

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФГБОУ ВО Пензенский ГАУ

Кафедра почвоведения, агрохимии и химии

Ю.В. Блинохватова, В.А. Вихрева, Н.П. Чекаев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие и лабораторный практикум
Для студентов агрономического факультета,
Обучающихся по направлению подготовки
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение

Пенза 2020

УДК: 631.4(075)

ББК 40.3 (я7)

Б 89

Рецензент – кандидат биологических наук, доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО ПензГТУ А.А. Кузьмин

Печатается по решению методической комиссии агрономического факультета от 31.08.2020 г., протокол № 12.

Блинохватова, Юлия Владимировна

Б 89 **Органическая химия:** учебное пособие и лабораторный практикум /Ю.В. Блинохватова, В.А. Вихрева, Н.П. Чекаев. – Пенза: РИО ПГАУ, 2020. – 150 с.

Учебное пособие и лабораторный практикум составлены в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Органическая химия» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.03 Агрехимия и агропочвоведение.

Приведены основные темы изучаемой дисциплины, цикл лабораторных работ по курсу органической химии, представлены контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы по каждой теме. Дан справочный материал.

© ФГБОУ ВО
Пензенский ГАУ, 2020
© Блинохватова Ю.В.,
Вихрева В.А.,
Чекаев Н.П., 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ	5
ТЕМА 1. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	7
1.1. Алканы	7
1.2. Алкены	14
2.3. Алкины	22
2.4. Ароматические углеводороды (арены)	30
Лабораторная работа №1. Лабораторная работа №1. Свойства углеводородов.....	40
ТЕМА 2. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	46
2.1. Спирты	46
2.2. Фенолы	50
Лабораторная работа №2. Свойства спиртов и фенолов.....	56
2.3. Альдегиды и кетоны	59
Лабораторная работа №3. Свойства альдегидов и кетонов.....	72
2.4. Карбоновые кислоты	75
Лабораторная работа №4. Свойства карбоновых кислот.....	92
2.5. Производные карбоновых кислот.....	94
ТЕМА 3. УГЛЕВОДЫ.....	109
3.1. Моносахариды.....	109
3.2. Полисахариды.....	117
Лабораторная работа № 5. Свойства углеводов.....	120
ТЕМА 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕ- СТВА	124
4.1. Амины.....	124
4.2. Аминокислоты.....	135
4.3. Белки.....	141
Лабораторная работа №6. Свойства аминов, аминокислот и белков.....	142
Приложения.....	145
Литература.....	148

ВВЕДЕНИЕ

Значение органической химии настолько велико, что в настоящее время невозможно представить жизнь современного человека без использования достижений этой науки. Органическая химия является основой очень многих важнейших отраслей промышленности. К ним относятся топливная промышленность (переработка каменного и бурого угля, нефти, горючих сланцев, дерева, синтез различного топлива и др.), производство красящих веществ, давно вытеснивших природные красители и превосходящие их разнообразием, красотой оттенков и дешевизной, производство взрывчатых и лекарственных веществ, витаминов, синтетического каучука и волокон, пластмасс и др. Сельскому хозяйству органическая химия дает удобрения, средства для борьбы с сорняками (гербициды), насекомыми и грибами (инсектофунгициды), вещества, ускоряющие рост растений и созревание плодов.

К настоящему времени известно более 10 млн. органических соединений. Каждый год химики синтезируют и выделяют из природных источников сотни тысяч новых соединений.

В результате освоения дисциплины «Органическая химия» студент приобретает знания, умения и навыки, соответствующие целям основной образовательной программе по направлению подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение.

Цель дисциплины – формирование основных понятий, знаний и умений по органической химии, аналитическим приемам при работе с органическими веществами, а также ознакомление с основами биоорганической химии и использованием биологически активных веществ в сельском хозяйстве. Дисциплина призвана обучить будущего специалиста методике и приемам работы, используемым в органической химии, основам идентификации органических веществ (качественные реакции на важнейшие элементы, входящие в состав химических веществ, и на основные функциональные группы).

Техника безопасности при работе в лаборатории

При работе в лаборатории необходимо строго соблюдать правила и инструкции техники безопасности.

1. В химической лаборатории можно работать только в халате. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Длинные волосы необходимо подбирать (убрать в пучок или иным способом).

2. На рабочем столе могут находиться только те вещи, которые необходимы для выполнения работы. На рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и порядок.

3. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с описанием работы, последовательностью действий, которые необходимо выполнять во время работы. При работе с приборами и установками необходимо изучить их устройство и правила работы с ними.

4. Категорически запрещено работать в лаборатории одному, так как при несчастном случае никто не сможет оказать помощь пострадавшему, вызвать помощь, ликвидировать последствия аварии и т.д.

5. В лаборатории категорически запрещается курить, принимать пищу и воду. Также в лаборатории запрещено хранить продукты питания.

6. Помещение обязательно должно быть оборудовано противопожарным оборудованием (средства пожаротушения: огнетушители в рабочем состоянии и др.). Все работники лаборатории должны знать, где находятся средства пожаротушения, а также аптечка.

7. Неизрасходованные реактивы нельзя высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

8. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Вещества не должны попадать на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

9. Необходимо использовать только целую и чистую лабораторную посуду. После завершения работы необходимо помыть лабораторную посуду.

10. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.

11. При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять отверстия сосудов на себя и соседей. Может произойти внезапный выброс вещества.

12. Вещества в лаборатории категорически запрещается пробовать на вкус.

13. Чтобы определить запах вещества, необходимо осторожно направить на себя пары вещества или газы легким движением руки — от сосуда с веществом к лицу. Нельзя наклоняться к сосуду и нельзя вдыхать пары полной грудью.

14. Твердые химические реактивы можно брать только шпатель, пинцетом или ложечкой (ни в коем случае не руками!).

15. Жидкости категорически запрещается набирать в пипетки ртом. Для набора жидкости в пипетку используется специальная груша. Жидкие химические вещества следует переливать, обязательно пользуясь воронкой.

16. При появлении любых вопросов необходимо обращаться к преподавателю.

Оказание первой помощи

При попадании на кожу (рук, лица) концентрированных кислот (серной, азотной) необходимо смыть кислоту струей воды и промыть пораженное место большим количеством воды. Для нейтрализации кислоты можно смочить это место раствором соды, после чего наложить повязку из спирта или с 3%-ного раствора перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

При ожоге кожи растворами щелочей пораженный участок кожи промывают водой до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на прикосновение, после чего наложить повязку из спирта или 3%-ного перманганата калия.

При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сразу же обратиться к врачу.

При ожогах кожи горячими предметами (стекло, металлы и др.) наложить сначала повязку из спирта или 3% раствора перманганата калия, а потом повязку с мазью от ожогов.

ТЕМА 1 УГЛЕВОДОРОДЫ

1.1 Алканы

Алканы – это предельные углеводороды, содержащие только одинарные связи между атомами С–С в молекуле, т.е. содержащие максимальное количество водорода. Общая формула C_nH_{2n+2} .

Гомологический ряд алканов

Все алканы – вещества, схожие по физическим и химическим свойствам, и отличающиеся на одну или несколько групп – CH_2 – друг от друга. Такие вещества называются гомологами, а ряд веществ, являющихся гомологами, называют гомологическим рядом.

Самый первый представитель гомологического ряда алканов – метан CH_4 .

Продолжить гомологический ряд можно, последовательно добавляя группу $-CH_2-$ в углеводородную цепь алкана.

Название алкана	Формула алкана
Метан	CH_4
Этан	C_2H_6
Пропан	C_3H_8
Бутан	C_4H_{10}
Пентан	C_5H_{12}
Гексан	C_6H_{14}
Гептан	C_7H_{16}
Октан	C_8H_{18}
Нонан	C_9H_{20}
Декан	$C_{10}H_{22}$

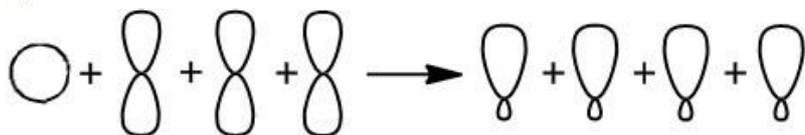
Первые четыре члена гомологического ряда алканов – газы, C_5-C_{17} – жидкости, начиная с C_{18} – твердые вещества.

Все алканы легче воды, не растворимы в воде и не смешиваются с ней.

Строение алканов

В молекулах алканов встречаются химические связи С–Н и С–С.

Связь С–Н ковалентная слабополярная, связь С–С – ковалентная неполярная. Это одинарные σ -связи. Атомы углерода в алканах образуют по четыре σ -связи. Следовательно, гибридизация атомов углерода в молекулах алканов – sp^3 :



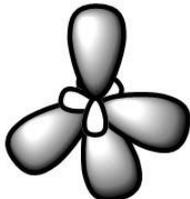
При образовании связи С–С происходит перекрывание sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода:



При образовании связи С–Н происходит перекрывание sp^3 -гибридной орбитали атома углерода и s-орбитали атома водорода:

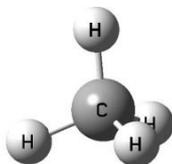


Четыре sp^3 -гибридные орбитали атома углерода взаимно отталкиваются, и располагаются в пространстве так, чтобы угол между орбиталями был максимально возможным. Поэтому четыре гибридные орбитали углерода в алканах направлены в пространстве под углом $109^\circ 28'$ друг к другу:



Это соответствует тетраэдрическому строению молекулы.

Например, в молекуле метана CH_4 атомы водорода располагаются в пространстве в вершинах тетраэдра, центром которого является атом углерода.

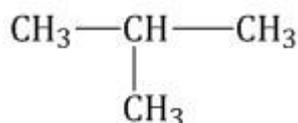


Изомерия алканов

Для алканов характерна структурная изомерия – изомерия углеродного скелета.

Структурные изомеры – это соединения с одинаковым составом, которые отличаются порядком связывания атомов в молекуле, т.е. строением молекул. Изомеры углеродного скелета отличаются строением углеродного скелета.

Для н-бутана (алкана с линейной цепью) существует изомер с разветвленным углеродным скелетом – изобутан.

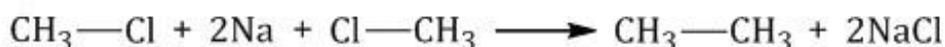


С увеличением числа атомов углерода в молекуле увеличивается количество изомеров, соответствующих данной формуле.

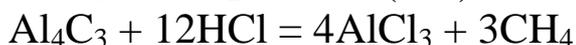
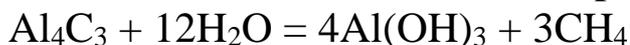
Получение алканов

1. Взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием (реакция Вюрца).

Это один из лабораторных способов получения алканов. При этом происходит удвоение углеродного скелета. Например, хлорметан реагирует с натрием с образованием этана:



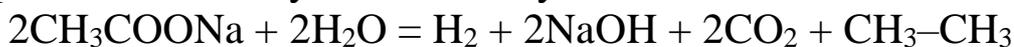
2. Водный или кислотный гидролиз карбида алюминия:



Этот способ получения используется в лаборатории.

3. Электролиз солей карбоновых кислот (электролиз по Кольбе).

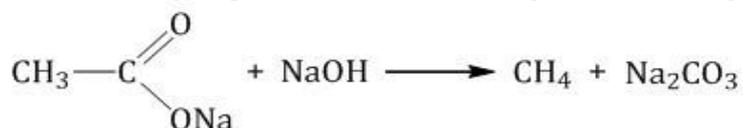
Суммарное уравнение электролиза водного раствора ацетата натрия с целью получения молекул этана:



4. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот (реакция Дюма).

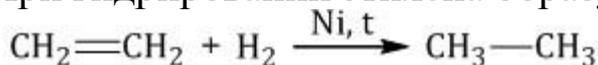
Декарбоксилирование – это отщепление (элиминирование) молекулы углекислого газа из карбоксильной группы (-COOH).

При взаимодействии ацетата натрия с гидроксидом натрия при сплавлении образуется метан и карбонат натрия:

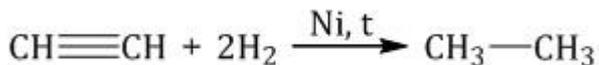


5. Гидрирование алкенов, алкинов, циклоалканов, алкадиенов.

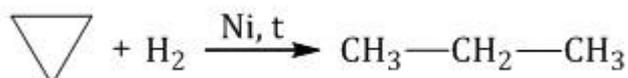
При гидрировании этилена образуется этан:



При полном гидрировании ацетиленов также образуется этан:

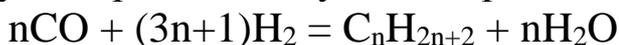


При гидрировании циклопропана образуется пропан:



6. Синтез Фишера-Тропша

Из синтез-газа (смесь угарного газа и водорода) при определенных условиях (катализатор, температура и давление) можно получить различные углеводороды:



Это промышленный процесс получения алканов.

7. В промышленности алканы получают из нефти, каменного угля, природного и попутного газа. При переработке нефти используют ректификацию, крекинг и другие способы.

Химические свойства алканов

Алканы – предельные углеводороды, поэтому они не могут вступать в реакции присоединения.

Для предельных углеводородов характерны реакции:

- разложения,
- замещения,
- окисления.

Разрыв слабо-полярных связей С – Н протекает только по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов.

Поэтому для алканов характерны только радикальные реакции.

Алканы устойчивы к действию сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), не реагируют с концентрированными кислотами, щелочами, бромной водой.

1. Реакции замещения

В молекулах алканов связи С–Н более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С.

1.1. Галогенирование

Алканы реагируют с хлором и бромом на свету или при нагревании.

При хлорировании метана сначала образуется хлорметан:



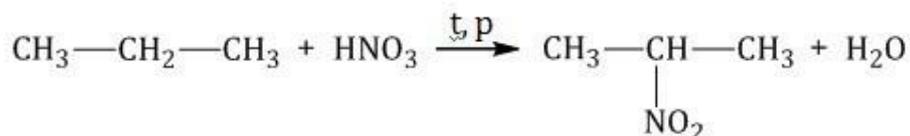
1.2. Нитрование алканов

Алканы взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой по радикальному механизму, при нагревании до 140°C и под давлением. Атом водорода в алкане замещается на нитрогруппу NO₂.

При этом процесс протекает также избирательно.

С третичный – Н > С вторичный –Н > С первичный–Н.

Например. При нитровании пропана образуется преимущественно 2-нитропропан:



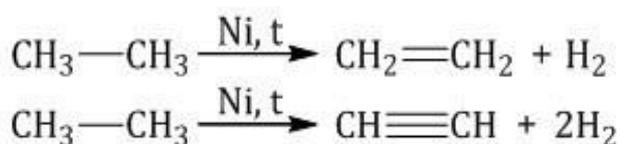
2. Реакции разложения

2.1. Дегидрирование и дегидроциклизация

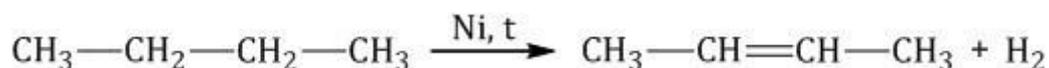
Дегидрирование – это реакция отщепления атомов водорода.

В качестве катализаторов дегидрирования используют никель Ni, платину Pt, палладий Pd, оксиды хрома (III), железа (III), цинка и др.

При дегидрировании алканов, содержащих от 2 до 4 атомов углерода в молекуле, разрываются связи С–Н у соседних атомов углерода и образуются двойные и тройные связи. Например, при дегидрировании этана образуются этилен или ацетилен:



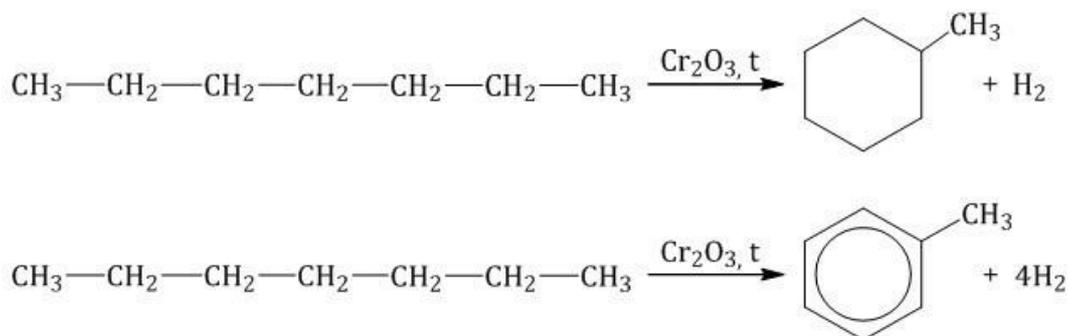
При дегидрировании бутана под действием металлических катализаторов образуется смесь продуктов. Преимущественно образуется бутен-2:



Алканы с более длинным углеродным скелетом, содержащие пять и более атомов углерода в главной цепи, при дегидрировании образуют циклические соединения. При этом протекает дегидроциклизация – процесс отщепления водорода с образованием замкнутого цикла. Алканы с углеродной цепью, содержащей 6 и

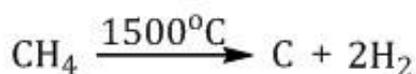
более атомов углерода в главной цепи, при дегидрировании образуют устойчивые шестиатомные циклы, т. е. циклогексан и его гомологи, которые далее превращаются в ароматические углеводороды.

Гептан при дегидрировании в присутствии катализатора образует метилциклогексан и далее толуол:



2.2. Пиролиз (дегидрирование) метана

При медленном и длительном нагревании до 1500°C метан разлагается до простых веществ:



Если процесс нагревания метана проводить очень быстро (примерно 0,01 с), то происходит межмолекулярное дегидрирование и образуется ацетилен:



Пиролиз метана – промышленный способ получения ацетилена.

2.3. Крекинг

Крекинг – это реакция разложения алкана с длинной углеродной цепью на алканы и алкены с более короткой углеродной цепью.

Крекинг бывает термический и каталитический.

Термический крекинг протекает при сильном нагревании без доступа воздуха.

При этом получается смесь алканов и алкенов с различной длиной углеродной цепи и различной молекулярной массой.

Каталитический крекинг проводят при более низкой температуре в присутствии катализаторов. Процесс сопровождается реакциями изомеризации и дегидрирования. Катализаторы каталитического крекинга – цеолиты (алюмосиликаты кальция, натрия).

3. Реакции окисления алканов

Алканы – малополярные соединения, поэтому при обычных условиях они не окисляются даже сильными окислителями (перманганат калия, хромат или дихромат калия и др.).

3.1. Полное окисление – горение

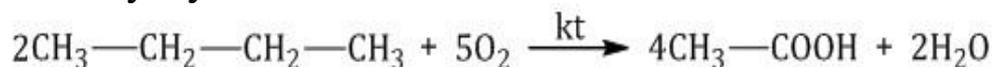
Алканы горят с образованием углекислого газа и воды. Реакция горения алканов сопровождается выделением большого количества теплоты.



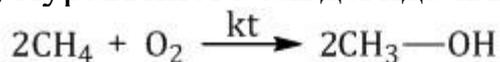
При горении алканов в недостатке кислорода может образоваться угарный газ CO или сажа C.

3.2. Каталитическое окисление

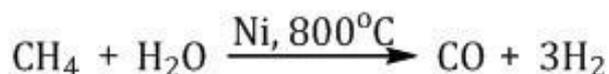
Каталитическое окисление бутана – промышленный способ получения уксусной кислоты:



При каталитическом окислении метана кислородом возможно образование различных продуктов в зависимости от условий проведения процесса и катализатора. Возможно образование метанола, муравьиного альдегида или муравьиной кислоты:



Важное значение в промышленности имеет паровая конверсия метана: окисление метана водяным паром при высокой температуре.

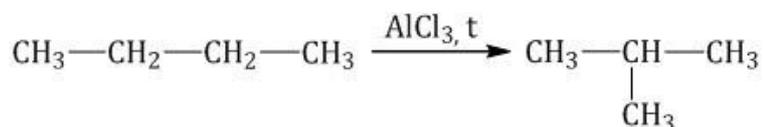


Продукт реакции – так называемый «синтез-газ».

4. Изомеризация алканов

Под действием катализатора и при нагревании неразветвленные алканы, содержащие не менее четырех атомов углерода в основной цепи, могут превращаться в более разветвленные алканы.

Например, н-бутан под действием катализатора хлорида алюминия и при нагревании превращается в изобутан:



1.2 Алкены

Алкены – это непредельные (ненасыщенные) нециклические углеводороды, в молекулах которых присутствует одна двойная связь между атомами углерода С=С. Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} .

Наличие двойной связи между атомами углерода очень сильно меняет свойства углеводородов.

Гомологический ряд алкенов

Все алкены имеют некоторые общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкены, которые отличаются на одну или несколько групп $\text{—CH}_2\text{—}$, называют гомологами.

Самый первый представитель гомологического ряда алкенов – этен (этилен) C_2H_4 , или $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Продолжить гомологический ряд можно, последовательно добавляя группу $\text{—CH}_2\text{—}$ в углеводородную цепь.

Название алкена	Формула алкена
Этилен (этен)	C_2H_4
Пропилен (пропен)	C_3H_6
Бутилен (бутен)	C_4H_8
Пентен	C_5H_{10}

Первые четыре члена гомологического ряда алкенов – газы, начиная с C_5 – жидкости.

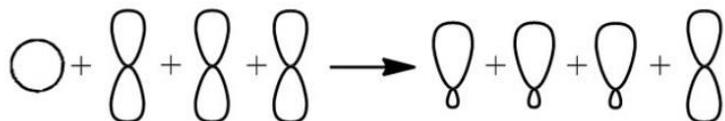
Алкены легче воды, не растворимы в воде и не смешиваются с ней.

Строение алкенов

Рассмотрим особенности строения алкенов на примере этилена.

В молекуле этилена присутствуют химические связи С–Н и С=С.

Связь С–Н ковалентная слабополярная одинарная σ -связь. Связь С=С – двойная, ковалентная неполярная, одна из связей σ , вторая π -связь. Атомы углерода при двойной связи образуют по три σ -связи и одну π -связь. Следовательно, гибридизация атомов углерода при двойной связи в молекулах алкенов – sp^2 :



При образовании связи σ -связи между атомами углерода происходит перекрывание sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода:



При образовании π -связи между атомами углерода происходит перекрывание негибридных орбиталей атомов углерода:



Три гибридные орбитали атомов углерода при двойной связи в алкенах направлены в пространстве под углом 120° друг к другу:

Молекулам линейных алкенов с большим числом атомов углерода соответствует пространственное строение. Например, в молекуле пропилена присутствует атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии, в составе метильного фрагмента CH_3 . Такой фрагмент имеет тетраэдрическое строение и располагается вне плоскости двойной связи.

Изомерия алкенов

Для алкенов характерна структурная и пространственная изомерия.

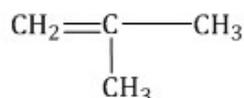
Структурная изомерия – изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратной связи и межклассовая изомерия.

Изомеры углеродного скелета отличаются строением углеродного скелета. Например. Изомеры с различным углеродным скелетом и с формулой C_4H_8 – бутен-1 и метилпропен.

Бутен-1



Метилпропен



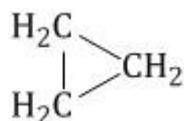
Межклассовые изомеры – это вещества разных классов с различным строением, но одинаковым составом. Алкены являются межклассовыми изомерами с циклоалканами. Общая формула и алкенов, и циклоалканов - C_nH_{2n} .

Например. Межклассовые изомеры с общей формулой C_3H_6 - пропилен и циклопропан.

Пропилен

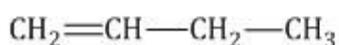


Циклопропан



Изомеры с различным положением двойной связи отличаются положением двойной связи в углеродном скелете. Например. Изомеры положения двойной связи, которые соответствуют формуле C_4H_8 - бутен-1 и бутен-2.

Бутен-1



Бутен-2



Для алкенов характерна пространственная изомерия: *цис-транс*-изомерия и оптическая.

Алкены, которые обладают достаточно большим углеродным скелетом, могут существовать в виде оптических изомеров. В молекуле алкена должен присутствовать асимметрический атом углерода (атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями).

Цис-транс-изомерия обусловлена отсутствием вращения по двойной связи у алкенов.

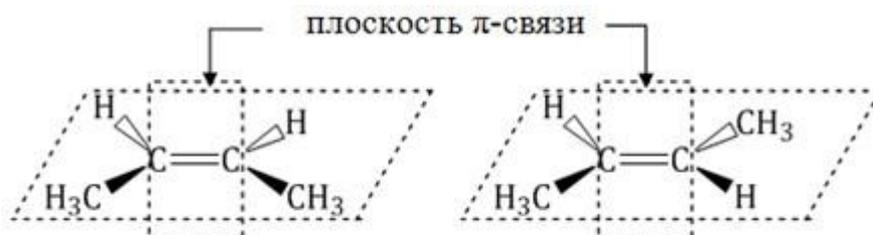
Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи.

Алкены, в которых одинаковые заместители располагаются по одну сторону от плоскости двойной связи, это *цис*-изомеры. Алкены, в которых одинаковые заместители располагаются по разные стороны от плоскости двойной связи, это *транс*-изомеры.

Например. Для бутена-2 характерна *цис*- и *транс*-изомерия. В *цис*-изомере метильные радикалы CH_3 располагаются по одну сторону от плоскости двойной связи, в *транс*-изомере – по разные стороны.

цис-Бутен-2

транс-Бутен-2



Химические свойства алкенов

Алкены – непредельные углеводороды, в молекулах которых есть одна двойная связь. Строение и свойства двойной связи определяют характерные химические свойства алкенов.

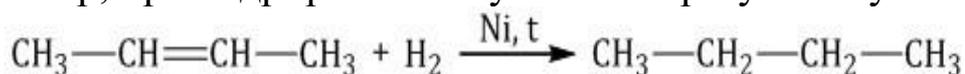
Двойная связь состоит из σ -связи и π -связи. Для алкенов характерны реакции присоединения, протекающие с разрывом π -связи, окисления и изомеризации.

1. Реакции присоединения

Для алкенов характерны реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, при которых протекает разрыв π -связи в молекуле алкена.

1.1. Гидрирование

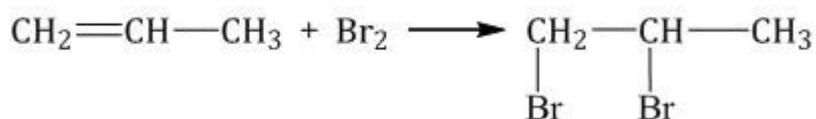
Алкены реагируют с водородом при нагревании и под давлением в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd и др.). Например, при гидрировании бутена-2 образуется бутан.



1.2. Галогенирование алкенов

Присоединение галогенов к алкенам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода, CCl_4). При взаимодействии с алкенами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это качественная реакция

на кратную связь. Например, при бромировании пропилена образуется 1,2-дибромпропан, а при хлорировании - 1,2-дихлорпропан.



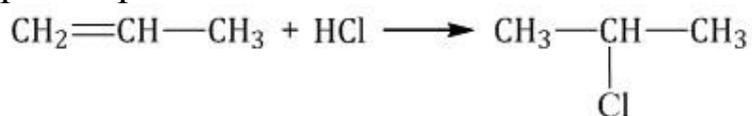
1.3. Гидрогалогенирование алкенов

Алкены присоединяют галогеноводороды. Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с образованием галогенопроизводного алкана. Например, при взаимодействии этилена с бромоводородом образуется бромэтан.



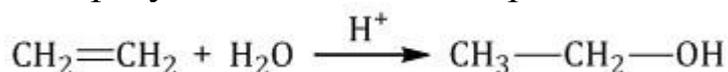
При присоединении полярных молекул к несимметричным алкенам образуется смесь изомеров. При этом выполняется правило Марковникова.

Правило Марковникова: при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.



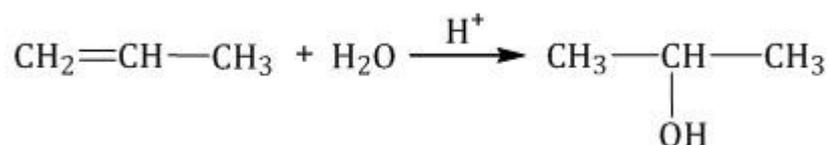
1.4. Гидратация

Гидратация (присоединение воды) алкенов протекает в присутствии минеральных кислот. При присоединении воды к алкенам образуются спирты. Например, при взаимодействии этилена с водой образуется этиловый спирт.



Гидратация алкенов также протекает по ионному (электрофильному) механизму.

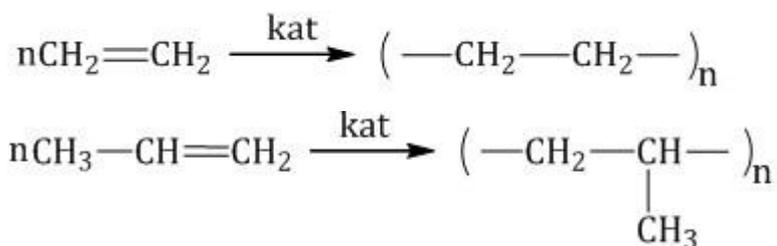
Для несимметричных алкенов реакция идёт преимущественно по правилу Марковникова. Например, при взаимодействии пропилена с водой образуется преимущественно пропанол-2.



1.5. Полимеризация

Полимеризация – это процесс многократного соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) друг с другом с образованием высокомолекулярного вещества (полимера).

Например, при полимеризации этилена образуется полиэтилен, а при полимеризации пропилена - полипропилен.

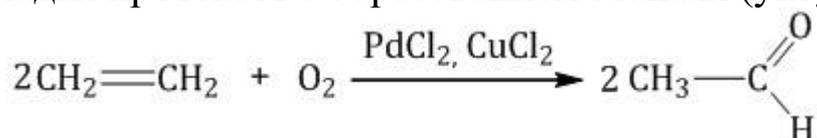


2. Окисление алкенов

В зависимости от интенсивности и условий окисление можно условно разделить на каталитическое, мягкое и жесткое.

2.1. Каталитическое окисление

Каталитическое окисление протекает под действием катализатора. Взаимодействие этилена с кислородом в присутствии солей палладия протекает с образованием этанала (уксусного альдегида)

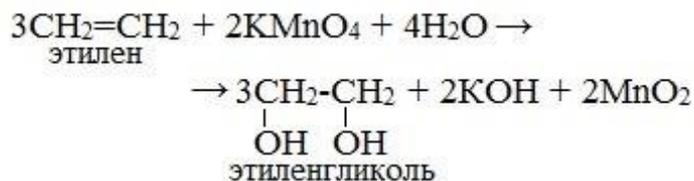


2.2. Мягкое окисление

Мягкое окисление протекает при низкой температуре в присутствии перманганата калия. При этом раствор перманганата обесцвечивается.

В молекуле алкена разрывается только π -связь и окисляется каждый атом углерода при двойной связи.

При этом образуются двухатомные спирты (диолы). Например, этилен реагирует с водным раствором перманганата калия при низкой температуре с образованием этиленгликоля (этандиол-1,2)

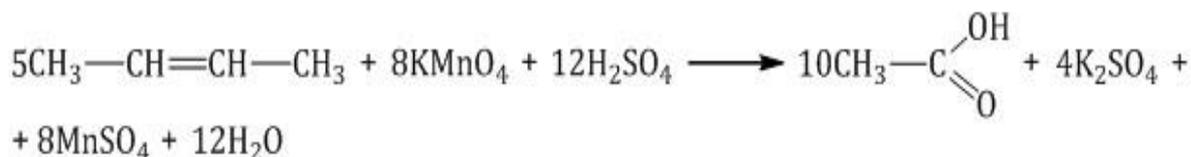


2.2. Жесткое окисление

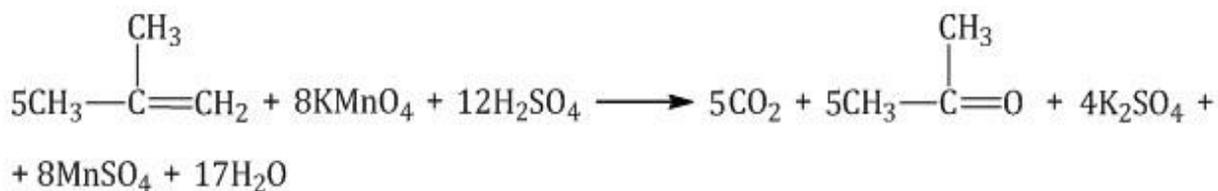
При жестком окислении под действием перманганатов или соединений хрома (VI) происходит полный разрыв двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и связей C—H у атомов углерода при двойной связи. При этом вместо разрывающихся связей образуются связи с кислородом.

Так, если у атома углерода окисляется одна связь, то образуется группа С-О-Н (спирт). При окислении двух связей образуется двойная связь с атомом углерода: С=О, при окислении трех связей - карбоксильная группа СООН, четырех - углекислый газ СO₂.

При окислении бутена-2 перманганатом калия в среде серной кислоты окислению подвергаются два фрагмента –СН=, поэтому образуется уксусная кислота:



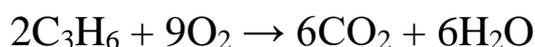
При окислении метилпропена перманганатом калия в присутствии серной кислоты окислению подвергаются фрагменты >С= и СН₂=, поэтому образуются углекислый газ и кетон:



2.3. Горение алкенов

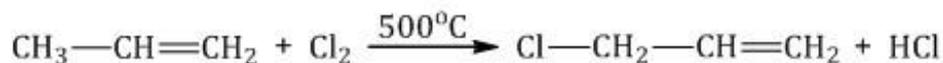
Алкены, как и прочие углеводороды, горят в присутствии кислорода с образованием углекислого газа и воды.

