

Национальный институт образования

ХИМИЯ

ФАКУЛЬТАТИВНЫЕ ЗАНЯТИЯ



Ф.Ф. Лахвич, О.М. Травникова

УДИВИТЕЛЬНЫЙ МИР ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

11 КЛАСС

Пособие для учащихся

Национальный институт образования

ХИМИЯ

ФАКУЛЬТАТИВНЫЕ ЗАНЯТИЯ

Ф.Ф. Лахвич, О.М. Травникова

Удивительный мир органической химии

11 КЛАСС

Пособие для учащихся
учреждений общего среднего образования
с белорусским и русским языками обучения

*Рекомендовано
Научно-методическим учреждением
«Национальный институт образования»
Министерства образования Республики Беларусь*

3-е издание

Минск
«Адукацыя і выхаванне»
2014

УДК 54(075.3=161.3=161.1)
ББК 24я721
Л29

Лахвич, Ф. Ф.

Л29

Удивительный мир органической химии : 11-й кл. : пособие для учащихся общеобразоват. учреждений с белорус. и рус. яз. обучения / Ф. Ф. Лахвич, О. М. Травникова. — Минск : Адукацыя і выхаванне, 2010. — 160 с. : ил. — (Химия. Факультативные занятия.)

ISBN 978-985-471-394-6.

УДК 54(075.3=161.3=161.1)
ББК 24я721

ISBN 978-985-471-394-6

© НМУ «Национальный институт образования», 2010
© Оформление. РУП «Издательство “Адукацыя і выхаванне”», 2010

Тема 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия занимается изучением ОРГАНИЧЕСКИХ веществ. В настоящее время, характеризуя предмет органической химии, используют определение Шорлеммера. Согласно этому определению к *органическим веществам относят углеводороды и их производные*. Однако возникновение самого термина связано с продолжением древней традиции, заложенной древнегреческим философом Аристотелем, который делил весь мир на «живую» и «неживую» природу. Соответственно и вещества могли иметь «ОРГАНИЧЕСКОЕ» или «МИНЕРАЛЬНОЕ» происхождение. При этом и простые люди и учёные считали, что источником органических веществ могут быть только живые ОРГАНИЗМЫ.

С веществами, получаемыми из продуктов жизнедеятельности животных, растений и самого человека, люди встречались с глубокой древности. Более того, они пытались использовать данные вещества для практических, а иногда и культовых целей. Так, издревле люди знали о спиртовом и уксуснокислом брожении, крашении индиго и ализарином.

Однако даже в средние века (период алхимии) было известно совсем немного индивидуальных органических веществ. Исследования этого времени сводились главным образом к операциям, с помощью которых, как тогда думали, одни простые вещества можно превратить в другие. В целом, алхимический период характеризуется скорее развитием общих методов химии минеральных (неорганических) веществ, что было связано с попытками получить золото из менее «благородного» сырья под действием силы «философского камня».



«Алхимическая реакция»: Ртуть (в виде змеи) отрубает голову Солнцу и Луне. При этом в колбе (обрати внимание — это пример химической посуды!) образуется «продукт реакции» — золотые и серебряные цветы

На развитие исследований свойств и возможных превращений органических веществ большое влияние оказали, как это может не покажется странным, крестовые походы и экспансия зарождающейся новой религии ислама на северную часть африканского континента, а затем и юг Европы. Не будем в подробностях останавливаться на деталях сложных социальных и геополитических потрясений Средневековья. Отметим только, что и завоевание юга Пиренейского полуострова арабами, и походы крестоносцев способствовали проникновению в Европу новых знаний, полученных в восточных странах.



Авиценна, арабский медик, учёный и философ, один из основателей алхимии



Гебер, арабский учёный и философ, в европейской традиции «основатель» алхимии

Правители многих восточных стран покровительствовали развитию медицины и исследований, связанных с поиском новых эффективных лекарственных средств. Это должно было продлить их роскошную жизнь и помочь им быть «на высоте» перед ликами многочисленных жён и наложниц. Необычная, более того, «греховная» и осуждаемая христианской церковью система многожёнства, принятая в восточных странах, а также богатство и относительное благополучие средневекового Востока (до начала крестовых походов в этом регионе установилось относительное равновесие) и предопределили роль исследований в поиске природных источников лекарственных средств, а также методов их переработки для получения более эффективных препаратов.

Середину второго тысячелетия Европа встретила относительной либерализацией общественной жизни и одновременно ростом благосостояния значительной части населения, связанной с торговлей, мореплаванием и прочими видами деятельности периода становления раннего капитализма. Была создана весьма благоприятная почва

для развития естественных наук, и алхимия (философское учение о поиске таинственной силы) постепенно стала трансформироваться в химию — науку о веществах, как мы её понимаем сегодня.

Зарождение методов органической химии на этом этапе можно связать с развитием **ятрохимии**. Исследования этого времени были направлены в основном на выделение, переработку и использование различных лекарственных веществ. Так был выделен из растений ряд эфирных масел, приготовлен диэтиловый эфир, сухой перегонкой древесины получены чистые древесный (метиловый) спирт и уксусная кислота, из винного камня — винная кислота, перегонкой свинцового сахара (ацетат свинца) — уксусная кислота, перегонкой янтаря — янтарная кислота.

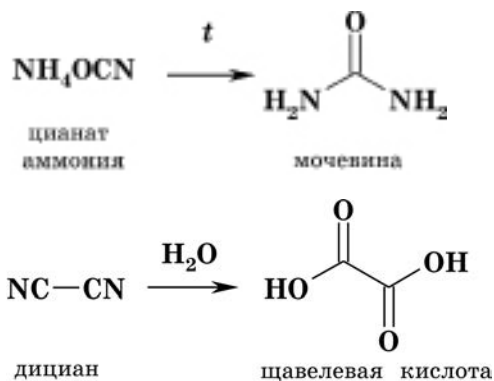
Попытки найти теоретическую основу возникновения органических веществ привели в начале XVII в. к разработке теории **витализма**. Философской основой теории витализма было идеалистическое учение, утверждающее наличие в организмах нематериальной сверхъестественной силы, управляющей жизненными явлениями, — «жизненной силы» (лат. *vis vitalis*). В рамках механистического (физического) этапа развития естественных наук было выдвинуто предположение, что материя существует в двух совершенно различных формах, отличающихся поведением по отношению к теплоте. Эти две формы были названы «органическая» и «неорганическая». Неорганическая материя может быть расплавлена и возвращена в первоначальное состояние, как только будет прекращено нагревание. Органические структуры «спекаются» при нагревании, переходя в новые формы, которые невозможно восстановить до прежнего состояния, просто прекратив нагревание. Основной вопрос, который рассматривала теория витализма, заключался в том, является ли причиной различий между двумя формами материи существование «жизненной силы», присутствующей только в «органической материи».

Важным этапом становления органической химии явились работы французского химика А. Лавуазье, разработавшего основные количественные методы определения состава химических, в том числе органических, соединений. Последнее позволило идентифицировать и описать ряд чистых индивидуальных веществ растительного и животного происхождения.



А. Лавуазье
(1743–1749)
с супругой

Великий шведский химик Й. Берцелиус предложил объединить вещества растительного и животного происхождения в единую химическую науку и назвать её органической химией, в отличие от химии неорганической. Сам Й. Берцелиус продолжал до конца своей жизни считать, что источником органических веществ могут быть только живые организмы при наличии «жизненной силы». Не переубедили Й. Берцелиуса и замечательные открытия первых органиков-синтетиков середины XIX в. Так, Ф. Вёлер получил органические вещества щавелевую кислоту (1824) и мочевины (1828) из неорганических веществ дициана и цианата аммония.



Ф. Вёлер (1800–1882)

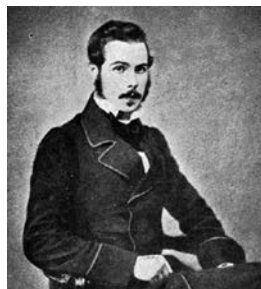
Однако сторонники концепции витализма продолжали игнорировать открытия молодого учёного. Пытаясь объяснить результаты открытия Ф. Вёлера, Й. Берцелиус утверждал, что мочеви́на находится на границе между органическими и неорганическими составами.

Середина XIX в. характеризовалась бурным развитием промышленности, и в частности металлургии. Это привело к значительному увеличению потребления кокса. В результате химики получили для исследований вещества, которые являлись продуктами переработки кокса. Среди них бензол, этилен и ацетилен. В 1845 г. Г. Кольбе осуществил пятистадийный синтез уксусной кислоты из неорганических реагентов. Чуть позднее М. Бергло получил метан взаимодействием сероводорода и сульфида углерода, а А. М. Бутлеров — сахароподобное вещество при обработке формалина. Все эти открытия окончательно доказали несостоятельность виталистических представлений и показали отсутствие принципиальной разницы между природой органических и неорганических веществ. С этого момента и начался отсчёт времени для органического синтеза как важнейшей составляющей органической химии.

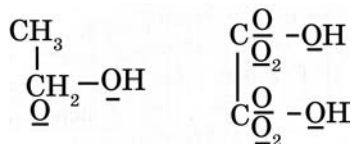
В первой половине XIX в. был накоплен обширный опытный материал и сделаны первые обобщения, определившие бурное развитие органической химии: развиты методы анализа органических соединений (Й. Берцелиус, Ю. Либих, Ж. Дюма, М. Шеврёль); создана теория радикалов (Ф. Вёлер, Ж. Гей-Люссак, Ю. Либих, Ж. Дюма) как групп атомов, переходящих неизменными из исходной молекулы в конечную в процессе реакции, теория типов (Ш. Жерар, 1853), в которой органические соединения конструировались из неорганических веществ — «типов» (тип водорода,

воды, хлористого водорода, аммиака) замещением в них атомов на органические фрагменты; введено понятие изомерии (Й. Берцелиус). Исследование Э. Франкландом (1852) металлоорганических соединений позволили Ф. Кекуле (1858) установить четырёхвалентность углерода и одновременно заложить основы теории валентности. При этом очень большое влияние на развитие органической химии оказало предположение о существовании углерод-углеродных простых (одинарных) и двойных связей.

Революционный вклад в развитие химии внёс А. Купер (1858), который ввёл понятие валентного штриха. С тех пор и по настоящее время химики используют язык структурных формул молекул органических соединений, в которых связи между отдельными атомами обозначаются с помощью одного- (простая, или одинарная, связь), двух- (двойная) или трёхвалентных (тройная) штрихов.



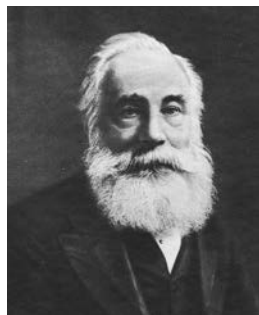
А. С. Купер
(1831–1892)



Формулы, которые использовал Купер для обозначения этанола и щавелевой кислоты

Одновременно продолжалось интенсивное развитие органического синтеза для нужд промышленного производства (А. Гофман, У. Перкин — производство мовеина, фуксина, цианиновых и азокрасителей).

18-летний У. Перкин, работая в лаборатории А. Гофмана, решил синтезировать противомаларийное средство хинин. В одной из своих попыток он окислил анилин, который прореагировал с примесью толуидина. В результате было получено вещество чёрного цвета, которое молодой учёный посчитал очередной неудачей. Однако при попытке вымыть колбу он обнаружил, что один из компонентов «грязи» растворяется в этаноле, образуя красивую красящую смесь. Попытка покрасить шёлк сделала У. Перкина одним из первых и самых богатых химиков. При этом он внёс большой вклад, в том числе и материальный, в развитие Королевского химического общества.



У. Перкин
(1838–1907)

В лаборатории А. Байера были синтезированы природные красители — индиго, ализарин, индигоидные, ксантоновые, антрахиноновые красители.

Определяющее влияние на становление органической химии как отдельной области научных знаний и учебной дисциплины оказала теория строения органических соединений.

В основу теории были положены разработки Ф. Кекуле, А. Купера и А. М. Бутлерова, который в 1861 г. обобщил накопленные на тот момент эмпирические данные и представил их в виде классической теории химического строения. Исходя из этой теории атомы в молекулах соединяются согласно их валентностям, химические и физические свойства соединений определяются природой и числом входящих в их состав атомов, а также типом связей и взаимным влиянием непосредственно несвязанных атомов. Теория химического строения определила дальнейшее бурное развитие органической химии: в 1865 г. Ф. Кекуле предложил формулу бензола, позднее

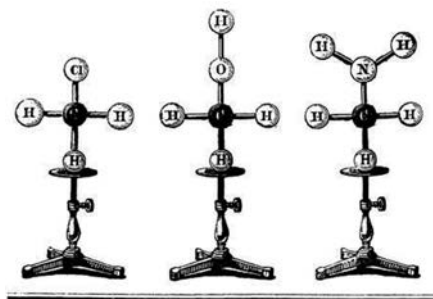


Первые заводы
по производству
красителей

высказал идею об осцилляции связей; В. В. Марковников и А. М. Зайцев сформулировали ряд правил, впервые связавших направление химической реакции с химическим строением вступающего в реакцию вещества. Экспериментальные данные И. Вислиценуса (1873) об идентичности структурных формул (+)-молочной кислоты (из кислого молока) и (±)-молочной кислоты, а также выделение Л. Пастером энантиоморфных (являющихся зеркальными отражениями) кристаллов аммонийных солей лево- и правовращающих винных кислот послужили толчком для создания основ стереохимии (Я. Вант-Гофф и Ж. Ле Бель, 1874). Я. Вант-Гофф в своей работе «La chimie dans l'espace» впервые ввёл понятие о тетраэдрическом строении фрагмента с четырёхвалентным атомом углерода. В то время это был настоящий вызов господствующим в органической химии представлениям.



А. М. Бутлеров
(1828–1867)



Модели молекул метана, метанола
и метиламина



Я. Х. Вант-Гофф
(1852–1911)

А. Кольбе издевательски писал: «Доктор Вант-Гофф из ветеринарного университета г. Утрехт, очевидно, не любит заниматься экспериментальной химией. Он посчитал более уместным соорудить Пегаса (похоже, он нашёл этот образ в своей ветеринарной школе) и решил нам рассказать в “La chimie dans l’espace” о расположении атомов в пространстве. Вот такая гора Парнассус, на которую он смог взлететь в своем отчаянном полёте».

Однако Я. Вант-Гофф оказался прав и одним из первых показал мощь предсказательной силы теоретических воззрений в органической химии. На основании модели было предсказано существование пространственно-зеркальных изомеров (энантиомеров) для соединений с четырьмя различными заместителями. Так было положено начало развитию стереохимии — науке о пространственном строении молекул и его влиянии на протекание химических реакций.

