соединений:



9. Заполните схемы превращений. Напишите уравнения реакций.



10. Напишите для анилина и ацетамида уравнения реакций:

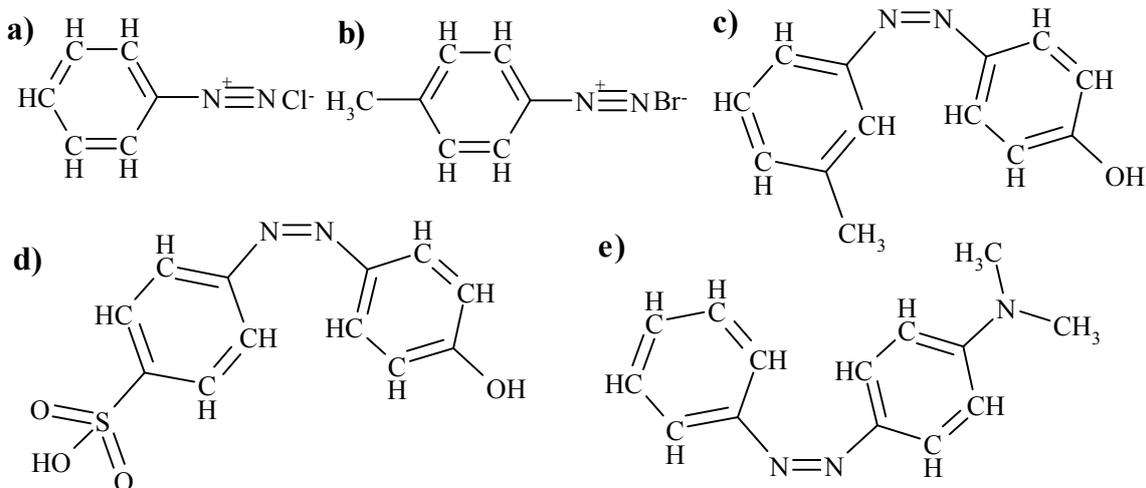
а) с бромной водой;

б) сульфирования (при нагревании);

в) нитрования.

Какое из соединений легче вступает в реакции и почему? Рассмотрите механизм S_E на примере реакции а).

11. Назовите соединения:

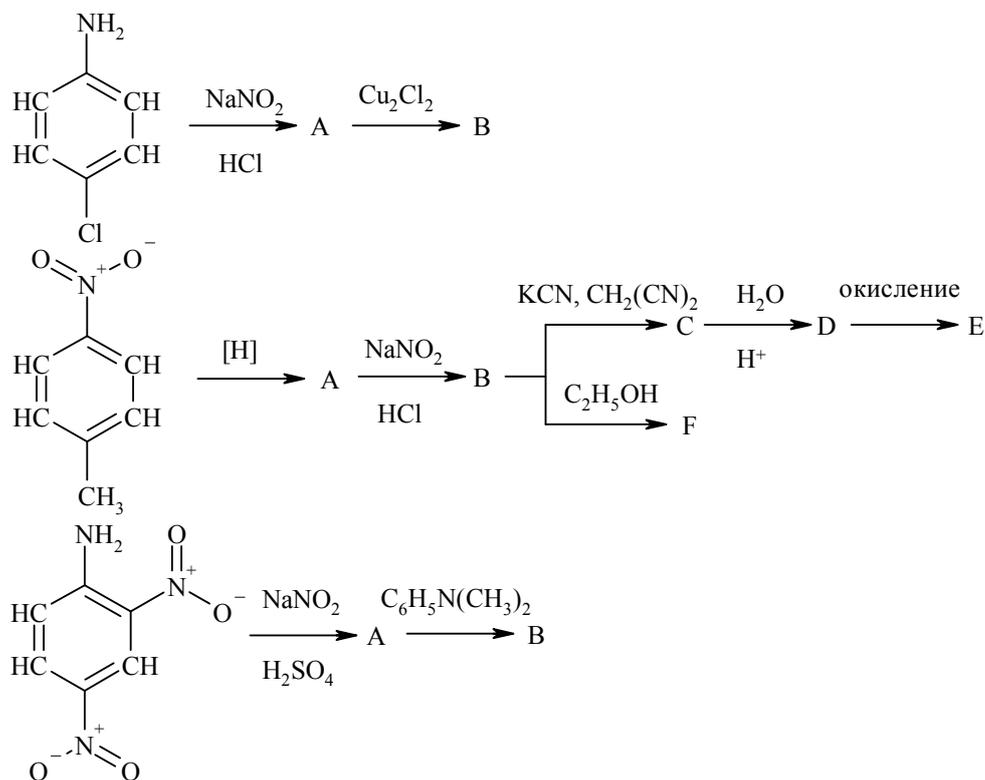


12. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 а) хлористого п-нитробензолдiazония; б) хлорида 3,4-диметилбензолдiazония; в) диазоаминобензола; г) п-аминоазобензола; д) 4-(п-толилазо)-диметиламинобензола.

13. Напишите реакции диазотирования п-толуидина, м-нитроанилина, п-хлоранилина, сульфаниловой кислоты нитритом натрия в растворе соляной кислоты. Приведите механизм реакции диазотирования на примере п-толуидина.

14. Расположите по увеличению активности в реакции диазотирования следующие амины: о-толуидин, п-метоксианилин, п-броманилин, анилин, 2,4-динитроанилин.

15. Заполните схемы превращений:



16. С помощью каких реакций *p*-толуидин можно превратить: а) в *p*-метокситолуол; б) в *p*-бромтолуол; в) в толуол?

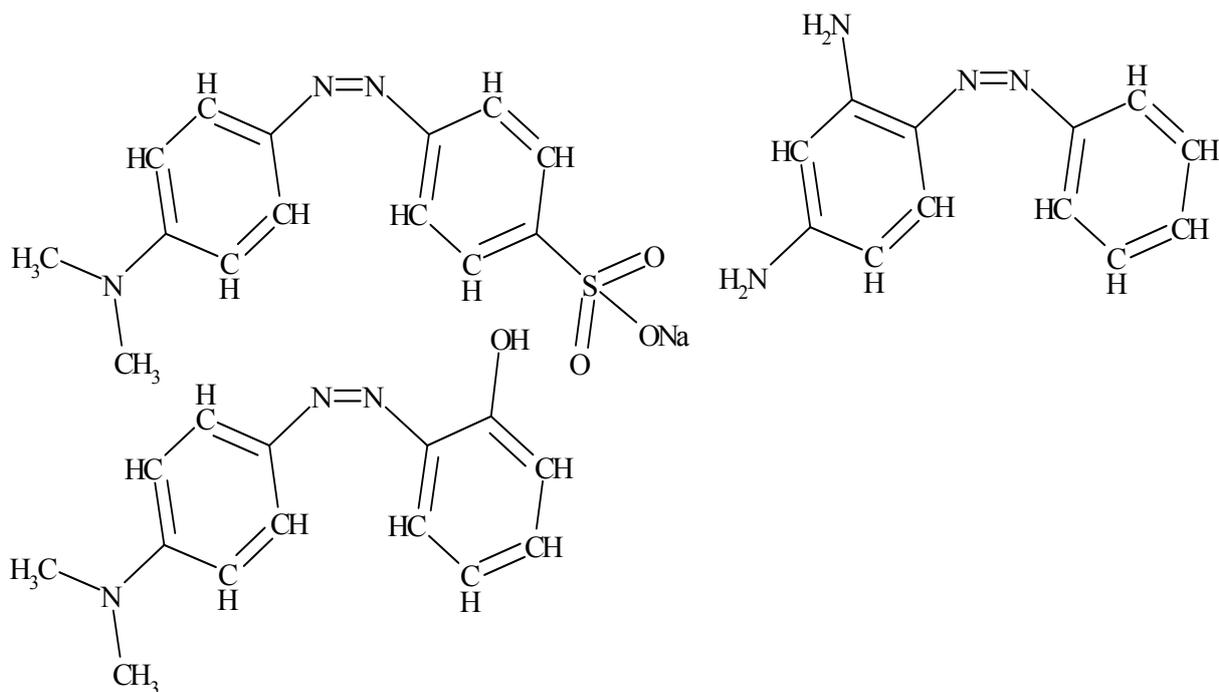
17. Какие соединения получатся при взаимодействии следующих веществ: а) сернокислого бензолдиазония и диэтиланилина; б) хлористого *p*-толуолдиазония и *o*-толуидина; в) хлористого *p*-нитробензолдиазония и *p*-нитроанилина; г) хлористого *o*-хлорбензолдиазония и *o*-крезола; д) хлористого бензолдиазония и фенола? Рассмотрите механизм реакций а) и д).