Например, уравнение сгорания пропилена:

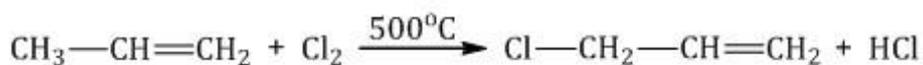


3. Замещение в боковой цепи

Алкены с углеродной цепью, содержащей более двух атомов углерода, могут вступать в реакции замещения в боковой цепи, как алканы.



При взаимодействии алкенов с хлором или бромом при нагревании до 500°С или на свету происходит не присоединение, а радикальное замещение атомов водорода в боковой цепи. При этом хлорируется атом углерода, ближайший к двойной связи. Например, при хлорировании пропилена на свету образуется 3-хлорпропен-1.



Получение алкенов

В промышленности

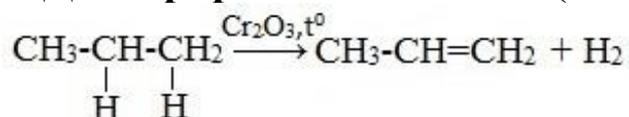
В природе алкены встречаются в меньшей степени, чем предельные углеводороды, вследствие своей высокой реакционной способности. Поскольку алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза, поэтому их получают с использованием различных реакций.

1. Крекинг алканов



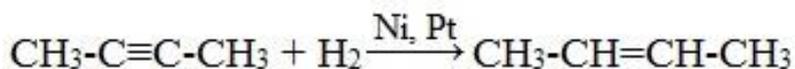
Крекинг протекает по свободнорадикальному механизму при высоких температурах (400°-700°C).

2. Дигидрирование алканов (отщепление молекул водорода)



Реакция проводится при температуре 400°C, катализатором является оксид хрома (III) или Ni.

3. Гидрирование алкинов (присоединение молекул водорода)

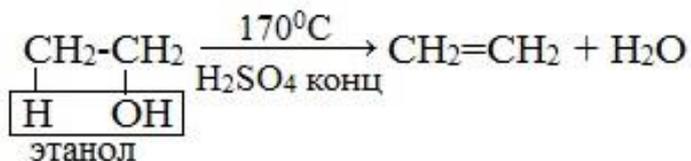


В лаборатории

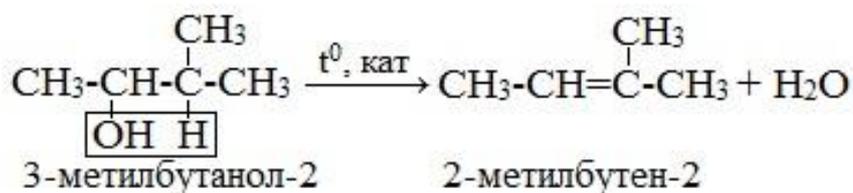
Алкены получают по реакциям отщепления (элиминирования) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи.

1. Дегидратация спиртов (отщепление молекул воды)

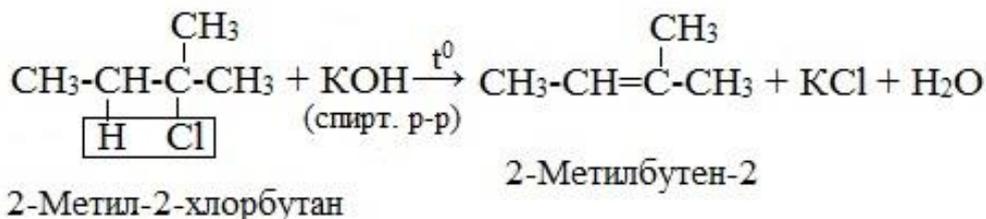
Этилен получают при нагревании этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты, как сильного водоотнимающего вещества при нагревании и недостатке спирта:



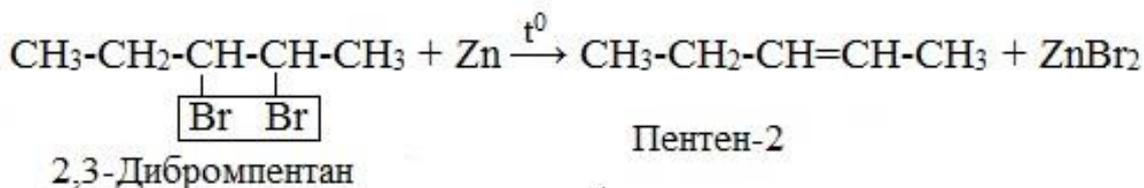
При внутримолекулярной дегидратация вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от менее гидрогенизированного соседнего атома углерода (правило А.М.Зайцева).



2. Дегидрогалогенирование моногалогеналканов действием спиртового раствора щелочи (происходит по правилу Зайцева)



3. Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов (Mg, Zn)



1.3 Алкины

Алкины – непредельные углеводороды, в молекулах которых есть одна тройная связь. Строение и свойства тройной связи определяют характерные химические свойства алкинов. Химические свойства алкинов схожи с химическими свойствами алкенов из-за наличия кратной связи в молекуле.

Гомологический ряд алкинов

Все алкины имеют общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкины, которые отличаются на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$, называют гомологами. Такие алкины образуют гомологический ряд.

Первый представитель гомологического ряда алкинов – этин (ацетилен) C_2H_2 , или $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

Общая формула гомологического ряда алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Название алкина	Формула алкина
Этин (ацетилен)	C_2H_2
Пропин	C_3H_4
Бутин	C_4H_6
Пентин	C_5H_8

Первые три члена гомологического ряда алкинов – газы, начиная с C_5H_8 по $C_{16}H_{30}$ – жидкости, начиная с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества.

Алкины плохо растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях.

Строение алкинов

Рассмотрим особенности строения алкинов на примере ацетилена.

В молекуле ацетилена присутствуют химические связи $C-N$ и $C\equiv C$. Связь $C-N$ ковалентная слабополярная одинарная σ -связь. Связь $C\equiv C$ – тройная, ковалентная неполярная, одна из связей σ , еще две: π -связи. Атомы углерода при тройной связи образуют по две σ -связи и две π -связи. Следовательно, гибридизация атомов углерода при тройной связи в молекулах алкинов – sp . При образовании σ -связи между атомами углерода происходит перекрывание sp -гибридных орбиталей атомов углерода:



При образовании π -связи между атомами углерода происходит перекрывание негибридных орбиталей атомов углерода:



Две sp -гибридные орбитали атома углерода взаимно отталкиваются, и располагаются в пространстве так, чтобы угол между орбиталями был максимально возможным.

Поэтому две гибридные орбитали атомов углерода при тройной связи в алкинах направлены в пространстве под углом 180° друг к другу. Это соответствует линейному строению молекулы. Например, молекуле ацетилена C_2H_2 соответствует линейное строение.

Молекулам алкинов с большим числом атомов углерода соответствует пространственное строение. Например, в молекуле пропина присутствует атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии, в составе метильного фрагмента CH_3 . Такой фрагмент имеет тетраэдрическое строение.

Изомерия алкинов

Для алкинов характерна структурная и пространственная изомерия.

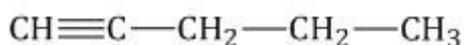
Структурная изомерия

Для алкинов характерна изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратной связи и межклассовая изомерия.

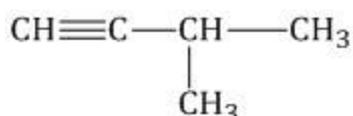
Например.

Изомеры с различным углеродным скелетом и с формулой C_4H_6 - бутин-1 и бутадиен-1,3.

Пентин-1

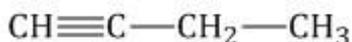


3-Метилбутин-1



Например, межклассовые изомеры с общей формулой C_4H_6 - бутин-1 и бутадиен:

Бутин-1



Бутадиен



Изомеры с различным положением тройной связи отличаются положением тройной связи в углеродном скелете

Пространственная изомерия

Алкины, которые обладают достаточно большим углеродным скелетом, могут существовать в виде оптических изомеров. В молекуле алкина должен присутствовать асимметрический атом углерода (атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями).

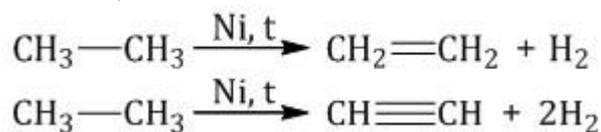
Цис-транс-изомерия для алкинов не характерна, так как по тройной связи вращение возможно.

Получение алкинов

1. Дегидрирование алканов

При дегидрировании алканов, содержащих от двух до трех атомов углерода в молекуле, образуются двойные и тройные связи.

Например, при дегидрировании этана может образоваться этилен или ацетилен:



2. Пиролиз метана

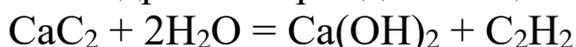
Пиролиз метана – это промышленный способ получения ацетилена.



Реакцию проводят, очень быстро пропуская метан между электродами (электродуговой способ) — примерно 0,1-0,01 секунды при температуре 1500°C.

3. Гидролиз карбида кальция

Лабораторный способ получения ацетилена – водный или кислотный гидролиз карбида кальция CaC_2 .

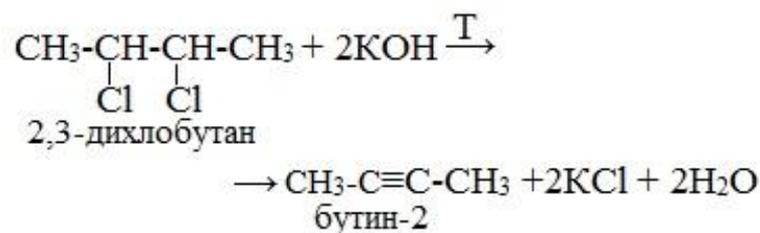


Карбид кальция можно получить, нагревая оксид кальция с углеродом.

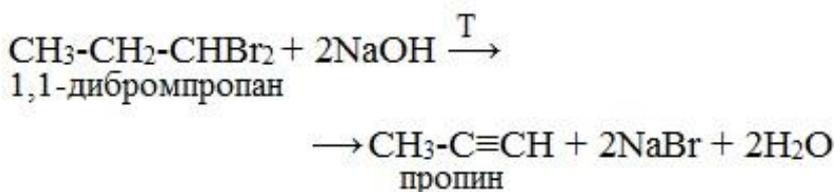
4. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

Дигалогеналканы, в молекулах которых два атома галогена расположены у одного, либо у соседних атомов углерода, реагируют с избытком спиртового раствора щелочей с образованием алкинов.

Из дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у двух соседних атомов углерода:



Из дигалогеналканов, содержащих два атома галогена у одного атома углерода:



Химические свойства алкинов

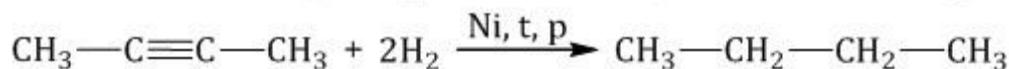
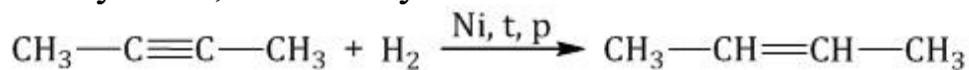
1. Реакции присоединения

Тройная связь состоит из σ -связи и двух π -связей. Сравним характеристики одинарной связи C—C, тройной связи C \equiv C и связи C—H: таким образом, тройная связь C \equiv C короче, чем одинарная связь C—C, поэтому π -электроны тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью и подвижностью. Реакции присоединения по тройной связи к алкинам протекают сложнее, чем реакции присоединения по двойной связи к алкенам.

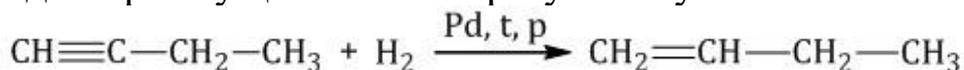
Для алкинов характерны реакции присоединения по тройной связи C \equiv C с разрывом π -связей.

1.1. Гидрирование

Гидрирование алкинов протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pt) с образованием алкенов, а затем сразу алканов. Например, при гидрировании бутин-2 в присутствии никеля образуется сначала бутен-2, а затем бутан.



При использовании менее активного катализатора (Pd, CaCO₃, Pb(CH₃COO)₂) гидрирование останавливается на этапе образования алкенов. Например, при гидрировании бутин-1 в присутствии палладия преимущественно образуется бутен-1.

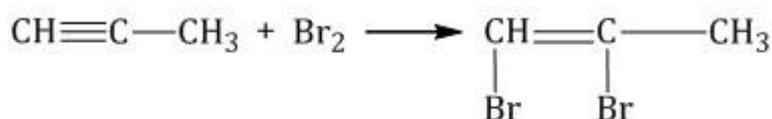


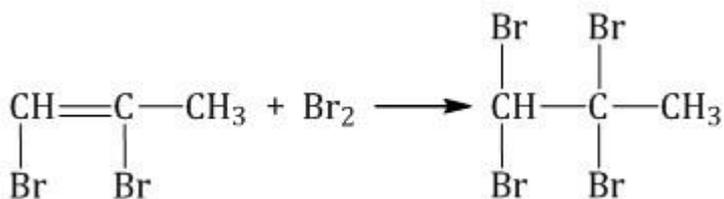
1.2. Галогенирование алкинов

Присоединение галогенов к алкинам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители - вода, CCl₄).

При взаимодействии с алкинами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это качественная реакция на тройную связь.

Например, при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен, а затем -1,1,2,2-тетрабромпропан.

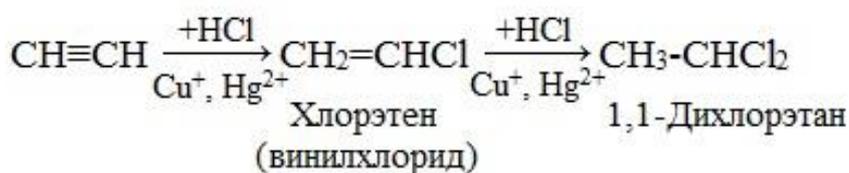




Аналогично алкины реагируют с хлором, но обесцвечивания хлорной воды при этом не происходит, потому что хлорная вода и так бесцветная).

1.3. Гидрогалогенирование алкинов

Галогеноводороды присоединяются к алкинам в две стадии. Вторая стадия идет по правилу Марковникова. Присоединение HCl в отсутствие катализатора идет очень медленно.

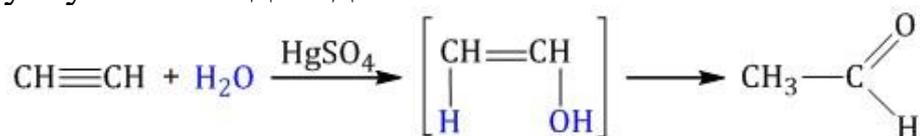


Получаемый продукт – хлористый винил (винилхлорид) – подобно этилену легко полимеризуется, образуя полимер – поливинилхлорид, который широко применяется в производстве поливинилхлоридных смол.

1.4. Гидратация алкинов

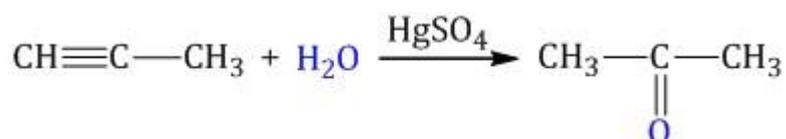
Гидратация (присоединение воды) алкинов протекает в присутствии кислоты и катализатора (соли ртути II).

Сначала образуется неустойчивый алкеновый спирт, который затем изомеризуется в альдегид или кетон. Например, при взаимодействии ацетилена с водой в присутствии сульфата ртути образуется уксусный альдегид.



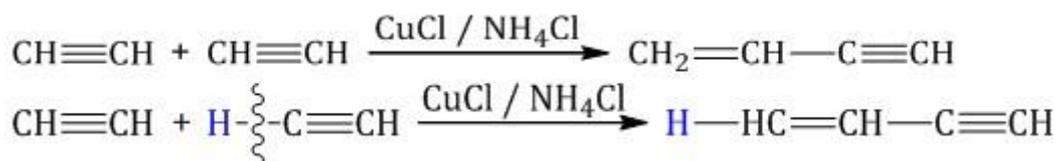
Гидратация алкинов протекает по ионному (электрофильному) механизму.

Для несимметричных алкенов присоединение воды преимущественно по правилу Марковникова. Например, при гидратации пропина образуется пропанон (ацетон).

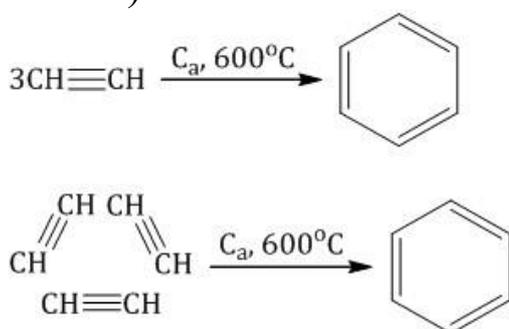


1.5. Димеризация, тримеризация и полимеризация

Присоединение одной молекулы ацетилена к другой (димеризация) протекает под действием аммиачного раствора хлорида меди (I). При этом образуется винилацетилен:



Тримеризация ацетилена (присоединение трех молекул друг к другу) протекает под действием температуры, давления и в присутствии активированного угля с образованием бензола (реакция Зелинского):



Реакции окисления

1. Горение

При сгорании алкинов происходит их полное окисление до CO_2 и H_2O . Горение ацетилена сопровождается выделением большого количества тепла.

Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает $2800\text{--}3000^\circ\text{C}$. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

2. Неполное окисление

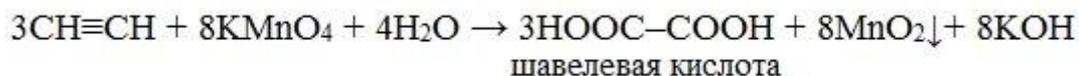
Ацетилен и его гомологи легко окисляются окислителями — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Алкины окисляются с разрывом молекулы по тройной связи. Строение продуктов окисления зависит от природы окислителя и условий проведения реакций.

Алкины обесцвечивают разбавленный раствор перманганата калия, что доказывает их ненасыщенность.

а) мягкое окисление

Мягкое окисление алкинов происходит без разрыва σ -связи $\text{C}-\text{C}$ (разрушаются только π -связи).

Например, при взаимодействии *ацетилена* с разбавленным раствором KMnO_4 при комнатной температуре образуется двухосновная щавелевая кислота:



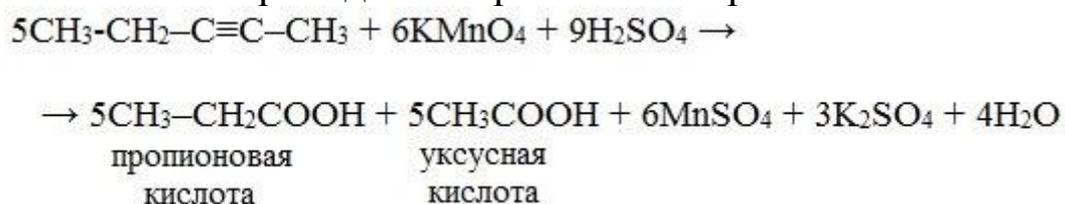
В нейтральной и слабощелочной средах на холоде образуются соли карбоновых кислот. При взаимодействии *ацетилена* с водным раствором перманганата калия образуется соль щавелевой кислоты (оксалат калия):



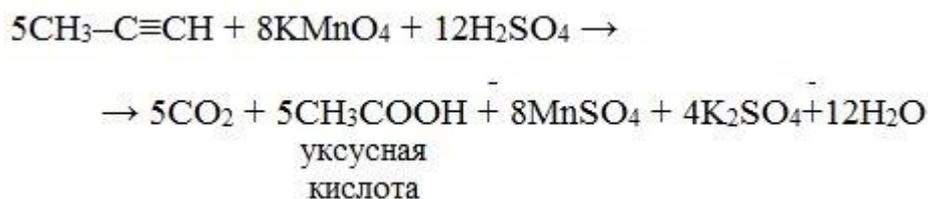
б) Жесткое окисление

При *жестком* окислении (нагревание, концентрированные растворы, кислая среда) происходит расщепление углеродного скелета молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты.

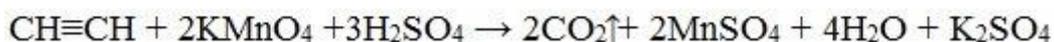
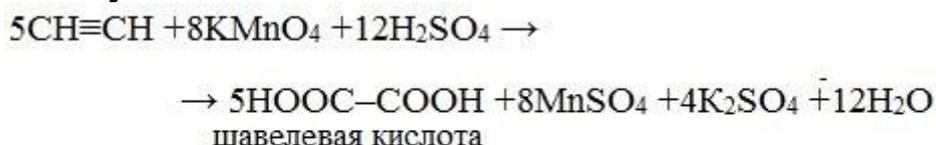
Окисление алкинов перманганатом калия в кислой среде при нагревании сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи и приводит к образованию карбоновых кислот:



Окисление алкинов, содержащих тройную связь у крайнего атома углерода, сопровождается в этих же условиях образованием карбоновой кислоты и выделением углекислого газа:



В кислой среде окисление *ацетилена* идет до щавелевой кислоты или углекислого газа:



3. Кислотные свойства алкинов

Связь атома углерода при тройной связи (атома углерода в sp -гибридизованном состоянии) с водородом значительно более полярная, чем связь $C-H$ атома углерода при двойной или одинарной связи (в sp^2 и sp^3 -гибридном состоянии соответственно). Ацетилен и его гомологи с тройной связью на конце молекулы $R-C\equiv C-H$ проявляют слабые кислотные свойства, атомы водорода на конце молекулы могут легко замещаться на атомы металлов.

Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с активными металлами, гидридами, амидами металлов и т.д. Например, ацетилен взаимодействует с натрием с образованием ацетиленида натрия.



Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра или аммиачным раствором хлорида меди (I) с образованием белого или красно-коричневого осадка соответственно. Это качественная реакция на алкины с тройной связью на конце молекулы.

Соответственно, алкины, в которых тройная связь расположена не на конце молекулы, не реагируют с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I).

1.4 Ароматические углеводороды (арены)

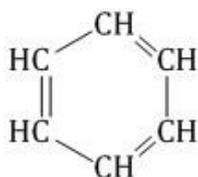
Арены (ароматические углеводороды) – это непредельные (ненасыщенные) циклические углеводороды, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Общая формула: C_nH_{2n-6} при $n \geq 6$.

Строение аренов

В молекуле бензола присутствуют три двойные связи $C=C$, три одинарные связи $C-C$ и шесть одинарных связей $C-H$.

Структурная формула бензола:



Сокращенная структурная формула бензола:

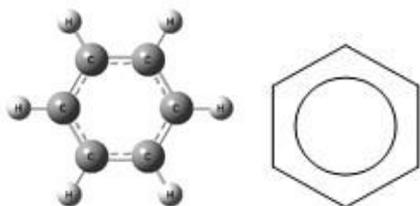


Каждый из шести атомов углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода в молекуле бензола связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы равны 120° .

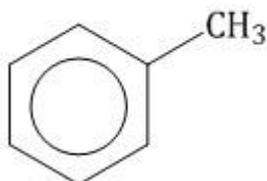
Негибридные p-орбитали атомов углерода образуют единую циклическую (ароматическую) π -систему – единое электронное облако над и под плоскостью кольца.

Номенклатура аренов

Простейший представитель гомологического ряда аренов — бензол:

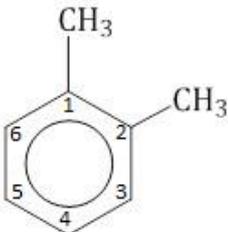


Ближайший гомолог бензола – толуол (метилбензол):



При составлении названия ароматического соединения за главную цепь принимают молекулу бензола. Если в ароматическом кольце несколько заместителей, то атомы углерода бензольного кольца нумеруются: в направлении, где больше заместителей, от самого главного заместителя (чем больше атомов углерода в радикале, тем он старше).

Например, 1,2-диметилбензол

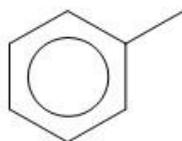


Если в молекуле бензола присутствуют два заместителя, то также используют систему специальных приставок:

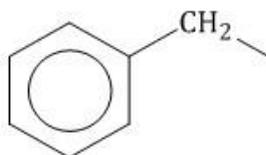
- орто - (о-) если заместители расположены у соседних атомов углерода в бензольном кольце (1,2-положения);
- мета - (м-) заместители расположены через один атом углерода (1,3-положения);
- пара - (п-) заместители расположены на противоположных сторонах кольца (1,4-положения).

Названия радикалов, содержащих ароматическое кольцо:

Фенил



Бензил



Изомерия аренов

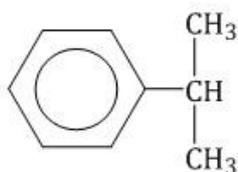
Структурная изомерия

Для гомологов бензола характерна структурная изомерия. Изомерия углеродного скелета в боковой цепи характерна для ароматических углеводородов, которые содержат три и более атомов углерода в боковой цепи.

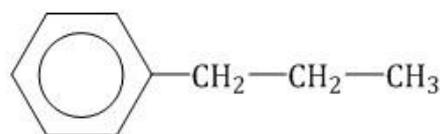
Например.

Формуле C_9H_{12} соответствуют изомеры изопропилбензол и пропилбензол:

Изопропилбензол (кумол)



Пропилбензол



Химические свойства аренов

Арены – непредельные углеводороды, молекулы которых содержат три двойных связи и цикл. Но из-за эффекта сопряжения свойства аренов отличаются от свойств других непредельных углеводородов.

Для ароматических углеводородов характерны реакции:

- присоединения,
- замещения,
- окисления (для гомологов бензола).

Бензольное кольцо представляет из себя скопление π -электронов, которое притягивает электрофилы. Поэтому для ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного замещения атома водорода у бензольного кольца. Ароматическая система бензола устойчива к действию окислителей. Однако гомологи бензола окисляются под действием перманганата калия и других окислителей.

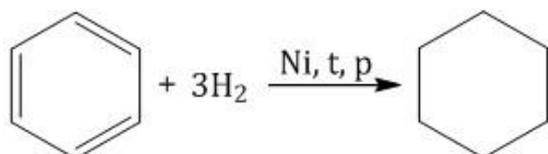
1. Реакции присоединения

Бензол присоединяет хлор на свету и водород при нагревании в присутствии катализатора.

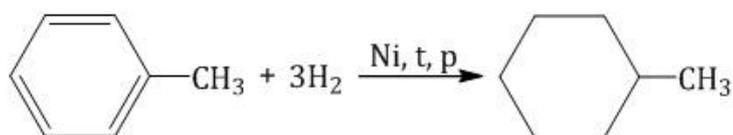
1.1. Гидрирование

Бензол присоединяет водород при нагревании и под давлением в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt и др.).

При гидрировании бензола образуется циклогексан:



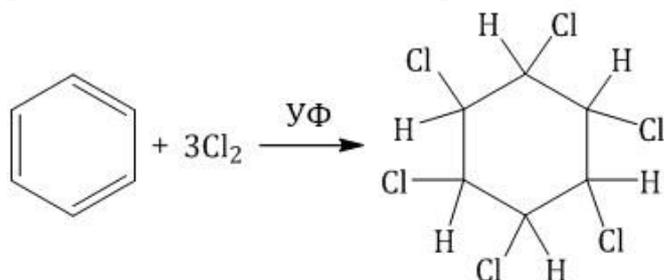
При гидрировании гомологов образуются производные циклоалканов. При нагревании толуола с водородом под давлением и в присутствии катализатора образуется метилциклогексан:



1.2. Хлорирование аренов

Присоединение хлора к бензолу протекает по радикальному механизму при высокой температуре, под действием ультрафиолетового излучения.

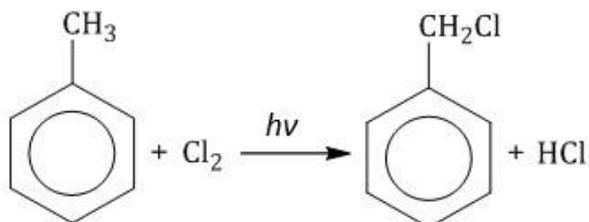
При хлорировании бензола на свету образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (гексахлоран).



Гексахлоран – пестицид, использовался для борьбы с вредными насекомыми. В настоящее время использование гексахлорана запрещено.

Гомологи бензола не присоединяют хлор. Если гомолог бензола реагирует с хлором или бромом на свету или при высокой температуре (300°C), то происходит замещение атомов водорода в боковом алкильном заместителе, а не в ароматическом кольце. Например, при хлорировании толуола на свету образуется бензилхлорид.

Если у гомолога бензола боковая цепь содержит несколько атомов углерода – замещение происходит у атома, ближайшему к бензольному кольцу («альфа-положение»).



2. Реакции замещения

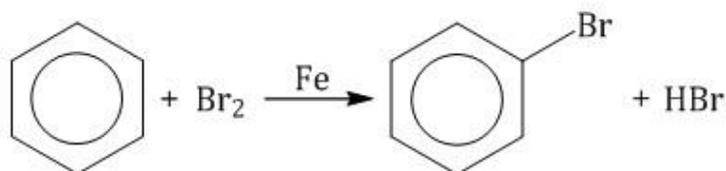
Реакции замещения у ароматических углеводородов протекают по ионному механизму (электрофильное замещение). При этом атом водорода замещается на другую группу (галоген, нитро, алкил и др.).

2.1. Галогенирование

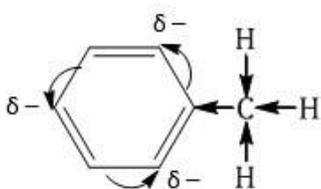
Бензол и его гомологи вступают в реакции замещения с галогенами (хлор, бром) в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeBr_3).

Ароматические углеводороды взаимодействуют с бромом при нагревании и в присутствии катализатора – FeBr_3 . Также в качестве катализатора можно использовать металлическое железо.

Бром реагирует с железом с образованием бромида железа (III), который катализирует процесс бромирования бензола:



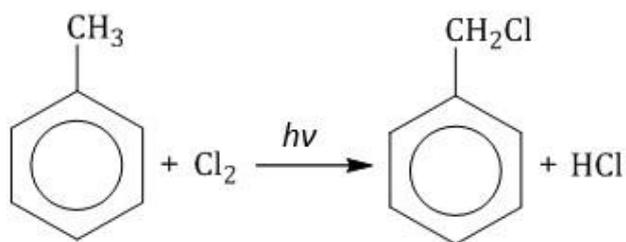
Гомологи бензола содержат алкильные заместители, которые обладают электронодонорным эффектом: из-за того, что электроотрицательность водорода меньше, чем углерода, электронная плотность связи С-Н смещена к углероду. На нём возникает избыток электронной плотности, который далее передается на бензольное кольцо.



Поэтому гомологи бензола легче вступают в реакции замещения в бензольном кольце. При этом гомологи бензола вступают в реакции замещения преимущественно в орто- и пара-положения. Например, при взаимодействии толуола с хлором образуется смесь продуктов, которая преимущественно состоит из орто-хлортолуола и пара-хлортолуола.

Мета-хлортолуол образуется в незначительном количестве.

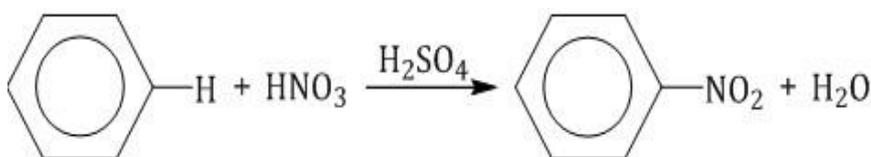
При взаимодействии гомологов бензола с галогенами на свету или при высокой температуре (300°C) происходит замещение водорода не в бензольном кольце, а в боковом углеводородном радикале.



2.2. Нитрование

Бензол реагирует с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты (нитрующая смесь).

При этом образуется нитробензол:



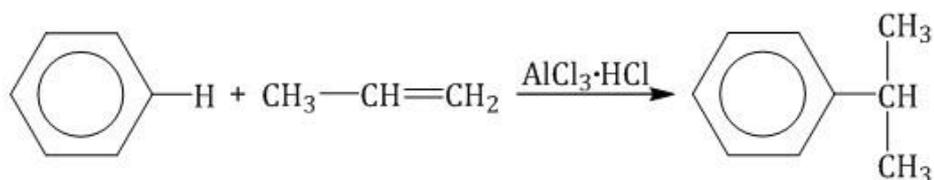
Нитрование толуола может протекать и с замещением трех атомов водорода. При этом образуется 2,4,6-тринитротолуол (тротил, тол).

2.3. Алкилирование ароматических углеводородов

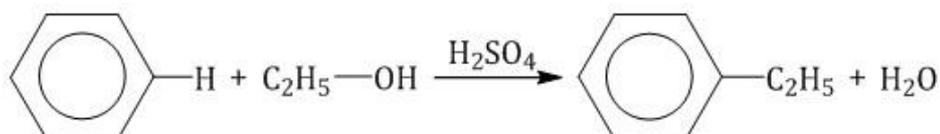
Арены взаимодействуют с галогеналканами в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeBr_3 и др.) с образованием гомологов бензола.

Ароматические углеводороды взаимодействуют с алкенами в присутствии хлорида алюминия, бромида железа (III), фосфорной кислоты и др.

Например, бензол реагирует с пропиленом с образованием изопропилбензола (кумола).



Алкилирование спиртами протекает в присутствии концентрированной серной кислоты. Например, бензол реагирует с этанолом с образованием этилбензола и воды:

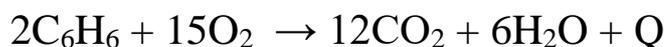


3. Окисление аренов

Бензол устойчив к действию даже сильных окислителей. Но гомологи бензола окисляются под действием сильных окислителей.

3.1. Полное окисление – горение

При горении бензола и его гомологов образуются углекислый газ и вода. Реакция горения аренов сопровождается выделением большого количества теплоты.