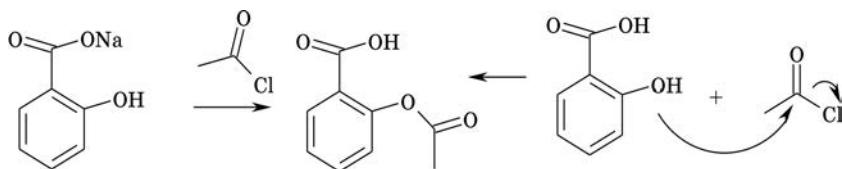
К концу XIX в. были получены важнейшие представители углеводов, их функциональные производные и гетероциклы; разработаны методы получения диенов, ацетиленов и алленов (А. Е. Фаворский); открыты многочисленные реакции конденсации (Ш. Вюрц, А. П. Бородин, У. Перкин, Л. Клайзен, А. Михаэль, Э. Кнёвенагель и др.). Исключительные успехи были достигнуты Э. Г. Фишером в изучении углеводов, белков, пуринов, в использовании ферментов в органическом синтезе. Основой промышленности душистых веществ становятся работы О. Валлаха по химии терпенов. Фундаментальный вклад в развитие органического синтеза был внесён В. Гриньяром, который ввёл в практику органического синтеза магнийорганические соединения. Открытие каталитических превращений углеводов (Н. Д. Зелинский) способствовало развитию химии нефти.

Синтез аспирина Ш. Ф. Герхардтом положил начало развитию химии лекарственных соединений. Один из



Ш. Ф. Герхардт
(1816–1856)

первых синтетических препаратов до настоящего времени широко используется в медицинской практике.

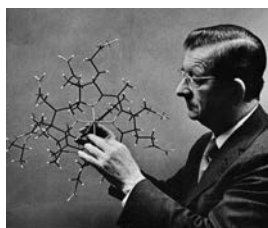


Отец Ш. Ф. Герхардта принимал в качестве лекарственного препарата салицилат натрия, который вызвал у него язву желудка. Попытка получения более мягкого препарата привела не только к открытию аспирина, но и предвосхитила создание так называемых пролекарств. В организме аспирин расщепляется до салициловой кислоты, которая и проявляет фармакологическое действие.

Начало XX в. характеризовалось бурным развитием химии природных соединений. Так, было установлено строение желчных кислот (Г. Виланд, 1910) и холестерина (А. Виндаус, 1913–1915), синтезированы каротиноиды и витамины B₂, B₆, E и K (С. П. Каррер, Р. Кун, 1911–1939). Активно развивались новые направления — химия гормонов, алкалоидов, простагландинов.

Развитие методов органического синтеза связано с открытием новых мощных синтетических подходов: восстановление с помощью борорганических соединений (Г. Браун, 1959), получение соединений с двойными связями (реакция Виттига, 1954) и циклических соединений (реакция Дильса—Альдера).

Триумфом классического органического синтеза стали работы американского синтетика Р. Вудворда,



Великий дизайнер органического мира
Р. Вудворд
(1917–1979)
с моделью витамина B₁₂

который осуществил полный синтез ряда природных соединений, в частности витамина B_{12} , хинина, резерпина и иохимбина. Р. Вудворд заложил также основы современной теоретической органической химии.

В 1951 г. был осуществлён синтез ферроцена, установление «сэндвичевой» структуры которого Р. Вудвордом и Дж. Уилкинсоном положило начало химии металлоценовых соединений и вообще химии органических соединений переходных металлов.

В 1960-е гг. Г. Шилл осуществил синтез таких «неклассических» соединений, как катенаны и ротаксаны. В 60–80-е гг. XX в. Ч. Педерсен, Д. Крам и Ж. М. Лен разрабатывают химию краун-эфиров, криптандов и других родственных структур, способных образовывать прочные молекулярные комплексы. Так они подходят к важнейшей проблеме «молекулярного узнавания».

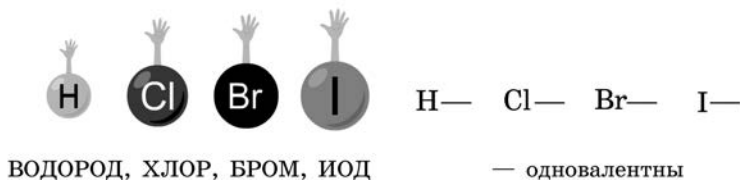
Вторая половина XX в. — время бурного развития методов анализа органических соединений. Были разработаны методы ИК, УФ и масс-спектропии, ядерного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа. В результате этого установление структуры природных соединений и их аналогов стала во многом рутинной задачей. Химики XIX и начала XX в. большую часть времени тратили не на сам синтез, а на выделение и установление структуры синтезированных веществ. В конце XX в. основные достижения в области органической химии были связаны с разработкой многостадийных технологических схем получения природных структур исключительно сложного строения. Так, стала развиваться технология тонкого органического синтеза. В начале XX в. органик мог синтезировать вещество любого, самого экзотического строения. Целесообразность синтеза определялась двумя основными факторами: полезностью продукта и стоимостью синтетического проекта.

Тема 2. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многообразие органических веществ определяют три основных фактора:

- способность атома углерода образовывать углеводородные цепочки;
- возможность образования одинарных и кратных связей между органогенными элементами;
- пространственное строение четырёх-, трёх- и двухкоординационного атома углерода.

Иначе говоря, органогенные элементы мы можем представить как детали конструктора, а процесс построения органического соединения сравнить с процессом сборки предметов из этих деталей. При этом максимальное число различных структур органических соединений определяется набором всех возможных вариантов связывания между органогенными элементами. При этом следует помнить, что углерод четырёх-, азот трёх-, а водород и галогены (в органических соединениях) одновалентны.



Только одинарные связи!



КИСЛОРОД — двухвалентен



одинарные
связи



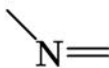
двойные
связи



АЗОТ — трёхвалентен



одинарные
связи



двойные
связи



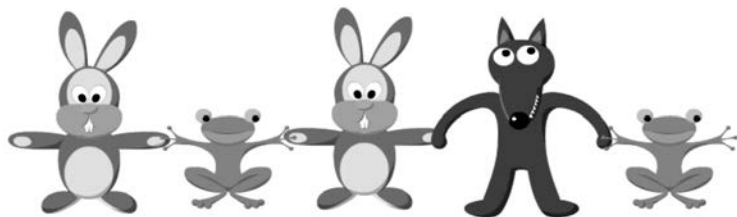
тройные
связи

Очевидно, что атомы, как и детали в конструкторе, могут соединяться между собой различным образом. В органической химии это описывается понятием «структура».

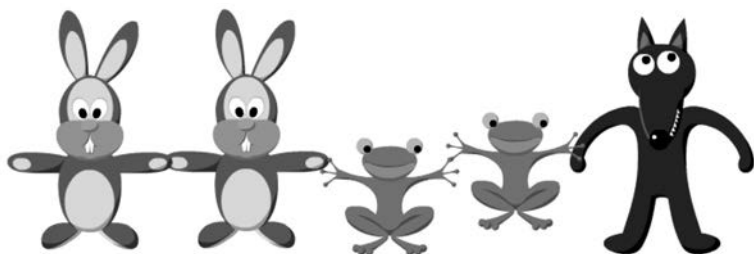
Структура — это последовательность связывания атомов и групп атомов между собой.

Суть понятия «структура» легко продемонстрировать на примере объектов из нашей жизни. Забудем на минуту об атомах, которые «цепляются за руки и ноги» друг друга, и представим себе неразлучных друзей: двух близняшек-зайцев, двух близняшек-лягушат и одного волчонка. Для простоты будем считать их двухвалентными (иначе говоря, имеют по две руки!).

Представим 1-ю структуру, которую образуют 2 лягушки, 2 зайца и волк.



А теперь представим, что зверята поменялись местами, и нарисуем 2-ю структуру.



И так можно перебрать все возможные варианты!

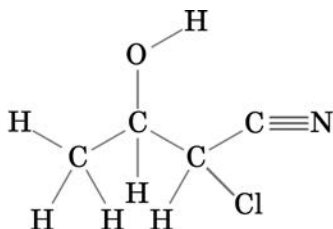
Структуру, или последовательность связывания атомов и групп атомов между собой, можно показать с помощью молекулярных моделей (конструкторов, компьютерных моделей и пр.). Но чаще всего химики отражают строение молекул органических веществ на плоскости с помощью специальных формул. Поскольку эти формулы отражают структуру органического соединения, то и формулы получили названия структурных формул.

Возьмём набор деталей молекулярного конструктора, который содержит:

4 атома углерода С 6 атомов водорода Н 1 атом хлора Cl
 1 атом азота N 1 атом кислорода O

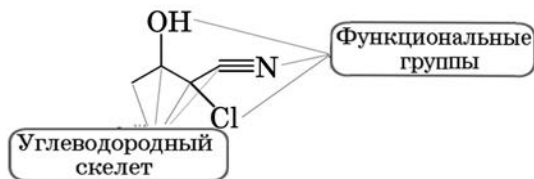
Общее число всех атомов (качественный и количественный состав молекулы) отражает
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМУЛА C_4H_6NOCl .

Одним из вариантов сборки молекулы, состоящей из этих деталей, будет следующая структура:



Такая форма записи структурной формулы носит название графической. Ещё её называют формулой Кекуле, в память о химике, внёсшем большой вклад в развитие структурных представлений.

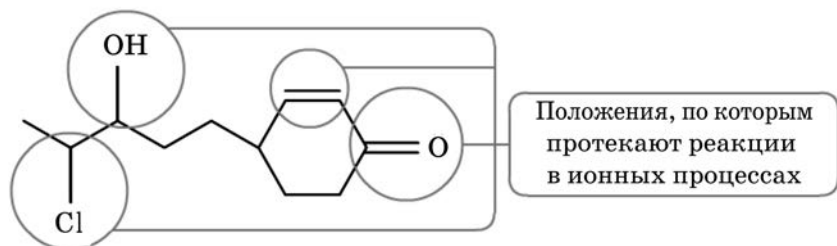
Однако запись формулы в таком виде занимает много времени. Более того, как мы убедимся позже, связи углерода с водородом относительно редко разрываются в органических соединениях. Поэтому химики придумали различные варианты упрощённой записи структурной формулы. Так, наиболее формализованная форма записи предполагает изображение в виде точек атомов углерода, а связанные с ним атомы водорода вообще не рисуются. При этом все гетероатомы (атомы, отличные от атомов углерода и водорода) обозначаются.



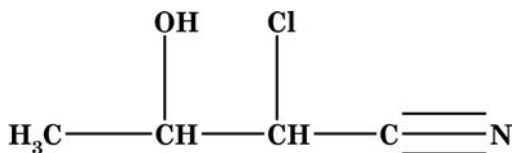
Такие формулы называются скелетными. Они особенно удобны при рассмотрении реакционных возможностей молекулы, так как в большинстве реакций органических веществ разрываются и образуются либо связи с участием гетероато-

мов, либо кратные связи. Глядя на такую формулу, мы легко можем выделить **углеводородный скелет** и нанизанные на него **функциональные группы**.

Использование понятия функциональной группы оказывается очень удобным не только при рассмотрении химических свойств, но и при классификации и назывании органических соединений. Таким образом, скелетные формулы как бы привлекают наше внимание к самым важным для органика местам молекулы. Вот такие «горячие» и склонные к превращениям фрагменты молекулы!



В школе чаще всего используют ещё один вариант записи структурных формул: **сокращённые структурные формулы**. Для рассмотренной на с. 18 молекулы сокращённая структурная формула выглядит следующим образом:



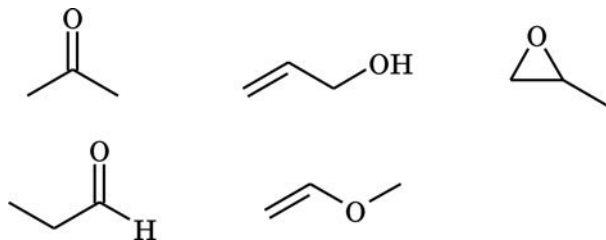
Пока мы изображали одну и ту же молекулу разными способами. Попробуйте дома нарисовать другие молекулы, которые отвечают молекулярной формуле $\text{C}_4\text{H}_6\text{NOCl}$.

Попробуем собрать различные структуры из совсем, кажется, небольшого набора деталей (атомов элементов).

3 атома углерода **С** 6 атомов водорода **Н** 1 атом кислорода **О**

Общее число всех атомов (качественный и количественный состав молекулы) отражает
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМУЛА C_3H_6O .

Оказывается, одной молекулярной формуле C_3H_6O соответствует несколько молекул с различной структурой.



Существование неидентичных веществ с одной молекулярной формулой связано с явлением изомерии.

Изомеры — это неидентичные вещества с одинаковым качественным и количественным составом (молекулярной формулой).

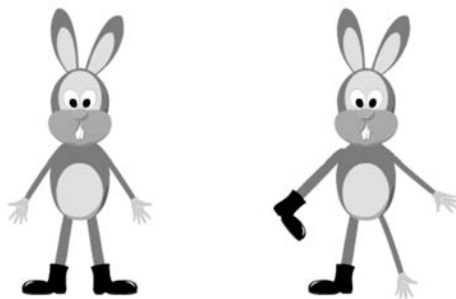
Впервые понятие изомерии ввел Й. Берцелиус. Он подвёл итог бурной полемики между двумя великими химиками — Ю. Либихом и Ф. Вёлером. Оказалось, что они были оба правы и реально выделили (1823) два разных вещества, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но обладающих абсолютно различными свойствами: цианат ($AgCNO$) и изоцианат ($AgNCO$) серебра*.

Выделяют *структурную* и *пространственную* (стерео-) изомерию. Следовательно, и изомеры бывают *структурными* и *пространственными*.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ отличаются **СТРУКТУРОЙ** (смотри пример выше), или последовательностью связывания атомов и групп атомов между собой. Наглядной ана-

* В то время данные вещества называли как циановокислое и гречее серебро.

логией структурной изомерии молекул является пример с зайцем, которому неудачно «сделали операцию».



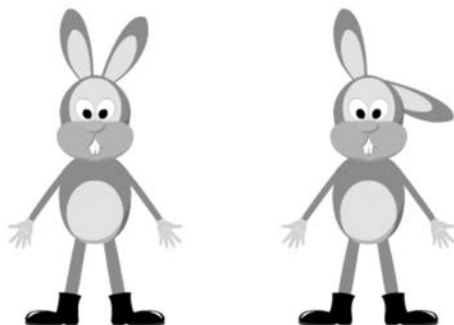
Как видим и до и после операции у зайца по две руки и две ноги. Но после операции «свойства» зайца резко поменялись. Он вряд ли сможет быстро прыгать по лесу!

Так же и свойства структурных изомеров отличаются. Например:

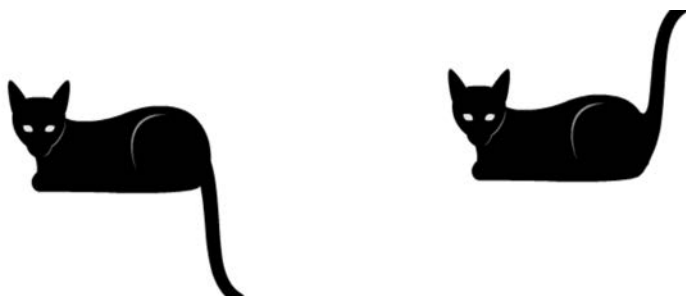
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p><i>цис</i> бут-2-ен</p>	-138,9 °С	t° плавления	-105,6 °С	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ <p><i>транс</i> бут-2-ен</p>
	3,72 °С	t° кипения	1,0 °С	
	-120 КДж/моль	Теплота гидрирования	-116 КДж/моль	
	0,724 г/см ³ 1,3946	Плотность Коэффициент преломления	0,604 г/см ³ 1,3862	

Пространственные изомеры (стереоизомеры) отличаются (только) пространственным строением. При этом они имеют одинаковую структуру (и по определению изомеров — одинаковую молекулярную формулу!).