18. Расположите в ряд по увеличению активности в реакции азосочетания с хлористым бензолдиазонием следующие соединения:

а) *o*-нитрофенол; *m*-хлорфенол; 2,6-динитрофенол; фенол; *m*-крезол; *p*-крезол;

б) *m*-толуидин; *m*-нитроанилин; 3,5-динитроанилин; анилин.

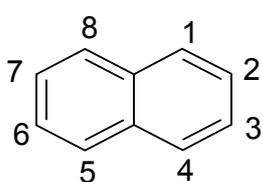
19. Какие азо- и диазосоставляющие нужно использовать для получения следующих красителей:



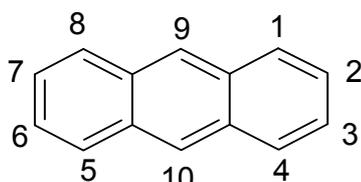
20. Какая система ядер лежит в основе многих простейших азокрасителей? Перечислите не менее 5 хромофорных и 5 ауксохромных групп. Приведите пример основного азокрасителя и кислого азокрасителя.

Тема 14. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

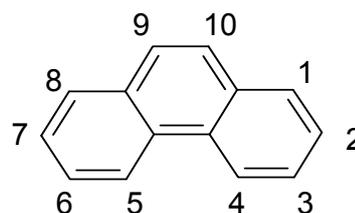
Из нескольких бензольных колец построены конденсированные многоядерные ароматические углеводороды:



нафталин



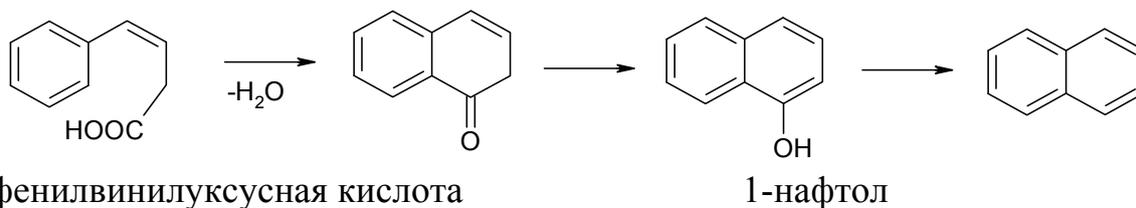
антрацен



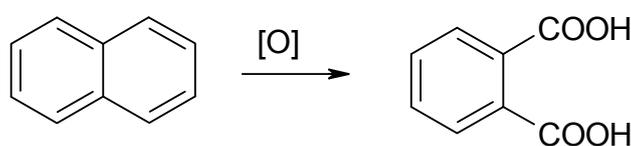
фенантрен

Эти углеводороды по свойствам напоминают бензол: они устойчивы к действию окислителей (хотя и менее чем бензол), вступают в реакции ароматического электрофильного замещения водорода. Соединения ряда нафталина и антрацена имеют большое значение в синтезе красителей.

Нафталин добывают из каменноугольной смолы. В лаборатории нафталин *получают* нагреванием фенилвинилуксусной кислоты с последующей перегонкой образовавшегося 1-нафтола с цинковой пылью:



У нафталина в отличие от бензола 1,2-связь имеет более выраженный двойной характер, чем 2,3-связь (длины связей: 0.136 и 0.141 нм соответственно). Поэтому озон атакует преимущественно 1,2-связь. Подобная неэквивалентность связей наблюдается почти во всех конденсированных ароматических системах. При *окислении* нафталина получается орто-фталевая кислота:

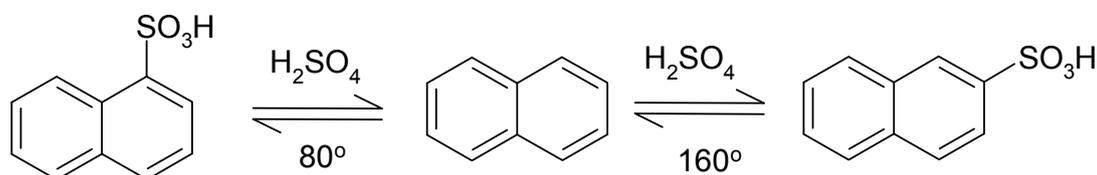


Гидрирование нафталина протекает последовательно: сначала одно ядро, а потом - другое.



Электрофильное замещение водорода протекает в положение 1. Электронодонорные заместители направляют последующее электрофильное замещение в то же ядро в орто- и пара-положения. Электроноакцепторные заместители дезактивируют данное ядро к электрофильной атаке, и замещение водорода происходит в 5- и 8-положениях.

Направление сульфирования нафталина зависит от температуры процесса:

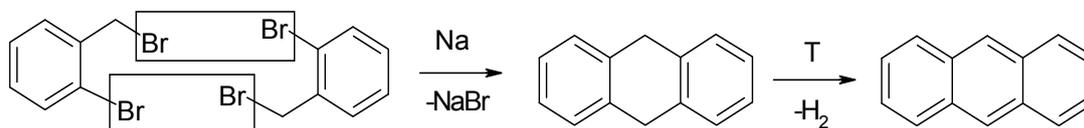


Образование при низких температурах α -изомера объясняется более низким значением энергии активации этого направления, однако β -изомер термодинамически более устойчив, поэтому при высоких температурах равновесие смещается в сторону его образования.

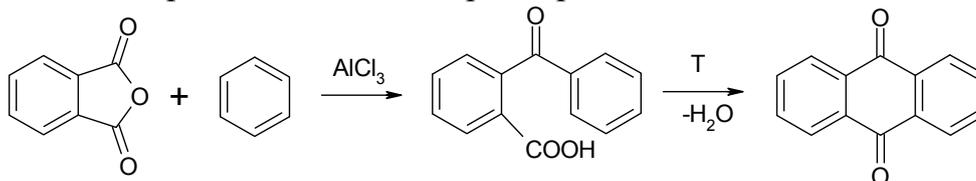
Антрацен добывают из каменноугольной смолы. В лаборатории его можно получать следующими методами:



бензол 1,1,2,2-тетрабромэтан

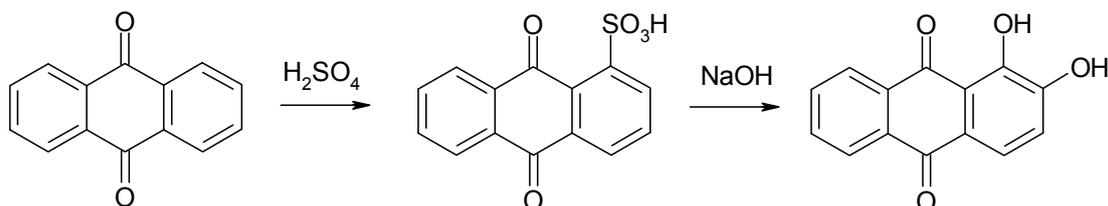


бромистый о-бромбензил дигидроантрацен



фталевый ангидрид о-бензоилбензойная кислота антрахинон

Антрахинон при восстановлении дает антрацен. Антрахинон используется в промышленности для получения важного красителя - ализарина:

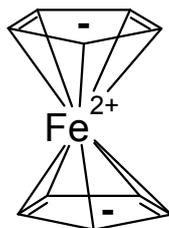


2-антрахинонсульфокислота

ализарин

Антрацен легко вступает во многие реакции по положениям 9,10. У фенантрена также 9,10-связь легко атакуется многими реагентами.

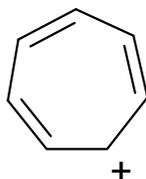
Ароматическими могут быть соединения, не содержащие бензольных колец. К ним относится циклопентадиенильный анион, для него успешно были проведены реакции ароматического замещения. Другой тип пятичленных ароматических соединений составляют металлоцены, называемые также сэндвичевыми соединениями (например, ферроцен).



Ферроцен - устойчивое соединение, выдерживающее нагревание до 400 °С. Получены металлоцены, содержащие два атома металла и три цик-

лопентадиенильных кольца, известные как трехслойные сэндвичи. Синтезированы 4- и даже 5-слойные сэндвичи. С металлоценами проведены многие реакции ароматического замещения.