Бензол и его гомологи горят на воздухе коптящим пламенем. Бензол и его гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

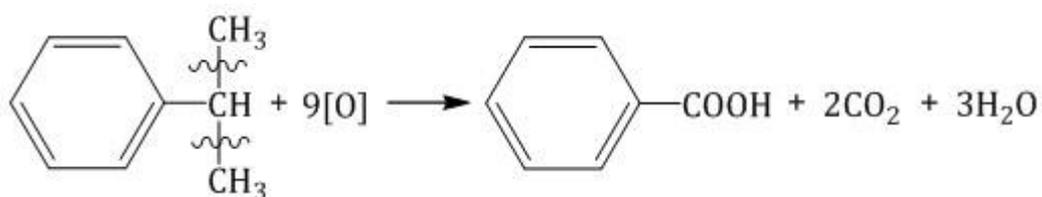
3.2. Окисление гомологов бензола

Гомологи бензола легко окисляются перманганатом и дихроматом калия в кислой или нейтральной среде при нагревании.

При этом происходит окисление всех связей у атома углерода, соседнего с бензольным кольцом, кроме связи этого атома углерода с бензольным кольцом.

Толуол окисляется перманганатом калия в серной кислоте с образованием бензойной кислоты:

Таким образом, толуол обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия при нагревании. При окислении других гомологов бензола всегда остаётся только один атом С в виде карбоксильной группы (одной или нескольких, если заместителей несколько), а все остальные атомы углерода радикала окисляются до углекислого газа или карбоновой кислоты.

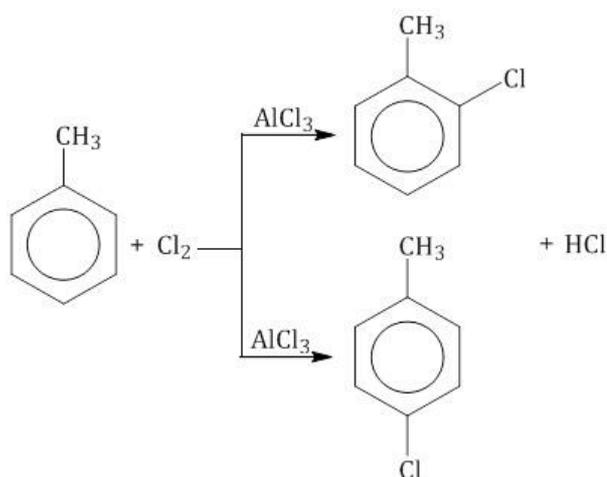


Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

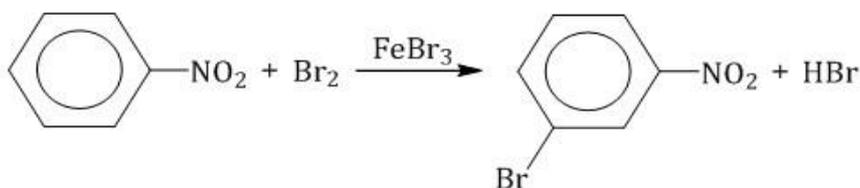
Если в бензольном кольце имеются заместители, не только алкильные, но и содержащие другие атомы (гидроксил, амино-группа, нитрогруппа и т.п.), то реакции замещения атомов водорода в ароматической системе протекают строго определенным образом, в соответствии с характером влияния заместителя на ароматическую π -систему. Заместители подразделяют на две группы в зависимости от их влияния на электронную плотность ароматической системы: электронодонорные (первого рода) и электроноакцепторные (второго рода).

Заместители первого рода	Заместители второго рода
Дальнейшее замещение происходит преимущественно в орто- и пара-положение	Дальнейшее замещение происходит преимущественно в мета-положение
Электронодонорные, повышают электронную плотность в бензольном кольце	Электроноакцепторные, снижают электронную плотность в сопряженной системе
<ul style="list-style-type: none"> • алкильные заместители: $\text{CH}_3 -$, $\text{C}_2\text{H}_5 -$ и др.; • гидроксил, амин: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$; • галогены: $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • нитро-группа: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$; • карбонил $-\text{CHO}$; • карбоксил: $-\text{COOH}$, • нитрил: $-\text{C}\equiv\text{N}$

Например, толуол при взаимодействии с хлором образует:



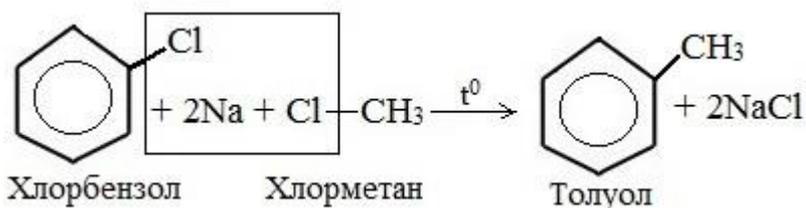
Например, при бромировании нитробензола в присутствии катализатора преимущественно образуется мета-хлортолуол. Нитро-группа—заместитель второго рода.



Получение аренов

1. Реакция Вюрца-Фиттига

Хлорбензол реагирует с хлорметаном и натрием. При этом образуется смесь продуктов, одним из которых является толуол.

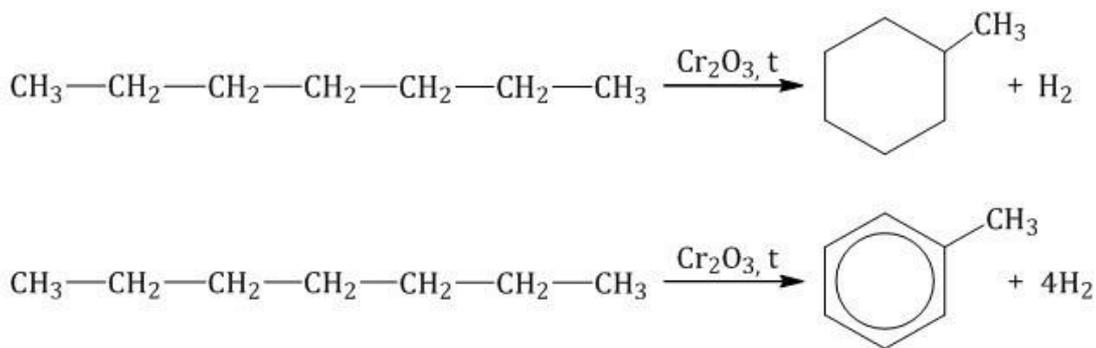


2. Дегидроциклизация алканов

Алканы с углеродной цепью, содержащей 6 и более атомов углерода в главной цепи, при дегидрировании образуют устойчивые шестиатомные циклы, т. е. циклогексан и его гомологи, которые далее превращаются в ароматические углеводороды.

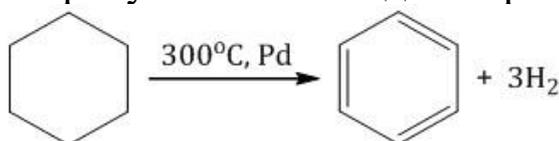
Гексан при нагревании в присутствии оксида хрома (III) в зависимости от условий может образовать циклогексан и потом бензол.

Гептан при дегидрировании в присутствии катализатора образует метилциклогексан и далее толуол:



3. Дегидрирование циклоалканов

При дегидрировании циклогексана и его гомологов при нагревании в присутствии катализатора образуется бензол или соответствующие гомологи бензола. Например, при нагревании циклогексана в присутствии палладия образуется бензол и водород



4. Декарбокислирование солей бензойной кислоты

Реакция Дюма – это взаимодействие солей карбоновых кислот с щелочами при сплавлении.

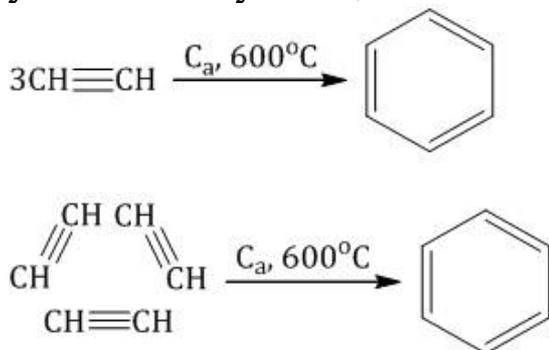


5. Алкилирование бензола и его гомологов

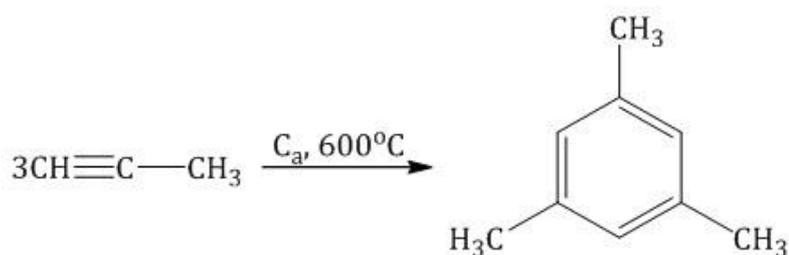
Арены взаимодействуют с галогеналканами в присутствии катализаторов (AlCl_3 , FeBr_3 и др.) с образованием гомологов бензола. Например, бензол реагирует с хлорэтаном с образованием этилбензола.

6. Тримеризация ацетилена

При нагревании ацетилена под давлением над активированным углем молекулы ацетилена соединяются, образуя бензол.



При тримеризации пропина образуется 1,3,5-триметилбензол.



Лабораторная работа №1. Свойства Углеводородов

1. Свойства алканов

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. Гексан. 3. Парафин.
4. Раствор брома в четыреххлористом углероде.
5. 0,5 %-й раствор перманганата калия.

Ход исследования.

В две пробирки наливают по 1 мл гексана. В одну из них добавляют 1 мл раствора брома в четыреххлористом углероде, в другую – столько же раствора перманганата калия и сильно встряхивают. Обесцвечивания не наблюдается, что свидетельствует о химической инертности алканов.

В другие две пробирки помещают по 0,5 г измельченного парафина (смесь высших твердых углеводородов). В одну из них добавляют раствор брома в четыреххлористом углероде, а в другую раствор перманганата калия. Обесцвечивания также не наблюдается.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Получение этилена и его свойства

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. Штативы с держателями.
3. Пробки с газоотводными трубками.
4. Фарфоровая крошка.
5. Смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты (1: 3).
6. 0,5% -й раствор перманганата калия.

7. 1%-й раствор брома в воде.

8. 1%-й раствор соды.

Ход исследования.

В сухую пробирку наливают 3...4 мл готовой смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты, бросают в неё кусочек фарфора для равномерного кипения и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку закрепляют в держателе штатива под углом 45° и нагревают в пламени спиртовки. Выделение этилена начинается с момента потемнения и закипания смеси. Не допускайте чрезмерно сильного кипения смеси!

Выделяющийся этилен пропускают:

а) в пробирку с 1...2 мл раствора брома в воде. Наблюдается обесцвечивание оранжевого раствора за счет присоединения брома к этилену;

б) в пробирку с 1...2 мл подщелоченного одной-двумя каплями соды раствора перманганата калия. Этилен в этих условиях гладко окисляется, образуя двухатомный спирт этандиол-1,2 (этиленгликоль). Малиновый цвет раствора исчезает, т.к. перманганат калия превращается в бурый осадок двуокиси марганца.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3. Получение ацетилен и его свойства

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.

2. Пробирки с отверстием в дне и газоотводными трубками.

3. Карбид кальция.

4. 1%-й раствор брома в воде.

5. 0,5%-й раствор перманганата калия.

6. Аммиачный раствор гидроокиси серебра.

Ход исследования.

В сухую пробирку с отверстием в дне помещают один-два кусочка карбида кальция. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и вертикально опускают в стакан с водой на 4...5 см. Через отверстие вода поступает в пробирку и взаимодействует с карбидом кальция. Образующийся ацетилен выделяется через газоотводную трубку. Поднимая пробирку из воды реакцию можно прекратить.

Ацетилен пропускают:

а) в пробирку с 1...2 мл раствора брома в воде. Наблюдается обесцвечивание оранжевого раствора за счет присоединения брома к ацетилену;

б) в пробирку с 1...2 мл раствора перманганата калия. Малиновая окраска раствора при этом исчезает, и выпадает бурый осадок двуокиси марганца. Ацетилен легко окисляется с распадом молекулы, образуя промежуточно щавелевую кислоту, а затем муравьиную кислоту и углекислый газ.

в) в пробирку с 2...3 мл аммиачного раствора гидроксида серебра. Выпадает грязно-белый осадок ацетиленида серебра, образующийся в результате замещения атомов водорода в молекулах ацетилена на серебро.

В заключение опыта выделяющийся ацетилен поджигают у конца газоотводной трубки. Ацетилен сгорает сильно светящимся и коптящим пламенем.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

4. Свойства бензола и его гомологов

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. Бензол.
3. Толуол.
4. Раствор брома в четыреххлористом углероде.
5. 0,1%-й раствор перманганата калия.
6. Железные опилки.
7. 20%-й раствор серной кислоты.

4.1. Бромирование бензола и толуола

Ход исследования.

В пробирку наливают 1 мл бензола, в другую – 1 мл толуола. В каждую пробирку добавляют по 1 мл раствора брома в четыреххлористом углероде. Нагревают пробирки на водяной бане. В пробирке с бензолом обесцвечивания раствора не происходит, т. к. бензол не вступает в реакцию замещения и присоединения брома в отсутствие катализаторов или инициаторов реакции.

В пробирке с толуолом происходит медленное обесцвечивание раствора, т.к. метильная группа (ориентант I рода) активирует

бензольное ядро и способствует протеканию реакции замещения атомов водорода в нем.

В пробирку с бензолом и раствором брома добавляют немного железных опилок и нагревают её. В этом случае происходит довольно быстрое обесцвечивание раствора. Объясните почему? Какова роль железа?

4.1.2. Окисление бензола и толуола

В две пробирки наливают по 1 мл раствора перманганата калия, подкисляют двумя-тремя каплями раствора серной кислоты и добавляют в одну из них пять-шесть капель бензола, а в другую – столько же толуола. Обе пробирки, периодически встряхивая, нагревают на водяной бане.

В пробирке с толуолом наблюдается постепенное изменение цвета от малинового до бурого за счет окисления толуола в бензойную кислоту. Бензол устойчив по отношению к действию перманганата калия, поэтому обесцвечивания раствора не наблюдается.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

Контрольные вопросы и упражнения

1. Назовите лабораторный способ получения алканов.
2. Из каких исходных соединений можно получить лабораторным способом пропан, изобутан, 2-метилбутан, пентан? Напишите уравнения реакций.
3. Почему метан при нормальных условиях не реагирует с бромной водой, водным раствором перманганата калия?
4. Предложите не менее 4-х способов получения пропана, пентана, изобутана, 2,2-диметилпропана. Напишите уравнения реакций.
5. Назовите лабораторный способ получения алкенов.
6. Из каких спиртов путем реакции дегидратации можно получить пропилен, 2-метилбутен-1, 2,3-диметилбутен-2, бутен-2? Напишите уравнения реакций. Какую роль выполняет серная кислота в реакции дегидратации спиртов?
7. Почему алкены в отличие от алканов легко реагируют с бромной водой и окисляются водным раствором перманганата

калия?

8. Чем объяснить яркий цвет пламени этилена и появление сажи при его горении?

9. Предложите не менее 3-х способов получения пропилена, бутена-1, изобутилена, 2,4-диметилпентена-2. Напишите уравнения реакций.

10. Назовите лабораторный способ получения ацетилен.

11. Получите ацетилен, пропин, 3-метилбутин-1, бутин-2 не менее, чем 3 способами. Напишите уравнения реакций.

12. Как отличить друг от друга метан, этилен и ацетилен? Приведите уравнения реакций.

13. Сравните условия реакций галогенирования алканов и алкенов. Предложите механизмы реакций бромирования гексана, гептана, гексена-1, нонена-1.

14. Сравните отношение к окислению алканов и алкенов. Напишите уравнения реакций окисления гексена-1, нонена-1, 2-метилбутена-1, 2,3-диметилбутена-1.

15. Сравните условия реакций бромирования бензола и толуола. Предложите механизмы реакций.

16. Сравните отношение к окислению бензола и толуола. Почему бензол устойчив к действию окислителей, а гомологи бензола окисляются сравнительно легко.

17. Напишите схемы реакций окисления этилбензола, кумола, о-ксилола, трет-бутилбензола.

18. Предложите механизмы реакций сульфирования бензола и толуола. В чем состоит особенность реакции сульфирования, по сравнению с другими реакциями электрофильного замещения.

19. Напишите схемы реакций сульфирования фенола, нитробензола, бензолсульфокислоты, этилбензола.

20. Как называются продукты реакции сульфирования ароматических углеводородов. Какими свойствами они обладают?

21. Предложите механизмы реакций нитрования бензола и толуола.

22. Как влияет метильный радикал на скорость реакции нитрования толуола по сравнению с бензолом.

ТЕМА 2 КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.1 Спирты

Спиртами называются соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), связанных с углеводородным радикалом. Вещества, у которых гидроксил находится непосредственно у бензольного кольца, называются фенолами.

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

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты: первичные, вторичные и третичные.

Физические свойства

Низшие спирты (до C_{12}) – жидкости, температуры кипения которых значительно выше, чем у соответствующих алканов из-за образования водородных связей за счёт полярной связи $\text{O}-\text{H}$.

Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях; с увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде уменьшается.

Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Изомерия

1. Изомерия углеродного радикала (начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$).
2. Изомерия положения гидроксильной группы, (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).
3. Межклассовая изомерия с простыми эфирами ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$).

Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой) или к названию углеводородного радикала добавляется слово "спирт"; также часто встречаются тривиальные (бытовые) названия:

CH_3-OH – метанол, метиловый спирт;

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ – этанол, этиловый спирт;

$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ – пропанол-2, изопропиловый спирт

OH

Получение

В промышленности.

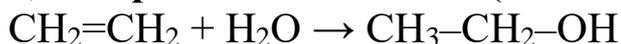
1. Метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO, Cu) при 250 °С и давлении 5-10 МПа:



Ранее метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

2. Этанол получают:

а) гидратацией этилена (H_3PO_4 ; 280 °С; 8 МПа)

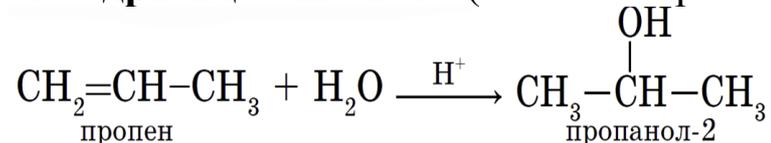


б) брожением крахмала (или целлюлозы):

крахмал $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) $\xrightarrow{\text{ферменты}}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$
(источник крахмала – зерно, картофель)

В лаборатории.

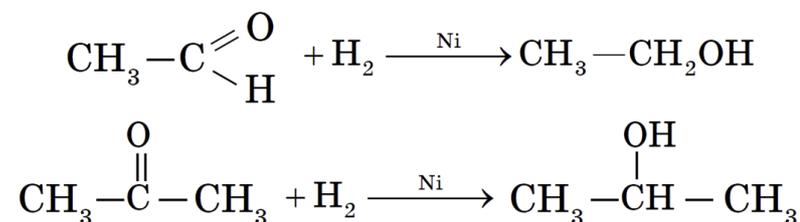
1. Гидратация алкенов (согласно правилу Марковникова):



2. Гидролиз галогенопроизводных углеводов:



3. Восстановление карбонильных соединений: альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны – вторичные.

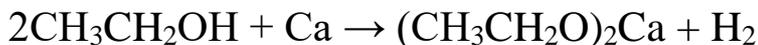
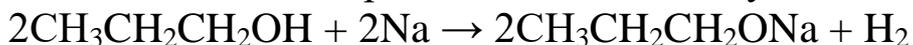


Химические свойства

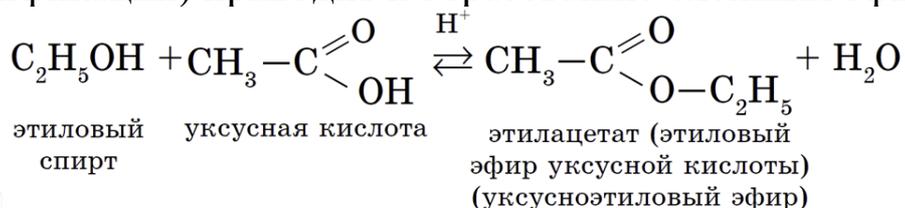
Свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$, и неподеленных электронных пар на атоме кислорода. При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: $\text{C}-\text{OH}$ (с отщеплением гидроксильной группы) или $\text{O}-\text{H}$ (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H , или элиминирование (отщепление), когда образуется двойная связь. На реакционную способность спиртов большое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

1. Реакции с разрывом связи RO–H

1.1. Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения – алкогалогениды. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

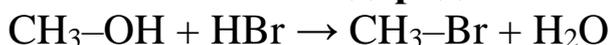


1.2. Взаимодействие с органическими кислотами (реакция этерификации) приводит к образованию сложных эфиров.



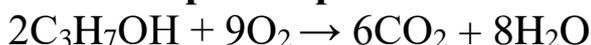
2. Реакции с разрывом связи R–OH.

2.1. С галогеноводородами:

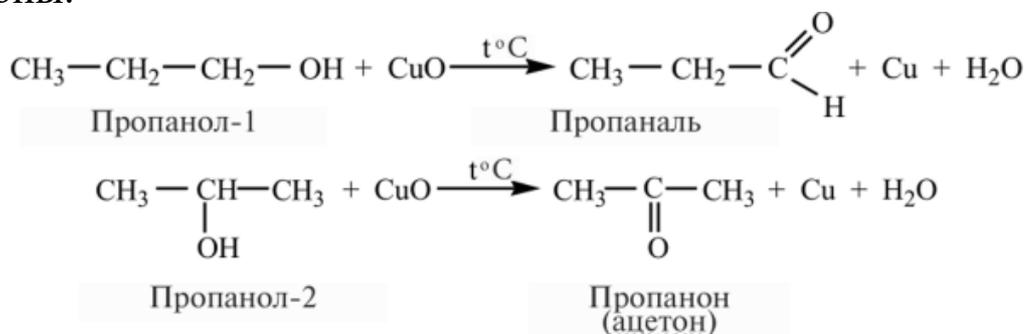


3. Реакции окисления

3.1. Спирты горят:



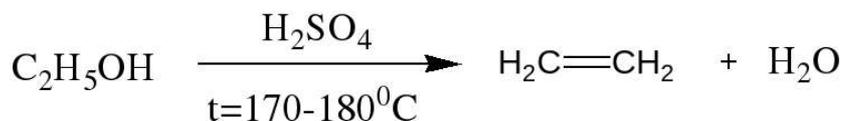
3.2. При действии окислителей: первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты), а вторичные в кетоны.



4. Дегидратация

Протекает при нагревании с водоотнимающими реагентами.

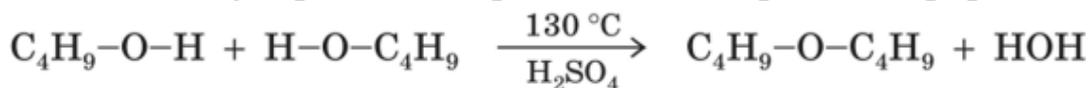
4.1. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию алкенов.



При отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода; образующийся алкен содержит

наибольшее число заместителей при двойной связи (правило Зайцева).

2. Межмолекулярная дегидратация даёт простые эфиры



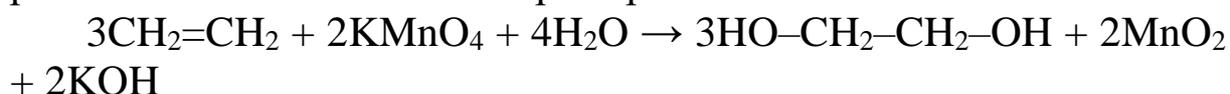
бутан-1-ол

ди-*n*-бутиловый эфир
(*n*-бутоксидбутан) ~ 60 %

Многоатомные спирты

Получение

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



2. Глицерин (пропантриол -1,2,3) получают гидролизом жиров.

Физические свойства

Этиленгликоль и глицерин – бесцветные, вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде, имеют высокие температуры кипения.

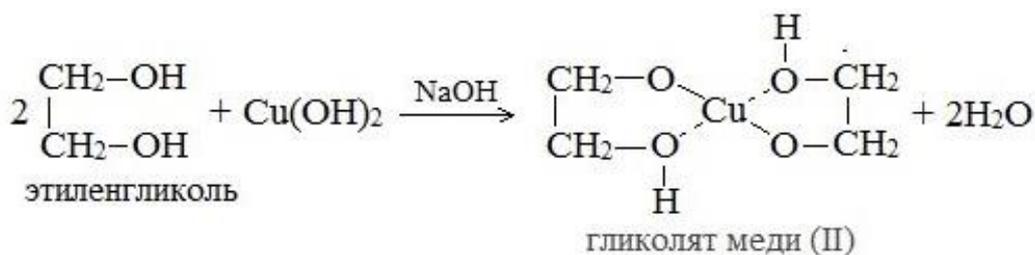
Химические свойства

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

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

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

Так, они способны растворять свежесосаждённый гидроксид меди (II) с образованием синего раствора.



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

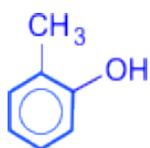


2.2 Фенолы

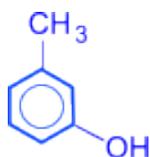
Фенолы содержат гидроксил, непосредственно связанный с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяются на одно-, двух- и многоатомные.

Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце.

орто-крезол



мета-крезол



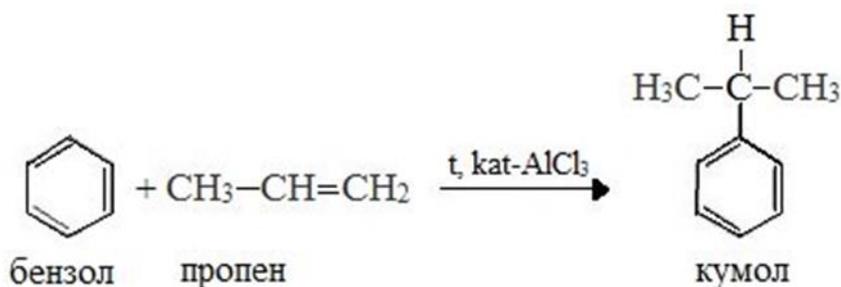
пара-крезол



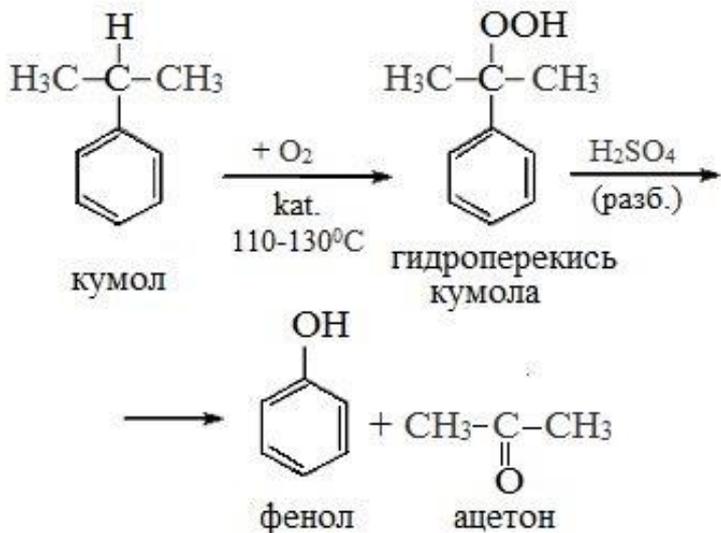
Получение

В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен, из которых получают изопропилбензол (кумол), подвергающийся дальнейшим превращениям:

1 стадия – получение кумола

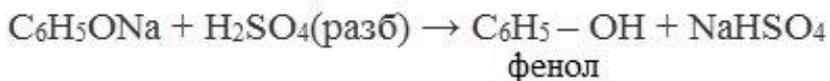
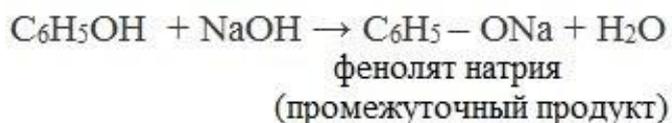


2 стадия – каталитическое окисление

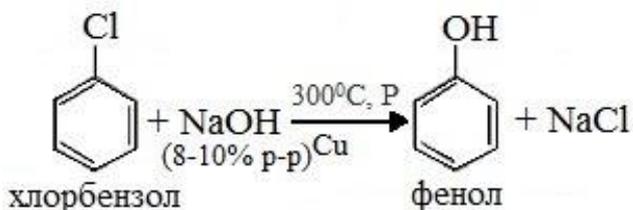


2. Из каменноугольной смолы (как побочный продукт – выход небольшой).

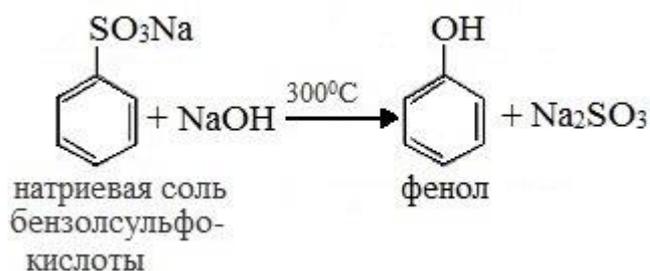
Каменноугольную смолу, содержащую в качестве одного из компонентов фенол, обрабатывают вначале раствором щелочи (образуются феноляты), а затем – кислотой:



3. Взаимодействие галогенпроизводных ароматических УВ со щелочами



4. Сплавлением солей аренсульфокислот с твёрдыми щелочами



Химические свойства

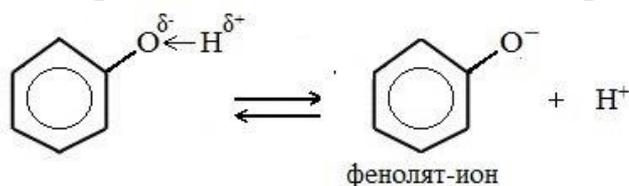
Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца.

1. Реакции с участием гидроксильной группы

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т.к. за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

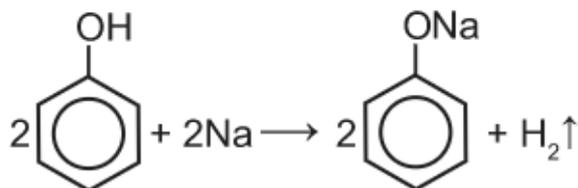
Кислотные свойства

Фенолы в водных растворах диссоциируют по кислотному типу: на фенолят-ионы и ионы водорода:

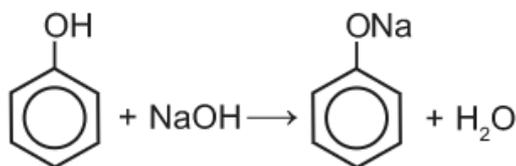


Фенол диссоциирует обратимо, это слабая кислота. В растворе фенола лакмус краснеет.

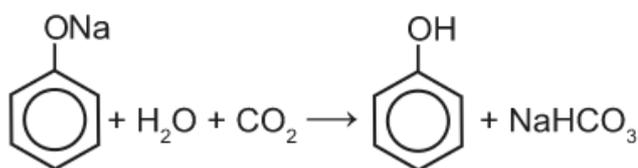
2.1 Взаимодействие с активными металлами с образованием фенолятов (сходство со спиртами)



2) Взаимодействие со щелочами с образованием фенолятов (отличие от спиртов)



Образующиеся в результате реакций феноляты легко разлагаются при действии кислот. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет фенол из фенолятов. Следовательно, **феноляты** – соли слабой карболовой кислоты, разлагаются угольной кислотой:

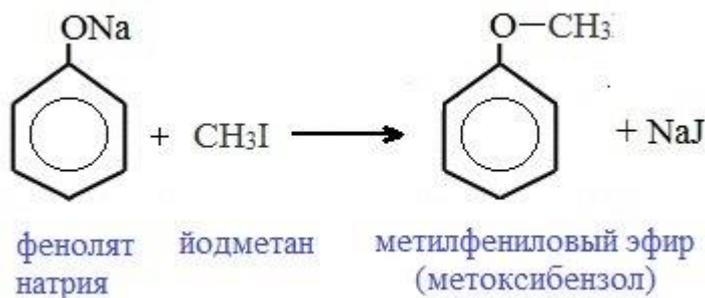


3) Образование сложных и простых эфиров

Как и спирты, фенолы могут образовывать простые и сложные эфиры. Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Сложные эфиры образуются при взаимодействии фенола с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот:

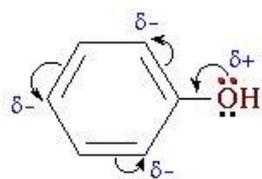


Простые эфиры образуются при взаимодействии фенолятов с алкилгалогенидами:



2. Реакции, с участием бензольного кольца

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*- положениях (+M-эффект OH-группы):

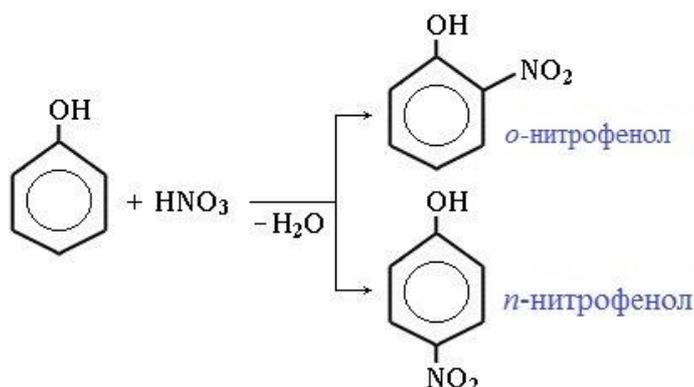


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

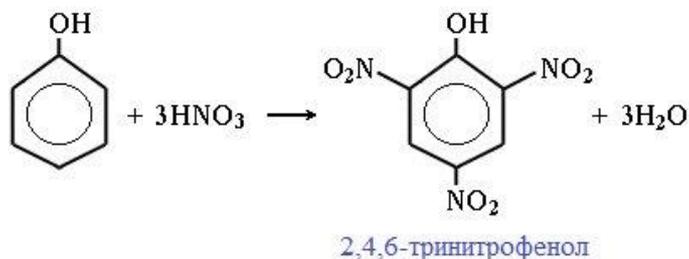
1. Реакции замещения

1.1 Нитрование

Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь *орто*- и *пара*- нитрофенолов:



При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*):

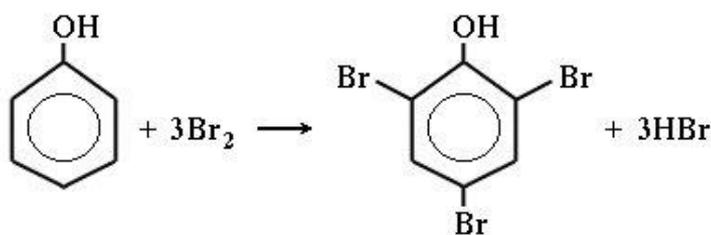


У нее кислотные свойства выражены сильнее, чем у фенола, т.к. нитрогруппы оттягивают электронную плотность от бензольного кольца и делают связь О-Н еще более полярной.