Наглядный образ можно проассоциировать с грустным и весёлым зайчиком (поднято или опущено ухо).



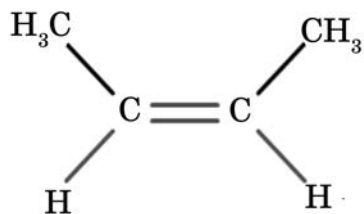
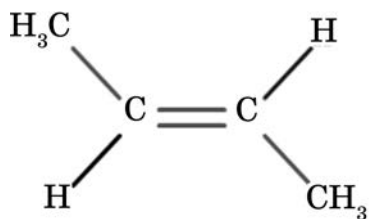
Или с котом (у которого опущен или поднят хвост).



Попробуем изобразить котов схематично.



В результате получим две кривые, очень напоминающие скелетные формулы *транс*- и *цис*-бутенов.



Цис- и *транс-*алкены относятся к π -диастереомерам, у которых явление изомерии связано с невозможностью вращения относительно двойной связи. При этом обязательным условием существования заместителей является наличие попарно различных заместителей у концов двойной связи.

Диастереомеры — это стереоизомеры, которые отличаются каким-либо скалярным свойством.

При сравнении диастереомерных веществ мы можем различить температуры плавления и кипения, растворимость, скорость взаимодействия с каким-либо реагентом. При рассмотрении двух диастереомерных молекул мы можем использовать в качестве отличительного признака межъядерное расстояние.

В случае рассмотренных выше бутенов мы должны выбрать два любых заместителя у концов двойной связи. Пусть это будут *метильные группы*. Тогда в первом алкене метильные группы находятся по разные стороны относительно плоскости двойной связи (*транс-*алкен), а во втором алкене — по одну сторону относительно плоскости двойной связи (*цис-*алкен).

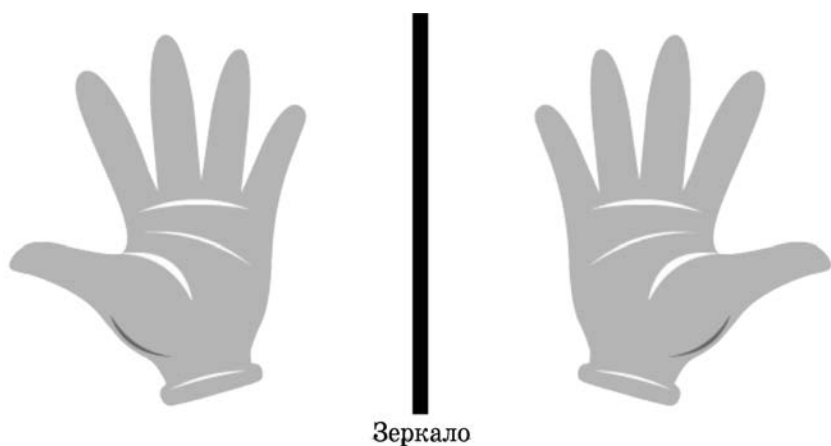
Другим видом стереоизомерии является энантиомерия.

Энантиомеры — это стереоизомеры, которые отличаются только векторными свойствами.

При этом из определения следует, что не только молекулярная формула и структура, но и *все скалярные*

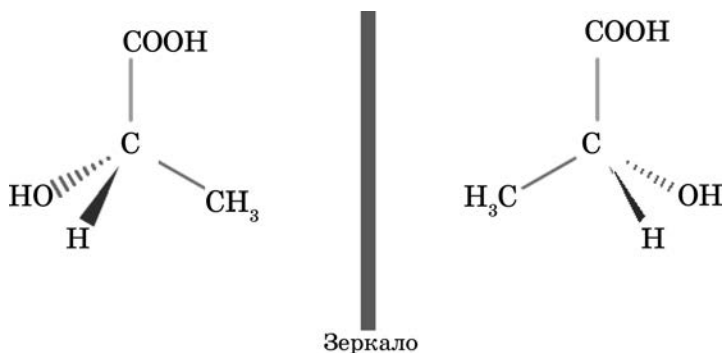
свойства энантиомерных веществ и молекул одинаковы! Следовательно, это очень похожие вещества: у них одинаковые температуры плавления и кипения и многие другие скалярные свойства. При этом они отличаются, и отличаются именно векторными свойствами.

Чтобы наглядно представить подобное отличие, рассмотрим пример правой и левой руки. Все «межпальчиковые расстояния» (сравни, «межъядерные расстояния») одинаковы. А руки не совпадают (попробуй, совмести — не получится!). Две руки отличаются как оригинал и его зеркальное отражение (проверь, сравни левую руку и отражение правой руки в зеркале). Такие предметы называют энантиоморфными.



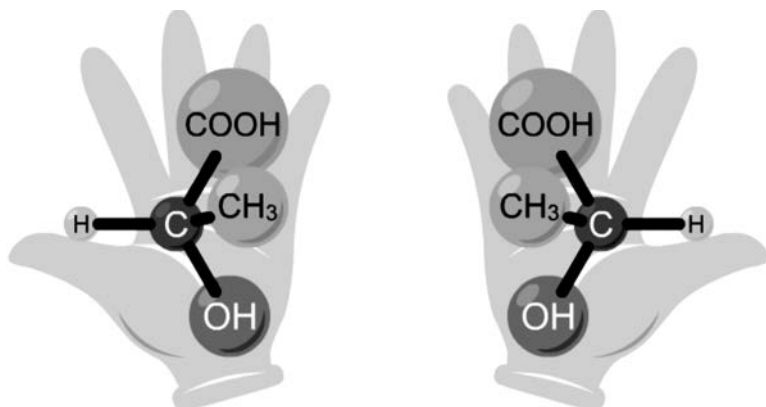
Чем же отличаются такие предметы? В данном случае не совпадает направление перехода от большого пальца к мизинцу. Для левой руки (если мы смотрим на ладонь) — по часовой стрелке, а для правой — против часовой стрелки.

Такое же отличие можно наблюдать и для энантиомерных молекул.



Приведённые на рисунке формулы соответствуют D- и L-молочной кислотам.

Температуры плавления и кипения, а также растворимость этих веществ одинаковы. Скорость этерификации обеих кислот при взаимодействии с этиловым спиртом в присутствии кислоты тоже одинакова. Однако если приготовить растворы D- и L-молочных кислот и пропустить через эти растворы луч плоскополяризованного света, то он отклонится на один и тот же угол: налево в первом случае и направо — во втором. Очень существенно отличается и биохимическая роль двух кислот. L-молочная кислота является важнейшим естественным метаболитом животных. Например, боли в мышцах после тяжёлой спортивной тренировки объясняются накоплением в тканях L-молочной кислоты. В то же время молочная кислота, которую выделил в 1870 г. шведский химик В. Шееле, представлена эквимольной смесью обеих кислот. Такие смеси называют рацемическими, и их растворы по определению не вращают плоскость поляризации света (50 % молекул вращают вправо, а другие 50 % молекул вращают влево: следовательно, наблюдаем нулевой суммарный эффект).

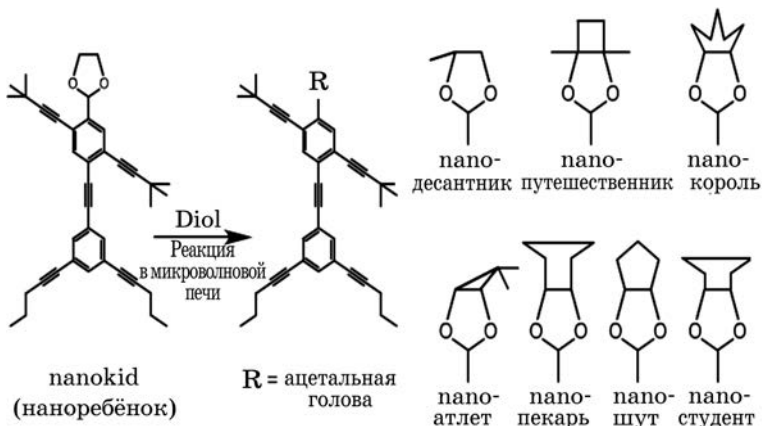


Как уже отмечалось, энантиомеры — это очень похожие, а по многим характеристикам одинаковые (!) вещества. Это не относится к их поведению в живых организмах. Так, запах, вкус и другие характеристики (например, токсичность!) многих энантиомерных веществ разительно отличаются.

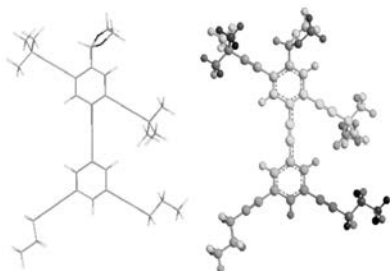
Интересные факты

! Как «серьёзные» химики играют в конструкторы

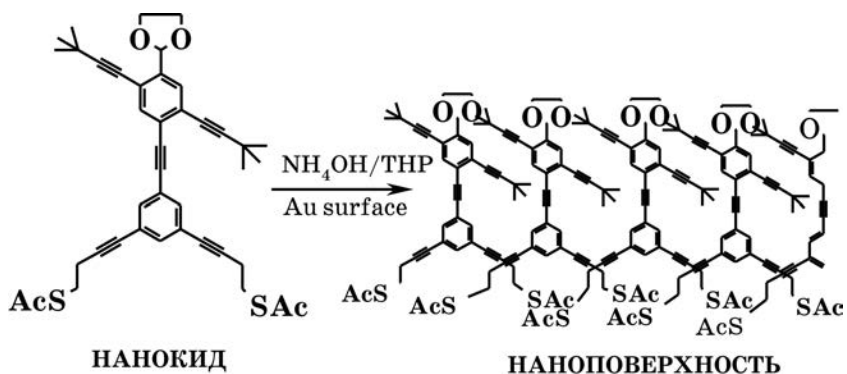
Химики синтезируют разнообразные молекулы с целью получения веществ с полезными для человека свойствами (лекарства, средства защиты растений, красители, материалы и пр.). Иногда структурные формулы подобных веществ выглядят очень забавно. Так, в конце прошлого столетия органики синтезировали вещества, молекулы которых похожи на смешных «человечков», и назвали их **нанокиды** (от *нано-* и *kid* — ребёнок). В частности, были получены (в зависимости от размера и формы головы) нанопекари, наноатлеты, наностуденты, наностранники и даже нанокороли!



А 3D-модели этих молекул ещё забавней!

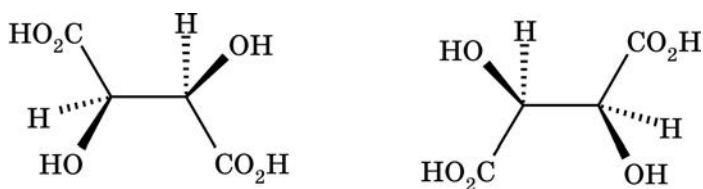


Оказалось, что в соответствующих условиях молекулы этих веществ объединяются в наноструктуры, а это уже большие деньги и настоящая экономика!



! Как важно быть наблюдательным в работе, или История о величайшем открытии в химии, сделанном ВЕЛИКИМ... микробиологом

Как уже отмечалось, энантиомеры должны иметь абсолютно идентичные скалярные свойства — температуры плавления и кипения, растворимость и т. д. Следовательно, обычные физико-химические методы разделения веществ — кристаллизация, разгонка, хроматография и др. — не позволяют дифференцировать энантиомерные вещества. Единственным исключением является отбор вручную энантиомерных кристаллов некоторых веществ. Именно таким образом в 1848 г. *Луи Пастер* впервые в истории химии разделил кристаллы натрийаммонийных солей право- и левовращающих винных (2,3-дигидрокси-1,4-дикарбоновых) кислот. Однако в этом случае методом разделения по сути дела являлась визуальная сортировка кристаллов при использовании векторного свойства исследователя — его зрения. Можно сказать, что хиральные объекты могут различать другие энантиомерные структуры. Так, ахиральный цилиндрический стержень одинаково легко помещается и в левой и в правой перчатках, в то время как обладающие свойством хиральности руки удобно входят лишь в соответствующие перчатки.

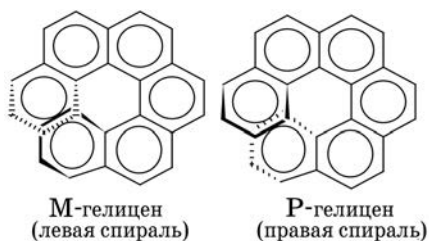


(+) и (-) винные кислоты

Замечательное открытие Л. Пастера произошло благодаря тому, что он проводил кристаллизацию очень медленно при температуре менее 28 °С. При данных условиях

энантиомерные молекулы (+)- и (-)-натрийаммонийных винных кислот образуют соответствующие энантиоморфные гемиздрические кристаллы, являющиеся зеркальным отражением друг друга. В то же время при более высокой температуре происходит образование одинаковых **симметричных** кристаллов, каждый из которых построен из молекулярного соединения — **рацемата**, содержащего равные количества лево- и правовращающих форм.

Следует отметить, что случаи кристаллизации энантиомеров в виде различных нерацемических кристаллов достаточно редки, и лишь в некоторых случаях данный способ может использоваться для их разделения. Однако для гелиценов кристаллизация оказалась весьма эффективной. Эти соединения не имеют конкретного асимметрического атома и их хиральность определяется свойством молекулы в целом — её спиральностью.



Асимметрия **спиралей** играет очень важную роль в живой природе. Так, белки животных организмов представлены исключительно правыми спиральями. Аналогичная поразительная стереодифференциация наблюдается при самоорганизации спиралевидных клонов* некоторых бактерий.

! Немного о чувствительности рецепторов

Хиральные объекты живой природы (молекулы, надмолекулярные структуры, биокомплексы и т. п.)

* Клон (от греч. κλών — побег, отпрыск) — семейство генотипически однородных потомков одной клетки-родоначальницы.

могут различить даже те небольшие отличия в пространственном строении, которые мы наблюдаем у энантиомеров. Изучение структуры, поведения и стереохимии ферментов и рецепторов позволило получить представление о важности пространственного окружения при точечном взаимодействии субстрата с активным центром. Классическим примером является физиологическая дифференциация энантиомеров по вкусу и запаху. Ещё химики старой школы, имевшие обыкновение (небезопасная привычка!) нюхать и пробовать все вновь получаемые вещества, собрали и обобщили обширный материал на эту тему. Как можно убедиться, энантиомерные аминокислоты имеют различный, подчас противоположный вкус (табл. 1).

Таблица 1

Аспарагин		Гистидин (His)		Лейцин (Leu)		Триптофан (Trp)		6-хлор-триптофан	
D	L	D	L	D	L	D	L	D	L
$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$
сладкий	безвкусный	сладкий	безвкусный	сладкий	горький	сладкий	безвкусный	сладкий*	безвкусный

Запах энантиомерных терпенов, например лимонена и карвона, также зависит от конфигурации (табл. 2).

* D (+)-6-хлортриптофан примерно в 103 раз слаще сахара и используется в качестве его заменителя.