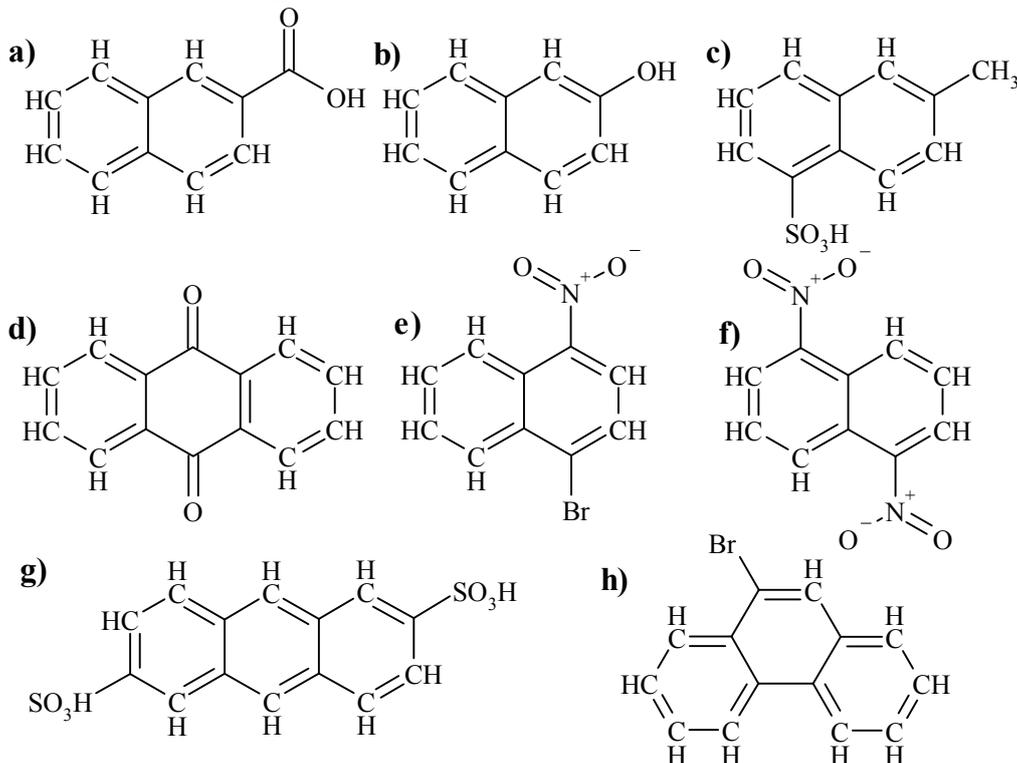
Тропилиевый-катион также обладает ароматическими свойствами:



Ароматичность. Согласно правилу Хюккеля, циклическая система обладает ароматическими свойствами, если она: 1) содержит $(4n+2)$ p -обобщенных электронов, 2) имеет непрерывную цепь сопряжения, 3) является плоской.

Домашнее задание

1. Назовите следующие соединения:



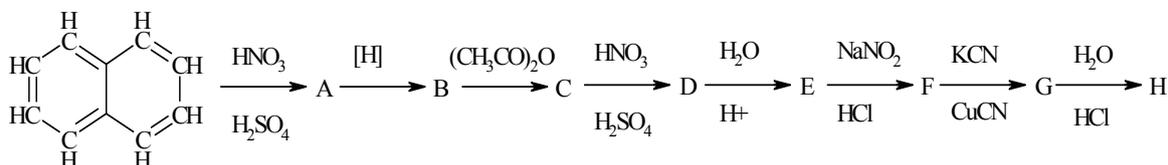
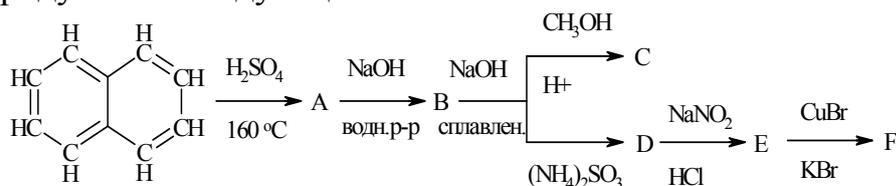
2. Напишите формулы возможных изомеров дихлорпроизводных нафталина.

3. Напишите схемы реакций получения нафталина в лабораторных условиях. Укажите источник получения нафталина в промышленности.

4. Напишите для 1-метилнафталина реакции: а) бромирования; б) нитрования; в) ацилирования; г) сульфирования. Рассмотрите механизм реакции б).

5. Используя 1-нитронафталин, напишите схемы получения: а) 1-нафтола; б) 1-йоднафталина; в) 1-нафтойной кислоты.

6. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



7. Какие продукты получатся при окислении нафталина, нитронафталина, 1-нафтиламина, 2-метилнафталина? Укажите условия окисления.

8. Какие соединения могут образоваться при следующих реакциях:
 а) мононитрование α -бромнафталина и β -бромнафталина;
 б) моносulfирование α -нитронафталина и β -нитронафталина? Сравните правила ориентации при электрофильном замещении в бензоле и нафталине.

9. Укажите путь синтеза из нафталина веществ: а) 4-бром-1-нитронафталин; б) 5-бром-1-нитронафталин.

10. Используя 1-нитронафталин, напишите схемы получения: а) 1-нафтола; б) 1-йоднафталина; в) 1-нафтойной кислоты.

11. Напишите схемы получения азокрасителей из следующих соединений: а) 1-нафтола и п-нитроанилина; б) нафтионовой кислоты и бензидина; в) нафтионовой кислоты и 2-нафтола.

12. Напишите формулы и названия продуктов восстановления нафталина.

13. Напишите реакции Фриделя - Крафтса и Фиттига для получения антрацена. Каков источник получения антрацена в промышленности?

14. Из фталевого ангидрида и толуола получите 2-метилантрахинон (реакцией конденсации). Восстановите полученный продукт. Что образуется?

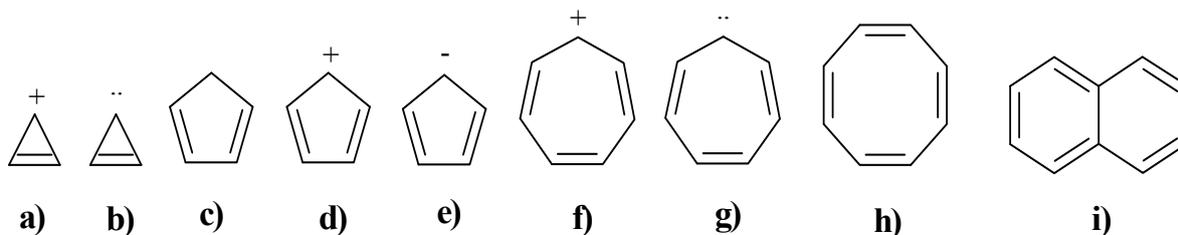
15. Исходя из нафталина и бензола (через стадию образования о-бензоилбензойной кислоты), получите антрахинон и используйте его для получения ализарина. Укажите применение ализарина.

16. Какие монозамещенные антрацена (α -, β - или мезо-) легче всего образуются при реакциях электрофильного замещения? Объясните это на примерах бромирования и нитрования антрацена.

17. Получите из антрацена любым способом 2-сульфоантрахинон.

18. Напишите схему реакции получения ферроцена.

19. Какие из приведенных ниже соединений являются ароматическими:



Сформулируйте правило Хюккеля.

20. Приведите формулы циклопентадиенильного аниона, тропилиевого катиона. Каковы их характерные свойства?

Тема 15. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Это циклические органические соединения, включающие в цикл гетероатомы, например окись этилена, карбид кальция. Наиболее важное значение имеют гетероциклы, содержащие атомы N, O, S.

Свойства гетероциклов в основном в значительной степени зависят от размера цикла, от характера связей в цикле, от типа гетероциклов и их количества, от наличия конденсированных циклов.

Гетероциклы, не содержащие кратных связей, как правило, по химическим и физическим свойствам похожи на соответствующие алициклические соединения.

Существует другая, очень обширная группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей. Такие гетероциклы проявляют ароматический характер и по своей устойчивости и типам реакций напоминают бензол и его производные.