Пикриновая кислота является взрывчатым веществом, в чистом виде представляет собой желтые кристаллы.

1.2. Галогенирование

Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-tribromфенола (**качественная реакция на фенол!**):

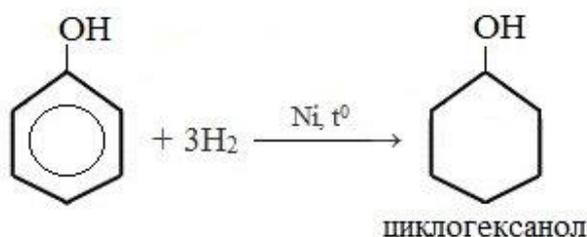


2,4,6-трибромфенол

Образуется белый осадок трибромфенола.

2. Гидрирование фенола

Эта реакция идет с разрушением ароматического кольца. Продукт реакции циклический одноатомный спирт — *циклогексильный спирт (циклогексанол)*.



циклогексанол

3. Конденсация с альдегидами

При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция поликонденсации и образуется фенолформальдегидная смола.

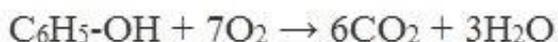
Данная реакция имеет большое практическое значение и используется при получении фенолформальдегидных смол.

4. Реакция окисления

Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет.

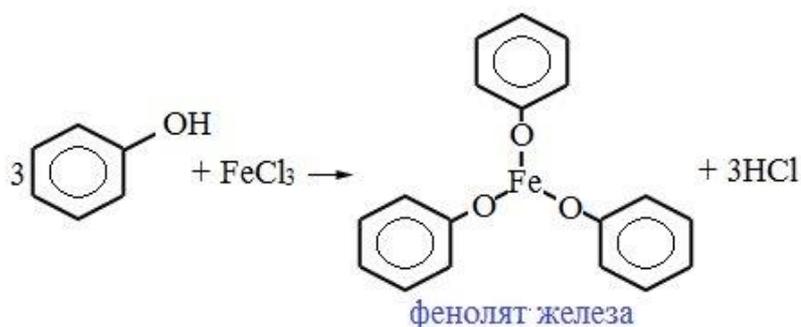
4.1. Горение (полное окисление)

Фенолы, как и большинство органических веществ, сгорают до углекислого газа и воды.



5. Качественная реакция! - обнаружение фенола

Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа.



Для фенолов реакции по связям С-О не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Лабораторная работа № 2. Свойства спиртов и фенолов

1. Образование и гидролиз алкоголята натрия

Посуда и реактивы.

1. Пробирки с газоотводными трубками.
2. Натрий.
3. Этанол.
4. Раствор фенолфталеина.
5. Лакмусовая бумага.

Ход исследования.

В сухую пробирку наливают 3 мл этанола и с помощью лакмусовой бумажки убеждаются в нейтральности спирта. После этого в пробирку бросают маленький кусочек металлического натрия и закрывают пробкой с газоотводной трубкой.

Металлический натрий бурно реагирует со спиртом с образованием этилата натрия и выделением водорода.

После завершения реакции в пробирку добавляют 1 мл воды для разложения этилата натрия на щелочь и спирт. В пробирку добавляют одну-две капли фенолфталеина и по появлению малиновой окраски судят о щелочном характере среды.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Окисление спиртов

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. Медные спирали.
3. Метанол.
4. Этанол.
5. 5%-й водный раствор дихромата калия.
6. Водный раствор серной кислоты (1:5).

2.1. Окисление спиртов оксидом меди двухвалентной.

Ход исследования. В пробирку наливают 2-3 мл метилового спирта и быстро опускают в спирт раскаленную медную спираль. Так повторяют 3-4 раза. Образовавшаяся при прокаливании медной спирали окись меди окисляет метанол до муравьиного альдегида, который обнаруживают по характерному запаху формалина.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2.2. Окисление спиртов дихроматом калия.

В пробирку к 2 мл 5%-го водного раствора дихромата калия приливают 1 мл водного раствора серной кислоты, встряхивают смесь и добавляют к ней 0,5–1,0 мл этанола. Осторожно нагревают. Изменение цвета из оранжевого в зеленый указывает на реакцию окисления этанола до уксусного альдегида, который обнаруживается по характерному запаху (лежалых яблок).

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3. Качественная реакция на полиатомные спирты

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. 1%-й раствор медного купороса.
3. 10%-й раствор едкого натра.
4. Этанол.
5. Глицерин.

Ход исследования. В двух пробирках готовят гидроксид меди. Для этого к 0,5 мл раствора медного купороса в каждой пробирке

добавляют по 0,5 мл раствора щелочи. Выпадает осадок гидроксида меди.

В первую пробирку добавляют три-четыре капли глицерина. Гидроксид меди растворяется и образуется глицерат меди темно-синего цвета.

Во вторую пробирку добавляют 0,5 мл этанола. Растворение осадка гидроксида меди не происходит. Темно-синий цвет не возникает.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

4. Свойства фенолов

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. Бромная вода концентрированная.
3. 0,5%-й раствор фенола.
4. 1%-й раствор хлорного железа.

4.1. Бромирование фенола

Ход исследования. В пробирку помещают две-три капли раствора фенола и избыток бромной воды (4–6 мл). Выпадает белый осадок. В ходе реакции происходит последовательное бромирование бензольного ядра с образованием моно-, ди- и трибромфенола. Бромирование фенола в отличие от бензола протекает очень легко.

4.2. Качественная реакция на фенол

В пробирку наливают 1 мл раствора фенола и добавляют одну-две капли 1%-го водного раствора $FeCl_3$. Возникает интенсивная фиолетовая окраска, указывающая на образование комплексного фенолята железа.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

Контрольные вопросы и упражнения

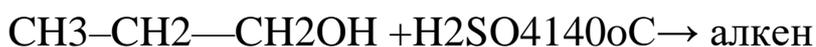
1. Какие вещества называются спиртами? Какое положение может занимать функциональная группа в спиртах?
2. Опишите физические свойства метанола и этанола
3. Какие спирты называются многоатомными? Приведите примеры одно-двух-трехатомных спиртов.

4. Почему метанол называют ядом, а этанол наркотиком?
5. Применение метанола и этанола
6. Запишите структурную формулу фенола, тривиальное название фенола
7. Физические свойства глицерина, которые применяются в парфюмерной промышленности.
8. Почему фенол проявляет кислотные свойства? Приведите примеры уравнений реакций, показывающих сходство фенола и минеральных кислот
9. В чем проявляется сходство в химических реакциях этанола и глицерина?
10. Взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Ответ подтвердите уравнениями реакций
11. Составьте уравнения реакций фенола, протекающие в ароматическом кольце.

Задания для самостоятельной работы

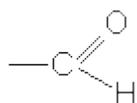
1. С какими из перечисленных веществ будет реагировать этиловый спирт: бромоводород, натрий, водород, медь, оксид меди. Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Составьте уравнения, характеризующие свойства метанола и этанола.
3. Осуществить превращения по схеме: ацетилен → этилен → этанол → бромэтан → этанол → диэтиловый эфир
4. Составьте уравнение окисления первичного спирта до соответствующего альдегида
5. Составьте уравнение окисления вторичного спирта до соответствующего кетона
6. Составьте уравнение внутримолекулярной гидратации спирта и межмолекулярной дегидратации на примере пропанола 1
7. Осуществить превращения по схеме:

$$\text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$$
8. Составить уравнения:

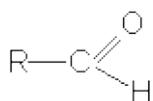


Альдегиды и кетоны

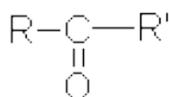
Карбонильные соединения – производные углеводородов, в которых два атома водорода при одном и том же атоме углерода замещены на атом кислорода. Результатом такого замещения является наличие в структуре молекулы органического соединения карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$. Если одна из валентностей атома углерода этой группы затрачена на образование химической связи с атомом водорода, то такая группа называется альдегидной,



а сами соединения, содержащие такую группу называются альдегидами



Если обе валентности карбонильной группы затрачены на образование связей с углеводородными радикалами, то такие соединения называются кетонами

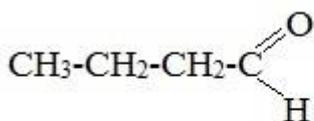


Изомерия и номенклатура предельных альдегидов и кетонов

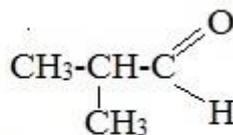
Общая формула предельных альдегидов – $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$; кетонов – $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Изомерия альдегидов

1. Изомерия углеродного скелета, начиная с C_4

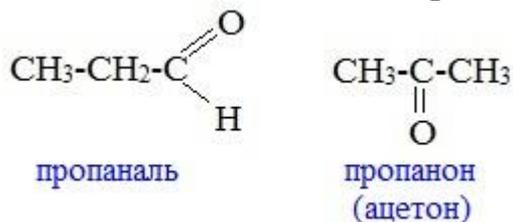


бутаналь

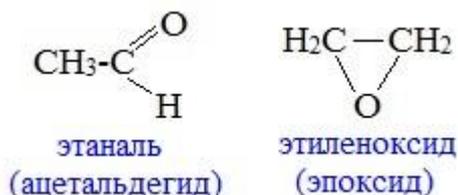


2-метилпропаналь

2. Межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C₃



с циклическими оксидами (с C₂)

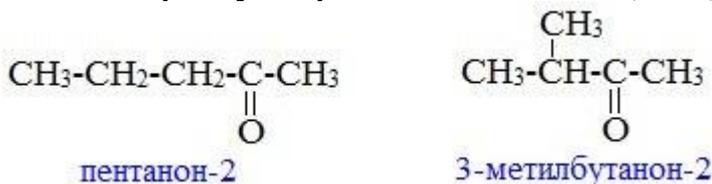


с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃)



Изомерия кетонов

1. Изомерия углеродного скелета (с C₅)



2. Изомерия положения карбонильной группы (с C₅)



3. Межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

В молекулах **альдегидов и кетонов** отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Температуры кипения кетонов несколько выше, чем у изомерных им альдегидов.

Метаналь (формальдегид) — газ, *альдегиды C₂–C₅* и *кетоны C₃–C₄* — жидкости, *высшие карбонильные соединения* — твердые

вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает. Ароматические карбонильные соединения в воде плохо растворимы.

Отличительной чертой многих альдегидов является их *запах*.

Низшие альдегиды имеют резкий запах (хотя при сильном разведении запах становится приятным и напоминает аромат плодов), *у альдегидов, содержащих C₄-C₆ – неприятный запах, высшие альдегиды и кетоны обладают цветочными запахами*. Альдегиды и кетоны хорошо растворяются в органических растворителях.

Альдегиды раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему.

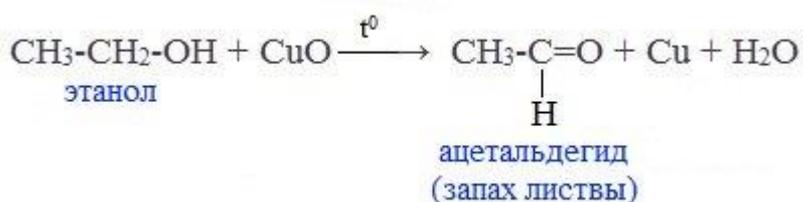
С увеличением числа атомов углерода в молекуле раздражающее действие ослабевает. Ненасыщенные альдегиды обладают более сильным раздражающим действием, чем насыщенные.

Получение

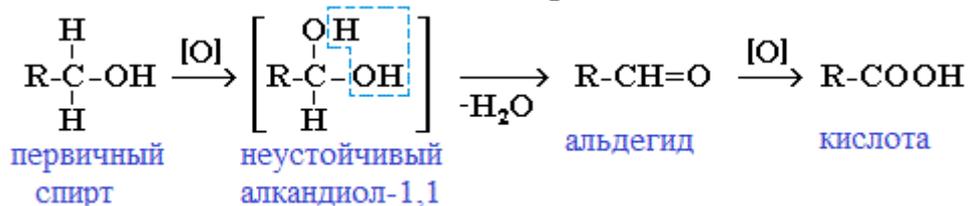
1. Окисление спиртов

В лаборатории карбонильные соединения получают окислением спиртов в жестких условиях в присутствии сильных окислителей (дихромата калия K₂Cr₂O₇ или перманганата калия KMnO₄) в серной кислоте H₂SO₄. В качестве окислителя можно использовать оксид меди (II) при нагревании.

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды:



Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот:



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:

Этим экономичным способом получают низшие альдегиды и кетоны.

4. Каталитическое дегидрирование спиртов

В промышленности альдегиды и кетоны получают дегидрированием спиртов, пропуская пары спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn).

Первичные спирты окисляются до альдегидов, а вторичные – до кетонов.



5. Щелочной гидролиз дигалогеналканов

Реакция протекает при действии водных растворов щелочей на дигалогензамещенные углеводороды, содержащие два атома галогена у одного и того же атома углерода.

При щелочном гидролизе дигалогеналканов образуются двухатомные спирты, в которых две группы OH соединены с одним атомом углерода. Эти вещества неустойчивы и при отщеплении воды, превращаются в карбонильные соединения.

Если два атома галогена связаны с *первичным* атомом углерода, то образуются *альдегиды*:

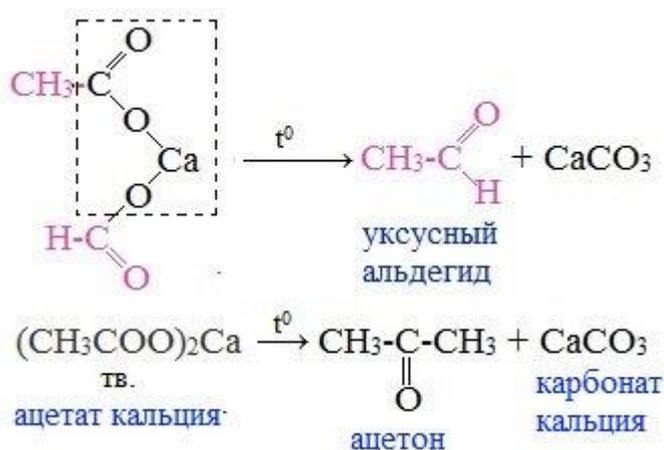


При гидролизе дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у *вторичного* атома углерода, образуются *кетоны*.

Это лабораторный способ получения карбонильных соединений.

6. Пиролиз солей карбоновых кислот

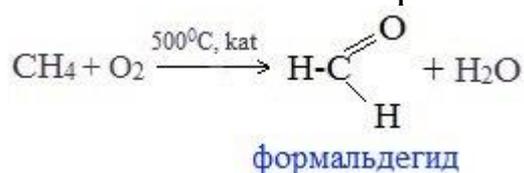
При пиролизе (термическое разложение) кальциевых, бариевых солей карбоновых кислот образуются соответствующие карбонильные соединения. Из смешанной соли муравьиной и другой карбоновой кислоты получают альдегиды, а в остальных случаях образуются кетоны.



Получение формальдегида

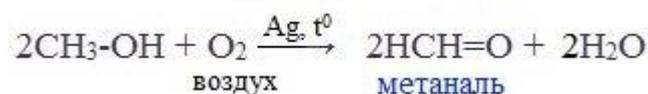
1. Окисление метана

Формальдегид в промышленности можно получить окислением метана кислородом воздуха при высоких температурах с использованием катализатора:



2. Окисление метанола

Основной промышленный способ получения формальдегида – окисление метанола с использованием серебряного катализатора при температуре 650°C и атмосферном давлении:



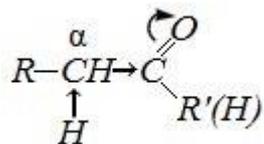
Реакция происходит на раскаленной серебряной сетке, через которую проходят пары метанола, смешанные с воздухом. Реакция настолько экзотермична, что выделяющейся в ходе ее теплоты достаточно для того, чтобы поддерживать сетку в раскаленном состоянии.

Химические свойства альдегидов и кетонов

Они определяются тем, что в состав их молекул входит карбонильная группа с полярной двойной связью $>\text{C}=\text{O}$.

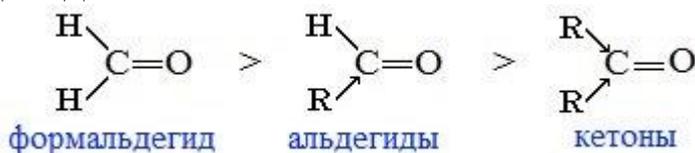
1. Высокая полярность связи $\text{C}=\text{O}$ вызывает на карбонильном атоме углерода значительный дефицит электронной плотности ($\text{C}^{\delta+}$), и по этому атому углерода возможна нуклеофильная атака. При этом, взаимодействие с нуклеофилами приводит к разрыву π -связи и образованию более прочной σ -связи.

2. Высокая полярность связи C=O вызывает на атоме углерода, соседнем с карбонильной группой (α -углеродном атоме), повышенную полярность связи C-H α -углеродного атома. Это характеризует данные соединения как *CH*-кислоты.



Для альдегидов и кетонов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму *нуклеофильного присоединения* (A_N).

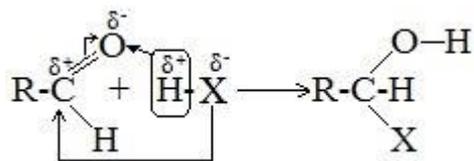
Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



Самый активный из альдегидов – формальдегид H_2CO .

1. Реакции присоединения

Присоединение большинства реагентов по двойной связи C=O происходит как ионная реакция по механизму *нуклеофильного присоединения* A_N .

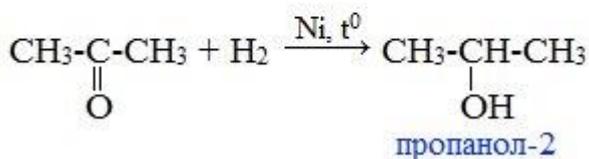
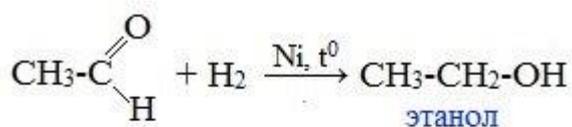


1.1. Гидрирование (восстановление)

Реакцию восстановления альдегидов и кетонов широко используют для получения спиртов. Присоединение водорода по кратной связи C=O происходит при нагревании в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd).

В результате образуются спирты соответствующего строения. Гидрирование альдегидов приводит к образованию *первичных* спиртов, гидрирование кетонов – ко *вторичным*.

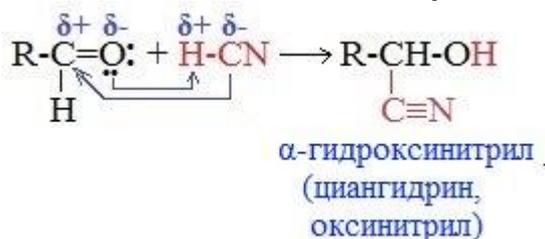
Так, при гидрировании уксусного альдегида на никелевом катализаторе образуется этиловый спирт, а при гидрировании ацетона – пропанол-2:



1.2. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN

Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с синильной кислотой, образуют *циангидрины* – органические соединения, молекулы которых содержат две функциональные группы: *циано-* $-\text{C}\equiv\text{N}$ группу и *гидроксильную* $-\text{OH}$.

Присоединение идет в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах:



Циангидрин $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CN})-\text{OH}$ — яд! Он содержится в ядрах косточек вишен, слив, персика.

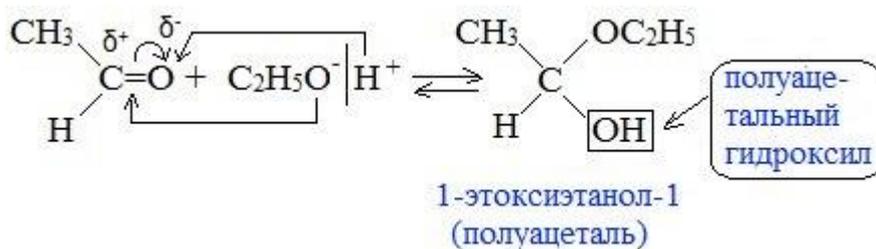
Циангидрины используют как промежуточные соединения в синтезах окси- и аминокислот. Некоторые циангидрины встречаются в растениях. Употребление таких растений в пищу может привести к тяжелым отравлениям вследствие высвобождения синильной кислоты в организме.

1.3. Взаимодействие со спиртами (в присутствии кислоты или основания как катализатора)

Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали или ацетали.

Присоединение спиртов с образованием полуацеталей:

Например:



Ацетали обладают приятным цветочным ароматом. Именно образованием ацеталей обусловлен букет выдержанных вин.

Ацеталь, полученный из масляного альдегида и поливинилового спирта, используется в качестве клея при изготовлении безосколочных стекол.

Кетоны в этих условиях *кетали* не образуют.

1.4. Гидратация (присоединение воды)

Альдегиды в водных растворах существуют в виде гидратных форм, образующихся в результате присоединения воды к карбонильной группе:



Эта реакция возможна только для *формальдегида и уксусного альдегида*.

Кетоны не реагируют с водой.

1.5. Присоединение гидросульфита натрия NaHSO₃ с образованием гидросульфитных производных альдегидов

Качественная реакция на альдегидную группу!

Альдегиды при встряхивании с концентрированным раствором гидросульфита натрия образуют кристаллические соединения:



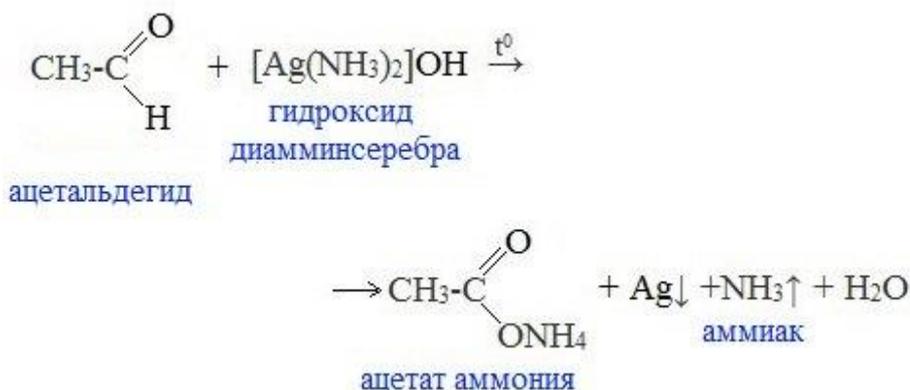
С помощью этой реакции выделяют альдегиды из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде.

2. Реакции окисления

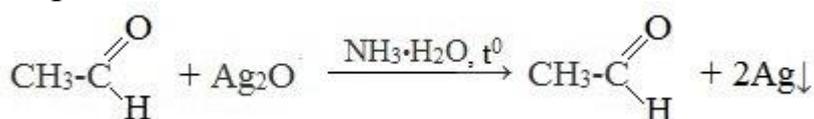
Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Окисление происходит по связи С-Н в альдегидной группе –СН=О, которая превращается при этом в карбоксильную группу –С(ОН)=О.

2.1. Реакция «серебряного зеркала» - окисление аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса)

Качественная реакция на альдегидную группу!



Упрощенно



Металлическое серебро осаждается на стенках пробирки в виде тонкого слоя, образуя зеркальную поверхность.

Кетоны не вступают в эту реакцию.

2.2. Окисление гидроксидом меди (II)

Качественная реакция на альдегидную группу!

Для реакции используют свежеприготовленный $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Голубая суспензия гидроксида меди (II) при нагревании с альдегидом приобретает окраску оранжево-красного осадка оксида меди (I):

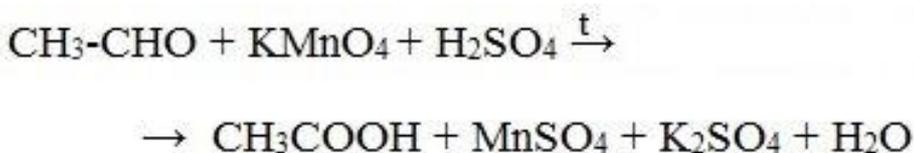


Кетоны в эту реакцию не вступают.

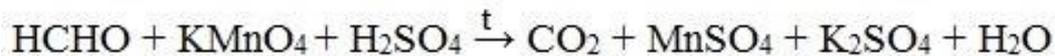
2.3. Окисление перманганатом калия

Альдегиды можно окислить подкисленным раствором перманганат калия KMnO_4 при нагревании:

Происходит обесцвечивание раствора. Альдегидная группа окисляется до карбоксильной, т.е. альдегид окисляется до соответствующей ему карбоновой кислоты.



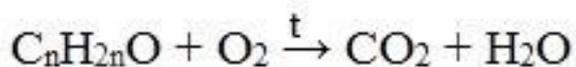
Муравьиный альдегид (формальдегид) окисляется до углекислого газа, потому что соответствующая ему муравьиная кислота неустойчива к действию сильных окислителей:



Для кетонов эта реакция не имеет практического значения, так как происходит разрушение молекулы и в результате получается смесь продуктов.

2.4. Горение (полное окисление)

Альдегиды и кетоны сгорают до углекислого газа и воды:

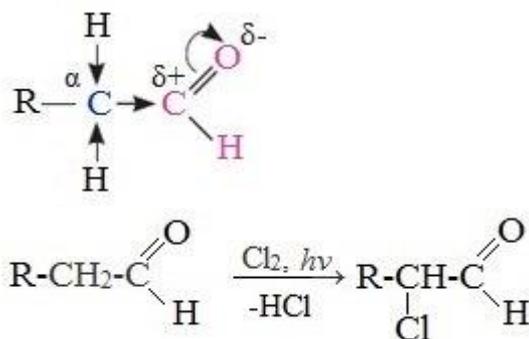


3. Реакции замещения

3.1. α -Галогенирование

Альдегиды и кетоны легко вступают в реакцию с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) с образованием α -галогенпроизводных.

Такой эффект наблюдается только для α -атома углерода, т.е. атома, следующего за альдегидной группой, независимо от длины углеродного радикала.

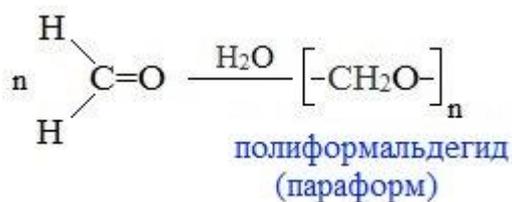


Галогенопроизводные альдегидов и кетонов проявляют слезоточивое действие и называются **лакриматорами**.

4. Полимеризация – частный случай реакций присоединения – характерна в основном для альдегидов.

4.1. Линейная полимеризация

При испарении или длительном стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*) образуется полимер формальдегида в виде белого осадка с невысокой молекулярной массой – *параформ*:

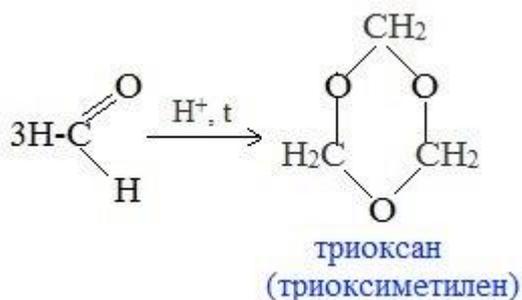


Параформ используют для изготовления волокон, пленок и других изделий.

4.2. Циклическая полимеризация (тримеризация, тетрамеризация)

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений.

а) Тример метаналь получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:



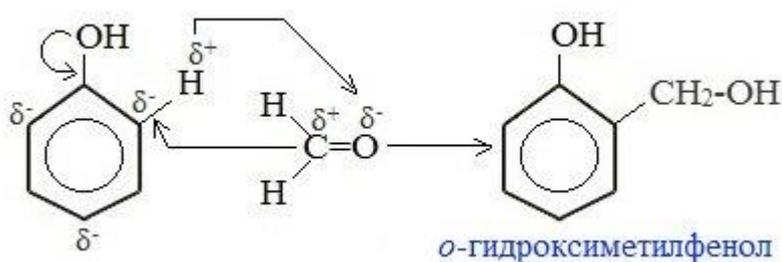
5. Реакции поликонденсации

Конденсацией называется реакция, приводящая к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углеродной связи, причем из двух или более относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула. Обычно в результате реакции конденсации выделяется молекула воды или другого вещества.

Конденсация с фенолами

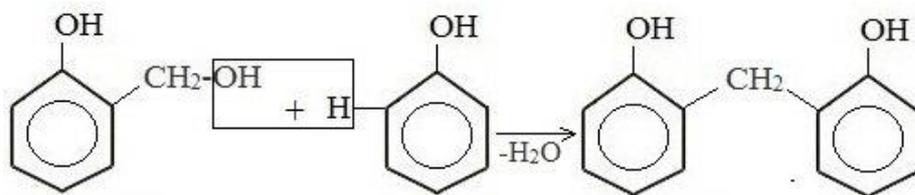
Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы — кислоты или основания).

Вначале в присутствии катализатора происходит взаимодействие между молекулой формальдегида и молекулой фенола с образованием фенолспирта:

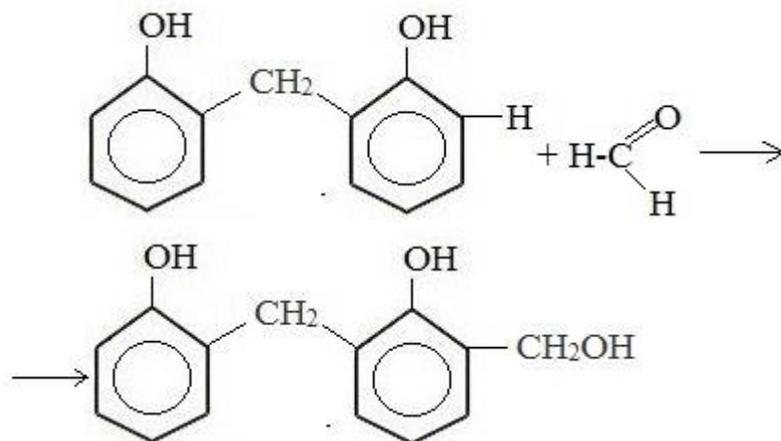


Для фенола эта реакция электрофильного замещения (S_E), а для формальдегида – нуклеофильного присоединения (A_N).

Образовавшееся соединение взаимодействует далее с фенолом с выделением молекулы воды:



Новое соединение взаимодействует с формальдегидом:



Это соединение конденсируется с фенолом, затем снова с формальдегидом и т.д.

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются фенолформальдегидные смолы, из которых получают пластмассы – фенопласты.

Фенопласты – важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготавливают большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.

Лабораторная работа №3. Свойства альдегидов и кетонов

1. Получение уксусного альдегида окислением этанола

Посуда и реактивы.

1. Пробирки с газоотводными трубками.
2. Пробирки.
3. 5 %-ный водный раствор дихромата калия.
4. Серная кислота разбавленная (1:5).
5. Этанол.
6. Фарфор битый.

Ход исследования.

В пробирку наливают 3...4 мл раствора дихромата калия, приливают 1 мл разбавленной серной кислоты, затем добавляют 2 мл этилового спирта и бросают 2-3 кусочка битого фарфора. Пробирку встряхивают, закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки опускают в пробирку с 3...4 мл дистиллированной воды так, чтобы он был слегка погружен в воду. Осторожно нагревают пробирку (примерно 5 минут) до заметного увеличения количества жидкости в приемнике. Затем вынимают конец газоотводной трубки из приемника и только после этого прекращают нагревание.

Продукт реакции в приемнике оставляют до следующих опытов.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Окисление альдегидов

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 10 % - ный раствор едкого натра.
3. 1 % - ный раствор медного купороса.
4. Раствор уксусного альдегида, полученного в предыдущем опыте.
5. Аммиачный раствор гидроксида серебра.
6. Ацетон.

2.1. Окисление альдегидов соединениями серебра

Ход исследования.

Пробирку тщательно моют горячим раствором щелочи и споласкивают дистиллированной водой. Наливают в неё 1 мл аммиачного раствора гидроксида серебра и добавляют 1 мл раствора уксусного альдегида, полученного в предыдущем опыте. Нагревают реакционную смесь на водяной бане. При этом альдегид окисляется в уксусную кислоту, а аммиачный комплекс серебра восстанавливается до металлического серебра, который осаждается на стенках, пробирки в виде зеркального слоя («серебряного зеркала»).