Таблица 2

Терпен	(S)- лимонен	(R)- лимонен	(R)- карвон	(S)- карвон
Абсолютная конфигурация				
Запах	Терпентиновый	Цитрусовый	Мятный	Тминный

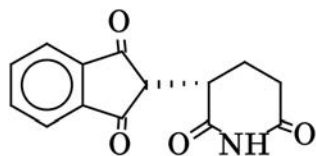
Причиной такой дифференциации является высокая стереоизбирательность рецепторов*. По одной из концепций, действие вещества на рецептор в живом организме состоит из двух стадий распознавания (*recognition*). На первой стадии осуществляется химическое или физико-химическое взаимодействие молекулы с рецептором, которое обеспечивается в основном наличием тех или иных функциональных групп (химическое распознавание). На второй стадии может осуществляться физиологический процесс, связанный с возникновением специфической проводимости через мембрану под воздействием сорбированного на рецепторе вещества, но только в том случае, если конформация молекулы имеет подходящую геометрию. В обратном случае данная молекула будет блокировать рецептор без соответствующего физиологического ответа, препятствуя его взаимодействию с другими веществами. Соответственно рассмотренные вещества являются агонистами** или антагонистами*** естественных метаболитов.

* Рецептор — компонент клетки, «узнающий» биологически активный агент и передающий организму информацию о нём.

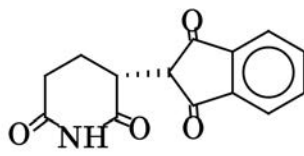
** Агонист — вещество, связывающееся с рецептором и индуцирующее биологический ответ.

*** Антагонист — вещество, связывающееся с рецептором, но не вызывающее биологический ответ, а, напротив, препятствующее связыванию и действию агонистов.

До последнего времени почти все синтетические лекарственные препараты в большинстве представляли рацемические смеси. В ряде случаев использование подобных лекарственных форм не вызывает существенных осложнений. Однако имеются случаи, когда физиологическое действие одного из энантиомеров является нежелательным, а в иногда и очень опасным для здоровья пациента. Крупнейший скандал в истории фармацевтической промышленности связан с использованием в конце 50-х — начале 60-х годов XX в. *талидомида*, обладающего седативным действием. Этот препарат явился причиной серьёзных физических уродств у новорождённых, матери которых применяли его на ранних сроках беременности (**тератогенное действие**). Естественно, талидомид был изъят из употребления, а к производившей его фирме были применены крупные штрафные санкции. История получила продолжение в 1979 г., когда было установлено, что терапевтическое действие препарата связано с присутствием в рацемической смеси, представленной в продажной форме, имида (R)-N-фталилглутаминовой кислоты, применение которого не вызывает какие-либо побочные эффекты, а вот его антипод с S-конфигурацией является сильнейшим тератогеном.



имида (S)-N-фталилглутаминовой кислоты — тератоген



имида (R)-N-фталилглутаминовой кислоты — безвреден

По этой причине в настоящее время фармацевтическая промышленность стала уделять большое внимание методам анализа и синтеза оптически активных веществ, а в законодательстве ряда стран введены строгие ограничения

(с перспективой полного запрета) использования рацемических лекарственных форм.

Практическое занятие № 1. **Работа с графическими редакторами** **химических формул**

Цель: освоить навыки работы с графическими химическими редакторами.

Оборудование: компьютер, графические редакторы ISIS DRAW, CHEM Office.

Задачи:

- 1) нарисовать с помощью редакторов 6–7 формул различных веществ (по заданию преподавателя);
- 2) для заданных веществ привести формулы структурных и пространственных изомеров;
- 3) перевести плоское изображение в объёмное (3D-приложение CHEM Office);
- 4) записать с помощью химического редактора схему предложенной реакции.

Пояснение. Каждый ученик получает индивидуальное задание для выполнения его за компьютером. В зависимости от оснащённости класса компьютерной техникой моделируется реальная структура и структура практического занятия. Отчёт о работе представляется в электронном виде. По окончании занятия ученик получает индивидуальное задание, которое выполняется в течение года и защищается в виде презентации перед классом.

Практическое занятие № 2. **Моделирование органических молекул**

В этой работе вам необходимо собрать три модели молекул углеводов. Для этого нужно вначале взять необходимое количество атомов углерода и водорода

(в соответствии с молекулярной формулой вещества, названного в задании), а затем выстроить из них структуру заданного соединения, перетаскивая атомы один за другим на рабочее пространство и по порядку присоединяя их к строящейся молекуле.

При построении структуры нужно пользоваться следующими **правилами**:

1) атомы можно перетаскивать на рабочее пространство только по одному. Другими словами, очередной атом можно взять из выбранного набора лишь в том случае, если на рабочем пространстве есть только фрагмент молекулы, которую вы собираете, или единственный, самый первый атом этого фрагмента;

2) сначала выстраивается углеродная цепь, и лишь затем к ней присоединяются атомы водорода. Поэтому вначале нужно выбирать атомы углерода;

3) углеродную цепь молекулы располагают таким образом, что атом углерода, получающий первый номер, находится с левого края. Вначале выстраивают главную цепь, затем добавляют к ней заместители, а после этого присоединяют атомы водорода;

4) чтобы получить двойную или тройную связь, нужно при установке очередного атома указать количество связей между ним и предыдущим, уже находящимся в составе строящегося фрагмента.

Если структура «собрана» правильно, в результате вы увидите 3D-анимацию модели молекулы.

Тема 3. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

До середины XIX в. известных органических соединений было относительно немного и их источником являлись только природные объекты. После выделения новое вещество получало тривиальное название. Как правило, это название указывало источник выделения органического вещества: так получили свои тривиальные наименования муравьиная, янтарная, щавелевая, винная и молочная кислоты, мочевины, древесный спирт и многие другие вещества. Однако по мере развития методов органического синтеза число органических веществ лавинообразно увеличивалось. И перед химиками встала проблема приведения в порядок «разросшегося хозяйства» — царства органических веществ. Это привело к созданию различных систем классификации и номенклатуры органических веществ.



Разработка принципов классификации и систематических номенклатур органических соединений не только облегчила процесс общения химиков между собой, но и

способствовала развитию органической химии в целом. Это стало особенно актуально после разработки структурных представлений, когда органическая химия окончательно оформилась в самостоятельную область научных знаний. А каждая наука имеет свою методологию, понятийный аппарат и структуру.

Эти термины могут показаться вам скучными. Но без методически грамотного структурирования громадного массива новых фактов и знаний, получаемых ежедневно учёными разных стран, невозможно развивать и поддерживать конкретную науку. Более того, собранные в единую, стройную систему, уже установленные знания и факты помогают предсказывать новые факты. Так, в органической химии использование принципов и правил позволяет называть любые соединения по их формулам. Более того, применение определённых методологических подходов помогает предсказывать возможные продукты реакций, которые только собирается провести химик-органик. Данные подходы лежат и в основе структурирования курса органической химии (например, в школе или университете). Они же помогают разработать схему получения выделенного из природного объекта вещества с полезными свойствами. Химики-органиками были получены вещества очень сложного строения. И на первом этапе они всегда проводили планирование предстоящего синтеза. Этот процесс очень напоминает подготовку чертежа нового здания, и поэтому в органической химии в настоящее время широко используется понятие «молекулярный дизайн».

Существуют различные подходы к классификации и названию органических соединений. Классификацию можно проводить по строению углеродного скелета (циклические и ациклические, нормальные и разветвлённые), наличию функциональных групп, степени насы-

ценности соединения и по многим другим признакам. Ниже представлена обобщённая схема классификации органических соединений, которая наиболее широко используется в настоящее время при изучении органической химии.



Наиболее важным признаком, по которому проводят классификацию органических соединений, является наличие (или отсутствие!) функциональных групп и кратных связей. Согласно такому подходу краткий перечень основных классов органических соединений может быть представлен в виде следующих таблиц (табл. 3–5).

Таблица 3. Классификация углеводородов

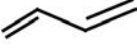
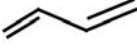
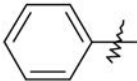

Название класса	Функциональность		Простейший представитель	
	Формула	Название	Формула	Название
Алканы	$C-H$	–	CH_4	Метан
Алкены	$C=C$	Двойная связь	$H_2C=CH_2$	Этен (этилен)
Алкины	$C\equiv C$	Тройная связь	$HC\equiv CH$	Этин (ацетилен)
Сопряжённые диены		Сопряжённые двойные связи		Бутадиен-1,3
Арены		Бензольное кольцо		Бензол

Таблица 4. Классификация веществ с одной функциональной группой (монофункциональных соединений)

Название класса	Функциональная группа		Простейший представитель	
	Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4	5
Спирты	$-OH$	Гидроксильная	CH_3OH	Метанол

Окончание таблицы

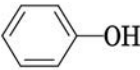
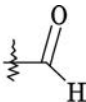

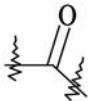
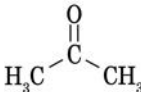
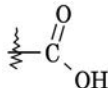
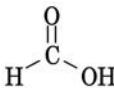
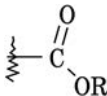
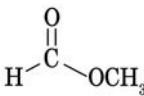
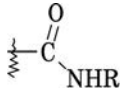
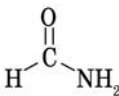
1	2	3	4	5
Фенолы	-ОН	Гидрок- сильная		Фенол
Альде- гиды		Альдегид- ная		Метаналь
Кетоны		Кето-		Пропанон (ацетон)
Амины	-NH ₂	Амино-	CH ₃ NH ₂	Метанамин
Карбо- новые кисло- ты		Карбок- сильная		Метановая (муравьи- ная) кис- лота
Слож- ные эфирь		Слож- ноэфирная (алкокси- карбо- нильная)		Метилфор- миат
Амиды		Амидная		Формаид
Нитри- лы	-C≡N	Нитриль- ная	CH ₃ C≡N	Ацетони- трил

Таблица 5. Классификация гетерофункциональных соединений

Название класса	Функциональные группы		Представитель	
	Формула	Название	Формула	Название
Углево- ды	–ОН	Гидрок- силь- ные	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Глюкоза
	C=O	Альде- гидная или кето-		
Амино- кислоты	–NH ₂ COOH	Амино- Карбок- сильная	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Ала- нин (ами- ноук- сусная кислота)
Гидрок- сикисло- ты	–ОН COOH	Гидрок- силь- ные Карбок- сильная	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Мо- лочная (2-гидро- ксипро- пановая) кислота

Однако к определённомu классу могут относиться сотни тысяч различных веществ. Более того, наибольшее значение имеют соединения, содержащие одновременно несколько функциональных групп. Поэтому химики разработали различные системы номенклатур, которые позволяют дать каждому индивидуальному веществу однозначное название.

Номенклатура органических соединений включает словесную (названия) и символьную (формулы) формы (мы рассмотрели их раньше), а также стереохимическую номенклатуру.

Названия органических соединений можно строить в соответствии с различными подходами. Наиболее общими являются систематические номенклатуры, основанные на определённой системе, и тривиальные (исторически сложившиеся) названия. Тривиальные названия могут входить составной частью в ту или иную систему.



В конце XIX — начале XX в. широко использовали радикально-функциональную номенклатуру, в основу которой был положен принцип комбинирования функций и «углеводородных радикалов». Например, сочетание *функции* ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и *радикалов* метил и этил приводит к образованию нового «ацетиленового» углеводорода — метилэтилацетилена $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, или пентин-2 по заместительной номенклатуре.

В настоящее время наиболее распространённой является заместительная номенклатура ИЮПАК, которая строится на основе принципа замещения атомов водорода главной (родоначальной) углеводородной цепи на функциональную группу (позволяет отнести соединение к определённому классу) и заместители.

Название соединения в заместительной номенклатуре построено как обычное слово. Давайте вспомним разбор слова на морфемы и разберём слово *подзаголовок*.



Точно также строится и название органического соединения. Основой (корнем слова) названия органических соединений в **заместительной номенклатуре ИЮПАК** является главная (родоначальная) углеводородная цепь. Степень ненасыщенности и главная функциональная группа образуют суффиксы в названии, а заместители — приставки.



Как видно из схемы, название главной углеводородной цепи образуется от греческих корней: 4 первых члена ряда — тривиальные названия, а начиная с C_5 — наименования греческих числительных, показывающих число атомов углерода в цепи.

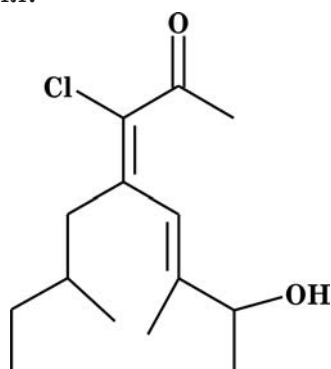
Степень ненасыщенности главной цепи обозначается графически с помощью суффиксов **ан** (нет кратных связей); **ен** (наличие двойной связи); **ин** (наличие тройной связи).

Наличие (или отсутствие) функциональной группы в соединении играет ведущую роль при выборе главной цепи.




Поэтому все группы распределяются по степени старшинства. При этом при наличии нескольких функциональных групп только старшая функциональная группа представляется в виде суффикса. Более младшие группы переходят в разряд заместителей и, следовательно, представляются графически приставками. В таблице 6 приведены основные функциональные группы, их графическое представление в виде суффиксов (старшая функциональная группа) и приставок (заместители) в номенклатурных названиях, а также наименование, которое используется в обычном тексте.

Следует обратить внимание, что имеются группы, которые **всегда** графически отображаются в виде приставок (галогены, нитро-группа и др.). Алкильные заместители называются по особым правилам, с которыми познакомимся ниже.

Рассмотрим основные правила, которые используются при названии органических соединений согласно требованиям заместительной номенклатуры ИЮПАК. В качестве примера используем органическое соединение достаточно сложного строения.



На первом этапе мы должны найти и пронумеровать главную углеводородную цепь. Выбор главной углеводородной цепи подчиняется определённой системе иерархических правил. Иерархичность заключается в том, что предшествующее правило имеет приоритет.

Название углеводородной цепи		Функциональные группы и заместители					
		Группа		Написание в названии		Заместитель	Падающее старшинство
		Формула	Название (в тексте)	Функциональная группа	Написание в названии		
C ₁ [*]	мет	COOH	карбоксильная	-овая кислота	(карбоксил-)		
C ₂	эт	CHO	альдегидная	-аль	(формил-)		
C ₃	проп		кетон-группа	-он	(оксо-)		
C ₄	бут	-OH	гидроксильная	-ол	гидрокси-		
C ₅	пент	-NH ₂	амино-группа	-амин	амино-		
C ₆	гекс	Группы, всегда являющиеся заместителями					
C ₇	гепт	NO ₂	нитро-группа		нитро-		
C ₈	окт	Cl (Br, I, F)			хлор-		
C ₉	нон	Углев. фрагменты		Название цепи+ил			
C ₁₀	дек			(3-метилбутен-2-ил)-			

* Индекс n в C _{n} обозначает число атомов углерода в углеводородной цепи.

При этом, если приоритетное (верхнее) правило даёт возможность сделать выбор главной цепи, то мы не рассматриваем остальные правила. Если это невозможно (либо таких цепей несколько, либо правило не применимо к данному соединению), то мы переходим к следующему правилу.