Наиболее прочные, биологически ценные 5- и 6-членные гетероциклы имеют огромное значение: встречаются в витаминах, аминокислотах, пигментах; нуклеиновых кислотах, АТФ и др.

Как правило, гетероциклы носят тривиальные *названия*.

Ароматичность. Согласно правилу Хюккеля, циклическая система обладает ароматическими свойствами, если она: 1) содержит $(4n+2)$ p -обобщенных электронов, 2) имеет непрерывную цепь сопряжения, 3) является плоской.

Поэтому в общем случае замена фрагмента $H-C=$ на $-N=$ в бензоле оставляет систему ароматической (пиридин и др.).

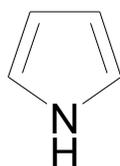
Следует обратить внимание на то, что p -электронная пара атома N (неподеленная) в этом случае не включается в ароматический секстет и протонируется обычным образом (основные свойства), мало влияя на ароматичность системы. Другое дело, когда в бензоле группа $-CH=CH-$ заменена на $=NH-$, $-O-$, $-S-$ (это изоэлектронные группы, т.е. вносят одинаковое

число электронов в общую систему). Здесь протонирование нарушает ароматичность ядра, блокируя p -электронную пару гетероатома. Кроме того, в таких гетероциклах шесть электронов делокализованы по пяти атомам. Это делает гетероцикл электроноизбыточным и легко атакуемым электрофильными частицами; такие гетероциклы называют *суперароматическими*.

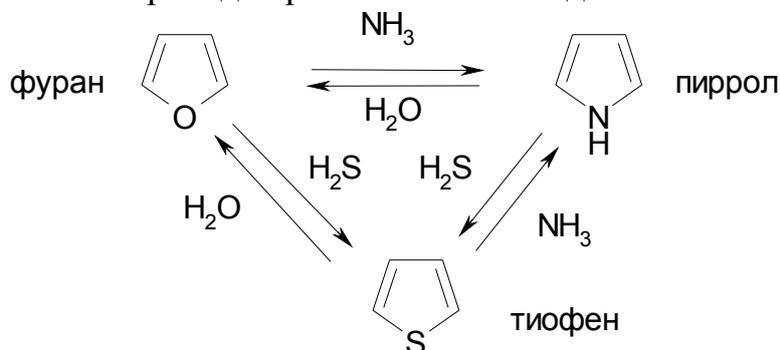
В общем случае гетероцикл может включать и другие изоэлектронные группы (группа $=O^-$ изоэлектронна $-CH=$ и может заменять ее без нарушения ароматичности).

Пятичленные гетероциклы. Группа пиррола

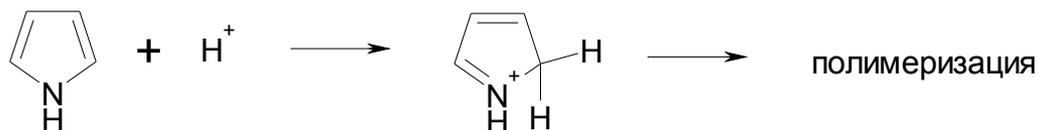
Пиррол имеет исключительно важное значение для жизнедеятельности животных и растительных организмов, так как его ядро лежит в основе гема - протетической группы гемоглобина крови и хлорофилла - зеленого пигмента листьев.



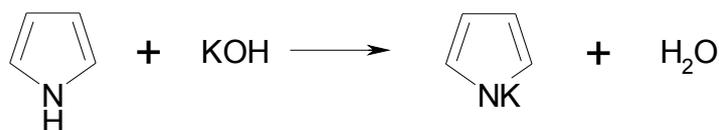
Пиррол - бесцветная неустойчивая жидкость, в воде почти нерастворим. Генетически связан с фураном и тиофеном. Юрьев показал возможность их взаимного перехода при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на оксиде алюминия.



В связи с тем, что p -электроны N-атома пиррола втянуты в общий секстет, он не обладает основными свойствами. При действии кислот пиррол полимеризуется:

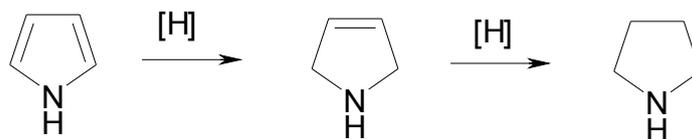


Обладая слабыми кислотными свойствами, пиррол взаимодействует с металлами, при этом происходит замещение H на металл.



В общем случае для всех перечисленных гетероциклов с одним гетероатомом наиболее реакционным в реакциях электрофильного замещения является α -положение. Пиррол легче вступает в реакцию галогенирования чем бензол; сравните относительные скорости реакции бромирования: бензол - 1, тиофен - 5, фуран - 120, а пиррол - 108. В реакцию нитрования пиррол не вступает, т.к. он не устойчив в кислой среде (ацидофобен). *Ацидофобность* - неустойчивость в кислотах.

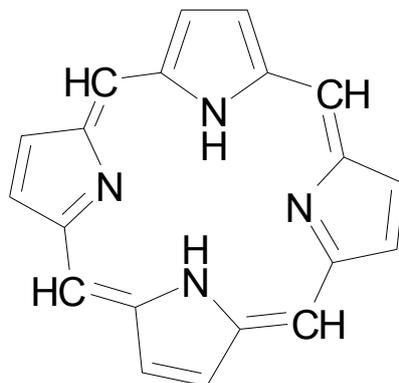
Пиррол в отличие от бензола очень легко окисляется, его можно восстановить ступенчато:



Пирролин Пирролидин

Основные свойства усиливаются от пиррола к пирролидину.

На основе α -пирролальдегида в 1929 г. Фишер синтезировал основу гема крови - ядро порфина.



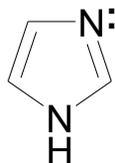
Система порфина ароматична и содержит 26 обобщенных электронов ($n=6$), плоская, энергия резонанса ~ 250 ккал/моль, устойчива и легко вступает в реакции электрофильного замещения.

Красящее вещество крови гемоглобин - хромопротеид, состоящий из белка - глобина и собственно пигмента - гема. Гем является порфирином (в порфирине есть заместители) с комплексно связанным ионом Fe^{2+} .

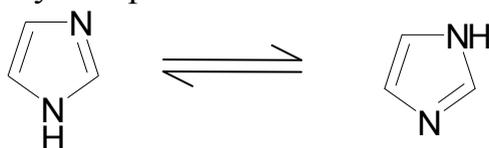
Фишером было также установлено строение хлорофилла. В хлоропластах растений хлорофилл связан с белком - пластином, образуя хромопротеид - хлорпластин. Гем и гемоглобин отличаются тем, с каким атомом металла связаны. Пиррольные кольца входят в состав билирубина и желчных кислот.

Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Группа имидазола

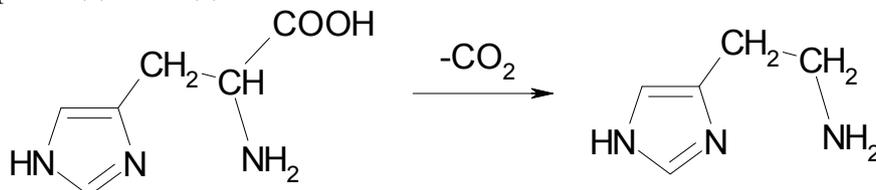
Замена в пирроле группы $-CH=$ в 3-положении на $-N=$ приводит к ароматической системе имидазола: Ароматический секстет имидазола образован 6 электронами (как в пирроле); неподеленная пара p -электронов атома азота в положении 3 остается свободной и сообщает гетероциклу основные свойства (как в пиридине).



Он хорошо растворим в воде и плохо в неполярных органических растворителях; имеет аномально высокую температуру кипения ($256\text{ }^{\circ}\text{C}$) при сравнительно низкой молекулярной массе, обусловленную очень сильной ассоциацией молекул за счет водородных связей. Для имидазола характерна протонная таутомерия.

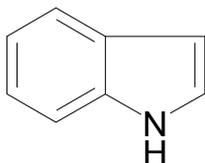


Имидазол входит в состав некоторых аминокислот, например в гистидин - незаменимую природную аминокислоту. Гистамин играет важную роль в стимуляции сокращения гладкой мускулатуры. При гниении белков гистидин распадается до гистамина



Имидазол входит в состав пуринового ядра.