Во вторую пробирку наливают 0,5 мл аммиачного раствора гидроксида серебра, добавляют 3-4 капли ацетона и нагревают на водяной бане. Выделяется ли при этом металлическое серебро? Объясните различное отношение альдегидов и кетонов к действию аммиачного раствора гидроксида серебра.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2.2. Окисление альдегидов соединениями меди (II)

Ход исследования.

Пробирку наливают 1 мл щелочи и добавляют по каплям раствор медного купороса до образования осадка. К полученному осадку приливают 1 мл уксусного альдегида и нагревают смесь на водяной бане. При этом уксусный альдегид окисляется в уксусную кислоту, а медь (II) (окисная) восстанавливается до меди (I) (закисной). Выпадает рыжий осадок закиси меди.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2.3. Замещение атомов водорода у α -углеродных атомов альдегидов и кетонов

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 2 %-ный раствор йода в 5 %-ном растворе йодистого калия.
3. Раствор уксусного альдегида из опыта № 1.
4. Ацетон.
5. 5 %-ный раствор едкого натра.

Ход исследования.

- 1) К 1 мл 2 % раствора йода в 5 %-ном растворе йодистого

калия прибавляют 2 капли ацетона и 1...2 мл воды. Выдерживают реакционную смесь 3...4 минуты. После этого добавляют по каплям 3 %-ный раствор едкого натра до исчезновения окраски. Из раствора выделяются желтые кристаллы йодоформа с резким запахом.

2) 1 мл раствора уксусного альдегида прибавляют 1...2 мл раствора йода и через 3...4 минуты – по каплям раствор щелочи до исчезновения окраски. Образуются светло-желтые кристаллы йодоформа. Объясните о помощи уравнений реакций – почему при действии йода и щелочи на уксусный альдегид и ацетон образуется один и тот же продукт-йодоформ?

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

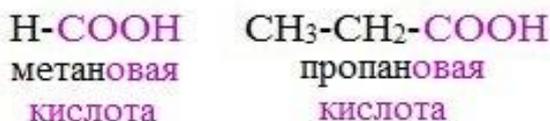
2.4 Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу – COOH.

По числу карбоксильных групп различают одноосновные, двухосновные и т.д. карбоновые кислоты.

По характеру углеводородного радикала различают насыщенные, ненасыщенные, ароматические, гетероциклические кислоты.

По систематической (IUPAC) названия карбоновых кислот образуют из названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса -овая и слова кислота.



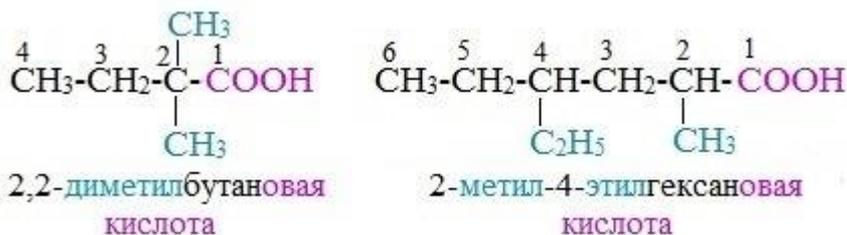
Правила составления названий карбоновых кислот по систематической (заместительной) номенклатуре ИЮПАК

1. За основу выбирают самую длинную углеводородную цепь, содержащую карбоксильную группу.

2. Нумерацию главной углеродной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы.

3. Указывают положение заместителей и их названия, первым из них указывается наиболее простой. Несколько одинаковых заместителей указывают с помощью приставки -ди, -три, -тетра и т. д.

4. К названию соответствующего алкана прибавляют суффикс -овая и слово кислота.



По систематической номенклатуре названия непредельных кислот образуются от названия соответствующего алкена (алкина, диена), добавляя к нему суффикса -овая и цифрой указывают положение двойной связи. Нумерацию углеродной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы.

Названия многоосновных кислот производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффиксов «дио-вая», -триовая и т.д. и слова «кислота»:

HOOC-COOH - этандиовая (щавелевая) кислота

HOOC-CH₂-COOH - пропандиовая (малоновая) кислота

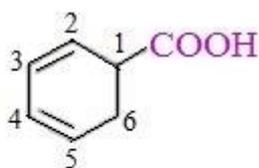
Часто карбоксильную группу рассматривают как заместитель в молекуле углеводорода. При этом в названии употребляют словосочетание «карбоновая кислота» и в нумерацию атомов углерода цепи атом углерода карбоксильной группы не включают.

Данный способ чаще применяют в случаях, когда карбоксильная группа связана с циклической структурой.





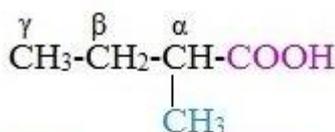
бензол-1,3-дикарбоновая кислота (изофталевая)



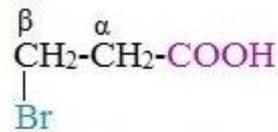
циклогексадиен-2,4-карбоновая кислота

Для органических кислот широко используют тривиальные названия, которые обычно отражают природный источник, где были впервые обнаружены эти соединения (H-COOH — муравьиная кислота, CH₃-COOH — уксусная кислота, CH₃-CH₂-CH₂-COOH — масляная).

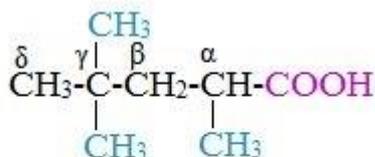
Положение заместителей по отношению к карбоксильной группе в тривиальных названиях обозначают греческими буквами, начиная с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой: α, β, γ и др.:



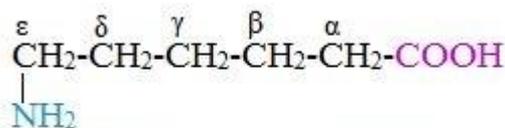
α-метилмасляная кислота
(2-метилбутановая кислота)



β-бромпропионовая кислота



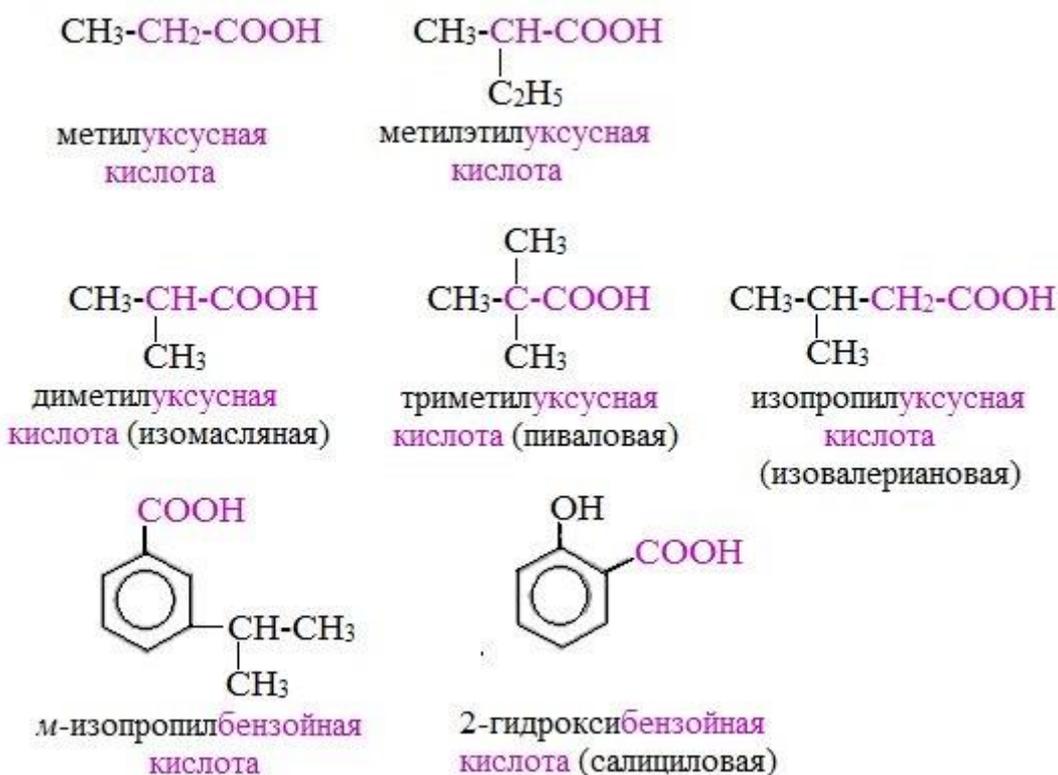
α, γ, γ-триметилвалериановая кислота



ε-аминокапроновая кислота

Формулы и названия важнейших карбоновых кислот по тривиальной и международной номенклатуре

По рациональной номенклатуре насыщенные монокарбоновые кислоты рассматривают как производные уксусной кислоты, ароматические — бензойной кислоты:



Примеры названия карбоновых кислот:



Физические свойства карбоновых кислот

Низшие насыщенные карбоновые кислоты (C1-C3) при обычных условиях представляют собой легкоподвижные жидкости, обладающие характерным острым запахом. Например, этановая (уксусная) кислота имеет характерный «уксусный» запах.

Кислоты состава C4-C9 – вязкие маслянистые жидкости с неприятным запахом, напоминающим запах пота, плохо растворимые в воде (разветвленные кислоты до C13 — жидкости). Высшие карбоновые кислоты (с C10) — твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Алифатические карбоновые кислоты с количеством атомов углерода более 10 относят к *высшим жирным кислотам (ВЖК)*, так как подавляющее большинство из них могут быть выделены из жиров животного или растительного происхождения.

Ненасыщенные кислоты при комнатной температуре – жидкости. Все дикарбоновые и ароматические кислоты при комнатной температуре – кристаллические вещества.

Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы кислот растворимость в воде уменьшается. Высшие карбоновые кислоты, например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ – бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде.

Монокарбоновые кислоты хорошо растворяются также во многих органических растворителях.

С увеличением числа атомов углерода в молекулах кислот и соответственно, с ростом относительной молекулярной массы температура кипения увеличивается, запах ослабевает и исчезает.

Карбоновые кислоты имеют аномально высокие температуры кипения из-за наличия межмолекулярных водородных связей. Водородная связь, образуемая водородом гидроксильной группы одной молекулы с карбонильным кислородом другой, более прочная, чем в спиртах.

В твердом и жидком состоянии молекулы насыщенных монокарбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей в устойчивые *циклические димеры*:



Между двумя молекулами могут устанавливаться две водородные связи, это и обуславливает сравнительно большую прочность димерных молекул.

Муравьиная кислота $HCOOH$ – бесцветная жидкость с резким запахом, кипит при $101^{\circ}C$. Растворяется в воде в любых количествах. Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев,

в крапиве, и хвое ели. Вызывает ожоги на коже. Ожог крапивой – это результат раздражающего действия муравьиной кислоты.

Уксусная кислота CH_3COOH при обычной температуре – бесцветная жидкость, кислая на вкус, с резким запахом. Температура кипения 100%-й уксусной кислоты – 118°C . Безводная уксусная кислота застывает при температуре ниже $+16,80^\circ\text{C}$, образуя красивые кристаллы, похожие на лед, поэтому ее называют *ледяной уксусной кислотой*. В кристаллах между молекулами уксусной кислоты образуются особенно прочные водородные связи.

3-9% водный раствор кислоты известен под названием столового уксуса, который применяется как приправа к пище. 70-80% уксусная кислота называется уксусной эссенцией.

Уксусная кислота смешивается во всех отношениях с водой, спиртом, эфиром, бензолом. Ледяная уксусная кислота хороший растворитель многих органических веществ. Концентрированные растворы уксусной кислоты при попадании на кожу вызывают ожоги.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты – твердые вещества, белого цвета, жирные на ощупь, нерастворимы в воде, умеренно растворимы в спирте, эфире, хлороформе и других органических растворителях.

Простейшая ароматическая кислота – бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – легко возгоняется, т.е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении её пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей. В холодной воде растворяется плохо. Хорошо растворяется в спирте и эфире.

Получение карбоновых кислот

Некоторые карбоновые кислоты встречаются в природе в свободном состоянии (муравьиная, уксусная, масляная, валериановая и др.). Однако, основным источником карбоновых кислот является органический синтез.

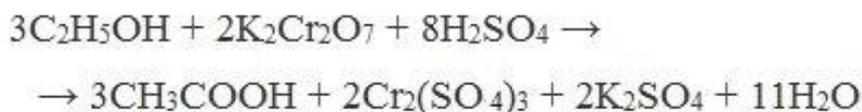
Общие способы получения карбоновых кислот

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов под действием различных окислителей

Окисление спиртов

В качестве окислителей применяют KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Например:



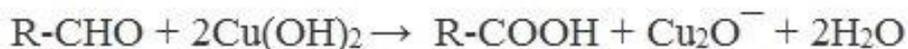
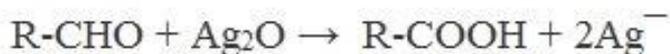
Окисление альдегидов

Для окисления альдегидов используются те же реагенты, что и для спиртов.

При окислении перманганатом калия происходит обесцвечивание фиолетово-розового раствора.

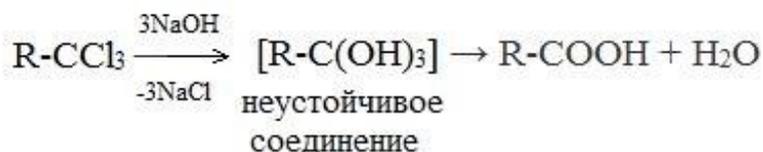
При окислении дихроматом калия — цвет меняется с оранжевого на зеленый.

А также для них характерны реакции «серебряного зеркала» и окисление гидроксидом меди (II) — качественные реакции альдегидов:



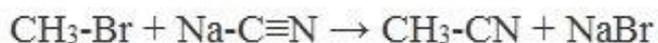
2. Гидролиз галогензамещенных углеводов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода

В результате реакции образуются спирты, содержащие три группы OH у одного атома углерода. Такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:

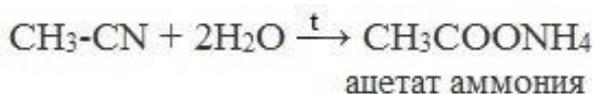


3. Получение карбоновых кислот из цианидов (нитрилов)

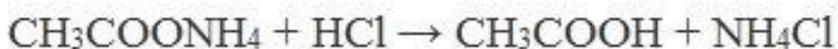
Этот способ позволяет наращивать углеродную цепь при получении исходного цианида. Дополнительный атом углерода вводят в состав молекулы, используя реакцию замещения галогена в молекуле галогенуглеводорода цианидом натрия:

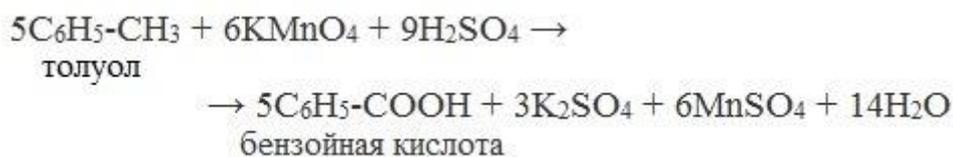


Образующийся нитрил уксусной кислоты CH₃-CN (ацетонитрил, метилцианид) при нагревании гидролизуется с образованием ацетата аммония:



При подкислении раствора выделяется кислота:

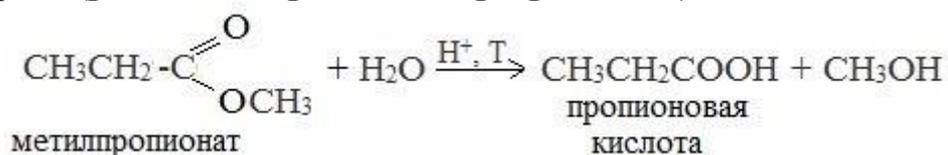




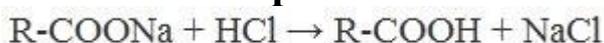
В лаборатории

1. Гидролиз сложных эфиров

При кислотном гидролизе получают карбоновые кислоты и спирты (реакция обратная этерификации):

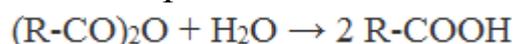


2. Из солей карбоновых кислот



3. Гидролиз ангидридов кислот

При легком нагревании с водой ангидриды образуют соответствующие карбоновые кислоты:



4. Щелочной гидролиз галоген производных карбоновых кислот

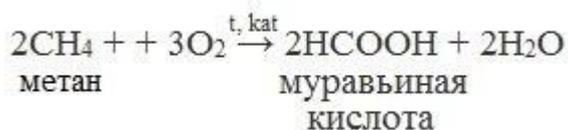
Специфические способы получения важнейших кислот

Способы получения HCOOH

1. Взаимодействие оксида углерода (II) с гидроксидом натрия

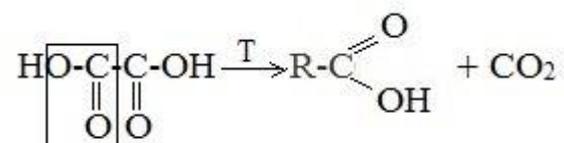
Муравьиную кислоту получают нагреванием под давлением гидроксида натрия и оксида углерода (II) под давлением и обработкой полученного формиата натрия серной кислотой:

2. Каталитическое окисление метана



3. Декарбоксилирование щавелевой кислоты

Муравьиную кислоту можно получить при нагревании щавелевой кислоты:

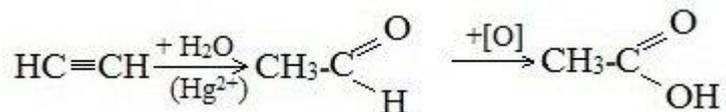


Способы получения CH_3COOH

Получение уксусной кислоты для химических целей

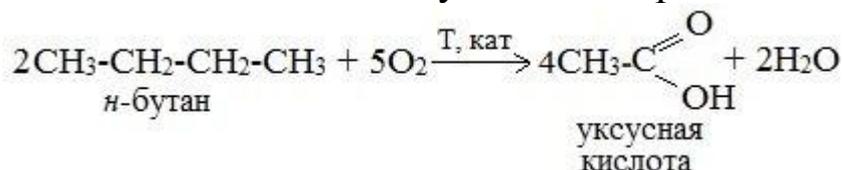
1. Синтез из ацетилен

Данный способ получения уксусной кислоты основан на окислении уксусного альдегида, который в свою очередь получают из ацетилен по реакции Кучерова (ацетилен получают из очень доступного сырья — метана):



2. Каталитическое окисление бутана

Большое значение имеет способ получения уксусной кислоты, основанный на окислении бутана кислородом воздуха:



Процесс получения уксусной кислоты из метана является многостадийным (метан – ацетилен – уксусный альдегид – уксусная кислота). Ее получение окислением бутана сокращает число стадий, что дает большой экономический эффект.

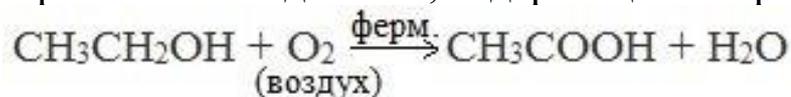
3. Каталитическое карбонилирование метанола



Получение уксусной кислоты для пищевых целей

4. Уксуснокислое брожение этанола

Уксусную кислоту для пищевых целей получают уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих спирт (вино. пиво):

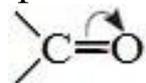


Химические свойства карбоновых кислот

Для насыщенных монокарбоновых кислот характерна высокая реакционная способность. Она определяется в основном наличием в их структуре карбоксильной группы.

Карбоксильная группа представляет собой сопряженную систему, в которой неподеленная пара электронов атома кислорода гидроксильной группы вступает в сопряжение с π -электронами карбонильной группы (p, π -сопряжение). Вследствие +M-эффекта

со стороны группы –ОН электронная плотность в сопряженной системе смещена в сторону атома кислорода карбонильной группы неподделенные пары электронов которого не участвуют в сопряжении. В результате смещения электронной плотности связь О-Н оказывается сильно поляризованной (по сравнению со спиртами и фенолами), что приводит к появлению в карбоксильной

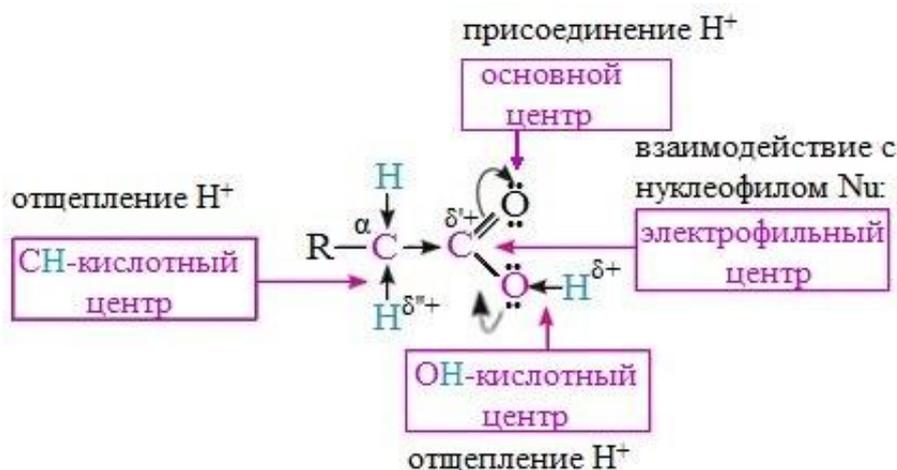


группе ОН-кислотного центра.

Но в то же время за счет +M-эффекта со стороны группы –ОН в молекулах карбоновых кислот в некоторой степени уменьшается частичный положительный заряд (δ^+) на атоме углерода карбонильной группы по сравнению с альдегидами и кетонами.

Кроме того, вследствие –I-эффекта карбоксильной группы в молекуле карбоновой кислоты происходит смещение электронной плотности с углеводородного остатка, что приводит к появлению СН-кислотного центра у α -углеродного атома.

Исходя из строения, в молекулах карбоновых кислот можно выделить реакционные центры, определяющие возможные реакции с их участием.



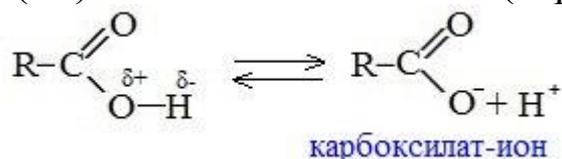
Химические свойства карбоновых кислот (на примере уксусной кислоты)

1. Реакции с разрывом связи О-Н (кислотные свойства) карбоновых кислот обусловлены подвижностью атома водорода карбоксильной группы и их способностью отщеплять его в виде протона)

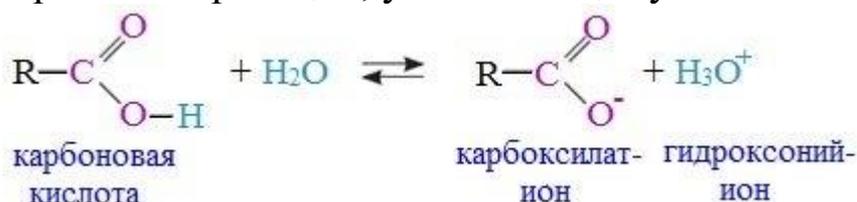
Предельные монокарбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот.

1.1. Диссоциация

В водных растворах монокарбоновые кислоты ведут себя как одноосновные кислоты: они диссоциируют с образованием протона (H^+) и кислотного остатка (карбоксилат-иона):



Уравнение реакции, учитывающее участие молекулы воды:



Растворы карбоновых кислот изменяют окраску индикаторов, имеют кислый вкус, проводят электрический ток.

Тем не менее, монокарбоновые кислоты являются **слабыми кислотами**. Наиболее сильной в гомологическом ряду насыщенных кислот является муравьиная кислота, в которой группа $-COOH$ связана с атомом водорода.

В гомологическом ряду предельных монокарбоновых кислот кислотные свойства уменьшаются от муравьиной кислоты к высшим карбоновым кислотам.



Такие заместители, как хлор или фенильный радикал, оттягивают на себя электронную плотность и, следовательно, вызывают отрицательный индукционный эффект ($-I$). Оттягивание электронной плотности от карбоксильного атома водорода приводит к повышению кислотности карбоновой кислоты.

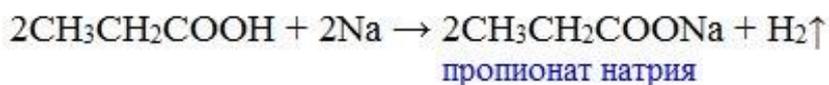
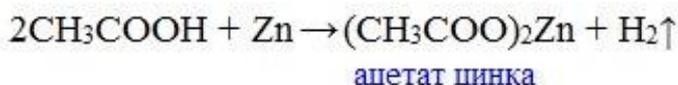
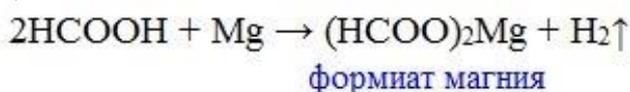


Карбоновые кислоты – *слабые электролиты*. Равновесие процесса диссоциации сильно смещено влево, об этом свидетельствует тот факт, что даже сильноразбавленные водные растворы кислот имеют резкий запах.

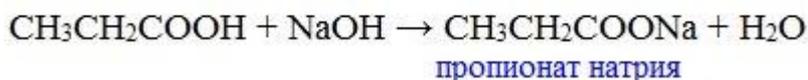
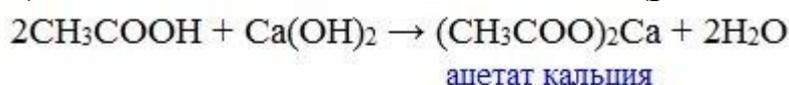
1.2. Образование солей

Карбоновые кислоты проявляют все свойства минеральных кислот. Карбоновые кислоты при взаимодействии с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот образуют соли.

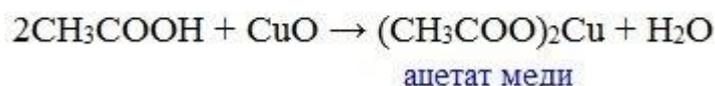
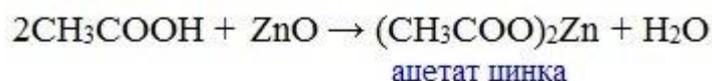
а) взаимодействие с активными металлами



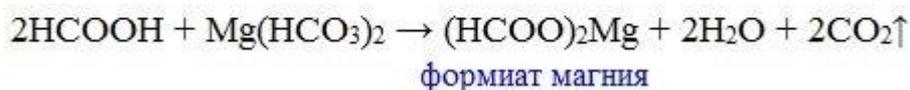
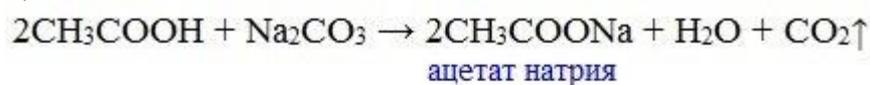
б) взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации)



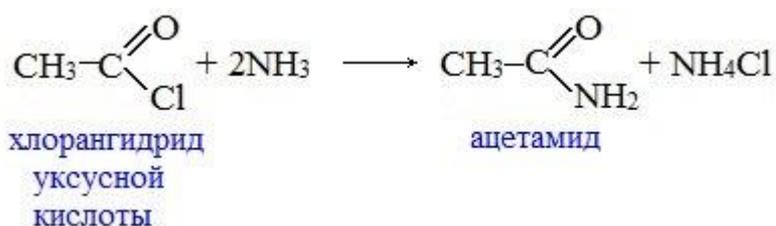
в) взаимодействие с основными и амфотерными оксидами



г) взаимодействие с солями более слабых кислот



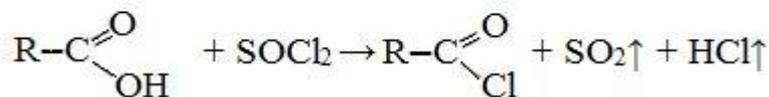
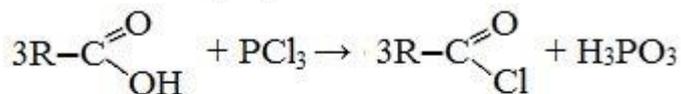
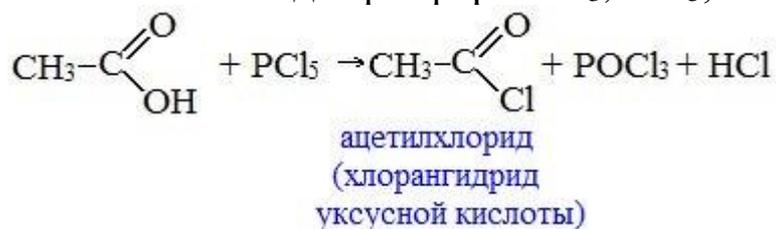
д) взаимодействие с аммиаком или гидроксидом аммония



Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α -аминокислот с участием амидных групп — пептидных связей.

2.3. Взаимодействие с галогенидами фосфора или тионилхлоридом с образованием галогенангидридов карбоновых кислот

Наибольшее значение имеют хлорангидриды. Хлорирующие реагенты — галогениды фосфора PCl_3 , PCl_5 , тионилхлорид SOCl_2 .



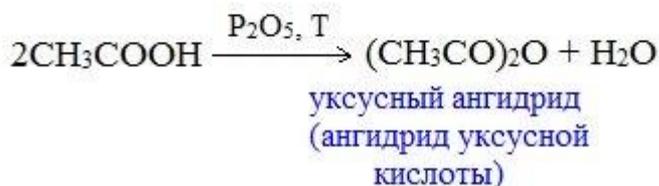
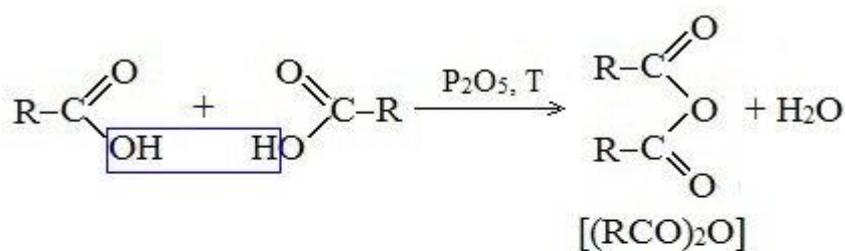
Для получения хлорангидридов чаще используют тионилхлорид, так как в этом случае образуются газообразные побочные продукты.

Галогенангидриды карбоновых кислот — весьма реакционно-способные вещества, широко применяемые в органическом синтезе.

2.4. Образование ангидридов кислот (межмолекулярная дегидратация)

Ангидриды кислот образуются в результате межмолекулярной дегидратации кислот при их нагревании в присутствии оксида фосфора (V) в качестве водоотнимающего средства.

Вещества, которые образуются при отщеплении воды от органических кислот, называются ангидридами.



Муравьиная кислота не образует ангидрида. Дегидратация ее приводит к образованию оксида углерода (II).

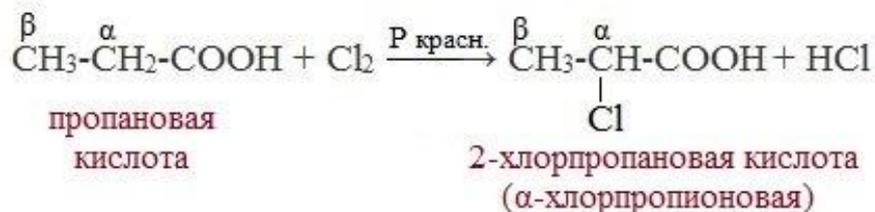
Наиболее широкое применение находит уксусный ангидрид. Большое количество его расходуется для синтеза ацетилцеллюлозы, которая идет на изготовление искусственного шелка. Уксусный ангидрид используется также для получения аспирина.

3. Реакции с разрывом связи C-H у α-углеродного атома (реакции с участием радикала)

3.1. Реакции замещения (с галогенами)

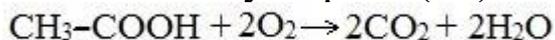
Атомы водорода у α-углеродного атома более подвижны, чем другие атомы водорода в радикале кислоты и могут замещаться на атомы галогена с образованием α-галогенкарбоновых кислот.

Карбоновые кислоты взаимодействуют с галогенами в присутствии красного фосфора (реакция Геля-Фольгарда-Зелинского):



4. Реакции окисления (горение)

В атмосфере кислорода карбоновые кислоты сгорают с образованием оксида углерода (IV) CO₂ и H₂O:



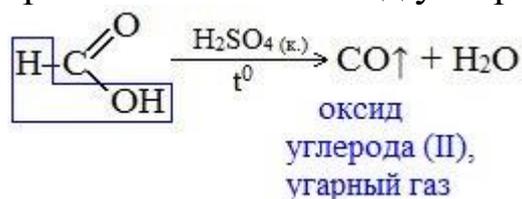
В отличие от альдегидов, карбоновые кислоты достаточно устойчивы к действию даже такого сильного окислителя, как пер-

манганат калия. Исключение составляет муравьиная кислота, которая проявляет восстановительные свойства благодаря наличию альдегидной группы.

Специфические свойства муравьиной кислоты

1. Разложение при нагревании

При нагревании с концентрированной H_2SO_4 муравьиная кислота разлагается на оксид углерода (II) и воду:



Данную реакцию используют в лаборатории для получения чистого оксида углерода (II).

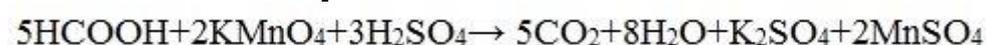
Молекула муравьиной кислоты, в отличие от других карбоновых кислот, наряду с *карбоксильной группой* содержит в своей структуре и *альдегидную группу*.