Следовательно, **I действие** включает выбор главной цепи, которая (*более верхнее правило имеет приоритет перед нижним*):

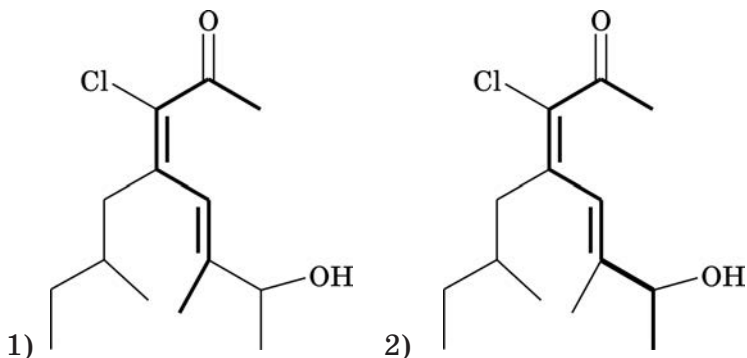
во-первых, содержит **старшую функциональную группу!!!**;

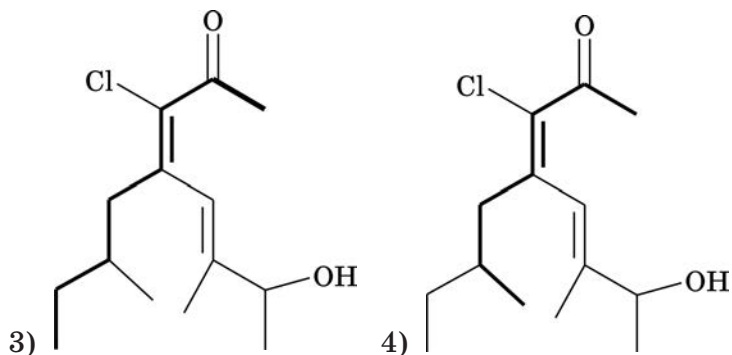
во-вторых, содержит **максимальное число кратных связей**;

в-третьих, имеет **наибольшую длину**;

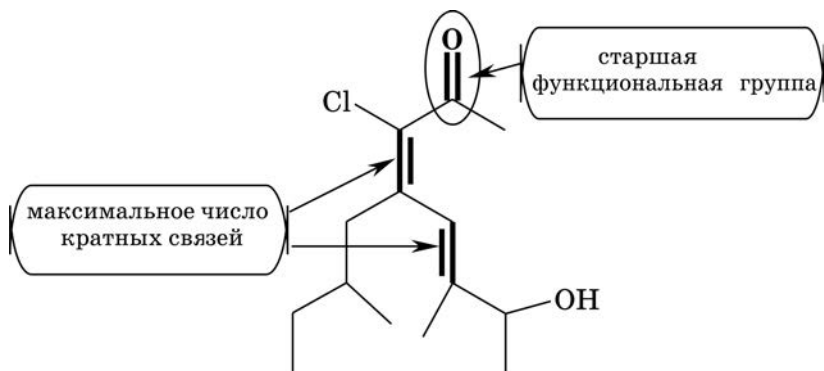
в-четвёртых, **число разветвлений максимально**.

Рассмотрим применение этих правил к нашему соединению. Главная углеводородная цепь должна содержать старшую функциональную группу. В соединении имеются 2 функциональные группы — гидроксильная ($-\text{OH}$) и кето- ($\text{C}=\text{O}$)-группы. Кето-группа является старшей. Следовательно, главная цепь должна содержать кето-группу. Но таких цепей четыре!

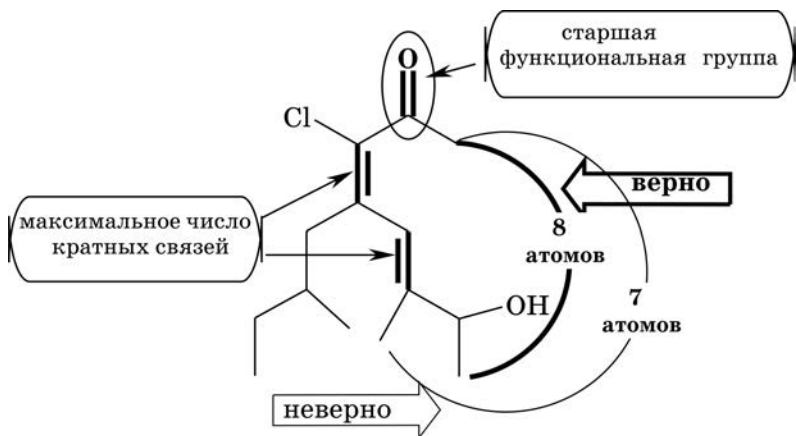




Согласно второму правилу главная цепь должна (кроме старшей функциональной группы) содержать максимальное число кратных связей.



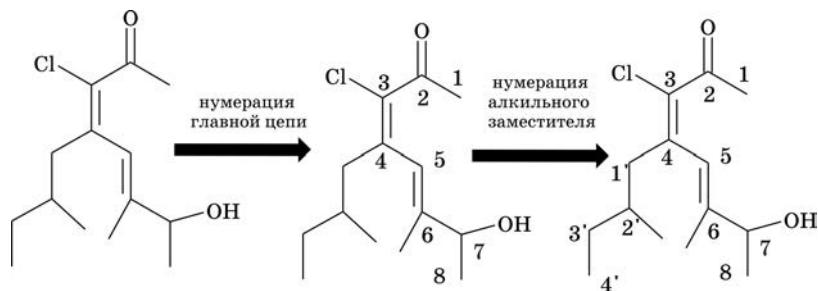
Таких цепей две: **первая** и **вторая** из приведённых выше четырёх цепей. Окончательный выбор мы делаем согласно третьему правилу, выбирая из двух оставшихся более длинную цепь.



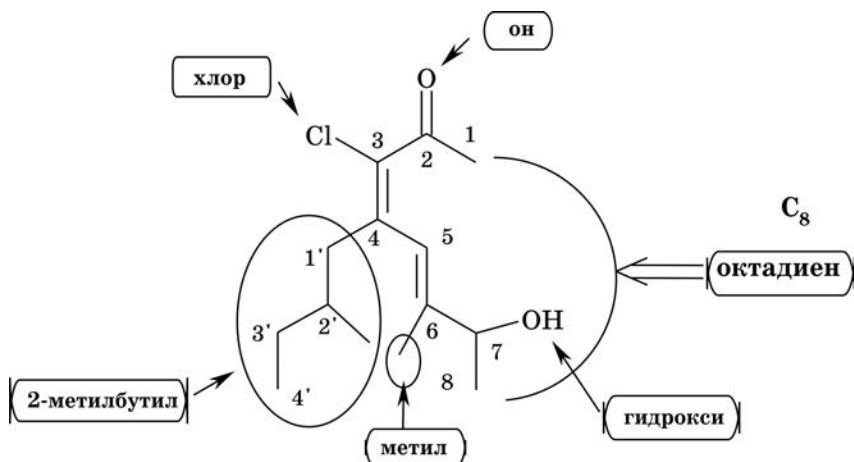
Мы сделали окончательный выбор, и нам осталось только пронумеровать главную цепь.

Главную цепь нумеруют таким образом, чтобы номер при атоме С (локант) функциональной группы (а при отсутствии последней — при кратных связях) был наименьшим. При отсутствии функциональных групп и кратных связей нумерация проводится так, чтобы численное значение первого из отличающихся локантов в альтернативных наборах нумерации было наименьшим (например, из наборов 1, 2, 3, 6 и 1, 2, 4, 5 выбирают первый).

В нашем случае выбор сделать просто, и мы нумеруем цепь таким образом, чтобы кето-группа получила номер 2 (а не 7 в альтернативной нумерации!). Заметим, что нумерация алкильного заместителя начинается от атома, непосредственно связанного с главной цепью.



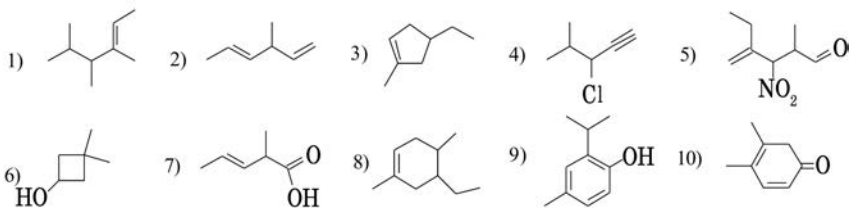
На последней стадии называем главную углеводородную (**окт**) цепь с учётом степени ненасыщенности (**диен**), старшую функциональную группу (**он**) и заместители (см. таблицу 6). При этом название углеводородных заместителей строится по приведённым правилам и к полученной форме добавляют суффикс **-ил**.



Окончательное название,
которое описывает структуру нашего соединения, —
7-гидрокси-6-метил-4-(2-метилбутил)-3 хлорокта-3,5-диен-2-он

ЗАДАНИЯ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите, согласно международной систематической заместительной номенклатуре (ИЮПАК), приведённые ниже соединения:



2. Составьте структурные формулы соединений, названия которых:

- 1) 2-бром-2,3-диметилциклопентан;
- 2) 3,4-диметилпент-2-ен;
- 3) 3,3-диэтилбут-1-ен;
- 4) 3-хлоробутанон;
- 5) 4-метилгекса-3-ен-2-ол;
- 6) 3-метил-2-хлорметил-1-этилпентадиен-1,4;
- 7) 2,3-диметил-3-хлорметилбутаналь;
- 8) 2-амино-4-метилпентановая кислота;
- 9) 2-амино-4-метил-4-фтороциклогекса-2,5-диенол;
- 10) 3-изопропил-5-хлоро-4-этилпента-2,4-диеновая кислота.

Интересные факты

Откуда имя твоё?

Названия алканов происходят от греческих числительных с прибавлением суффикса *-ан*. Названия первых членов ряда образованы от названий соответствующих спиртов или кислот, которые были известны задолго до открытия соответствующих алканов. Так, этиловый спирт использовали ещё до открытия этана в 1848 г.

Метан, а также метил, метилен, метанол и т. д. имеют общий корень *мет-*, который в химии обозначает группировку, содержащую один атом углерода: метил CH_3 , метилен (метилен) CH_2 , метин (метилен) CH . Первым веществом, в названии которого присутствует данный корень, был метиловый (древесный) спирт, или метанол. Первоначально метанол получали сухой перегонкой древесины, и название данное вещество получило от греческих слов *methy* — *опьянять, вино* и *hile* — *лес* (иначе, «древесное вино»). При этом следует отметить, что метан, аметист и мёд (мё[т]) имеют общий корень!

В древности драгоценные камни наделяли магическими свойствами (и до сих пор многие верят в это). Так, полагали, что красивые фиолетовые камни предохраняют от опьянения, особенно если из этого камня сделан кубок для питья. Вместе с отрицательной приставкой получилось *amethystos* — противодействующий опьянению. Слово же мёд присутствует, оказывается, чуть ли не во всех европейских языках: англ. *mead* — *мёд* (в качестве напитка), голландское *mede*, немецкое *met* (в древнемецком *metu*), шведское *mjöd*, литовское и латышское *medus*, датское *mjød* и хорошо знакомое для нас белорусское *мёд*. Все эти слова происходят от индоевропейского *medhu*, что означало «сладкий напиток». Созвучно данным словам и название греческого бренди Метакса, который отличается от классического коньяка сладким вкусом.

Этан (а также эфир, этанол, алкоголь, алкан) имеют общее происхождение. Древнегреческие философы словом *aither* называли некую субстанцию, которая пронизывает космос. Когда алхимики в VIII в. получили легко испаряющуюся жидкость из винного спирта и серной кислоты, её называли серным эфиром. В XIX в. выяснили, что серный эфир (по-английски *ether*) относится к так называемым простым эфирам и содержит группировку из двух атомов углерода — такую же, как и этиловый спирт (этанол); эту группировку называли этилом (*ethyl*). Таким образом, название вещества *этиловый эфир* ($C_2H_5-O-C_2H_5$), по сути дела, масло масляное.

От *этила* произошло и название этана. Одно из названий этанола — *алкоголь* — того же происхождения, что и слово *алкан*, а также *алкен*, *алкин*, *алкил*. По-арабски *al-kohl* — *порошок*, *пудра*, *пыль*. От малейшего дуновения они поднимаются в воздух, как и винные пары — «алкоголь вина», который со временем превратился просто в алкоголь.

Почему же в *этаноле* и *этане* — буква *т*, а в *эфире* — *ф*? Ведь в английском языке, в отличие от русского, слова

ether (эфир) и *ethyl* (этил) имеют сходное написание и звучание. Сочетание *th* восходит к греческой букве θ «тета»; в русском языке до 1918 г. такое же начертание имела буква «фита», которую, однако, произносили как [ф] и использовали с единственной целью отличить слова, в которых эта буква происходит от греческих θ и ϕ («фи»). В западноевропейских языках греческая θ перешла в *ph*, а ϕ — в *th*. В русском языке во многих словах «фита» ещё в XVIII в. была заменена буквой *m*: *театр* вместо «театр», *математика* вместо «маѳематика», *теория* вместо «ѳеория»... В связи с этим интересно, что в словаре Даля, изданном в 1882 г., написано «эфиръ», а в энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона (1904) — «эфиръ».

В английском языке простые эфиры называют *ether*, а сложные — *ester*. Но слова *эстер* в русском языке нет, и любому химику режет глаз неграмотный перевод на этикетках текстильных изделий английского *polyester* как *полиэстер* вместо *полиэфир*, *полиэфирное волокно* (к полиэфирам относятся, например, лавсан, терилен, дакрон).

Названия *пропан* и *бутан* происходят от названий соответствующих кислот — пропионовой и бутановой. Пропионовая кислота — «первая» (т. е. с самой короткой цепью), которая встречается в жирах, и её название произведено от греч. *protos* — *первый* и *pion* — *жир*. Бутан и бутановая кислота (англ. *butyric acid*) — от греч. *butyron* — *масло*; в русском языке бутиратами называются соли и эфиры масляной кислоты. Эта кислота выделяется при прогоркании масла.

Далее, начиная с пентана, названия производятся от греческих числительных. Редкое исключение — *цетан*, одно из названий гексадекана C_{16} . Это слово происходит от названия цетилового спирта, который в 1823 г. получил французский химик Мишель Эжен Шеврёль. Шеврёль выделил это вещество из спермацета — воскопо-

добного вещества из головы кашалота. Слово *спермацет* происходит от греческих *sperma* — семя и *ketos* — крупное морское животное (кит, дельфин). От латинского написания второго слова (*cetus*) происходят *цетиловый* спирт $C_{16}H_{33}OH$ (гексадеканол) и *цетан*.

В русском языке немало слов с теми же корнями, что и у алканов: пентагон, гептахорд (звукоряд из 7 ступеней), додекафония (метод музыкальной композиции), октава, децима и ундецима (музыкальные интервалы), октет и нонет (ансамбли из 8 и 9 музыкантов), пентод, гексод и гептод (радиолампы); гексаметр (стихотворный размер), октаэдр, декада, декан, гектар, октябрь, декабрь и т. д. и т. п.

Алкан с самыми длинными молекулами был синтезирован английскими химиками в 1985 г. Это нонаконтатриктан $C_{390}H_{782}$, содержащий цепочку из 390 углеродных атомов. Исследователей интересовало, как будут упаковываться такие длинные цепи при кристаллизации (гибкие углеводородные цепочки могут легко складываться).

Качественный состав непредельных углеводородов характеризуется «ненасыщенностью» (недостатком) водорода относительно предельной формулы C_nH_{2n+2} . Это отличает их от «насыщенных» алканов, что и явилось основанием для тривиального наименования данной группы органических соединений.

Тема 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Классификацию органических реакций можно проводить по разным признакам. Так, при изучении общей и неорганической химии вы узнали о классификации реакций по:

тепловому эффекту — *экзотермические и эндотермические*;

обратимости — *обратимые и необратимые*;

типу активации — *каталитические и некаталитические*.