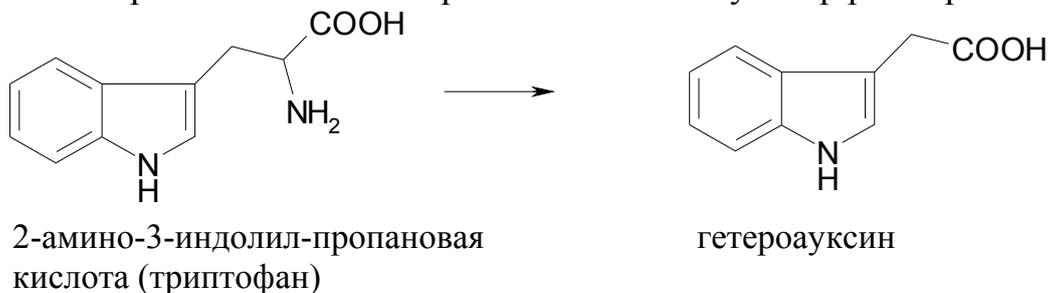
Группа индола



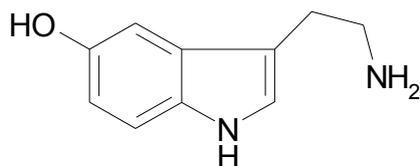
Индол - это бензопиррол. Индол содержит 10 обобщенных электронов ($4n+2$, $n=2$) и обладает, согласно правилу Хюккеля, ароматическими свойствами. Образуется при гниении белков. В заметных количествах содержится в каменноугольной смоле. Обладает неприятным фекальным запахом. Как и пиррол не обладает основными свойствами, но неустойчив к

действию кислот (осмоляется кислотами). Наиболее реакционным положением для электрофильной атаки в индоле является положение 3 (если занято, то 2). Среди всех гетероциклов производные индола занимают исключительно важное место по многообразию проявлений различных типов физиологической активности даже в очень маленьких концентрациях.

β -(3-индолил)-аланин - *триптофан*. При метаболизме триптофана в живом организме образуется 3-индолилуксусная кислота (*гетероауксин*) - наиболее широко известный и применяемый стимулятор роста растений.

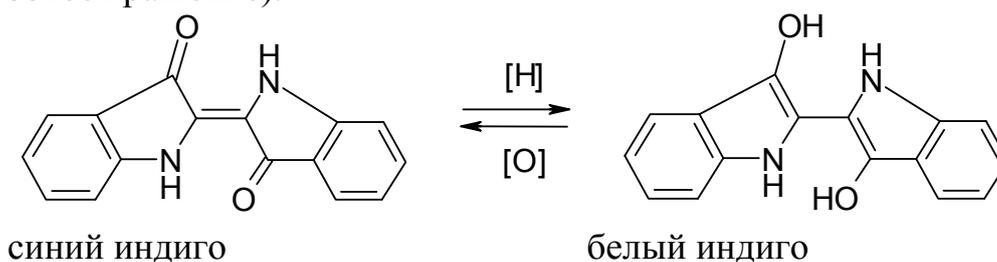


5-Окситриптамин (*серотонин*) - играет важную роль в биохимии животных организмов, регулируя передачу импульсов в нервных тканях и кровяное давление.



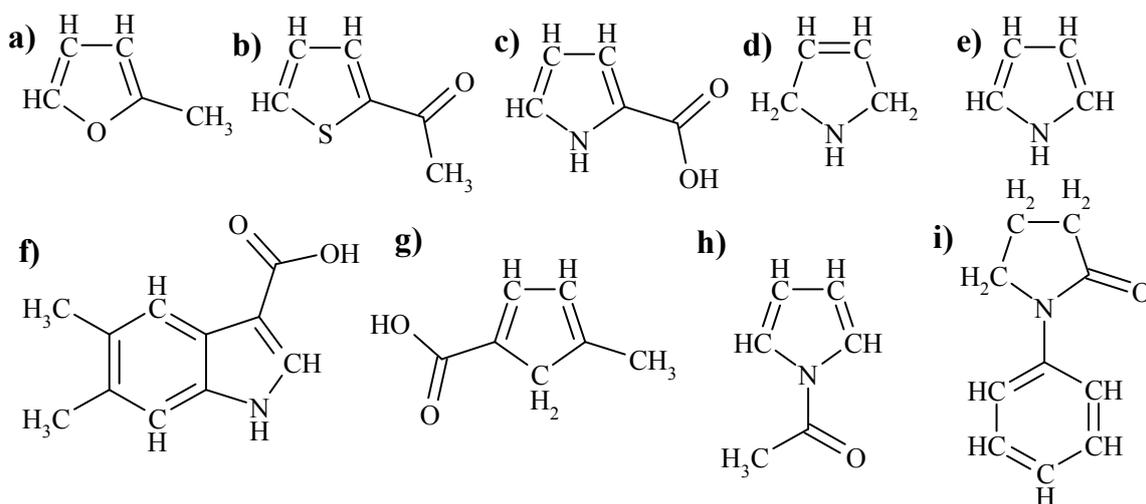
4-Окси-N,N-диметилтриптамин вызывает галлюцинации (ЛСД – наркотик).

Индиго - краситель. Белый индиго растворяется в щелочах, и им обрабатывают волокно, на воздухе он окисляется и переходит в синий индиго (кубовое крашение).



Домашнее задание

1. Назовите следующие соединения:



2. Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, тиафена и пиррола. Напишите схемы их электронного строения. Какие из перечисленных ниже соединений являются ароматическими: а) 2-фуральдегид; б) пирролин; в) изохинолин; г) тетрагидротиофен; д) бензофуран?

3. Расположите по возрастанию легкости вступления в реакции электрофильного замещения следующие соединения:

А. а) пиррол, б) бензол, в) тиафен, г) фуран;

Б. а) пиррол, б) α -метилпиррол, в) 2-нитропиррол, г) 2-пиррокарбоновая кислота.

Дайте объяснения.

4. Какое сульфорирующее средство (олеум; 85%-ная H_2SO_4 , или пирдинсульфотриоксид) применяют для моносulfирования каждого из следующих соединений: а) бензола, б) тиафена, в) пиррола, г) фурана? Приведите схемы реакций и аргументируйте выбор сульфорирующего агента.

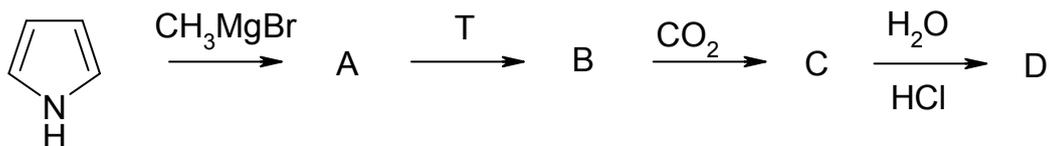
5. Напишите схемы реакций электрофильного замещения: а) нитрования фурана смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида (при $-10^\circ C$); б) бромирования тиафена (в растворе бензола); в) азосочетания пиррола с хлористым фенилгидразином. Разберите их механизмы.

6. Как влияют электронодонорные и электроноакцепторные заместители на ароматичность пятичленных гетероциклов? Сравните ароматический характер фурана, α -метилфурана, фурфурола.

7. Приведите схемы реакций, иллюстрирующих амфотерный характер пиррола. Объясните причину ацидофобности пиррола. На конкретных примерах покажите сходство химических свойств пиррола и фенола.

8. Напишите схемы частичного и полного восстановления фурана, пиррола и тиафена. Укажите условия. Назовите продукты реакций.

9. Для 5-метил-2-фуранкарбальдегида напишите реакции: а) окисления; б) восстановления; в) конденсации с анилином; г) Канницаро.



14. Соответствует ли число π -электронов в молекуле индола формуле Хюккеля? Напишите для индола реакции хлорирования, сульфирования, нитрования и укажите условия их проведения. В какое положение в молекуле индола преимущественно вступают электрофильные заместители?

15. Характерны ли для индола свойства оснований? Сравните химические свойства индола и пиррола.

16. Чем можно объяснить большую прочность красителя индиго? Ответ поясните схемой. Напишите схему взаимных превращений синего и белого индиго. Что такое кубовое крашение?

17. Какие свойства (кислые, основные) должен иметь серотонин? Ответ подтвердите схемами соответствующих реакций.

18. Напишите структурные формулы следующих природных соединений и назовите их по систематической номенклатуре (где возможно): а) пролина; б) оксипролина; в) порфина; г) скатола; д) триптофана; е) гетероауксина. Какова их биологическая роль?