Поэтому муравьиная кислота вступает в реакции, характерные как для кислот, так и для альдегидов. Как и альдегиды, HCOOH проявляет восстановительные свойства. Проявляя свойства альдегида, муравьиная кислота легко окисляется до угольной кислоты:

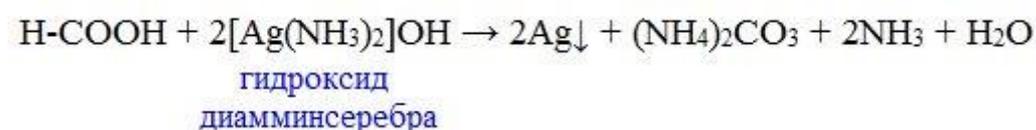


2. Окисление перманганатом калия

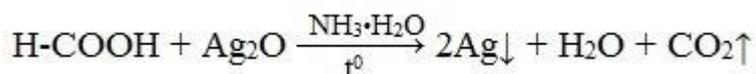


Муравьиная кислота окисляется аммиачным раствором Ag_2O и гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, т.е. дает качественные реакции на альдегидную группу!

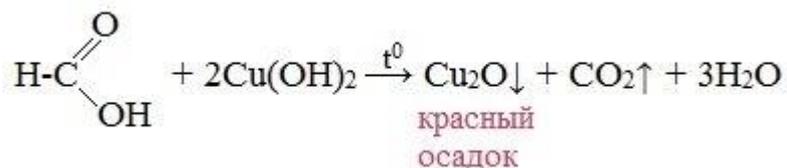
3. Реакция «серебряного зеркала»



или в упрощенном виде

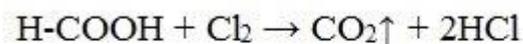


4. Окисление гидроксидом меди (II)



5. Окисление хлором, хлоридом ртути

Муравьиная кислота окисляется и другими окислителями (Cl_2 , HgCl_2).



Лабораторная работа № 4. Свойства карбоновых кислот

1. Получение карбоновых кислот из солей

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Углекислый натрий.
3. Уксуснокислый натрий.
4. Янтарнокислый натрий.
5. 10%-я серная кислота.

Ход исследования.

В три пробирки помещают по 1 г соли: в первую – уксуснокислого натрия, во вторую – углекислого натрия, в третью – янтарнокислого натрия. Затем в каждую пробирку добавляют по 2 мл серной кислоты. Образование уксусной кислоты обнаруживают по запаху при подогревании, угольной – по выделению углекислого газа, а выделение янтарной кислоты – по образованию мути или осадка (сразу или в течение 5...10 мин.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Образование нерастворимых солей карбоновых кислот

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 10%-й раствор бензоата натрия.

3. 10%-й раствор стеарата натрия.
4. Концентрированный раствор нитрата серебра.

Ход исследования.

В две пробирки наливают по 1 мл растворов бензоата натрия и стеарата натрия. Добавляют в обе пробирки по пять-шесть капель раствора нитрата серебра. Мгновенно выпадают объемистые белые осадки серебряных солей.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3. Окисление муравьиной кислоты

Посуда и реактивы.

1. Пробирки с газоотводными трубками.
2. Пробирки.
3. Муравьиная кислота.
4. Разбавленная (1:5) серная кислота.
5. 1%-й раствор перманганата калия.
6. Известковая вода.

Ход исследования.

В пробирку наливают 1 мл 20%-й серной кислоты, 1 мл муравьиной кислоты и 2–3 мл 1%-го раствора перманганата калия. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, погрузив её конец в пробирку с 1...2 мл известковой воды. Нагревают реакционную смесь. Наблюдается быстрое обесцвечивание раствора и появление в другой пробирке осадка углекислого кальция.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие органические вещества называются карбоновыми кислотами?

2. Некоторый сложный эфир массой 7,4 г подвергнут щелочному гидролизу. При этом получено 9,8 г калиевой соли предельной одноосновной кислоты и 3,2 г спирта. Установите молекулярную формулу этого эфира.

2. Напишите уравнения реакций с помощью, которых можно осуществить следующие превращения.

$\text{CH}_4 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{X1} \xrightarrow{\text{t, кат}} \text{винил-ацетилен (избыт, H}_2\text{, кат)}$
 $\rightarrow \text{X2} \xrightarrow{\text{O}_2, \text{ t, кат}} \text{этановая кислота (NH}_3\text{)} \rightarrow \text{X3}$.

3. При взаимодействии 25,5 г предельной одноосновной кислоты с избытком раствора гидрокарбоната натрия выделилось 5,6 л (н.у.) газа. Определите молекулярную формулу кислоты.

4. Напишите уравнения реакций с помощью, которых можно осуществить следующие превращения: метан (1500°C) $\rightarrow \text{X1} \xrightarrow{2\text{Na, t}} \text{X2} \xrightarrow{\text{бутин (2KMnO}_4, \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ t)}} \text{X3} \rightarrow \text{хлоруксусная кислота}$.

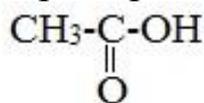
5. При взаимодействии 11,6 г предельного альдегида с избытком гидроксида меди (II) при нагревании образовался осадок 28,8 г. Выведите молекулярную формулу альдегида.

2.5 Производные карбоновых кислот

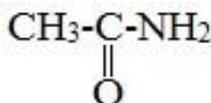
2.5.1 Амиды карбоновых кислот

Амидами карбоновых кислот называются производные этих кислот, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу.

Например:



уксусная кислота

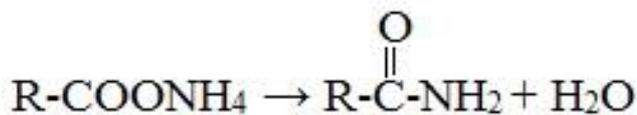


амид уксусной кислоты

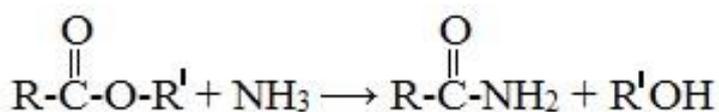
Общая формула амидов – R—CO—NH₂.

Названия амидов производят от названия кислот, из которых они образовались, с добавлением слова **амид**.

Амиды получают нагреванием аммонийных солей карбоновых кислот:



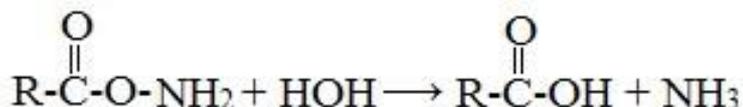
или действием аммиака на сложные эфиры:



Амид муравьиной кислоты – жидкость.

Амиды всех других кислот – белые кристаллические вещества. Низшие амиды хорошо растворимы в воде. Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус.

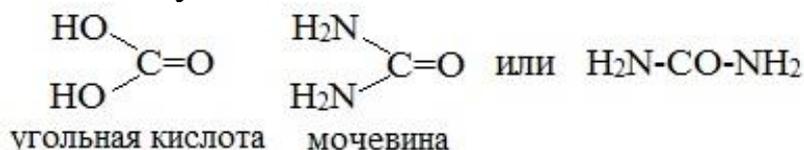
Важнейшее свойство амидов – способность их к гидролизу в присутствии кислот и щелочей. При этом образуются кислота и аммиак:



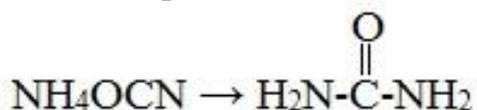
К амидам кислот относится мочевины.

Мочевина (карбамид)

Мочевина – это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Она образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой. Мочевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:

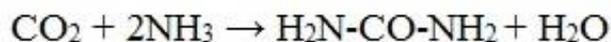


Мочевина, или **карбамид** – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена немецким ученым Велером в 1828 г. из цианата аммония:

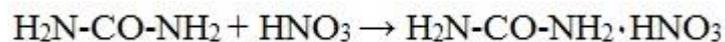


Это первое органическое соединение, полученное синтетическим путем.

В промышленности **мочевину получают** из оксида углерода (IV) и аммиака при нагревании (150 °С) и высоком давлении:



С сильными минеральными кислотами **мочевина образует соли**:



Применение мочевины

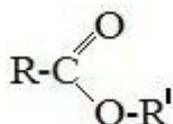
Мочевина – это ценное высококонцентрированное азотное удобрение (46,6 % азота), широко используется на всех почвах и под все культуры.

Как источник азота мочевины добавляют в корм скоту в качестве заменителя протеина.

2.5.2. Сложные эфиры

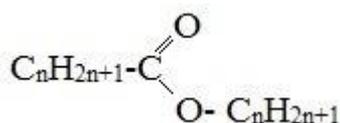
Сложные эфиры – это соединения, содержащие карбоксильную группу, связанную с двумя алкильными радикалами

Сложные эфиры – функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа (-ОН) замещена на остаток спирта (-OR).

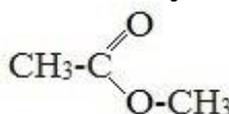


Сложные эфиры карбоновых кислот – соединения с общей формулой R–COOR', где R и R' – углеводородные радикалы. В сложных эфирах муравьиной кислоты R – атом водорода.

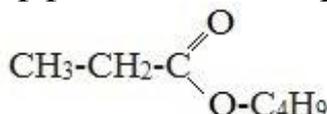
Общая формула сложных эфиров, образованных предельными одноосновными кислотами и предельными одноосновными спиртами такая же, как у карбоновых кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ или



По систематической номенклатуре сложные эфиры называют, прибавляя в качестве приставки название спиртового радикала к названию кислоты, в котором вместо окончания *–овая кислота* используют суффикс *–оат*, например:



метилэтаноат

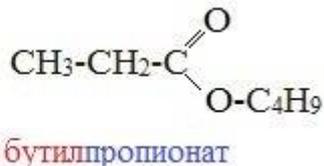
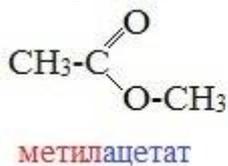


бутилпропаноат

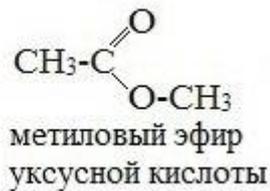
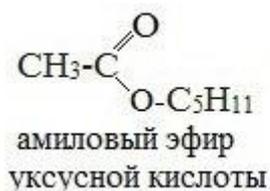
Также названия сложных эфиров образуются путем прибавления к названию аниона кислоты приставки с названием углеводородного радикала спирта.



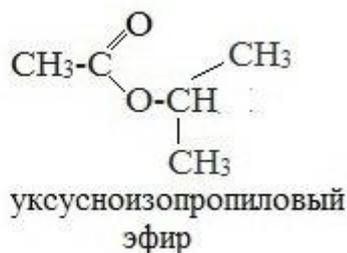
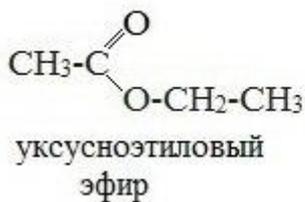
Например:



По тривиальной номенклатуре названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, остатки которых входят в их состав, с добавлением слова эфир. Например:



Название можно так же составить, складывая названия кислотной и спиртовой частей, к которым добавляется окончание «ый» и слово «эфир»:



Широко используют четыре типа названий сложных эфиров: из четырех слов, из двух слов, из одного слова и по номенклатуре ИЮПАК:

H-COO-CH_3	метилловый эфир муравьиной кислоты (метилловый эфир метановой кислоты) муравьинометилловый эфир метилметаноат метилформиат
$\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$	этиловый эфир уксусной кислоты (этиловый эфир этановой кислоты) уксусноэтиловый эфир этилэтаноат этилацетат
$\text{CH}_3\text{-COO-C}_5\text{H}_{11}$	амиловый эфир уксусной кислоты (амиловый эфир этановой кислоты) уксусноамиловый эфир пентилэтаноат амилацетат
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5$	этиловый эфир пропионовой кислоты (этиловый эфир пропановой кислоты) пропионовоэтиловый эфир этилпропаноат этилпропионат
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COO-C}_2\text{H}_5$	этиловый эфир масляной кислоты (этиловый эфир бутановой кислоты) масляноэтиловый эфир этилбутаноат этилбутират

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов представляют собой летучие жидкости, многие из которых обладают приятным цветочным или фруктовым запахом. Они практически нерастворимы в воде и имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им карбоновые кислоты. Это связано с тем, что в молекулах сложных эфиров отсутствуют межмолекулярные водородные связи.

Приятный аромат цветов, плодов, ягод в значительной степени обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров.

Они являются составной частью эфирных масел.

Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов – воскообразные вещества, не имеют запаха, в воде не растворимы, хорошо растворяются в органических растворителях.

Воски бывают растительные, животные, ископаемые и синтетические.

Растительные воски

Пальмовый воск находится в углублениях кольчатого ствола восковой пальмы, откуда его соскабливают. Одно дерево дает 12 кг воска.

Японский воск добывают из лакового дерева, произрастающего в Японии и Китае.

Растительные воски покрывают тонким слоем листья, стебли, плоды и защищают их от размачивания водой, высыхания, вредных микроорганизмов, иногда в качестве резервных липидов входят в состав семян (например, «масло» жожоба).

Животные воски

Пчелиный воск наиболее известный из этого вида восков. Он содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат, пальмитиномирициловый эфир):



Миристилпальмитат, локализованный в углублениях костей черепа кашалота, является проводником звуков при эхолокации.

Шерстяной (шерстный) воск – ланолин – обильно покрывает шерсть животных.

Спермацет содержится в костных черепных углублениях некоторых видов китов, особенно кашалотов. На 90% состоит из пальмитиноцетилового эфира.

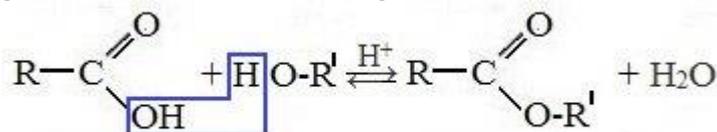
К воскам относятся кожное сало и ушная сера.

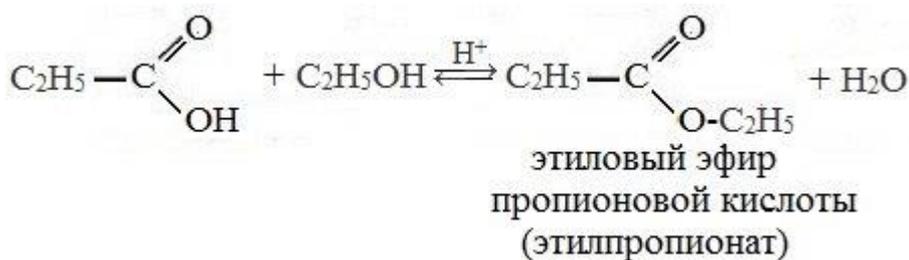
Воск бактерий покрывает поверхность кислотоупорных бактерий, например, туберкулезных, обеспечивая их устойчивость к внешним воздействиям.

Из пчелиного воска пчелы строят соты, шерстяной (ланолин) предохраняет шерсть и кожу животных от влаги, засорения и высыхания.

Получение сложных эфиров

Сложные эфиры могут быть получены при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Катализаторами являются минеральные кислоты.





Реакция обратима, и вода в кислой среде легко гидролизует эфиры, поэтому образующуюся в ходе реакции воду необходимо удалять.

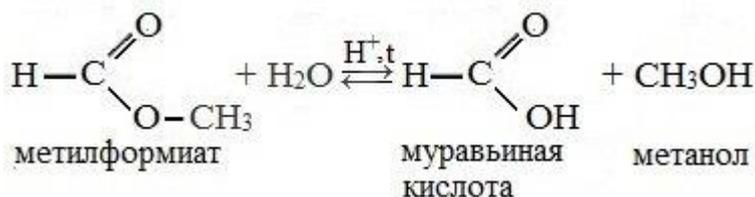
Химические свойства сложных эфиров

Большинство реакций сложных эфиров связано с нуклеофильной атакой по карбонильному атому углерода и замещением алкоксигруппы.

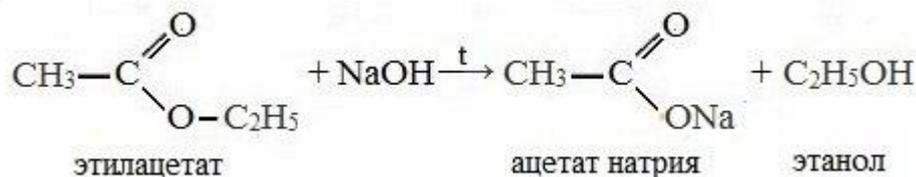
1. Реакция гидролиза (омыления)

Сложные эфиры легко гидролизуются (омыляются) на исходный спирт и кислоту водой (обратимо), или щелочами (необратимо, так как образующаяся карбоновая кислота превращается в соль).

Реакция этерификации в условиях кислотного катализа обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют *гидролизом сложного эфира*.



Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO^- не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом).



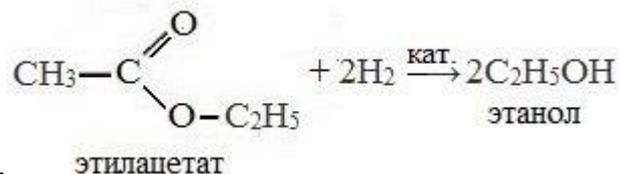
Эта реакция называется *омылением сложных эфиров* (по аналогии со щелочным гидролизом сложноэфирных связей в жирах при получении мыла).

2. Реакция присоединения

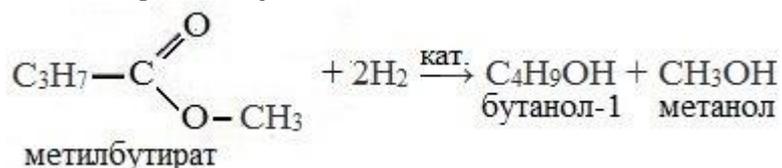
Сложные эфиры, имеющие в своем составе непредельную кислоту или спирт, способны к реакциям присоединения.

3. Реакция гидрирования (восстановления)

Восстановление сложных эфиров водородом приводит к обра-

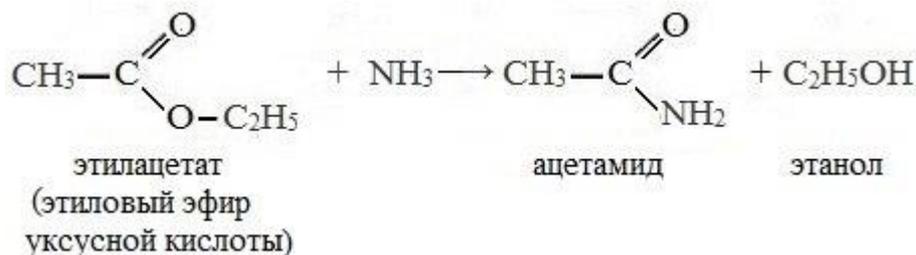


зованию двух спиртов:



4. Реакция образования амидов

Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты:



5. Реакция горения

Горение сложных эфиров происходит с образованием углекислого газа и воды:



2.5.3 Жиры

Жиры – сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.



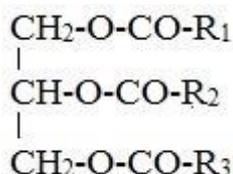
Общее название таких соединений — триглицериды или триацилглицерины, где ацил — остаток карбоновой кислоты -C(O)R.

В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных (предельных) кислот (пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) и ненасыщенных (непредельных) кислот (олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{29}COOH$).

В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, но остаток глицерина является составной частью всех жиров:

Общая формула жиров (триглицеридов):

где R_1, R_2, R_3 – углеводородные радикалы высших карбоновых кислот.



Жиры содержатся во всех растениях и животных. Они представляют собой смеси (например, сливочное масло содержит

около

20 **Природные жиры содержат следующие жирные кислоты**

<p>Насыщенные:</p> <p>стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$)</p> <p>пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$)</p> <p>масляная (C_3H_7COOH)</p>	<p>В составе животных жиров</p>
<p>Ненасыщенные:</p> <p>олеиновая ($C_{17}H_{33}COOH$, 1 двойная связь)</p> <p>линолевая ($C_{17}H_{31}COOH$, 2 двойные связи)</p> <p>линоленовая ($C_{17}H_{29}COOH$, 3 двойные связи)</p> <p>арахидоновая ($C_{19}H_{31}COOH$, 4 двойные связи, реже встречается)</p>	<p>В составе растительных жиров</p>

остатков различных кислот, остальные жиры – по 5-8) полных сложных эфиров глицерина и не имеют четко выраженной температуры плавления.

Физические свойства жиров

По агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры (смеси триглицеридов) – твердые, мазеобразные или жидкие вещества. Агрегатное состояние жиров определяется природой жирных кислот.

Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение – рыбий жир). Они состоят главным образом из триглицеридов насыщенных (предельных) карбоновых кислот.

Растительные жиры – масла (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.) – жидкости (исключение – кокосовое масло, масло какао-бобов). В состав триглицеридов масел входят остатки ненасыщенных (непредельных) карбоновых кислот.

Все жиры легче воды и практически не растворимы в воде, но при добавлении мыла или других поверхностно-активных веществ (эмульгаторов), они способны образовывать стойкие водные эмульсии. Жиры ограниченно растворимы в спирте и хорошо растворимы во многих неполярных и малополярных растворителях – эфире, бензоле, хлороформе, бензине.

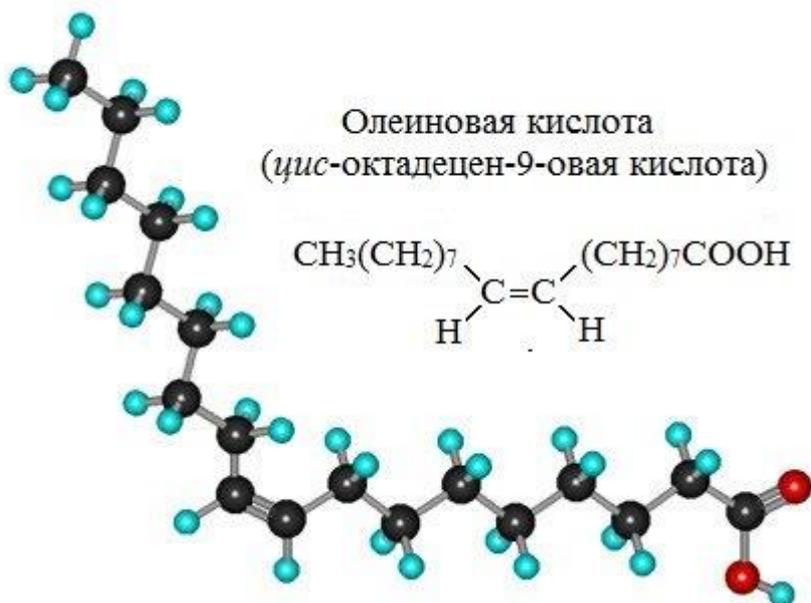
Жиры не имеют четкой температуры плавления (т.е. плавятся в некотором диапазоне температур). Определенной температурой плавления характеризуются лишь индивидуальные триглицериды.

Температура плавления жира тем выше, чем больше в нем содержание предельных кислот. Она также зависит от длины углеводородной цепи жирной кислоты, температура плавления увеличивается с ростом длины углеводородного радикала.

Причиной снижения температуры плавления триглицеридов с остатками ненасыщенных кислот является наличие в них двойных связей с цис-конфигурацией. Это приводит к существенному изгибу углеродной цепи, нарушающему упорядоченную (параллельную) укладку длинноцепных радикалов кислот.

Сравним пространственное строение ненасыщенной и насыщенной и кислот с равным числом углеродных атомов в цепи: олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ и стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$.

На молекулярной модели олеиновой кислоты виден изгиб цепи по связи C=C, препятствующий плотной упаковке молекул.



В углеродной цепи стеариновой кислоты отсутствуют изгибы, поэтому ее молекулы способны к плотной параллельной укладке.



Чем плотнее упаковка молекул вещества, тем выше температура его фазовых переходов (т.плав., т.кип.). Соответственно, температура плавления тристеарата глицерина (71 °С) существенно больше, чем у триолеата (-17 °С).

Получение жиров

Жиры получают реакцией этерификации – взаимодействием глицерина с высшими карбоновыми кислотами (реакция Бертелло):



Химические свойства жиров

Химические свойства жиров обусловлены наличием:

- сложных эфирных связей;
- двойных связей в углеводородных радикалах жирных кислот;
- наличием глицерина в составе жира.

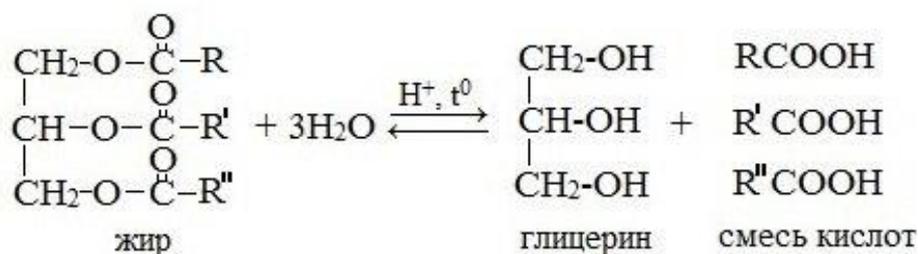
1. Гидролиз, или омыление

В зависимости от условий гидролиз бывает:

- кислотный (в присутствии кислоты в качестве катализатора);
- щелочной (под действием щелочей);
- водный (без катализатора, при высоких t^0 и P);
- ферментативный (происходит в живых организмах).

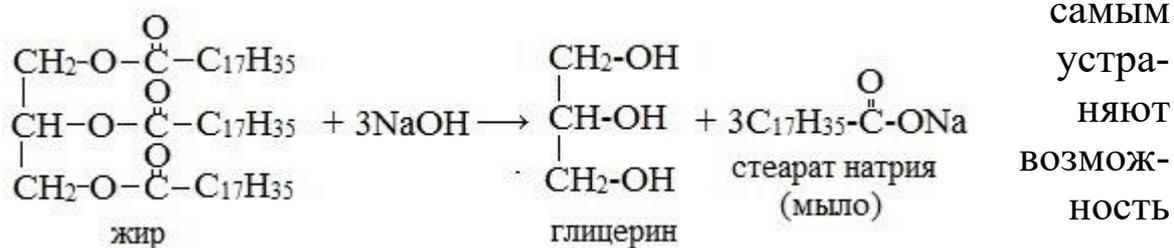
1.1. Кислотный гидролиз

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами:



1.2. Щелочной гидролиз (реакция Шевреля)

При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо – щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем



взаимодействия кислот с глицерином. Продуктами в этом случае являются **мыла** - соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов:

Натриевые соли — твердые мыла, калиевые — жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

1.3. Водный гидролиз

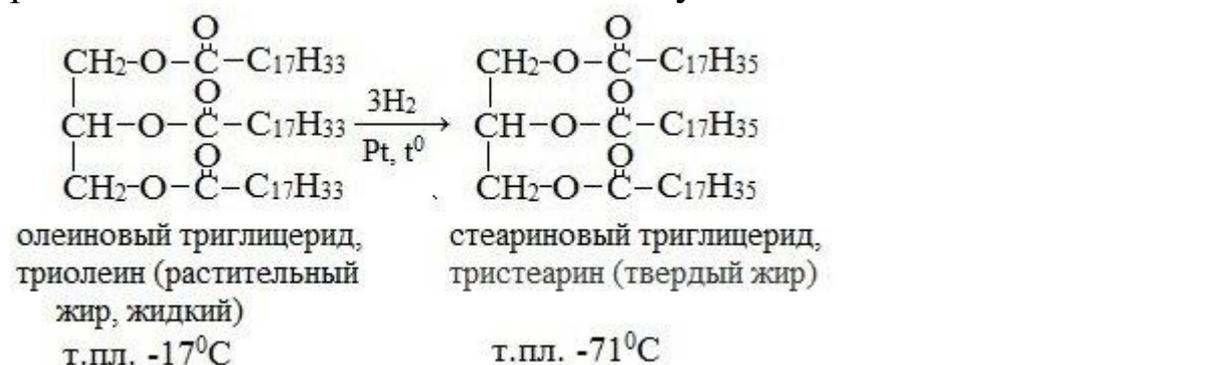
Промышленный метод гидролиза жиров заключается в обработке их водяным паром при температуре 200⁰С под давлением.

1.4. Ферментативный гидролиз

В организмах человека и животных жиры, поступающие в составе пищи, подвергаются гидролитическому расщеплению с участием специальных ферментов – липаз.

2. Гидрогенизация (гидрирование) жидких жиров

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (каталитического гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале

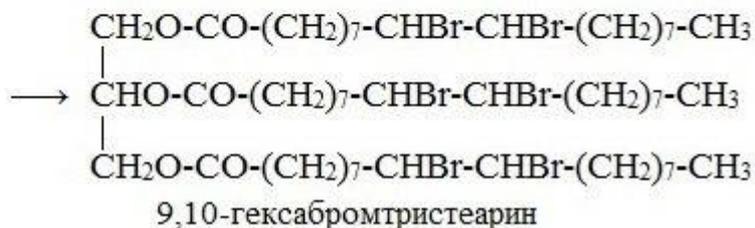
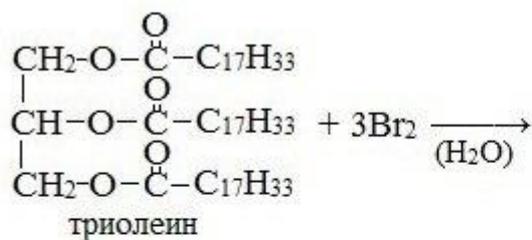


Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, *саломас – сало из масла*). *Маргарин* – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих *цис*-связи С=С, в более устойчивые *транс*-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков *транс*-ненасыщенных кислот увеличивает опасность атеросклероза, сердечно-сосудистых и других заболеваний.

3. Присоединение галогенов жидкими жирами

Растительные масла обесцвечивают бромную воду:



4. Реакции окисления и полимеризации (для жидких ненасыщенных жиров)

Жиры, содержащие остатки ненасыщенных кислот (высыхающие масла), под действием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются.

При длительном хранении жиры портятся (прогоркают). Под действием воздуха, света и микроорганизмов происходит частичный гидролиз жиров с образованием свободных жирных кислот и продуктов их превращения, обычно имеющих неприятный запах и вкус. Срок годности жиров увеличивается при низкой температуре и в присутствии консервантов (чаще всего поваренной соли).

Контрольные вопросы и упражнения

1. Что понимают под названием «производные карбоновых кислот»?
2. Какие классы органических соединений относятся к производным карбоновых кислот?
3. Что такое жиры?
4. Чем отличаются по строению животные и растительные жиры?
5. Как из жидкого жира получить твердый?
6. Что такое мыло?
7. При помощи какой реакции из жира получают мыло?
8. Что называется восками? Какова их биологическая роль?

Задания для самостоятельной работы

Вариант I

1. Напишите структурные формулы солей, галогенангидридов, ангидридов, амидов, сложных эфиров уксусной и масляной кислот.

2. Напишите реакции, протекающие при действии воды на хлорангидрид пропионовой кислоты; бромангидрид масляной кислоты; бензойный ангидрид; фталевый ангидрид.

3. Напишите уравнения реакций гидролиза триглицеридов: трипальмитина, олеодистеарина.

Вариант II

1. Напишите уравнения реакций валериановой кислоты с гидроксидом кальция, метанолом, хлором, аммиаком, пятихлористым фосфором.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании с водным раствором едкого натра метилацетата, бутилпропионата, хлористого ацетила.

3. Напишите формулу всех изомерных триглицеридов, содержащих остаток пальмитиновой кислоты и два остатка стеариновой кислоты.

Вариант III

1. Напишите уравнения реакций гидролиза метилформиата, изоамилацетата, фталевого ангидрида, ацетамида.

2. Напишите уравнения реакций гидролиза триглицеридов: тристеарина, олеопальмитостеарина.

3. Напишите формулу всех изомерных триглицеридов, содержащих один остаток стеариновой, один остаток линолевой и один остаток пальмитиновой кислоты.

Вариант IV

1. Напишите уравнения реакций образования этилацетата, ацетамида, ангидрида янтарной кислоты, динатриевой соли глутаровой кислоты.

2. Напишите уравнения реакций гидролиза триглицеридов: триолеина, диолеостеарина.

3. Напишите уравнения реакций, отражающих следующие превращения: пропан \rightarrow пропен \rightarrow глицерин \rightarrow олеопальмитосеарин.

ТЕМА 3. УГЛЕВОДЫ

Углеводами называются природные полиоксикарбонильные соединения и их производные. В зависимости от поведения в реакциях гидролиза углеводы подразделяются:

1. на моносахариды (монозы), не способные гидролизоваться;
2. Олигосахариды: при гидролизе образуют от двух до десяти остатков моносахаридов;
3. Полисахариды: при гидролизе дают свыше десяти остатков моносахарадов.

3.1 Моносахариды

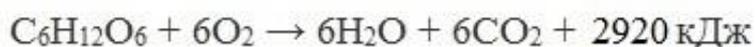
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ представляет собой наиболее распространенный и наиболее важный моносахарид – гексозу. Она является структурной единицей большинства пищевых ди- и полисахаридов.

Биологическая роль глюкозы

Глюкоза образуется в природе в процессе фотосинтеза, протекающего под действием солнечного света в листьях растений:



Глюкоза – ценное питательное вещество. Она является обязательным компонентом крови и тканей животных и непосредственным источником энергии для клеточных реакций. При окислении ее в тканях освобождается энергия, необходимая для нормальной жизнедеятельности организмов:



Глюкоза – необходимый компонент обмена углеводов. Она необходима для образования в печени гликогена (запасной углевод человека и животных).

Уровень содержания глюкозы в крови человека постоянен. Во всем объеме крови взрослого человека содержится 5-6 г глюкозы. Такого количества достаточно для покрытия энергетических затрат организма в течение 15 минут его жизнедеятельности.

При снижении ее уровня в крови или высокой концентрации и невозможности использования, как это происходит при сахарном диабете, наступает сонливость, может наступить потеря сознания (гипогликемическая кома).