Все эти типы классификации используются и в органической химии.

Ранее вы также познакомились с классификацией химических превращений неорганических веществ по изменению в строении исходных неорганических веществ. Это были реакции *замещения, соединения и обмена*. При классификации органических веществ используется другая система классификации по этому признаку.

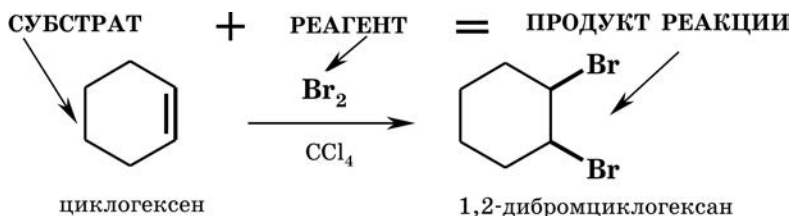
Для понимания сути данной классификации органических реакций нам необходимо ввести понятия СУБСТРАТА и РЕАГЕНТА. Дело в том, что главной целью органической химии является синтез органических веществ. Следовательно, химики рассматривают углеводородный скелет как заготовку («болванку»), на которую «навешивают» различные фрагменты: новые углеводородные фрагменты и функциональные группы. Поэтому нам следует разделить понятия «реактант» (реагирующее вещество), «субстрат» и «реагент».

Реактанты (реагирующие вещества) — это вещества, которые расходуются во время химической реакции.

Рассматривая конкретную химическую реакцию, говорят о *субстрате* и *реагентах*. Как правило, в органической химии в качестве **реагентов** выступают неорганические вещества или относительно небольшие органические

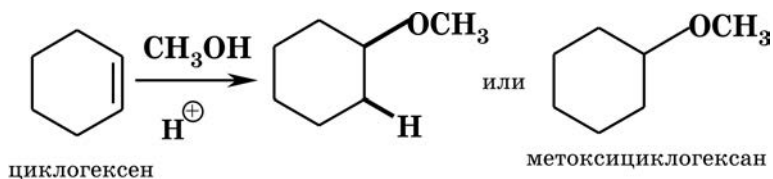
молекулы, которые действуют (реагируют) на *субстрат*. Данные термины, конечно, до определённой степени относительны, но они помогают классифицировать органические реакции и планировать синтез целевого соединения из исходных веществ. Давайте рассмотрим несколько примеров.

При взаимодействии циклогексена с бромом образуется 1,2-дибромциклогексан.



Очевидно, что в данной реакции **циклогексен** (органическое вещество) является *субстратом*, а **бром** (неорганическое вещество) — *реагентом*.

Труднее сделать выбор при рассмотрении реакции двух органических веществ. Так, при взаимодействии того же циклогексена с метанолом в кислой среде образуется простой эфир (метоксициклогексан).



В этой реакции *реагентом* является метанол, который «достраивает» углеводородный скелет циклогексана.

Обратите внимание, в схемах рассмотренных выше реакций приведены ещё два вещества. Взаимодействие с бромом удобно проводить в тетрахлорметане, который в данном случае является **РАСТВОРИТЕЛЕМ**. Вторая реакция протекает только в кислой среде, в присутствии доноров протона (H^+). Последний выступает в рассмотренном процессе в качестве **КАТАЛИЗАТОРА**.

Иногда можно встретить неверное утверждение, что растворители и катализаторы не принимают участия в химическом процессе в отличие от реактантов. ЭТО НЕВЕРНО. И катализатор, и, в большинстве случаев, растворитель принимают участие в реакции. При этом они в существенной степени влияют на направление и скорость процесса. Другое дело, что в отличие от реактантов (субстрата и реагента) растворитель и катализатор **не расходуются в ходе химической реакции**.

Теперь мы можем дать определения основным типам реакций органических веществ по признаку *изменений, которые происходят в строении субстрата*.



Большинство превращений органических веществ можно отнести к реакциям *замещения*, *присоединения* или *отщепления*. При этом следует особо подчеркнуть, что определения реакций замещения органических и неорганических веществ принципиально отличаются.

В реакциях замещения происходит замена (замещение) атома или фрагмента молекулы субстрата на другой атом или фрагмент.

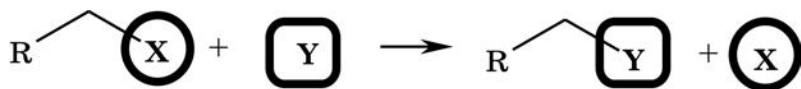
Чаще всего происходит замещение атома водорода или функциональной группы на другую функциональную группу. Реакции замещения обозначают английской буквой S (англ. *substitution* — *замещение*).

В качестве модели данного типа превращений можно рассмотреть формально-логическую схему:



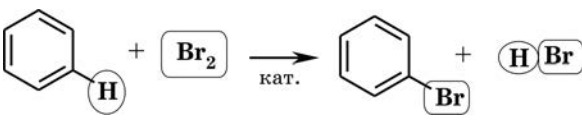
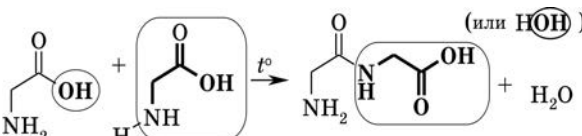
В данной схеме круг (уходящая группа) замещается на треугольник (реагент).

Общая химическая схема реакции замещения выглядит следующим образом:



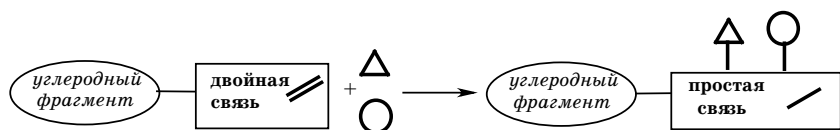
Реакции замещения характерны для самых разных классов соединений. В таблице 7 приведены некоторые примеры таких реакций.

Таблица 7

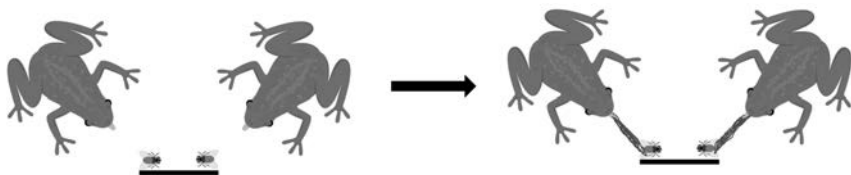
Класс соединений	Пример реакции замещения
Алканы	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{HBr}$
Арены	
Галогеналканы	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{KBr}$
Карбоновые кислоты	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{кат.}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{или } \text{HOH})$
Аминокислоты	

В реакциях присоединения реагенты присоединяются к кратным (двойным или тройным) связям органического соединения (субстрата). Присоединение может осуществляться как по связи *углерод-углерод*, так и по связи *углерод-гетероатом*. Реакции присоединения обозначают английскими буквами **Ad** (англ. *addition* — *присоединение*).

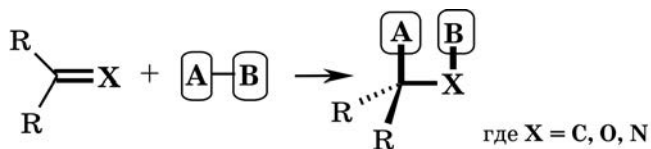
В качестве модели данного типа превращений можно рассмотреть формально-логическую схему (на примере двойной связи):



Если представить два электрона, как два комарика, а реагенты в виде лягушек, то протекание реакции присоединения можно визуализировать следующим образом:

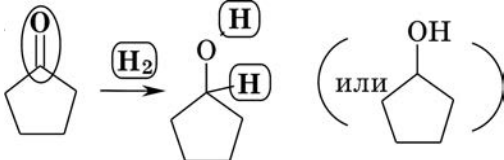


Общая химическая схема реакции присоединения выглядит следующим образом:



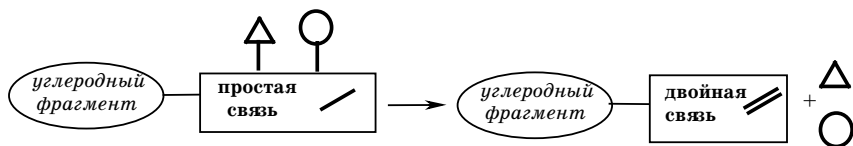
Реакции присоединения характерны для самых разных классов соединений. В таблице 8 приведены некоторые примеры таких реакций.

Таблица 8

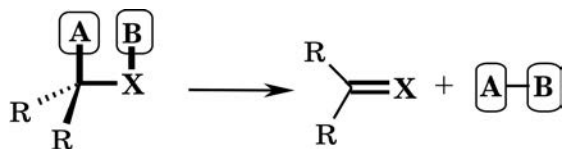
Класс соединений	Пример реакции присоединения
Алкены	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
Алкины	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \end{array}$
Альдегиды и кетоны	 <p>Reaction of cyclopentanone with H_2 to form cyclopentanol (shown with H atoms in circles) or cyclopentylmethanol (shown in parentheses).</p>

Реакции отщепления (элиминирования) по сути являются обратным процессом реакции присоединения. В этих реакциях два заместителя (фрагмента) отщепляются от молекулы субстрата. При этом образуется кратная связь. Реакции отщепления обозначают английской буквой E (англ. *elimination* — отщепление).

В качестве модели данного типа превращений можно рассмотреть формально-логическую схему (на примере образования двойной связи):



Общая химическая схема реакции отщепления выглядит следующим образом:

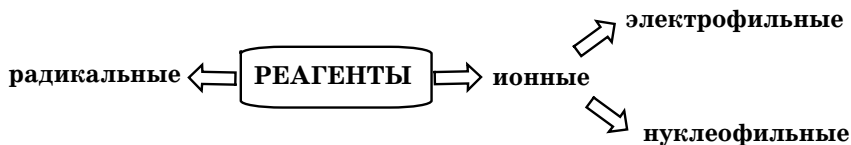


Реакции отщепления характерны для разных классов соединений. В таблице 9 приведены некоторые примеры таких реакций.

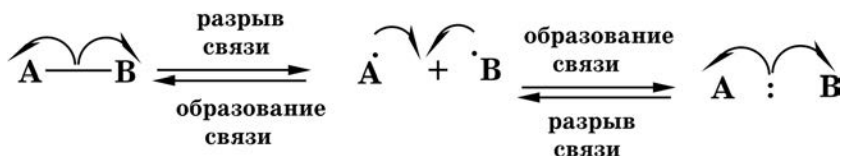
Таблица 9

Класс соединений	Пример реакции отщепления
Галоген-алканы	$ \begin{array}{c} \boxed{\text{Br}} \quad \boxed{\text{H}} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \begin{array}{c} \boxed{\text{CH}=\text{CH}_2} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{KBr} + \text{H-OH} $
Спирты	$ \begin{array}{c} \boxed{\text{OH}} \quad \boxed{\text{H}} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O}^+ \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} $

Органические реакции классифицируют и по *характеру реагента, который участвует в реакции*. Все реагенты можно разделить на радикальные и ионные. Последние делятся на нуклеофильные и электрофильные реагенты.



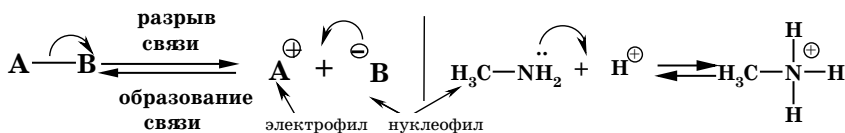
Радикалы — это частицы, которые имеют неспаренные электроны. Для них характерны реакции с гомолитическим механизмом разрыва и образования связи.



Нуклеофилы — это частицы, которые являются донорами электронной плотности: анионы (I^- , OH^- , NH_2^- , OCH_3^- , H^-) или молекулы с неподеленной электронной парой на атоме азота ($:\text{NH}_2\text{CH}_3$), кислорода (H_2O) и др.

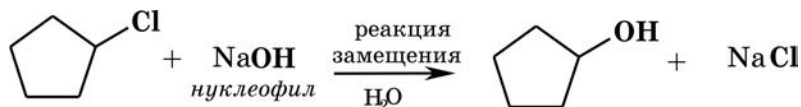
Электрофилы — это частицы, которые являются акцептором электронной плотности: катионы (H^+ , Cl^+ , NO_2^+ , $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$) или нейтральные молекулы со свободной орбиталью (BF_3 , AlCl_3).

Для них характерен гетеролитический механизм разрыва и образования связи.



При классификации реакций по типу реагентов вводят буквенные обозначения **R**, **N** и **E** для реакций с участием радикалов, нуклеофилов и электрофилов соответственно.

Так, взаимодействие хлорциклопентана с водным раствором гидроксида натрия можно отнести к реакциям нуклеофильного замещения и обозначить как S_{N} . При этом нуклеофильный реагент (OH^-) замещает уходящую группу, или нуклеофуг (Cl).



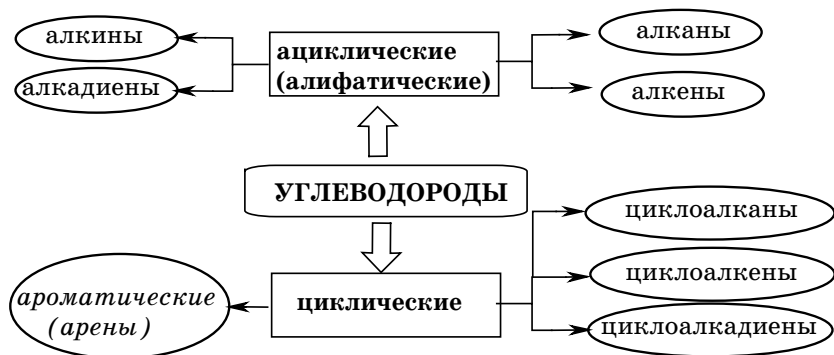
Тема 5. УГЛЕВОДОРОДЫ

Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- наличие в цепи кратных связей $C=C$ и $C\equiv C$ (степень насыщенности).

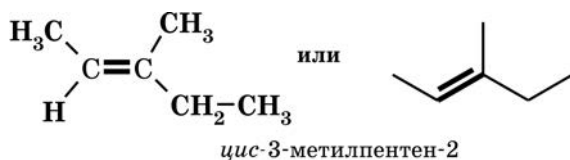
В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяют на две группы: **ациклические** (или **алифатические***) и **циклические**.



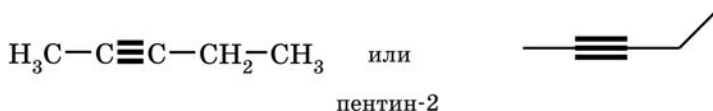
К ненасыщенным, или непредельным, углеводородам относят соединения, содержащие, в отличие от алканов (насыщенных, или предельных, углеводородов) одну или несколько кратных связей. Исходя из особенностей строения и химического поведения, выделяют следующие основные классы ненасыщенных соединений: **алкены** (старое название — *олефины*), **алкины** (старое название — *ацетилены*) и **полиены**.

* От греческого слова *алеифар* — жир, так как впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров.