19. Нарисуйте схемы π -связей в молекуле имидазола. Как расположена в пространстве орбиталь атома азота с электронной парой, не участвующей в образовании электронного сикстета? Какие свойства придает имидазолу эта электронная пара?

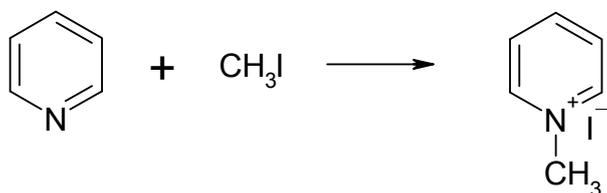
20. Напишите уравнение превращения аминокислоты гистидина (α -амино- β -имидазолпропионовой кислоты) в гистамин. Каково биологическое значение гистамина?

Тема 16. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Группа пиридина

Наряду с индолом из каменноугольной смолы выделяют и пиридин. *Пиридин* - жидкость с неприятным запахом, смешивается с водой и большинством органических растворителей. Ядро пиридина встречается в алкалоидах, витаминах, коферментах и большом числе лекарственных препаратов.

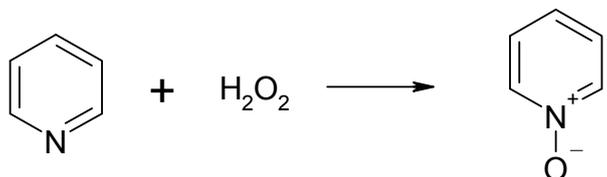
В связи с тем, что электронная пара атома N не участвует в образовании ароматического секстета электронов, пиридин проявляет свойства основания. Основность пиридина близка к основности анилина. Пиридин и его производные образуют четвертичные соли, например, при нагревании с йодистыми алкилами:



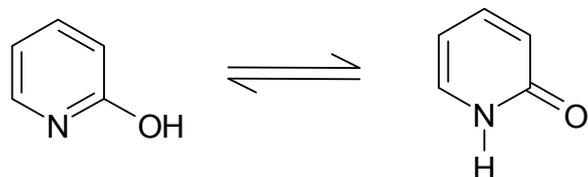
Ароматичность ядра пиридина выражена очень ярко - он не разрушается бихроматом калия и азотной кислотой и термически устойчив. Пиридин и его гомологи, хотя и с трудом, но способны нитроваться и сульфироваться, причем всегда получают 3-замещенные производные. Это результат влияния на распределение электронной плотности более электроотрицательного атома азота. Электрофильное замещение по сравнению с бензолом протекает труднее еще и потому, что оно ведется обычно в кислой среде, в которой пиридин существует в виде катиона. Положительный заряд на атоме азота понижает общую электронную плотность в ядре.

Для замещенных пиридинов протекают реакции нуклеофильного замещения в α - и γ -положения (влияние атома азота), которые проходят очень легко.

Пиридиновое кольцо устойчиво к действию окислителей, но при обработке пиридина гидроперекисью водорода образуется N-окись пиридина:

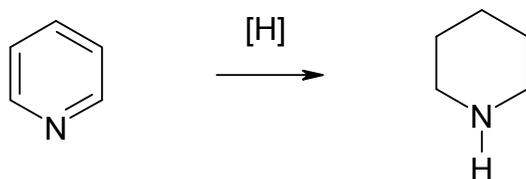


Для 2- и 4-оксипиридинов характерна лактим-лактаминная таутомерия.



Лактаминная форма (пиридоновая форма) выгодна в силу двух факторов: кросс-сопряжения и большее сродство к протону у атома N, чем у атома O.

Пиридин восстанавливается в пиперидин:



В биохимических процессах наиболее важную роль играют следующие производные пиридина:

- амид пиридин-3-карбоновой кислоты (витамин РР) применяется как противопелларгическое средство;

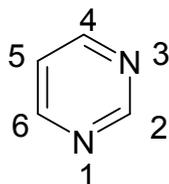
- изониазид (гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты) - одно из самых активных средств против туберкулеза;

- сульфидин - самый активный из сульфамидных препаратов на основе α -аминопиридина.

Соединения пиридинового ряда также входят в состав витаминов группы В, которые участвуют в ферментативных окислительно-восстановительных процессах и процессах декарбоксилирования аминокислот.

Группа пиримидина

Пиримидиновое кольцо встречается в многочисленных природных продуктах: витаминах, коферментах и нуклеиновых кислотах. Особенно важную роль играют окси- и аминопиримидины. Пиримидин обладает ароматическими свойствами, растворим в воде, дает соли с 1 эквивалентом кислоты (основные свойства). Протонизация одного атома N понижает основность другого вследствие взаимного влияния в общей ароматической системе.



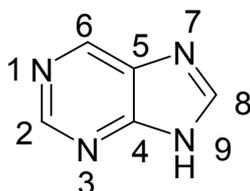
Электрофильное замещение затруднено и направлено в положение 5, а нуклеофильное в положения 4 и 6.

Большое значение в химии нуклеиновых кислот имеют следующие окси- и аминопроизводные пиримидина в кетоформе: 2,4-дигидроксипиримидин (урацил), 5-метил-2,4-дигидроксипиримидин (тимин), 2-гидрокси-4-аминопиримидин (цитозин).

Все три соединения легко могут быть получены синтетически. Они растворимы в воде и нерастворимы в неполярных растворителях. Имеют высокую температуру плавления, указывающую на наличие водородных связей. Обладают ярко выраженной кислотностью, близкой к кислотности фенола

Конденсированные системы с 5- и 6-членными гетероциклами. Группа пурина

Пурин представляет собой ароматический гетероцикл, образованный сконденсированными по общему ребру ядрами пиридина и имидазола. Нумерация ядер не отвечает общепринятым для поликонденсированных систем:



Восемь p-электронов и неподделенная электронная пара атома N в положении 9 образует децет ароматических электронов. Пурин - слабое основание, устойчив к действию окислителей, хорошо растворим в воде. Наибольшее значение имеют окси- и аминопроизводные пурина:

аденин - 6-аминопурин;

гуанин - 6-гидрокси-2-аминопурин;

мочевая кислота - 2,4,6-триоксипурин.

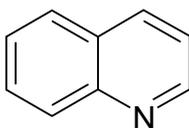
Все окси-, аминопурины высокоплавкие (300 °С) бесцветные вещества, плохо растворимые в воде, но хорошо растворимые в щелочных растворах. Высокие температуры плавления указывают на образование прочных ассоциатов за счет водородных связей.

Мочевая кислота является конечным продуктом обмена пуринов в живых организмах и выводится из организма с водой. Экскременты змей содержат до 90 % мочевой кислоты.

Аденин и гуанин являются основными частями нуклеиновых кислот, аденин, кроме того, входит в состав коферментов.

Конденсированные 6-членные гетероциклы. Группа хинолина

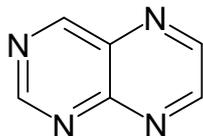
Конденсированная система из бензола и пиридина носит название хинолина:



Хинолин обладает основными свойствами, устойчив к действию окислителей. Соединения ряда хинолина имеют большое значение в синтезе фармацевтических препаратов.

Группа птеридина

Птеридин - гетероцикл сконденсирован ядрами пиримидина и пирозина.



Хорошо растворим в воде, обладает ярко выраженными основными свойствами, устойчив к действию окислителей. Полиоксиаминопроизводные птеридина, например лейкоптерин, являются красящими веществами покровов насекомых. Птеридиновое кольцо входит в состав двух важнейших витаминов: рибофлавина и фолиевой кислоты.

Рибофлавин (витамин В2) является фактором нормального роста животных организмов. Разработан промышленный способ на основе D-рибозы, аллоксана и о-ксилидина:

Фолиевая кислота широко распространена в растительном мире. Она содержит ядра птеридина, п-аминобензойной кислоты, глутаминовой кислоты. Так же, как и рибофлавин, является фактором нормального роста. Синтез фолиевой кислоты освоен промышленностью.