Строение глюкозы. Изомерия

Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

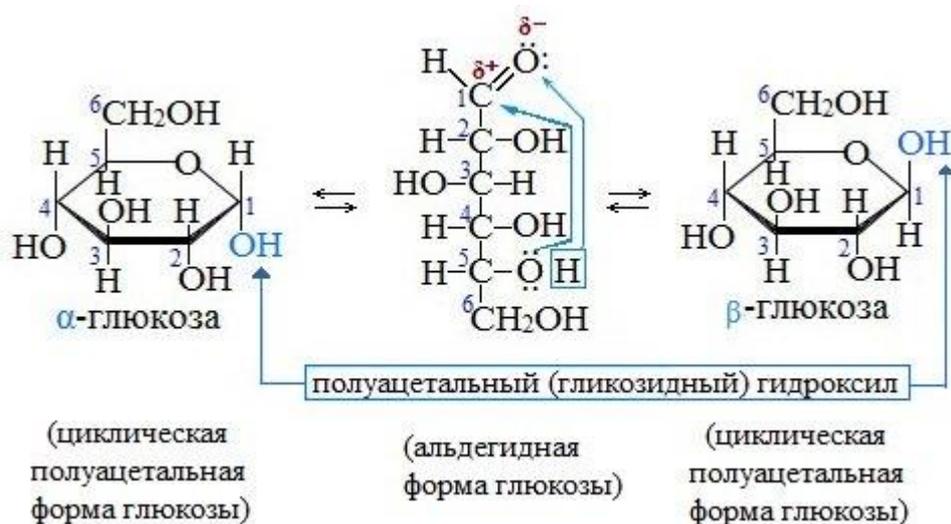
В молекуле глюкозы присутствуют альдегидная и гидроксильная группы.

Моносахаридам свойственна также иная структура, возникающая в результате внутримолекулярной реакции между карбонильной группой с одним из спиртовых гидроксидов. Такая реакция внутри одной молекулы сопровождается ее циклизацией.

В результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных глюкоза может существовать в двух формах: открытой цепной и циклической.

Образование циклической формы глюкозы при взаимодействии альдегидной группы и спиртового гидроксила при C_5 приводит к появлению нового гидроксила у C_1 называемого полуацетальным (крайний правый). Он отличается от других большей реакционной способностью, а циклическую форму в этом случае называют также полуацетальной.

В кристаллическом состоянии глюкоза находится в циклической форме, а при растворении частично переходит в открытую и устанавливается состояние подвижного равновесия.

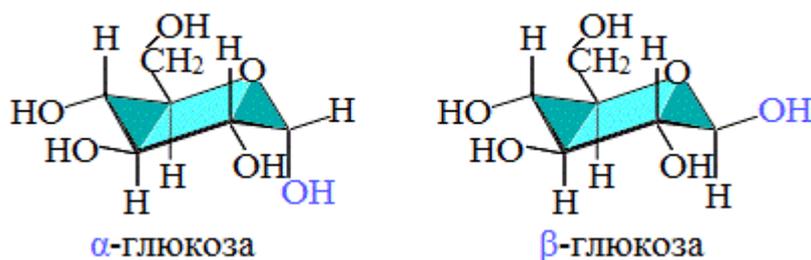


Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие структуры. Подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами (таутомерами) называется таутомерией.

Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксила относительно плоскости кольца.

В α -глюкозе этот гидроксил находится в *транс*-положении к гидроксиметильной группе $-\text{CH}_2\text{OH}$, в β -глюкозе – в *цис*-положении.

С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:

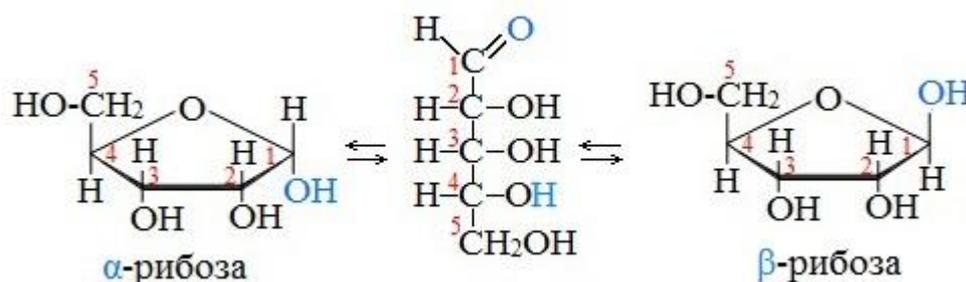


Анало-

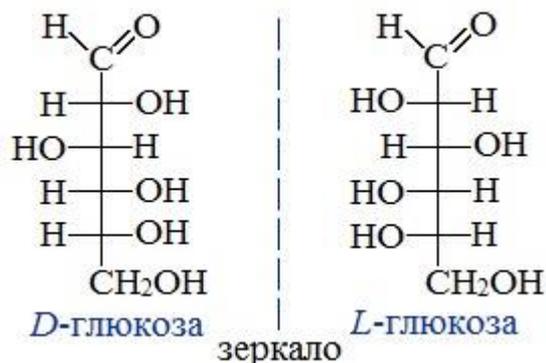
гичные процессы происходят и в растворе рибозы:

В твердом состоянии глюкоза имеет циклическое строение.

Обычная кристаллическая глюкоза – это α -форма. В растворе более устойчива β -форма (при установившемся равновесии на неё приходится более 60% молекул).



Для глюкозы кроме явления таутомерии характерны **структурная изомерия** с кетонами (глюкоза и фруктоза – структурные межклассовые изомеры) и **оптическая изомерия**:

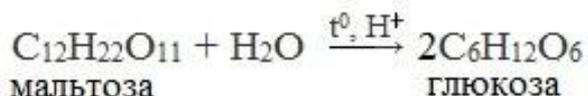
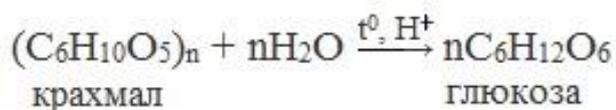


Получение глюкозы

Основным способом получения моносахаридов, имеющим практическое значения, является гидролиз ди- и полисахароидов.

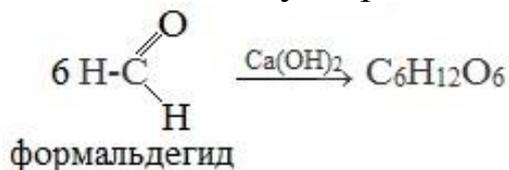
1. Гидролиз полисахаридов

Глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала (промышленный способ получения):



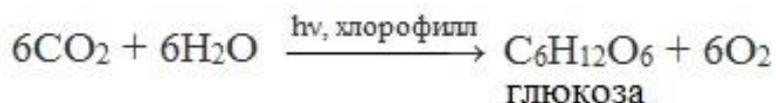
1. Гидролиз дисахаридов (альдольная конденсация) формальдегида (реакция А.М. Бутлерова)

Первый синтез углеводов из формальдегида в щелочной среде осуществил А.М. Бутлеров в 1861 году.



3. Фотосинтез

В природе глюкоза образуется в растениях в результате фотосинтеза:



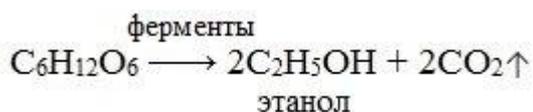
Химические свойства глюкозы, как и других альдоз, обусловлены присутствием в ее молекуле: а) альдегидной группы; б) спиртовых гидроксильных групп; в) полуацетального (гликозидного) гидроксильного остатка.

Специфические свойства

1. Брожение (ферментация) моносахаридов

Важнейшим свойством моносахаридов является их ферментативное брожение, т.е. распад молекул на осколки под действием различных ферментов. Брожению подвергаются в основном гексозы в присутствии ферментов, выделяемых дрожжевыми грибами, бактериями или плесневыми грибами. В зависимости от природы действующего фермента различают реакции следующих видов:

1) Спиртовое брожение



2) Молочнокислое брожение

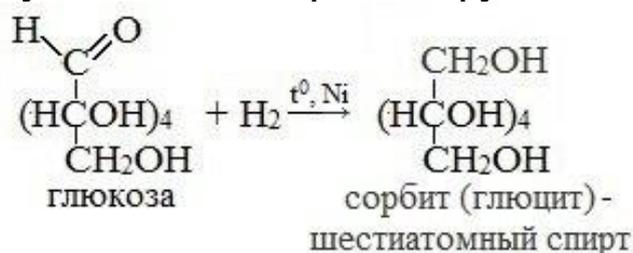


(образуется в организмах высших животных при мышечных сокращениях).

Реакции с участием альдегидной группы глюкозы (свойства глюкозы как альдегида)

1. Восстановление (гидрирование) с образованием многоатомного спирта

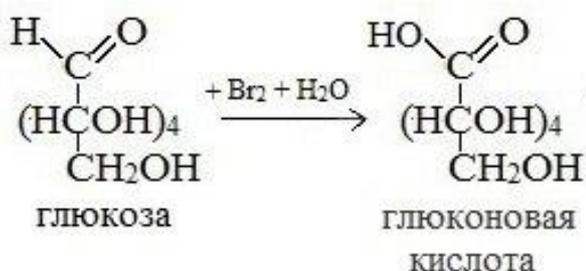
В ходе этой реакции карбонильная группа восстанавливается и образуется новая спиртовая группа:



Сорбит содержится во многих ягодах и фруктах, особенно много сорбита в плодах рябины.

2. Окисление

1) Окисление бромной водой



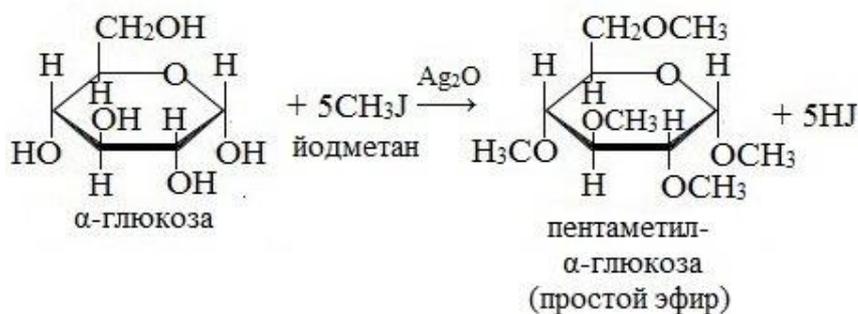
Качественные реакции на глюкозу как альдегид!

Протекающие в щелочной среде при нагревании реакции с аммиачным раствором Ag_2O (реакция серебряного зеркала») и с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ приводят к образованию смеси продуктов окисления глюкозы.

2) Реакция серебряного зеркала

2. Взаимодействие с галогеналканами с образованием простых эфиров

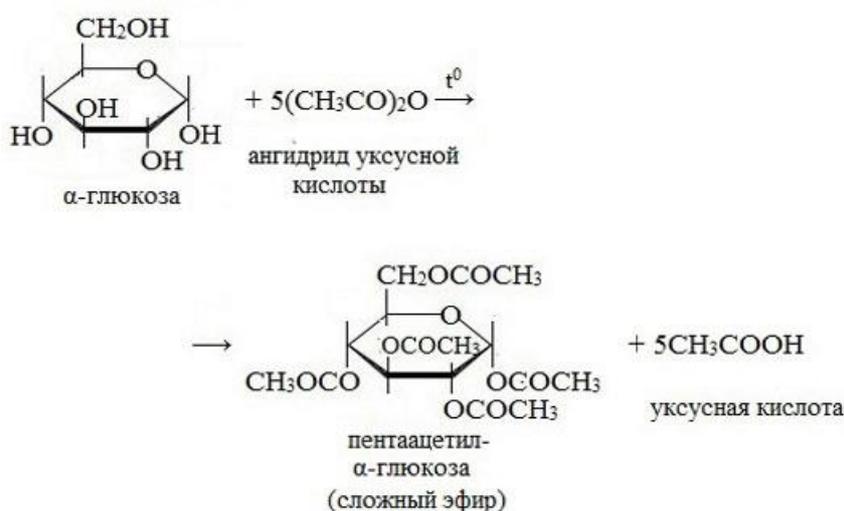
Являясь многоатомным спиртом, глюкоза образует простые эфиры:



Реакция происходит в присутствии Ag₂O для связывания, выделяющегося при реакции HI.

3. Взаимодействие с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием сложных эфиров.

Например, с ангидридом уксусной кислоты:



Реакции с участием полуацетального гидроксила

1. Взаимодействие со спиртами с образованием гликозидов

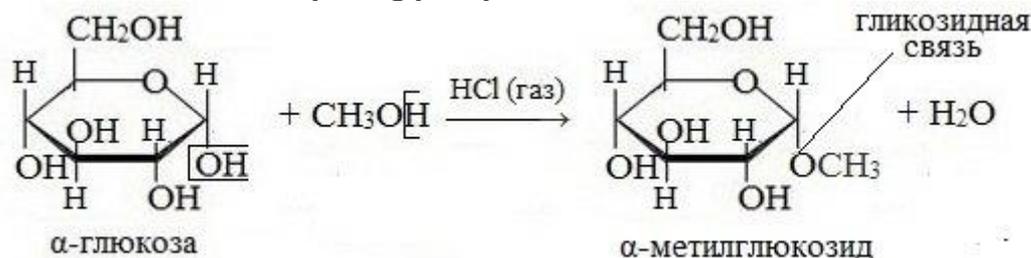
Гликозиды – это производные углеводов, у которых гликозидный гидроксил замещен на остаток какого-либо органического соединения.

Содержащийся в циклических формах глюкозы **полуацетальный (гликозидный) гидроксил** является очень реакционноспособным и легко замещается на остатки различных органических соединений.

В случае глюкозы гликозиды называются **глюкозидами**. Связь между углеводным остатком и остатком другого компонента называется **гликозидной**.

Гликозиды построены по типу простых эфиров.

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

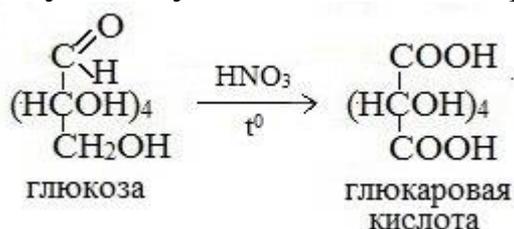


В данных условиях в реакцию вступает только гликозидный гидроксил, спиртовые гидроксильные группы в реакции не участвуют.

Гликозиды играют чрезвычайно важную роль в растительном и животном мире. Существует огромное число природных гликозидов, в молекулах которых с атомом С (1) глюкозы остатки самых различных соединений.

Реакции окисления

Более сильный окислитель – азотная кислота HNO_3 – окисляет глюкозу до двухосновной глюкаровой (сахарной) кислоты:



В ходе этой реакции и альдегидная группа – СНО и первичная спиртовая группа – CH_2OH окисляются до карбоксильных – COOH .

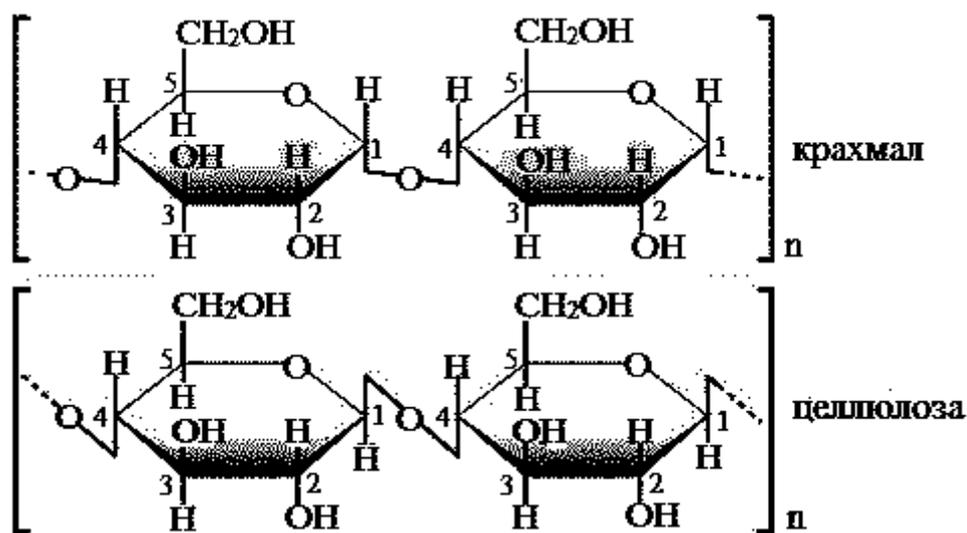
3.2. Полисахариды

Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов.

Полисахариды – высокомолекулярные несхароподобные углеводы, содержащие от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных гликозидными связями.

Основные представители - крахмал и целлюлоза - построены из остатков одного моносахарида - глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза – из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы:



К важнейшим полисахаридам относится также гликоген $(C_6H_{10}O_5)_n$, образующийся в организмах человека и животных в результате биохимических превращений из растительных углеводов. Как и крахмал, гликоген состоит из остатков α -глюкозы и выполняет подобные функции (поэтому часто называется животным крахмалом).

Биологическая роль полисахаридов

Полисахариды необходимы для жизнедеятельности животных и растительных организмов. В живой природе они выполняют важные биологические функции:

- структурных компонентов клеток и тканей;
- энергетического резерва;
- защитных веществ.

Они являются одним из основных источников энергии, образующейся в результате обмена веществ организма. Принимают участие в иммунных процессах, обеспечивают сцепление клеток в тканях. Являются основной массой органического вещества в биосфере.

Структурные полисахариды придают клеточным стенкам прочность.

Водорастворимые полисахариды не дают клеткам высохнуть.

Резервные полисахариды по мере необходимости расщепляются на моносахариды и используются организмом.

Физические свойства

Полисахариды – аморфные вещества, не растворяются в спирте и неполярных растворителях, растворимость в воде варьируется. Некоторые растворяются в воде с образованием коллоидных растворов (амилоза, слизи, пектовые кислоты, арабин), могут образовывать гели (пектины, альгиновые кислоты, агар-агар) или вообще не растворяться в воде (клетчатка, хитин).

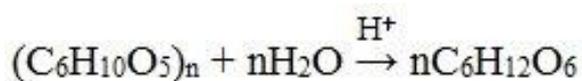
Химические свойства полисахаридов

Для полисахаридов наибольшее значение имеют *реакции гидролиза* и *образование производных* за счет реакций макромолекул по спиртовым ОН-группам.

Гидролиз полисахаридов

Гидролиз полисахаридов происходит в разбавленных растворах минеральных кислот (или под действием ферментов). При этом в макромолекулах разрываются связи, соединяющие моносахаридные звенья – *гликозидные связи* (аналогично гидролизу дисахаридов). Реакция гидролиза полисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов.

Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов (целлюлоза, крахмал и гликоген гидролизуются до глюкозы):



При неполном гидролизе образуются олигосахариды (в том числе, дисахариды).

Способность полисахаридов к гидролизу увеличивается в ряду:

целлюлоза < крахмал < гликоген

Гидролиз крахмала и целлюлозы до глюкозы («осахаривание») и ее брожение используются в производстве этанола, молочной, масляной и лимонной кислот, ацетона, бутанола.

Образование производных

Образование производных (главным образом, сложных и простых эфиров) полисахаридов происходит в результате реакций по *спиртовым ОН-группам*, содержащимся в каждом структурном звене (3 группы ОН на одно моносахаридное звено): $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Различия в строении и свойствах крахмала и целлюлозы

1. Содержат остатки разных форм циклической глюкозы: крахмал – остатки α -глюкозы; целлюлоза – остатки β -глюкозы.

2. Содержат разное число структурных звеньев – остатков глюкозы:

крахмал – до нескольких тысяч (M_r – до 1 млн);

целлюлоза – до 40 тыс. (M_r – до 20 млн).

3. Между остатками глюкозы образуются различные связи:

в крахмале – α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи;

в целлюлозе – β -1,4-гликозидные связи.

4. Макромолекулы имеют различную структуру:

крахмал – разветвленные и неразветвленные молекулы, компактно свернутые; целлюлоза – только неразветвленные молекулы, имеют вид нитей, так как форма остатков β -глюкозы исключает спирализацию.

5. Характер межмолекулярных взаимодействий:

в крахмале макромолекулы имеют компактную форму, водородные связи между ними почти не образуются; в целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи (в которых участвуют свободные гидроксильные группы), нити объединяться в пучки, пучки в волокна. Поэтому в воде, спирте, эфире целлюлоза не растворяется и не набухает, как крахмал.

6. Крахмал – продукт питания, так как в организмах человека и животных есть ферменты, расщепляющие α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи.

Целлюлоза не является продуктом питания человека и большинства животных, так как в их организмах нет ферментов, расщепляющих более прочные β -1,4-гликозидные связи.

Жвачные животные и кролики способны усваивать целлюлозу при посредстве содержащихся в их организме бактерий.

Лабораторная работа № 5. Свойства углеводов

1. Определение глюкозы реактивом Фелинга

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Реактив Фелинга.
3. 1%-е растворы глюкозы.

Ход исследования. В пробирку наливают 3 мл раствора глюкозы. В пробирке наблюдается выпадение рыжего осадка закиси меди.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Определение глюкозы аммиачным раствором оксида серебра

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 1%-й раствор глюкозы.
3. Аммиачный раствор гидроксида серебра.
4. 10%-й раствор едкого натра.

Ход исследования.

Пробирку хорошо моют горячей щелочью и споласкивают дистиллированной водой. Наливают в нее 2...3 мл раствора глюкозы и такое же количество аммиачного раствора гидроксида серебра. Нагревают пробирку на водяной бане. Выпадает металлическое серебро, осаждающееся на стенках пробирки в виде зеркального слоя (реакция «серебряного зеркала»).

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3. Определение гидроксильных групп в моносахаридах (проявление моносахаридами свойств многоатомных спиртов)

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 3%-й раствор глюкозы.
3. 3%-й раствор фруктозы.
4. 5%-й раствор гидроксида натрия.

5. Раствор сульфата меди (II).

Ход исследования.

В две пробирки внести по 2 мл 3%-х растворов глюкозы и фруктозы, добавить по 2 мл 5%-го раствора едкого натра, а затем по три-четыре капли (не больше!) 3%-го раствора сульфата меди и взболтать. Жидкость окрашивается в интенсивно синий цвет. Содержимое пробирок нагреть на пламени горелки.

Объяснить наблюдаемые явления.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

4. Обнаружение фруктозы реактивом Селиванова

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Реактив Селиванова (20 мл дистиллированной воды + 50 мл концентрированной соляной кислоты + 0,05 г резорцина).
3. 1%-ный раствор фруктозы.

Ф.Ф. Селиванов обнаружил, что кетозы при нагревании с резорцином и соляной кислотой образуют вещество, окрашенное в вишнево-красный цвет. Этот метод выявления кетоз (фруктозы) в растворах получил название пробы Селиванова. Обычно применяется для определения фруктозы в растительных соках и жидкостях животного происхождения.

Ход исследования.

В пробирку наливают 2–3 мл 1%-го раствора фруктозы и равное количество реактива Селиванова. Реакционную смесь нагревают на водяной бане. Через несколько минут появляется вишнево-красное окрашивание.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

5. Кислотный гидролиз крахмала

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Колбы объемом 100 мл.
3. 1%-й раствор крахмального клейстера.
4. 20%-й раствор соляной кислоты.

5. Раствор йода (0,5 г йода, 1 г йодистого калия в 100 мл воды).
6. Реактив Фелинга.
7. 10% -й раствор щелочи.
8. Фенолфталеин.

Ход исследования.

В колбу на 100 мл наливают 40...50 мл крахмального клейстера и 1 мл раствора серной кислоты. Берут в пробирку 1 мл этой смеси, прибавляют каплю раствора йода и наблюдают возникающую окраску (пробирку с пробкой сохраняют до конца опыта). Раствор в колбе помещают на 15...20 минут на кипящую водяную баню. Через каждые 2...3 минуты отливают в пробирки по 1 мл жидкости, быстро охлаждают холодной водой, добавляют одну каплю йода и наблюдают изменение окраски. Последовательные пробы показывают изменение окраски в реакции с йодом вследствие все более глубокого гидролиза крахмала.

После того как окраска йода при действии йода совершенно перестанет изменяться, нагревают смесь еще 2...3 минуты в колбе, охлаждают, берут 3 мл раствора, нейтрализуют в присутствии одной капли фенолфталеина раствором щелочи и определяют конечный продукт гидролиза крахмала, действуя, как описано в предыдущих опытах, жидкостью Фелинга.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие органические соединения называются углеводами?
2. По какому принципу осуществляется классификация углеводов?
3. Чем отличается по строению глюкоза от фруктозы?
4. При помощи каких реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы; б) гидроксильных групп.
5. Чем отличается по строению циклическая форма глюкозы от нециклической?
6. Чем отличаются по строению восстанавливающие дисахариды от невосстанавливающих?
7. Какие моносахариды образуются при гидролизе сахарозы, мальтозы, целлобиозы?

8. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?
9. Какова роль углеводов в биосфере?

Задания для самостоятельной работы

Вариант I

1. Напишите структурные формулы: альдопентозы; альдогексозы; кетогексозы.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы.
3. Напишите уравнение реакции окисления мальтозы.

Вариант II

1. Напишите уравнения реакций образования глюкозидов при действии метанола в присутствии хлористого водорода на α -, D-глюкопиранозу; β -, D-фруктофуранозу.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза трегалозы.
3. Напишите уравнение реакции окисления целлобиозы.

Вариант III

1. Напишите уравнения реакций восстановления водородом рибозы, глюкозы, фруктозы.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза мальтозы.
3. Напишите схему реакции нитрования целлюлозы.

Вариант IV

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия синильной кислоты с глюкозой, рибозой, мальтозой.
2. Чем отличается по строению клетчатка от крахмала? Напишите структурные формулы фрагментов молекул клетчатки и крахмала.
3. Напишите схемы реакций получения альдогексозы из формальдегида.

ТЕМА 4 АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1 Амины

Амины – это производные аммиака, в котором один или более атомов водорода замещены на углеводородный радикал.

В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами различают амины – первичные $R-NH_2$, вторичные R_2NH , третичные R_3N . Кроме этого возможно образование четвертичных

аммониевых оснований, которые также можно формально представить как продукт замещения атомов водорода в катионе аммония на углеводородный радикал.

Являясь органическими производными аммиака, амины сохраняют его главные химические особенности. В частности, амины проявляют основные свойства: основность аминов тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота.

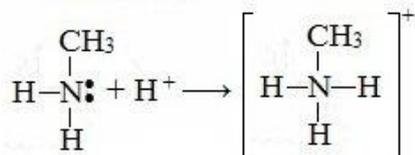
Строение аминов

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства.

Атом азота в NH_3 и молекулах аминов находится в состоянии sp^3 -гибридизации (имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей в пространстве). Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N-C и N-H.

На четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов:

Два неспаренных электрона в молекулах аминов могут участвовать в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму:

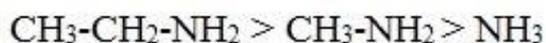


У первичных аминов метильная группа при связи углерода с более электроотрицательным атомом проявляет положительный индуктивный эффект (+I) и, следовательно, смещает от себя электронную плотность в сторону атома азота, повышая тем самым электронную плотность неподеленной электронной пары.

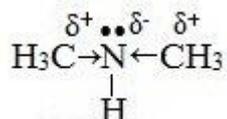
По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном. Она становится доступной для атаки реагентов, имеющих вакантную орбиталь и облегчает образование донорно-акцепторной связи с неподеленной электронной парой азота.

Следовательно, первичные амины более сильные основания, чем аммиак.

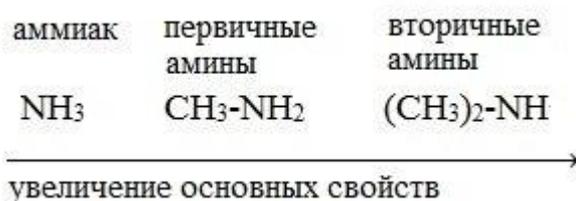
Их основные свойства усиливаются при удлинении углеводородного радикала.



У вторичных аминов две алкильные группы будут давать двойной положительный индуктивный эффект, еще больше концентрируя электронную плотность на неподеленной электронной паре азота.



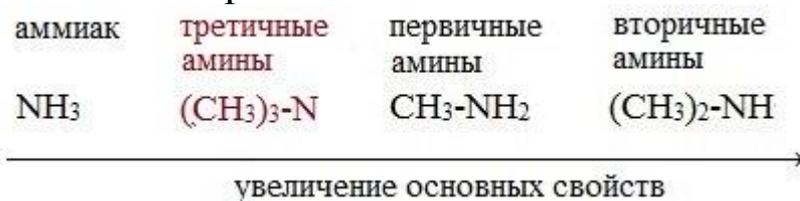
Основные свойства у вторичных аминов будут выражены сильнее, чем у первичных аминов.



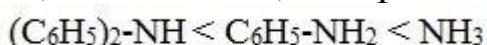
В третичных аминах важную роль играет стерический (пространственный) фактор. Хотя электронная плотность на азоте по-прежнему высока, но три объемных заместителя загораживают электронную пару атома азота и затрудняют ее взаимодействие с другими молекулами. Присоединение протона происходит не так эффективно.

По этой же причине основность первичных и вторичных аминов снижается с увеличением размеров и разветвленности радикалов.

Третичные амины являются более слабыми основаниями, чем первичные и вторичные амины. Но более сильными, чем аммиак.



Ароматические амины более слабые основания, чем аммиак, так как электронная пара азота втягивается в бензольное кольцо, вследствие чего снижается способность неподеленной пары электронов азота присоединять протон. Поэтому анилин как основание слабее, чем аммиак, а дефениламин слабее, чем анилин.



Ряд увеличения основных свойств аминов:



↑
возрастание основных свойств

Электронодонорные заместители (алкил, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и др.) увеличивают основность аминов, а электроноакцепторные заместители ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ и т.п.) – уменьшают.

Номенклатура аминов

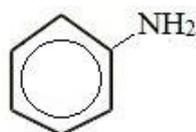
1. В большинстве случаев названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса –амин.

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ метиламин

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ этиламин

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ пропиламин

Для некоторых аминов сохранились тривиальные (упрощенные) названия: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин (название по правилам номенклатуры – фениламин).



фениламин
(анилин)

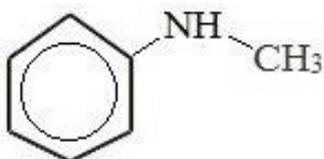
Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ метилэтиламин

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



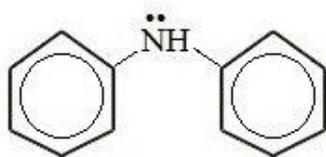
метилпропилэтиламин



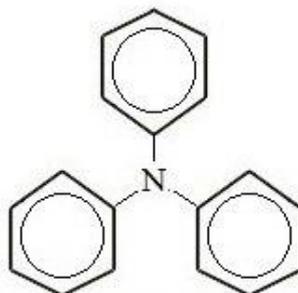
метилфениламин

При наличии одинаковых радикалов используют приставки ди и три.

$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
диметиламин



дифениламин



трифениламин

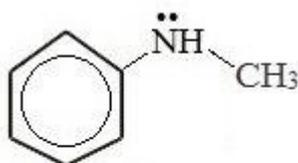
2. Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы $-NH_2$. В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами амин (одна группа $-NH_2$), диамин (две группы $-NH_2$) и т.д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи).

Например:

$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ пропанамин-1

$H_2N-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$ бутандиамин-1,3

3. Для смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу названия обычно берется название первого представителя ароматических аминов *анилин*.

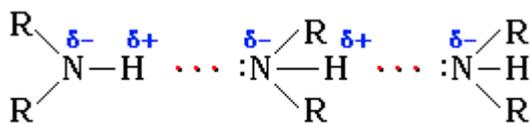


N-метиланилин
(метилфениламин)

Физические свойства предельных алифатических аминов

Низшие предельные амины (*метиламин, диметиламин и триметиламин*) – газообразные вещества (с запахом аммиака), средние члены гомологического ряда (C_4-C_{15}) – жидкости (с резким запахом тухлой рыбы), высшие амины ($C_{16}...$) – твердые вещества без запаха. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H-связи с участием группы O–H). Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой.



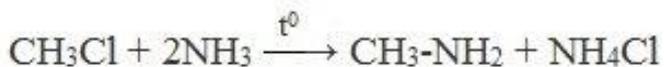
Ассоциация аминов

Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N–H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов.

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина $-6\text{ }^\circ\text{C}$, т. кип.

и является наиболее простым методом синтеза первичных, вторичных и третичных аминов.

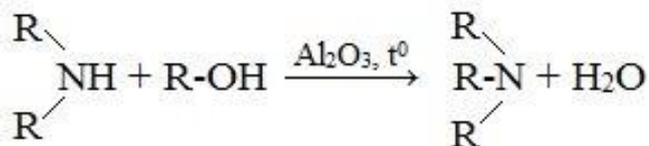
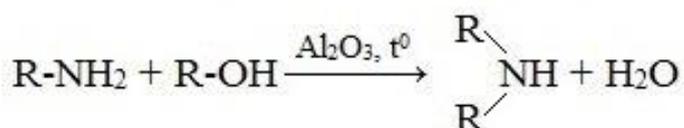
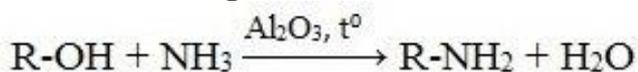
Получение аминов происходит путем замещения атома водорода аммиака на углеводородный радикал:



3. Реакция аммиака со спиртом (аммонолиз спиртов)

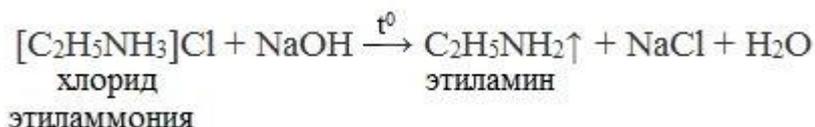
В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение ОН-группы на аминогруппу.