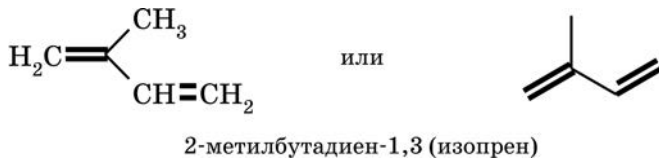
Алкены — нециклические углеводороды, содержащие двойную связь.



Алкины — нециклические углеводороды, содержащие тройную связь.



Полиены — углеводороды, содержащие несколько кратных связей.



Для ненасыщенных углеводородов характерны реакции присоединения. При этом происходит «насыщение», приобретение атомами углерода максимально возможного «предельного» координационного числа — 4. К непредельным углеводородам можно отнести также и **арены (ароматические углеводороды)**, для которых реакции присоединения протекают лишь в жёстких условиях, а наиболее характерными являются процессы замещения, протекающие по особым механизмам. Таким образом, особенности строения и химического поведения особо выделяют арены среди других непредельных углеводородов.

Лабораторный опыт № 1.

Моделирование молекул насыщенных углеводородов, их изомеров

В этой работе вам необходимо собрать три модели молекул насыщенных углеводородов. Для этого нужно вначале выбрать необходимое количество атомов углерода и водорода (в соответствии с молекулярной формулой вещества, названного в задании), а затем выстроить из них структуру заданного соединения, перетаскивая атомы один за другим на рабочее пространство и по порядку присоединяя их к строящейся молекуле.

При построении структуры нужно пользоваться следующими **правилами**:

1) атомы можно перетаскивать на рабочее пространство только по одному. Другими словами, очередной атом можно взять из выбранного набора лишь в том случае, если на рабочем пространстве есть только фрагмент молекулы, которую вы собираете, или единственный, самый первый атом этого фрагмента;

2) сначала выстраивается углеродная цепь, и лишь затем к ней присоединяются атомы водорода. Поэтому вначале нужно выбирать атомы углерода;

3) углеродную цепь молекулы располагают таким образом, что атом углерода, получающий первый номер, находится с левого края. Вначале выстраивают главную цепь, затем добавляют к ней заместители, а после этого присоединяют атомы водорода.

Лабораторный опыт № 2.

Моделирование молекул ненасыщенных углеводородов, их изомеров

В этой работе вам необходимо собрать три модели молекул ненасыщенных углеводородов. Для этого нужно

вначале выбрать необходимое количество атомов углерода и водорода (в соответствии с молекулярной формулой вещества, названного в задании), а затем выстроить из них структуру заданного соединения, перетаскивая атомы один за другим на рабочее пространство и по порядку присоединяя их к строящейся молекуле.

При построении структуры нужно пользоваться следующими **правилами**:

1) атомы можно перетаскивать на рабочее пространство только по одному. Другими словами, очередной атом можно взять из выбранного набора лишь в том случае, если на рабочем пространстве есть только фрагмент молекулы, которую вы собираете, или единственный, самый первый атом этого фрагмента;

2) сначала выстраивается углеродная цепь, и лишь затем к ней присоединяются атомы водорода. Поэтому вначале нужно выбирать атомы углерода;

3) углеродную цепь молекулы располагают таким образом, что атом углерода, получающий первый номер, находится с левого края. Вначале выстраивают главную цепь, затем добавляют к ней заместители, а после этого присоединяют атомы водорода;

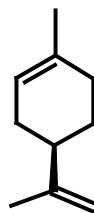
4) кратная связь рисуется добавлением ещё одной связи к уже существующей.

Углеводороды в природе

Непредельные углеводороды широко представлены в природе. Низшие представители ряда (обладающие небольшой молекулярной массой) являются продуктами жизнедеятельности растительных и животных организмов. Так, созревающие томаты выделяют *этилен*, который сигнализирует другим растениям о начале созревания. Таким образом, *этилен* можно назвать своеобразным растительным *фитогормоном* (строго говоря, гормоны

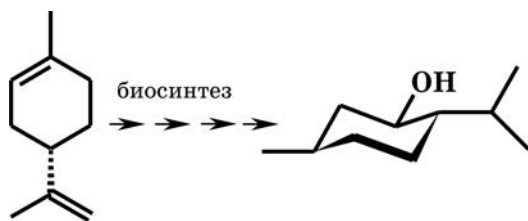
характерны для животных организмов), выполняющим сигнальные функции. Аналогично, *пропин (пропилен)* выделяется при созревании персиков. Данное свойство непредельных соединений используется в промышленности, когда собранные в недозревшем состоянии фрукты и овощи доводят до потребительской кондиции в контакте с соответствующими сигнальными веществами.

Запах ряда растительных экстрактов обусловлен также наличием в их составе непредельных углеводородов. Так, специфический запах цитрусовых — это не что иное, как эфирные масла (+)-*лимонена*, который по химическому строению представляет собой диен.



(+)-лимонен

Энантиомерный ему (-)-*лимонен* обладает запахом хвои. В результате биосинтеза он трансформируется в ментол, компонент мяты перечной. Это ещё один яркий пример влияния пространственного строения молекул на физиологическое воздействие веществ на организм человека.



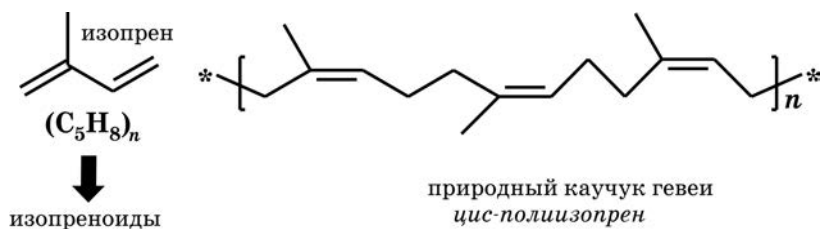
(-)-лимонен

(-)-ментол

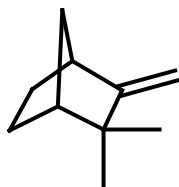


Плантация мяты

Рацемическая смесь энантиомерных *лимоненов* входит в состав *скипидара* — продукта переработки *живицы*. *Лимонен*, наряду с рядом других природных соединений, относят к **терпенам** — природным углеводородам, состоящим из изопреновых (формулу изопрена см. выше) звеньев. Следовательно, они имеют состав $(C_5H_8)_n$, где $n = 2, 3, 4$ и т.д. По числу изопреновых звеньев в молекуле терпены подразделяются на монотерпены (или просто терпены) $C_{10}H_{16}$, сесквитерпены $C_{15}H_{24}$, дитерпены $C_{20}H_{32}$, тритерпены $C_{30}H_{48}$ и т. д.



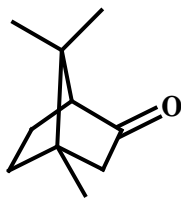
Различают циклические и ациклические терпены. Они широко представлены в тканях растительного (эфирные масла, бальзамы, скипидар, смолы и т.д.) и животного происхождения. Так, в масле хмеля содержится до 50 % *монотерпена мирцена*. Циклический монотерпен *камфен* выделяют из скипидара.



камфен



Выделение сока живицы

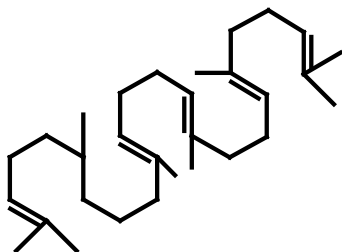


(+)-камфора

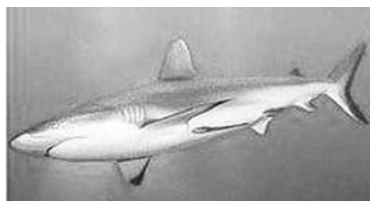


Камфорное дерево

Из печени акулы получен тритерпен *сквален* (от лат. *squalus* — акула), который широко распространён в тканях животных и растений и играет важную роль в метаболизме стероидов.

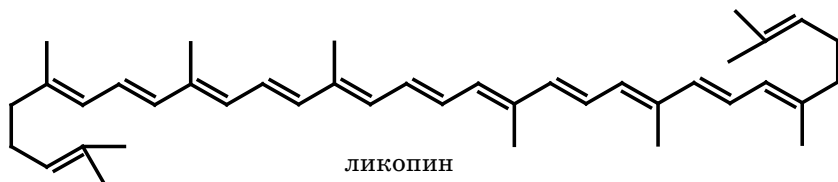


сквален

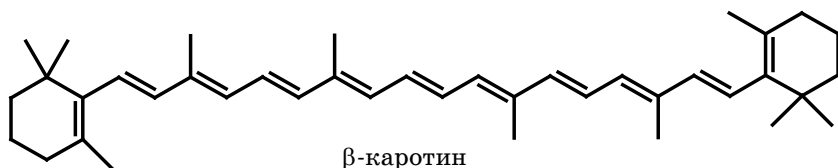


Томатам и многим другим овощам придаёт красный цвет тетратерпен *ликопин*.





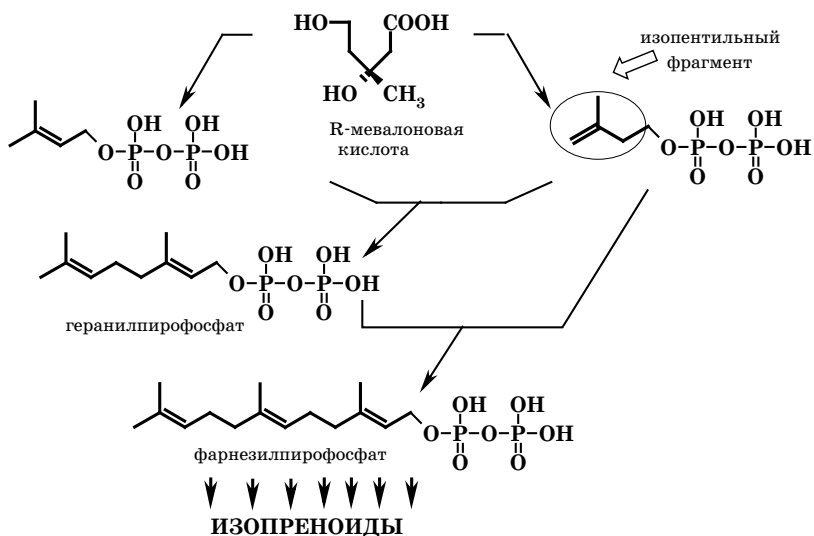
В листьях, корнеплодах и стеблях растений содержится *каротин*.



Каротин и *ликопин* являются предшественниками *витамина А*, биосинтез которого происходит уже в организмах животных.

Было установлено, что биосинтез всех терпенов, а также многих других природных соединений протекает через одни и те же начальные стадии. При этом ключевым является образование сложного эфира пиррофосфорной кислоты, углеводородная часть которой повторяет скелет *изопрена*. Поэтому соединения, которые получаются в результате такого биосинтеза, имеют названия **изопреноидов**.

В общих чертах ключевые стадии биосинтеза *изопреноидов* можно представить следующим образом. В микросомах клетки из *мевалоновой кислоты* в результате ферментативного фосфорилирования, декарбоксилирования и дегидратации получают структурно-изомерные алкенилпиррофосфаты. Последние при взаимодействии друг с другом дают *геранилпиррофосфат* и далее *фарнезилпиррофосфат*.



Геранилпирофосфат и *фарнезилпирофосфат* в результате процессов сдвоявания, циклизации, окисления, восстановления, перегруппировок дают самые различные изопреноиды. При этом последние могут содержать $(C_5)_n$ атомов, как *терпены*. Многие другие природные соединения, которые построены аналогично, но потеряли часть C-атомов, также относят к изопреноидам.

Среди важнейших классов *изопреноидов* выделяют *терпены* и их производные — *терпеноиды*, *стерины*, *стероиды*, *каротиноиды*, *полиизопреноиды*.

Следует также отметить, что многие алкены присутствуют в природных месторождениях газа и нефти и могут быть выделены в качестве первичных продуктов нефтегазохимической переработки.

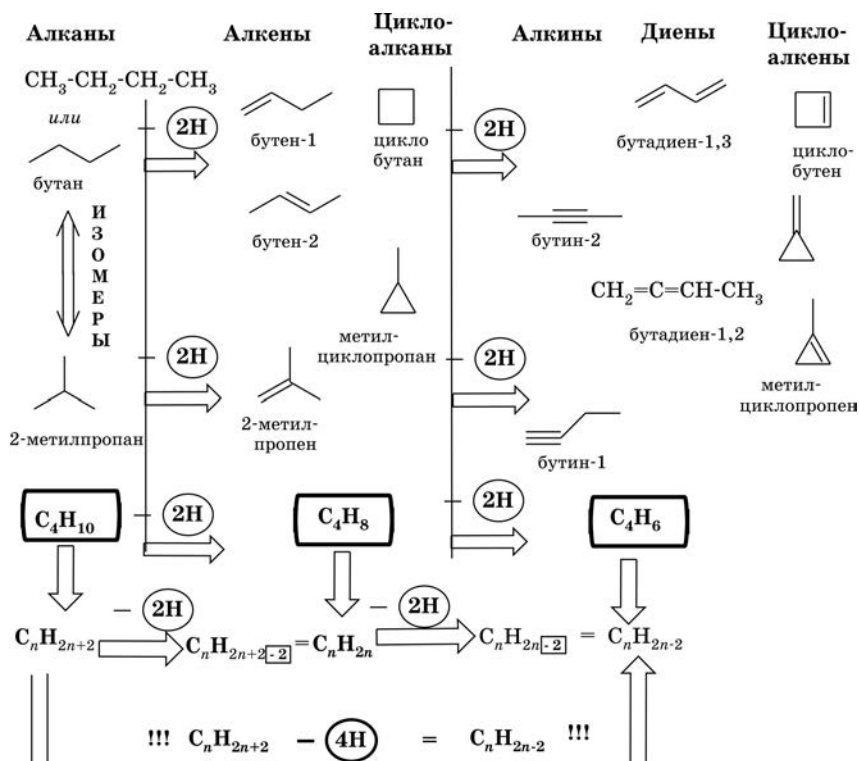
Вывод формул веществ, содержащих кратные связи и циклы

Качественный состав непредельных углеводородов характеризуется «ненасыщенностью» (недостатком) водорода

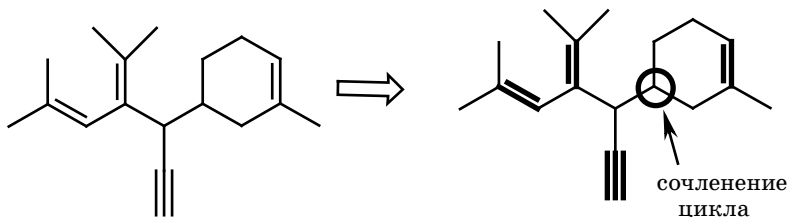
относительно предельной формулы C_nH_{2n+2} . Это отличает их от «насыщенных» алканов, что и явилось основанием для **тривиального** наименования данной группы органических соединений.

Молекулярная формула конкретного непредельного и/или циклического соединения может быть выведена из общей формулы алканов C_nH_{2n+2} посредством вычитания числа атомов водорода из расчёта: **минус 2 атома водорода на каждую двойную связь или на каждое сочленение (образование) цикла**.