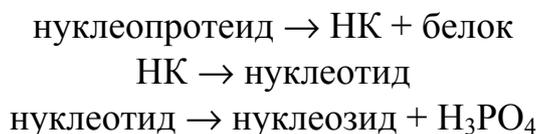
Нуклеиновые кислоты и коферменты. Нуклеопротеиды

Нуклеопротеиды - белки, являющиеся важнейшими составными элементами ядер живых клеток и вирусов. Связь белка, обладающего основными свойствами, с молекулой нуклеиновой кислоты осуществляется за счет солеобразных и водородных связей и легко разрушается путем простой солевой коагуляции белков. Нуклеиновые кислоты (НК) выделены Ф. Мишером в 1868 г.

Начиная с 30-х гг. все больше подтверждений находила гипотеза, что этот класс соединений связан с передачей наследственных признаков. К 40-м гг. работами группы Годда показано, что в основе молекулы НК лежат длинные цепи пентоз: (β -D-рибофуранозы и 2-дезоксид- β -D-рибофуранозы) и молекул фосфорной кислоты, соединенных посредством эфирных связей.

Входящие в состав НК азотистые основания: аденин, гуанин, цитозин, урацил, тимин соединены с остатками пентоз. Это первичная структура НК.

Важнейшую роль в выявлении строения НК сыграла реакция гидролиза, которая может быть остановлена на любой стадии:



нуклеозид → пурины (аденин, гуанин) + пиримидины (цитозин, урацил, тимин) + пентозы (рибоза или дезоксирибоза).

НК делятся на два больших класса:

1) дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК), которые при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, тимин, дезоксирибозу и фосфорную кислоту;

2) рибонуклеиновые кислоты (РНК), которые при полном гидролизе дают аденин, гуанин, цитозин, урацил, рибозу и фосфорную кислоту.

Отличие ДНК от РНК: в ДНК входит дезоксирибоза и тимин, а в РНК входит рибоза и урацил. Остальные фрагменты одинаковые.

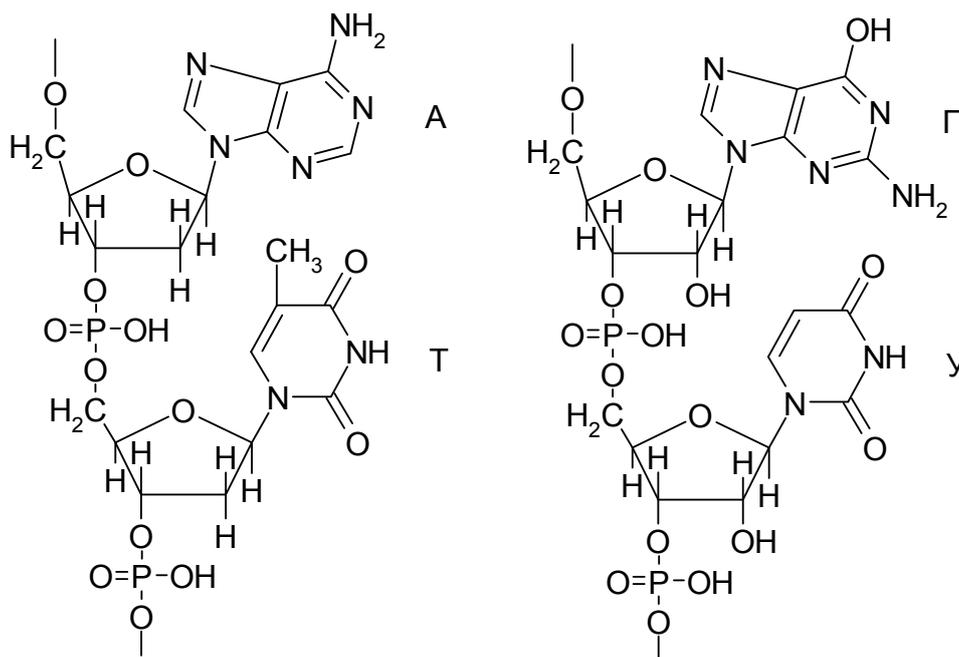
Нуклеотиды. Нуклеозиды. Строение нуклеиновых кислот

Нуклеотиды образуются выделяются при мягком гидролизе НК. Связь H_3PO_4 с пентозой в них осуществляется по C_3 - и C_5 -углеродным атомам.

Более жесткий, но не полный, гидролиз НК приводит к образованию *нуклеозидов*. Из РНК можно выделить четыре нуклеозидов: цитидин, аденозин, гуанозин, уридин (кроме тимина).

Нуклеозиды включают азотистое основание и пентозу. Эти соединения представляют собой азотсодержащие N-глюкозиды.

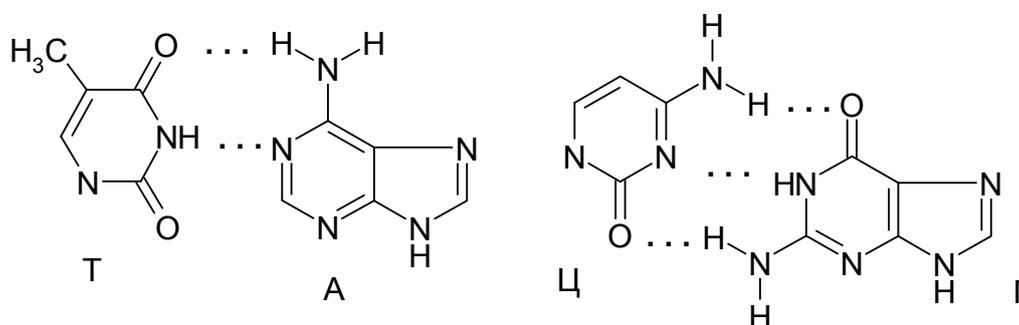
Первичная структура молекулы ДНК представляет собой линейную цепь нуклеозидов, связанную молекулами фосфорной кислоты в положениях 3- и 5- остатков пентозы, т.е. представляют полинуклеотид с молекулярной массой от 200 000 до 20 000 000 единиц:



Фрагменты ДНК (слева) и РНК (справа)

Вторичная структура НК установлена Уотсоном и Криком в 1953 г. Данные ранее полученные Чаграффом, заключавшиеся в установлении факта, что для любой ДНК, соотношение аденин: тимин, гуанин:цитозин равно 1, сыграли существенную роль в установлении вторичной структуры НК. В 1962 г. Уотсону, Крику и Уилкинсу, выполнившему рентгеноструктурный анализ НК, присуждена Нобелевская премия.

Вторичная структура молекулы ДНК представляет собой α -спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных одна вокруг другой и вокруг общей для обеих цепей оси. Эти цепи связаны водородными связями между молекулами пиримидиновых и пуриновых оснований, причем прочные связи образуются в парах: аденин - тимин, гуанин - цитозин.



Биологическое значение НК. К настоящему времени установлены основные механизмы синтеза белка в организме. ДНК и РНК (по крайней мере, одна из них) входит в состав любого живого организма и играет решающую роль. ДНК содержит информацию о наследственности. Отдельные участки длинной цепи ДНК содержат азотистые соединения в определенной последовательности, определяя многовариантность, выполняя функцию так называемых генов, ответственных за тот или иной наследственный признак.

В клетке существуют три вида РНК.

1. *Информационные РНК* (и-РНК), несущие информацию о том, какой именно белок должен синтезироваться в конкретной точке;
2. *Рибосомальные РНК* (р-РНК), осуществляющие в рибосомах синтез белка;
3. *Транспортные РНК* (т-РНК), осуществляющие перенос отдельных аминокислот в рибосомы для использования их в синтезе белков.

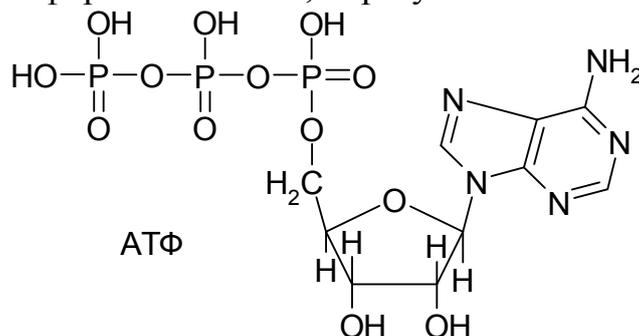
Выяснение детальной роли ДНК и всех трех видов РНК является задачей биохимии.

Коферменты. Катализ биохимических реакций, протекающих в живых организмах, осуществляется ферментами. Ферменты могут иметь чисто белковую структуру, однако в большинстве случаев они являются протеидами, т.е. состоят из белковой части - апофермента (апоэнзима) и

небелковой простетической группы, называемой коферментом (коэнзимом). Часто коферменты структурно идентичны витаминам, которые используются организмом для построения ферментов.