Пропусканием паров спирта и аммиака при температуре 300-500⁰ С над катализатором получают смесь первичных, вторичных и третичных спиртов:



4. Действие щелочей на соли алкиламмония

Вытеснением аминов из их солей при нагревании более сильным основанием можно получить первичные, вторичные и третичные амины. Щелочь как более сильное основание вытесняет амин, который выделяется при нагревании в виде газа.



Химические свойства предельных алифатических аминов

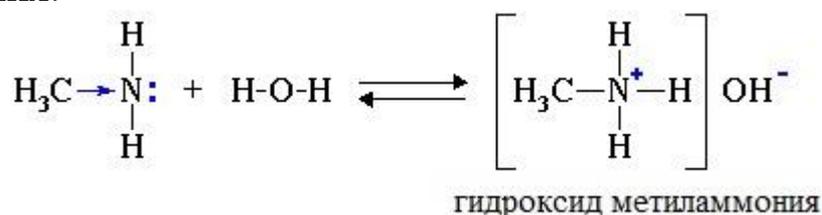
Амины, являясь производными аммиака, имеют сходное с ним строение и проявляют подобные ему свойства.

1. Свойства аминов как оснований

Химические свойства алифатических аминов определяются главным образом наличием у атома азота неподеленной пары электронов. За счет неподеленной пары электронов атома азота амины способны присоединять протон, проявляя при этом основные свойства. Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму.

1.1. Взаимодействие с водой

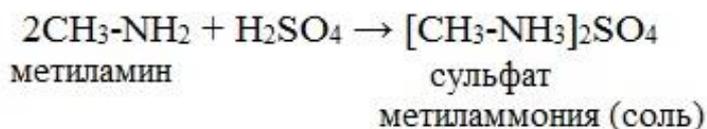
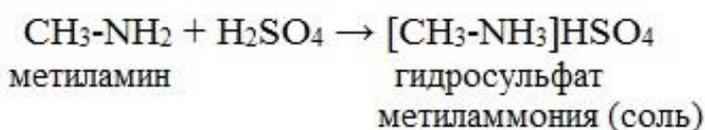
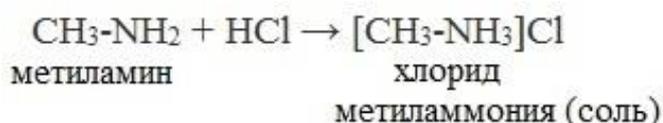
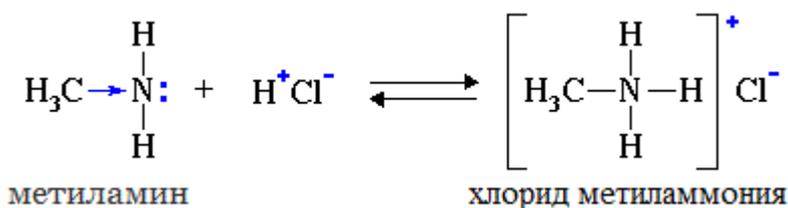
Водные растворы алифатических аминов (алкиламинов) имеют щелочной характер, т.к. при взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



Амины изменяют окраску индикаторов.

1.2. Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации)

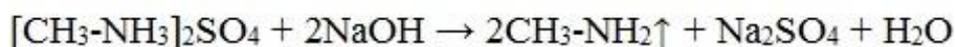
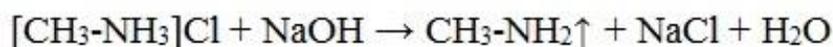
Алкиламины как основания образуют соли с минеральными кислотами, которые являются аналогами солей аммония:



С органическими кислотами возможны аналогичные реакции:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи, как более сильные основания, вытесняют амины из их солей:



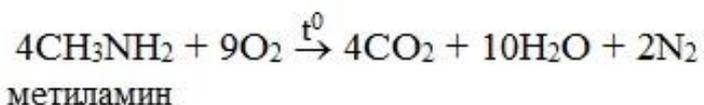
Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде.

2. Окисление аминов

Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени.

2.1. Реакция горения (полное окисление)

Продуктами горения аминов, как и других азотсодержащих органических соединений, являются углекислый газ, вода и свободный азот:

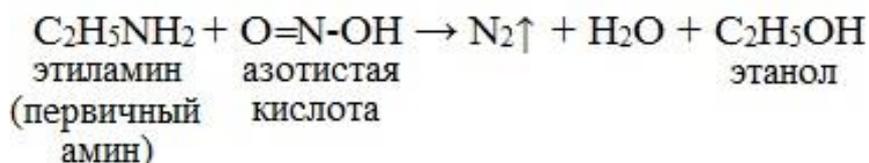


2.2. Взаимодействие с азотистой кислотой (отличие первичных аминов от вторичных и третичных)

Качественная реакция на амины!

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

При действии азотистой кислоты на первичные амины выделяется свободный азот и образуются спирты:



Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины – маслянистые жидкости с характерным запахом.

Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют.

Химические свойства анилина

Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

1. Основные свойства

Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот.

Анилин более слабое основание, чем предельные амины и аммиак.

Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄) и, в отличие от алифатических аминов и аммиака, не образует с водой гидроксида, а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет.

1.1. Взаимодействие с кислотами (образование солей)

Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония, которые растворимы в воде, но не растворимы в неполярных органических растворителях:



Анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси.

2. Реакции с участием бензольного ядра

Аминогруппа как заместитель I рода облегчает реакции замещения в бензольном ядре, при этом заместители становятся в *орто*- и *пара*-положения к аминогруппе.

При бромировании анилин легко образует 2, 4, 6 – тризамещенные продукты реакции. По той же причине анилин легко окисляется.

2.1. Галогенирование

Анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием *белого осадка* 2,4,6-триброманилина. Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:



Качественная реакция на анилин!

3. Окисление анилина

Анилин легко окисляется различными окислителями с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении.

При действии хлорной извести $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$ на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание.

Качественная реакция на анилин!

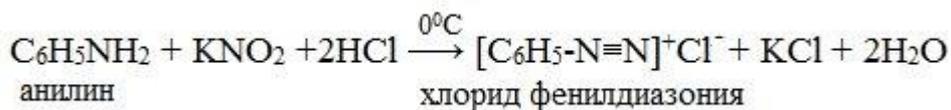
При взаимодействии анилина с хромовой известью (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) образуется черный осадок, называемый *черным анилином* (краситель «анилиновый черный»).

Черный анилин применяется как прочный краситель (для окраски тканей и меха в черный цвет). Обычно ткань сначала пропитывают раствором окислителя. Образующийся черный анилин откладывается в порах волокна. Он не растворим в воде и устойчив к мылу и свету.

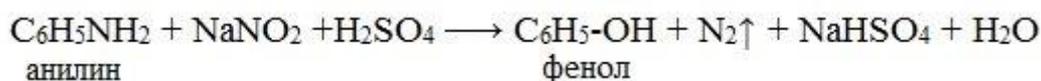
4. Диазотирование анилина

Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около

0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений.



При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:



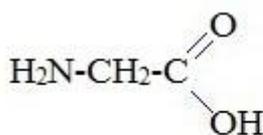
Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

4.2. Аминокислоты

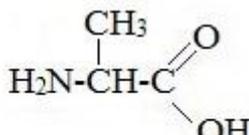
Аминокислоты – органические бифункциональные соединения, в состав которых входят две функциональные группы: карбоксильная – COOH и аминогруппа -NH₂.

Аминокислоты – амфотерные соединения.

Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала замещены аминогруппами.

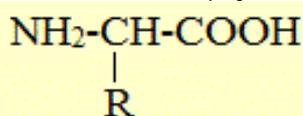


Глицин



Аланин

В природе встречаются в основном α-аминокислоты, составляющих белки (кроме пролина). Они имеют общую формулу



где R – углеводородный радикал, который может содержать различные функциональные группы (-SH, -OH, -COOH, NH₂) и кольца.

Специфичность каждой аминокислоты определяется строением радикала R.

Простейший представитель – H₂N-CH₂-COOH - аминоксусная кислота (*глицин*).

Строение аминокислот

Аминокислоты, в отличие от ранее изученных органических веществ, содержат две функциональные группы.



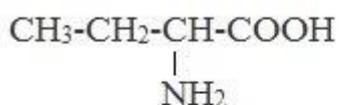
Каждая из 20 аминокислот имеет одинаковую часть (NH₂-CH-COOH) и отличается от любой другой аминокислоты R-группой, или радикалом. Строение радикала у разных видов аминокислот – различное.

Номенклатура аминокислот

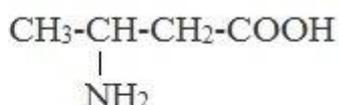
Для названия аминокислот используют три типа номенклатуры – тривиальную, рациональную и IUPAC.

По *систематической номенклатуре* (IUPAC) названия аминокислот образуются из названий соответствующих кислот прибавлением приставки амино и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Нумерация углеродной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы.

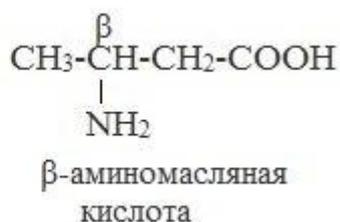
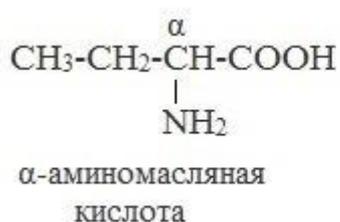


2-аминобутановая
кислота

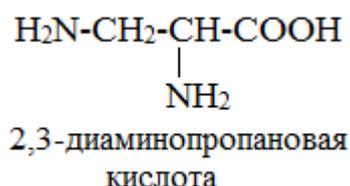


3-аминобутановая
кислота

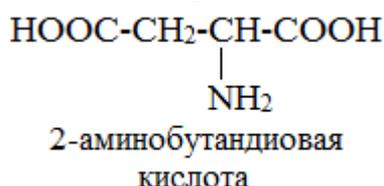
По *рациональной номенклатуре* к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка амино с указанием положения аминогруппы буквой греческого алфавита.



Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка диамино, три группы NH₂ – триамино и т.д.



Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом –диовая или -триовая кислота.



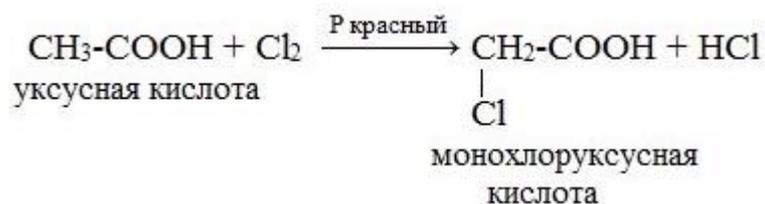
Получение аминокислот

Большинство аминокислот можно получить в результате химических реакций или при гидролизе белков.

1. Из карбоновых кислот через их галогенопроизводные в радикале

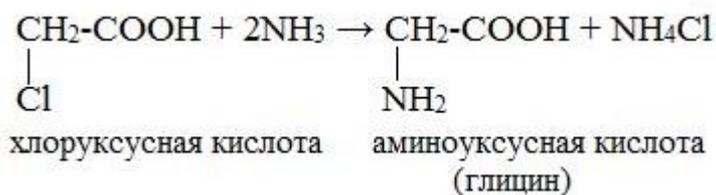
1 стадия

Галогенирование карбоновых кислот



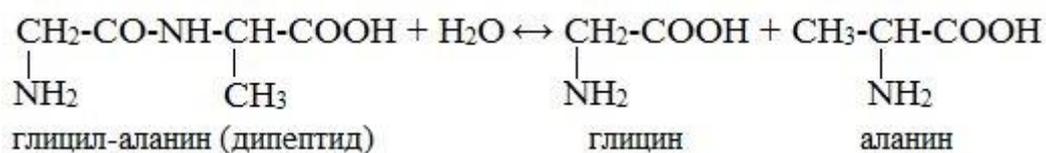
2 стадия

Взаимодействие α-галогенкарбоновых кислот с избытком аммиака (аммонолиз):



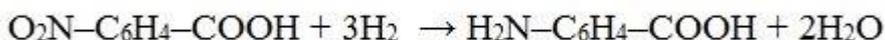
2. Гидролиз пептидов и белков

α -Аминокислоты образуются при гидролизе пептидов и белков.



При гидролизе белков обычно образуются сложные смеси α -аминокислот, однако с помощью специальных методов из этих смесей можно выделять отдельные чистые аминокислоты.

3. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот)



4. Микробиологический синтез

Этот способ основан на способности специальных микроорганизмов вырабатывать в питательной среде в процессе жизнедеятельности определенную α -аминокислоту.

Химические свойства аминокислот

Аминокислоты являются амфотерными соединениями, для них характерны кислотно-основные свойства. Это обусловлено наличием в их молекулах функциональных групп кислотного (-COOH) и основного (-NH₂) характера.



Кислотно-основное равновесие в водных растворах

В водных растворах и твердом состоянии аминокислоты существуют в виде внутренних солей.

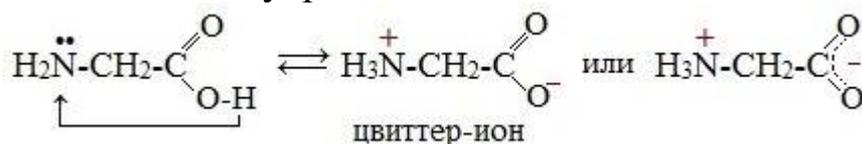
В кислой среде молекулы аминокислот представляют собой катион. В щелочной среде молекулы аминокислот представляют собой анион. В нейтральной среде аминокислоты представляют собой цвиттер-ион или биполярный ион.

Водные растворы аминокислот в кислой и щелочной среде проводят электрический ток.

1. Взаимодействие внутри молекулы – образование внутренних солей (биполярных ионов).

Молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.

Карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который затем присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподделенной электронной пары азота. В результате действие функциональных групп нейтрализуется, образуется так называемая внутренняя соль.

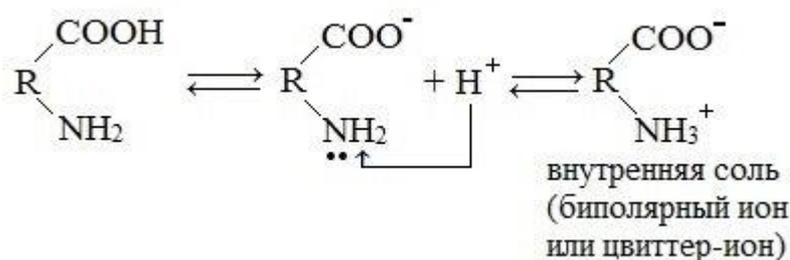


Водные растворы аминокислот в зависимости от количества функциональных групп имеют нейтральную, кислую или щелочную среду.

Аминокислоты с одной карбоксильной группой и одной аминогруппой имеют нейтральную реакцию.

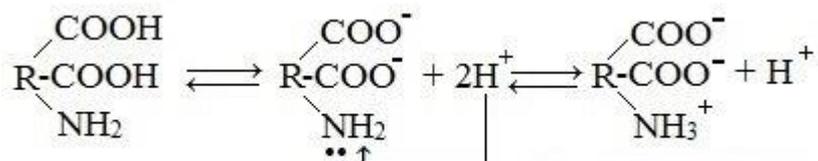
а) *моноаминомонокарбоновые кислоты* (нейтральные кислоты)

Внутримолекулярная нейтрализация — образуется биполярный цвиттер-ион.



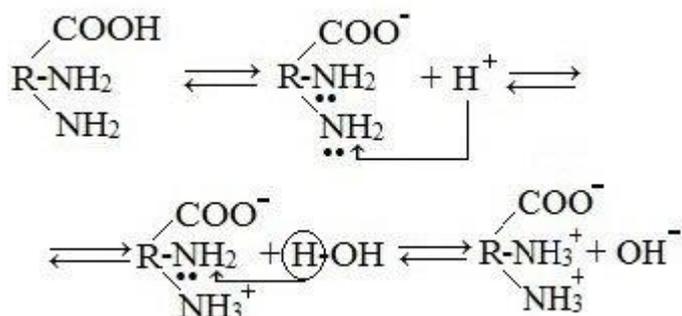
Водные растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (pH≈7).

б) *моноаминодикарбоновые кислоты* (кислые аминокислоты)



Водные растворы моноаминодикарбоновых кислот имеют $\text{pH} < 7$ (кислая среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток ионов водорода H^+ .

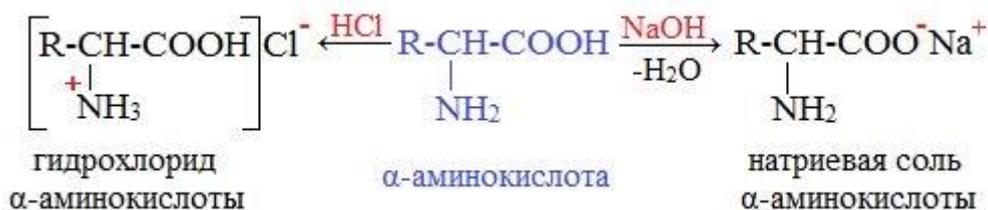
в) *диаминомонокарбоновые кислоты* (основные аминокислоты)



Водные растворы диаминомонокарбоновых кислот имеют $\text{pH} > 7$ (щелочная среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток гидроксид-ионов OH^- .

2. Взаимодействие с основаниями и кислотами

Аминокислоты как амфотерные соединения образуют соли как с кислотами (по группе NH_2), так и со щелочами (по группе COOH).



2.1. Как кислота (участвует карбоксильная группа)

Как карбоновые кислоты α -аминокислоты образуют функциональные производные: соли, сложные эфиры, амиды.

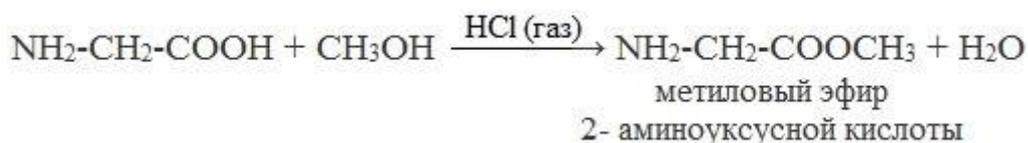
а) взаимодействие с основаниями

Образуются соли:

б) взаимодействие со спиртами (*р. этерификации*)

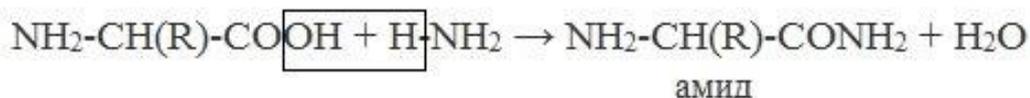
Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир.

Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры и являются летучими соединениями.



в) взаимодействие с аммиаком

Образуются амиды:



2.1. Как основание (участвует аминогруппа)

а) взаимодействие с сильными кислотами

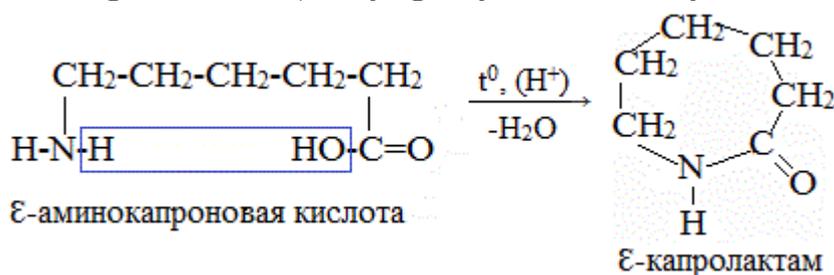
Подобно аминам, аминокислоты реагируют с сильными кислотами с образованием солей аммония:

б) взаимодействие с азотистой кислотой (р. дезаминирования)

Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа превращается в гидроксогруппу, а аминокислота – в гидроксикислоту:

Измерение объёма выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

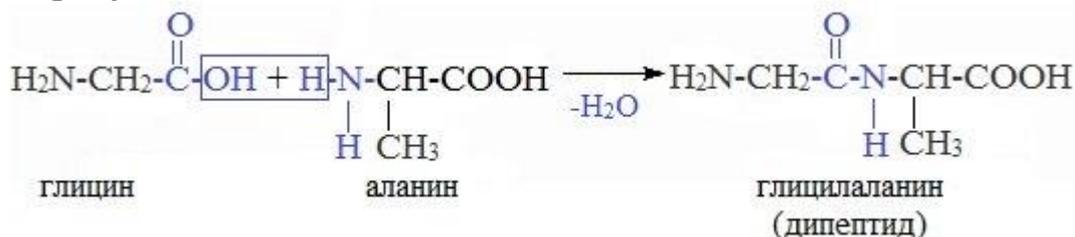
3. Внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактам (полупродукт для получения капрона).



3. Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот – образование пептидов (р. поликонденсации)

При взаимодействии карбоксильной группы одной молекулы аминокислоты и аминогруппы другой молекулы аминокислоты образуются пептиды. При взаимодействии двух α -аминокислот

образуется дипептид.



Межмолекулярная реакция с участием трех α -аминокислот приводит к образованию трипептида и т.д.

4.3 Белки

Белки – это природные высокомолекулярные соединения, состоящие из множества остатков α -аминокислот, соединенных пептидной связью.

В организации молекул белков различают несколько уровней: первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры. Вторичная, третичная и четвертичная структуры легко нарушаются при самых различных воздействиях: нагревании, действии кислот, солей тяжелых металлов и т.д. При нарушениях такого рода исчезают свойства природного белка – происходит его денатурация. Иногда эти превращения обратимы. Это говорит о том, что на свойства белковой молекулы прежде всего влияет первичная структура, а именно – последовательность соединения различных аминокислот в молекуле белка.

Существует ряд реакций, позволяющих определить качественный состав белков: биуретовая – на пептидную связь;

Ксантопротеиновая и реакция Миллона – на ароматические и гетероциклические аминокислоты.

Реакция Фоля, определяющая серосодержащие аминокислоты.

Белки растворяются в различных растворителях – в воде, растворах солей, в щелочах, кислотах, спирте. При определенных условиях белки способны выпадать в осадок, причем осаждение может быть обратимое (высаливание) и необратимое. Способность белков осаждаться при определенных условиях используется для их обнаружения и разделения.

Лабораторная работа № 6. Свойства аминов, аминокислот и белков

1. Основные свойства аминов

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Анилин.
3. Разбавленная соляная кислота (1:4).
4. Разбавленная серная кислота (1: 4).
5. Раствор брома в воде.
6. Фенолфталеин.
7. 5%-й раствор едкого натра.

Образование солей анилина

Ход исследования. В две пробирки помещают по две капли анилина, прибавляют по 2 мл воды и встряхивают. В первую пробирку добавляют 1 мл разбавленной соляной кислоты, а в другую – 1 мл разбавленной серной кислоты. Наблюдается растворение анилина. Объясните это явление.

Действие брома на анилин

В пробирку помещают одну каплю анилина, добавляют 3 мл воды, встряхивают и добавляют понемногу бромную воду. Наблюдается обесцвечивание бромной воды.

Напишите все реакции последовательного бромирования анилина с введением в ядро одного, двух и трех атомов брома.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2. Амфотерные свойства белка

2.1 Аминные свойства аминокислот

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. 10%-й раствор аминокислоты.
3. 10%-й раствор нитрита натрия.
4. Концентрированная уксусная кислота.

Подобно первичным аминам аминокислоты реагируют с азотистой кислотой с выделением газообразного азота.

Ход исследования.

В пробирку наливают 2...3 мл раствора аминокислоты, прибавляют 2...3 мл раствора нитрита натрия и одну-две капли концентрированной уксусной кислоты. При этом происходит диазотирование аминогруппы, распад диазосоединения с образованием оксикислоты и выделением азота в виде пузырьков газа.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

2.2 Кислотные свойства аминокислот

Посуда и реактивы:

1. Пробирки.
2. 10%-й раствор аминокислоты.
3. 10%-й раствор медного купороса.
4. 10%-й раствор едкого натра.

α -аминокислоты легко образуют комплексные соли тяжелых металлов при взаимодействии с гидроксидом меди. Эта комплексная соль не разрушается при действии щелочи с образованием гидроксида меди, что свойственно обычным солям меди.

Ход исследования.

В пробирку наливают 2...3 мл раствора аминокислоты, добавляют четыре-пять капель раствора едкого натра и три-четыре капли раствора медного купороса. Смесь нагревают 3...4 мин. на кипящей водяной бане. Образуется медная комплексная соль аминокислоты, и раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3. Цветные качественные реакции на белки

Посуда и реактивы.

1. Пробирки.
2. Раствор белка.
3. Концентрированная азотная кислота.
4. Концентрированный раствор аммиака.
5. 10%-й раствор едкого натра.
6. 0,5%-й раствор медного купороса.

3.1. Ксантопротеиновая реакция

Эта реакция обнаруживает в белке аминокислоты с ароматическими ядрами (фенилаланин, тирозин, триптофан). Желтое окрашивание появляется в результате нитрования бензольных ядер азотной кислотой с образованием желтых полинитросоединений.

Ход исследования.

В пробирку наливают 2 мл раствора белка и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты. Появляется мутный осадок (частичная денатурация белка). Пробирку нагревают. Появляется желтая окраска. Добавляют в пробирку концентрированный раствор аммиака. Желтый цвет постепенно переходит в оранжевый.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

3.2. Биуретовая реакция

Биуретовая реакция обнаруживает наличие в молекуле белка пептидных группировок.

Ход исследования. В пробирку наливают 1 мл раствора белка, 1 мл 10%-го раствора едкого натра, пять капель раствора медного купороса. При встряхивании жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет.

Результаты наблюдений: _____

Химизм процесса: _____

Вывод: _____

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие вещества называются аминами?
2. Функциональная группа аминов
3. Физические свойства анилина
4. Почему аминокислоты называют амфотерными соединениями?
5. Биологическое значение аминокислот.
6. Какая связь называется пептидной или амидной? Почему белковая пища является важным звеном в питании человека?
7. Почему аминокислоты имеют нейтральную реакцию среды?

8. Каково биологическое значение белков.

Задания для самостоятельной работы

1. Составьте структурные формулы: метил и этиламина, фениламина и аминокислоты
2. Составьте структурные формулы метиламина и аммиака
3. Назовите вещества:
4. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
5. Какое количество вещества анилина содержится в его 100 г
6. Составьте изомеры веществу $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ и назовите их
7. Составьте структурные формулы β -аминопропионовой и α -аминопропионовой кислоты
8. Вычислите молекулярную массу аминокислоты и вычислите ее количество вещества в 200 г
9. Какие свойства называются основными, применительно к аминам
10. Какая реакция называется реакцией Зинина?
11. Массовые доли азота, углерода и водорода соответственно равны: 45,15; 38,7 и 16,15%. Составьте формулу амина и вычислите его молекулярную массу
12. Составьте формулу по данным состава:
 $\text{C} : \text{H} : \text{N} \ 77,42\% : 7,53\% : 15,05\%$
13. Рассчитайте массу осадка, полученного при реакции анилина с бромной водой массой раствора 35 г с массовой долей 8%
14. Вычислите массу осадка, образованного анилином массой 24 г и бромом массой 120 г
15. Какой объем азота образуется при сгорании метиламина объемом 37 л?

Приложение 1

Таблица названий некоторых органических кислот

Формула кислоты	Название кислоты		Соли
	Тривиальное	Систематическое	
Предельные одноосновные кислоты			
HCOOH	Муравьиная	Метановая	Формиаты
CH ₃ COOH	Уксусная	Этановая	Ацетаты
C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионаты
C ₃ H ₇ COOH	Масляная	Бутановая	Бутираты
C ₄ H ₉ COOH	Валерьяновая	Пентановая	Валераты
C ₅ H ₁₁ COOH	Капроновая	Гексановая	Капраты
C ₆ H ₁₃ COOH	Энантовая	Гептановая	Энтинаты
C ₇ H ₁₅ COOH	Каприловая	Октановая	Каприлаты
C ₈ H ₁₇ COOH	Пеларгоновая	Нонановая	Пеларгонаты
C ₉ H ₁₉ COOH	Каприновая	Декановая	Капринаты
Предельные двухосновные кислоты			
HOOC-COOH	Щавелевая	Этандиовая	Оксалаты
HOOC-CH ₂ -COOH	Малоновая	Пропандиовая	Малонаты
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Янтарная	Бутандиовая	Сукцинаты
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Глутаровая	Пентандиовая	Глутараты
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Адипиновая	Гександиовая	Адипинаты
Непредельные и ароматические кислоты			
CH ₂ =CH-COOH	Акриловая	Пропеновая	Акрилаты
CH ₃ -CH=CH-COOH	Кротоновая	2-бутеновая	Кротонаты
CH ₃ -CH=CH-CH=CH-COOH	Сорбиновая	2,4-гексадиеновая	Сорбаты
C ₆ H ₅ -COOH	Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензоаты
HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	Фталевая	Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталаты

Приложение 2

Таблица основных аминокислот и их функций

Незаменимые	Лейцин	$C_6H_{13}NO_2$	Способствует построению и восстановлению мышечной ткани. Поддерживает иммунитет. Снимает усталость
	Изолейцин	$C_6H_{13}NO_2$	Изомер лейцина. Участвует в энергетическом обмене
	Валин	$C_5H_{11}NO_2$	Является источником энергии в мышечных клетках, поддерживает уровень серотонина
	Фенилаланин	$C_9H_{11}NO_2$	Преобразуется в тирозин. Помогает передавать нервные импульсы
	Триптофан	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	Синтезирует протеины
	Треонин	$C_4H_9NO_3$	Участвует в синтезе коллагена и эластина – мышечных белков. Стимулирует иммунитет, препятствует отложению жира в печени
	Лизин	$C_6H_{14}N_2O_2$	Участвует в синтезе мышечной ткани
	Метионин	$C_5H_{11}NO_2S$	Синтезируется во многие белки и пептиды
Условно незаменимые	Тирозин	$C_9H_{11}NO_3$	Участвует в образовании структурных, иммунных и ферментативных белков
	Цистеин	$C_3H_7NO_2S$	Входит в состав пищеварительных ферментов. Способствует формированию коллагена
	Гистидин	$C_6H_9N_3O_2$	Стимулирует рост, восстанавливает ткани. Присутствует в гемоглобине
	Аргинин	$C_6H_{14}N_4O_2$	Стимулирует иммунную систему

Приложение 3

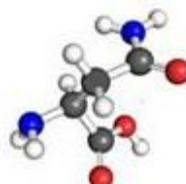
Формулы и названия α -аминокислот



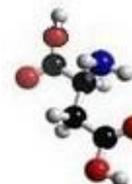
Аланин



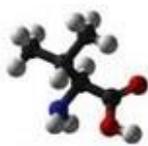
Аргинин



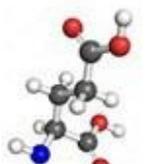
Аспарагин



Аспарагиновая
кислота



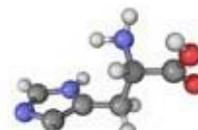
Валин



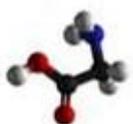
Глутаминовая
кислота



Глутамин



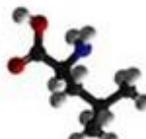
Гистидин



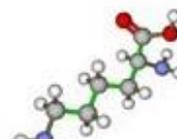
Глицин



Изолейцин



Лейцин



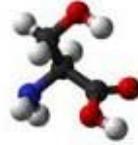
Лизин



Метионин



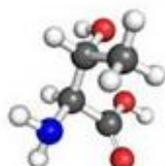
Пролин



Серин



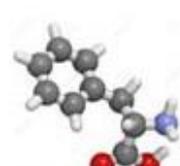
Тирозин



Треонин



Триптофан



Фенилаланин



Цистеин

Литература

1. Артеменко, А. И. Органическая химия. Практикум: учебное пособие / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, Е.К. Ануфриева. – Москва: Лань, 2014. – 192 с.
2. Березин, Б. Д. Органическая химия: учебник / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – Москва: Юрайт, 2016. – 314 с.
3. Вихрева, В.А. Органическая химия: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов агрономического и технологического факультетов / В.А Вихрева, О.В. Марковцева. – Пенза: РИОПГСХА, 2007 – 89 с.
4. Галочкин, А. И. Органическая химия. В 4 книгах. Книга 3 / А.И. Галочкин, И.В. Ананьина. – Москва: Дрофа, 2010. – 432 с.
5. Грандберг, И. И. Органическая химия. Учебник / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – Москва: Юрайт, 2015. – 352 с.
6. Задачи по общему курсу органической химии с решениями для бакалавров: учебное пособие / С.С. Карлов и др. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 496 с.
7. Зурабян, С. Э. Органическая химия / С.Э. Зурабян, А.П. Лузин. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 384 с.
8. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник. В 2 частях. Часть 1. / В.В. Киреев. – Москва: Юрайт, 2016. – 366 с.
9. Петров, А. А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – Москва: Альянс, 2012. - 624 с.
10. Смит, ВЛ. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
11. Солдатенков, А.Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А.Т. Солдатенков. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 582 с.
12. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие. В 3 томах. Том 1 / В.Ф. Травень. – Москва: Лаборатория знаний, 2016. – 368 с.
13. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 232 с.

Юлия Владимировна Блинохватова
Валерия Александровна Вихрева
Николай Петрович Чекаев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие и лабораторный практикум для
студентов агрономического факультета, обучающихся
по направлению подготовки
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение

Составитель
Компьютерный набор

Ю.В. Блинохватова
Ю.В. Блинохватова

Подписано в печать

Бумага SvetoCopy

Усл. печ. л.

Формат 60×84 1/16

Отпечатано на ризографе

Заказ №

Тираж 50 экз.

РИО ПГАУ

440014, г. Пенза, ул. Ботаническая, 30