Свободные нуклеотиды. Наряду с нуклеотидами, входящими в состав НК, некоторые нуклеотиды и их производные содержатся в тканях живых организмов в свободном состоянии и играют исключительно важную роль в обмене веществ.

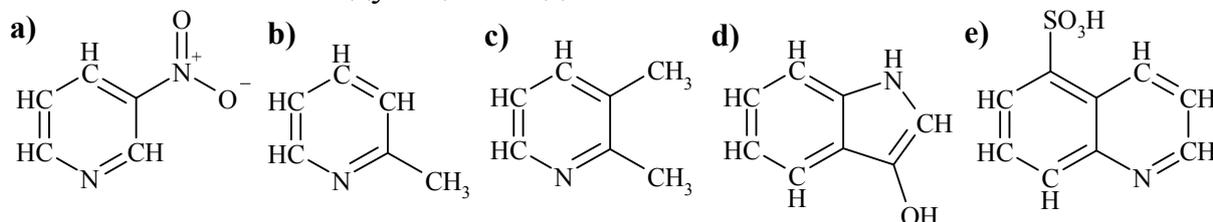
Так, аденозинмонофосфат (АМФ), может присоединять еще один или два остатка фосфорной кислоты, образуя соответственно АДФ и АТФ.



АДФ и особенно АТФ содержат чрезвычайно богатые энергией фосфатные связи. Поэтому при переносе остатка фосфорной кислоты молекулой АТФ на какой-то биологический акцептор выделяется значительное количество энергии.

Домашнее задание

1. Назовите следующие соединения:



2. Сравните электронное строение пиридина со строением бензола (длина σ -связей, валентные углы, тип гибридизации орбиталей). Нарисуйте схему π -связей в молекуле пиридина.

3. Проведите восстановление пиридина и 2-метилпиридина: а) водородом в момент выделения; б) водородом в присутствии катализатора.

4. Напишите реакции бромирования, сульфирования и нитрования пиридина. Рассмотрите механизм реакций электрофильного замещения.

5. Укажите, в какое положение идет электрофильное замещение для следующих гетероциклов: а) фуран, б) тиофен, в) индол, г) пиридин.

6. Поставьте в ряд по легкости нитрования следующие соединения: пиридин; м-динитробензол, тиофен; п-ксилол; бензол.

7. Получите из пиридина 2- и 3-гидроксипиридины. Для каких из этих соединений возможна таутомерия?

8. Сравните способность следующих соединений к нуклеофильному замещению атома хлора на группу OH: а) п-нитрохлорбензол; б) 2-хлорпиридин; в) 3-хлорпиридин; г) хлорбензол; д) м-нитрохлорбензол; е) 2,4-динитрохлорбензол.

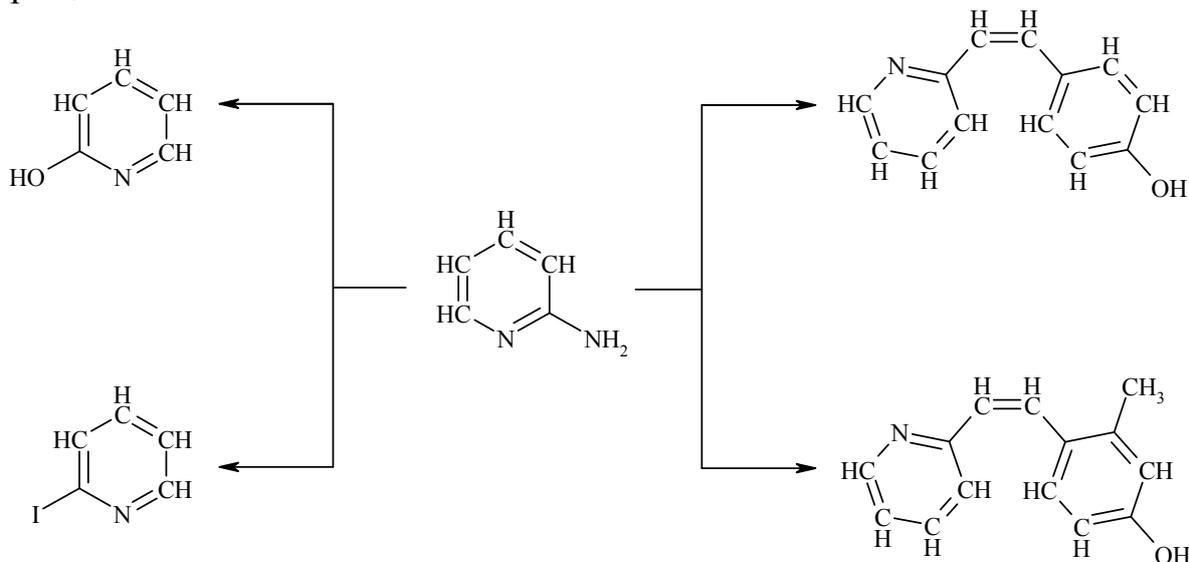
9. Нарисуйте таутомерные формы для изомерных оксипиридинов. Какой из них существует преимущественно в полностью ароматизированной форме? Аргументируйте ответ.

10. Сравните взаимодействие пиррола и пиридина с сильными кислотами на холоду. Почему для пиридина не наблюдается осмоления, характерного в этих условиях для пиррола?

11. Охарактеризуйте пиридин как основание. Приведите реакции. Объясните пониженную основность пиридина ($pK_b=8,96$) по сравнению с триметиламином ($pK_b=4,20$).

12. Напишите для пиридина реакции со следующими веществами: а) HCl; б) н- C_3H_7I ; в) SO_3 ; г) H_2O_2 .

13. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



14. Напишите реакции взаимодействия пиперидина с HCl, HNO_2 , $(CH_3CO)_2O$; C_6H_5COCl ; CH_3I .

15. Сравните основные свойства пиридина и пиперидина.

16. Получите из пиридина никотиновую кислоту. Напишите реакцию никотиновой кислоты с PCl_5 и реакцию полученного соединения с аммиаком.

17. Напишите формулы таутомерных форм пиримидиновых оснований: а) 2,4-диоксипиримидина (урацила), б) 2,4-диокси-5-метилпиримидила (тимина), в) 4-амино-2-оксипиримидина (цитозина). В каких формах входят эти основания в состав нуклеиновых кислот?

18. Напишите структурные формулы следующих нуклеотидов:
а) дезоксицитидин-5-фосфата; б) аденозин-5-фосфата.

19. Перечислите продукты, получающиеся при гидролизе нуклеиновых кислот (с указанием промежуточных продуктов). Чем отличаются по строению ДНК и РНК? Где они содержатся?

20. Напишите формулу участка нуклеиновой кислоты, состоящей из двух нуклеотидов.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
ТЕМА 1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ	6
ТЕМА 2. СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ (АЛИФАТИЧЕСКИЙ, ЖИРНЫЙ РЯД)	16
ТЕМА 3. УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ	24
ТЕМА 4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	38
ТЕМА 5. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	45
ТЕМА 6. БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ	49
ТЕМА 7. ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ	60
ТЕМА 8. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	71
ТЕМА 9. ОДНО- И МНОГООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	81
ТЕМА 10. СОЕДИНЕНИЯ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ	91
ТЕМА 11. УГЛЕВОДЫ (САХАРА)	101
ТЕМА 12. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	112
ТЕМА 13. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ, АЗОКРАСИТЕЛИ	120
ТЕМА 14. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	127
ТЕМА 15. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	132
ТЕМА 16. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	139

Миронов Герман Севирович
Орлов Владимир Юрьевич
Котов Александр Дмитриевич

**Курс органической химии
для биологов и экологов**

Редактор, корректор А.А. Антонова
Компьютерная верстка И.Н. Ивановой

Лицензия № 020319 от 30.12.96.
Подписано в печать 13.12.2001. Формат 60×84/16.
Бумага тип. Усл. печ. л. 9,1. Уч.-изд. л. 8,62.
Тираж 150 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском
отделе Ярославского государственного университета.

Ярославский государственный университет.
150000 Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано
ООО «РА "Вандейк"»
150054 Ярославль, ул. Чкалова, 2. 1106.

Г.С. Миронов
В.Ю. Орлов
А.Д. Котов

Курс органической химии для биологов и экологов