Вывод молекулярной формулы для изомеров ненасыщенных и/или циклических соединений (алкенов, алкинов, диенов, циклоалканов и циклоалкенов)



Алгоритм действий при выводе молекулярной формулы соединения

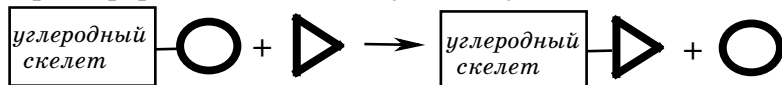


Алгоритм вывода формулы	Результат-ответ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Подсчитываем общее число атомов углерода. 2. Подсчитываем число π-связей + число сочленений цикла. 3. Выводим молекулярную формулу из общей формулы алканов $C_n H_{2n+2}$, вычитая число атомов водорода из расчёта — минус 2 атома водорода на каждую π-связь или на каждое сочленение (образование) цикла. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Число атомов C = 18. 2. Число π-связей + число сочленений цикла = 5 + 1 = 6. 3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМУЛА $C_n H_{(2n+2)} - 2 \times 6H =$ $C_n H_{(2n+2-12)} = C_n H_{2n-10}$ $C_{18} H_{36-10}$ $C_{18} H_{26}$

Реакции замещения углеводородов

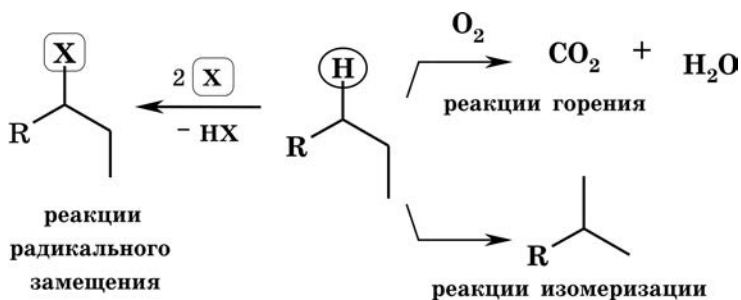
Для всех углеводородов характерны реакции замещения. При этом происходит замещение атома водорода.

В качестве модели данного типа превращений можно рассмотреть формально-логическую схему:



В зависимости от класса соединений реакции могут протекать как радикальные (для алканов, алкенов и боковой цепи аренов), так и ионные (алкины и ароматическое кольцо аренов) процессы.

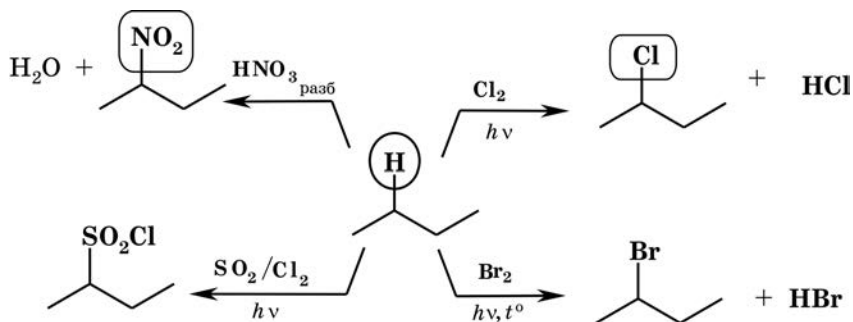
Алканы относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам вследствие высокой прочности и низкой полярности связей С—Н. Из-за максимальной степени насыщенности (**отсутствие кратных связей!!!**) алканы *не вступают* в реакции присоединения. Наиболее характерными для алканов являются реакции **радикального замещения**, горения и разложения (крекинга); начиная с этана, возможно проведение реакций отщепления, а с бутана — изомеризации:



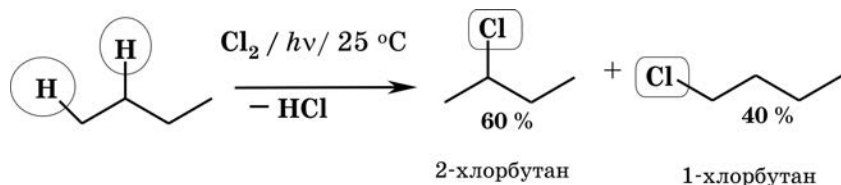
Логическая схема реакции замещения алкана:



Рассмотрим реакции радикального замещения (S_R) на примере бутана:



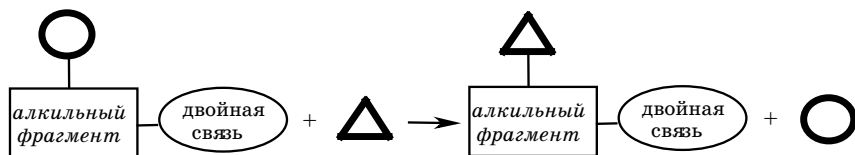
В общем случае при замещении образуется смесь продуктов. Например, при хлорировании этана образуется смесь 2-хлорбутана и 1-хлорбутана:



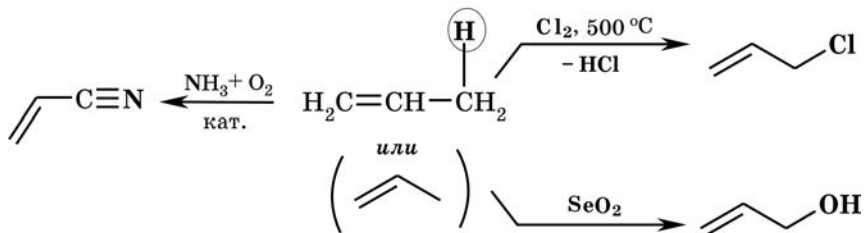
Как правило, основным является более замещённый продукт. Это связано с тем, что относительная скорость замещения атомов водорода уменьшается в ряду: третичный > вторичный > первичный. При этом селективность галогенирования выше при бромировании (более селективный реагент) и более низкой температуре.

Реакции радикального замещения **алкенов** и **гомологов бензола** связаны с наличием в этих соединениях алкильных и бензильных фрагментов. По сути дела, данный тип превращений характеризует свойства алканов и эти реакции протекают аналогично.

Запишем логическую схему реакции замещения в алкильном фрагменте алкенов и аренов:

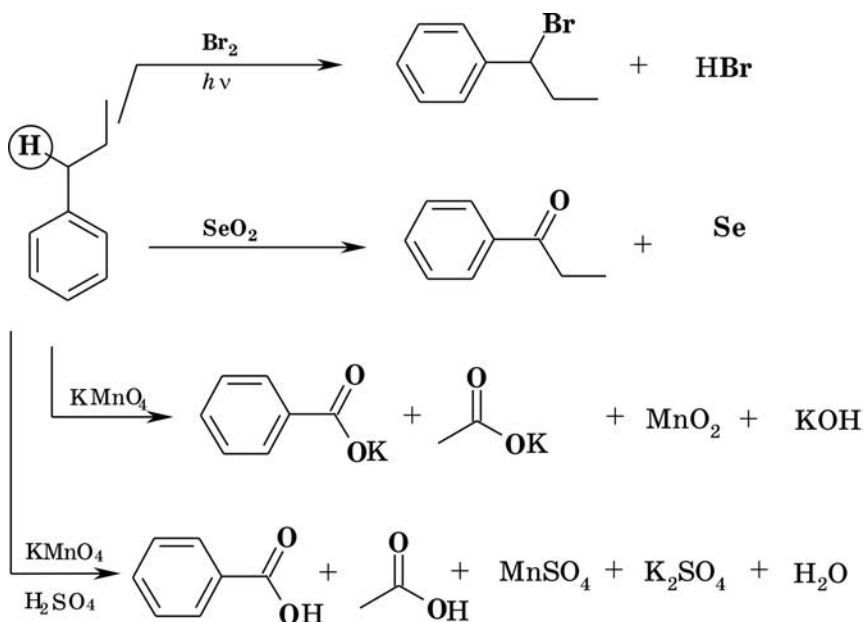


Рассмотрим данный тип реакций на примере пропена:



Обратите внимание: наличие двойной связи оказывает влияние на региоселективность замещения (происходит замещение атома водорода у соседнего с двойной связью атома углерода — α -атома водорода (аллильное положение)). Реакции протекают легче (быстрее), и для данных классов веществ характерны не только процессы галогенирования, но и реакции аллильного окисления.

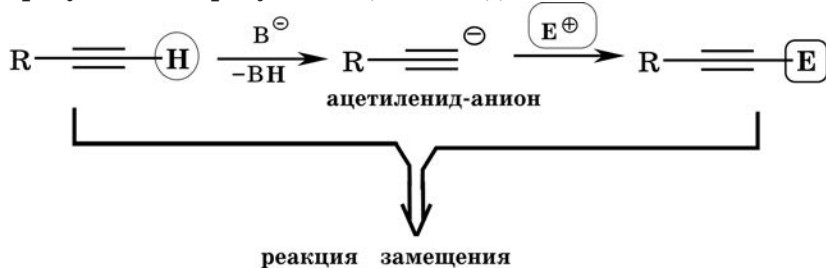
Аналогично протекают реакции замещения α -атома водорода в боковой (алкильной) цепи аренов. Рассмотрим данный тип превращений на примере пропилбензола:



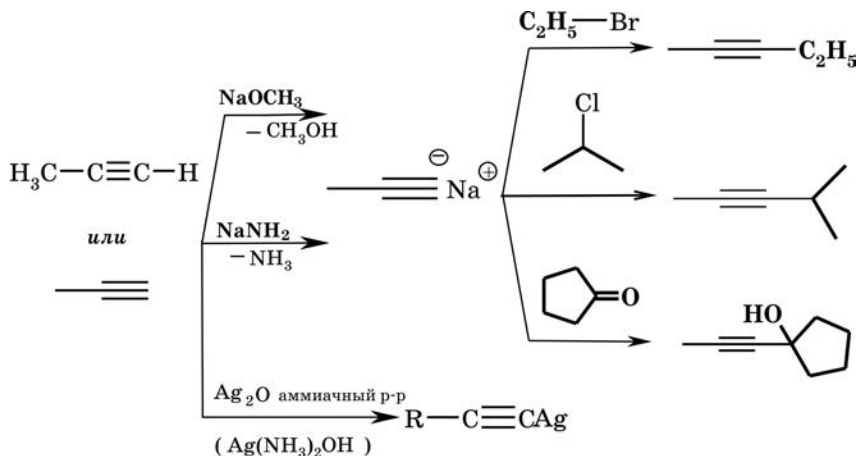
Обратите внимание, что в двух последних реакциях происходит разрушение алкильного фрагмента. При этом в качестве промежуточного продукта образуется кетон или спирт (смотри схему второй реакции), который далее окисляется до бензойной и уксусной кислот.

Реакции замещения в алкинах и ароматическом кольце аренов протекают по совершенно другим механизмам.

В алкинах полярность связи С—Н у тройной связи увеличивается. Следовательно, сильные основания отщепляют метиновый (находящийся у тройной связи) атом водорода. В результате образуется ацетиленид-анион.

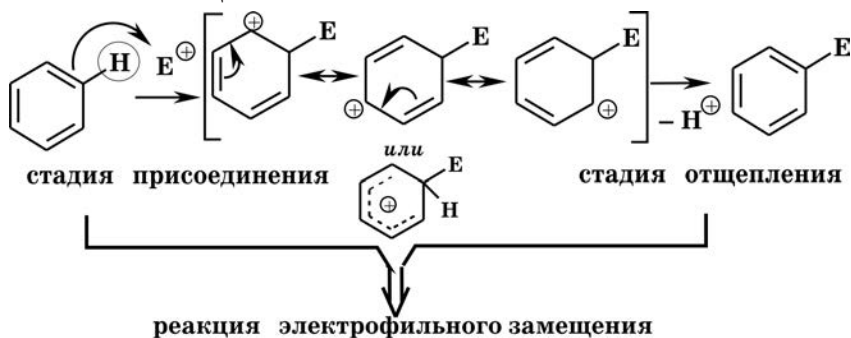


Далее ацетиленид-анион взаимодействует с различными электрофилами, а весь процесс целиком можно рассматривать как реакцию замещения метинового атома водорода на электрофил (реакция S_E). Рассмотрим данный тип превращений на примере пропина:

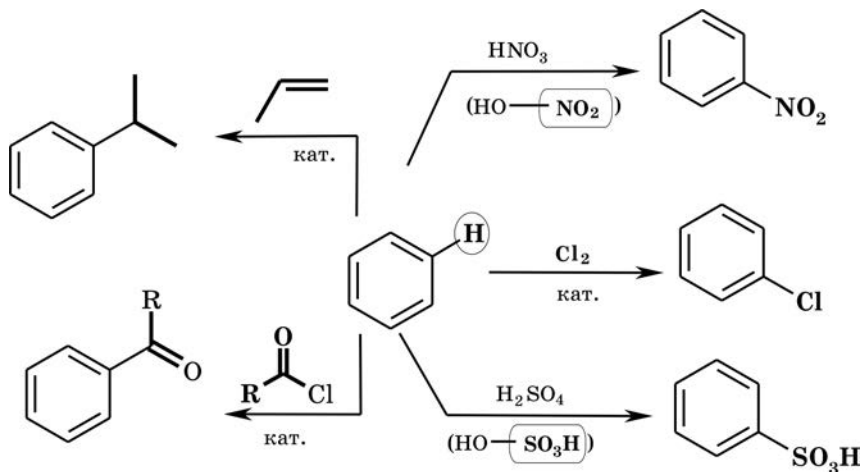


Реакции замещения в ароматическом кольце аренов протекают по специфическому механизму. На первой стадии происходит разрушение ароматической системы и образуется карбкатион, в котором положительный заряд

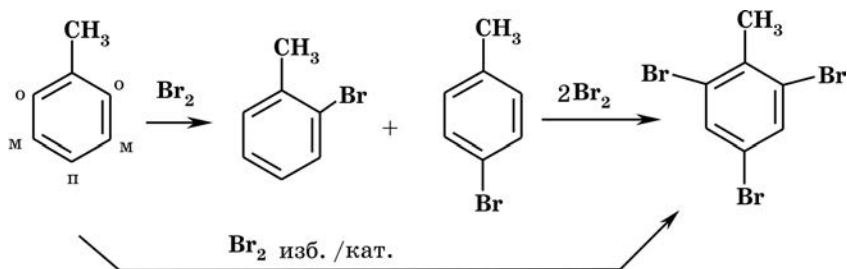
делокализуется с участием π -сопряжённой системы бензольного кольца.



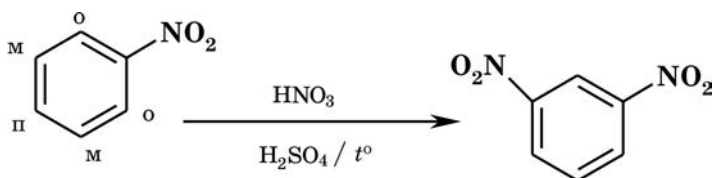
На второй стадии происходит отщепление протона, и в субстрате восстанавливается энергетически выгодная ароматическая система. В целом реакцию можно рассматривать как электрофильное замещение ароматического атома водорода (S_EAr). В качестве источников электрофилов могут выступать разные реагенты, и реакции обычно классифицируют по виду вводимой функциональной группы: нитрование (введение NO_2), сульфирование (введение SO_3H), галогенирование (введение Cl или Br), алкилирование (введение R), ацилирование (введение $O=C-R$).



Заместители в бензольном кольце оказывают влияние на скорость и направление (региоселективность) реакции замещения. Так электронодонорные заместители (OH, OR, NH₂, алкильные заместители) ускоряют реакцию и способствуют замещению атомов водорода в *орто*- (соседнем) и *пара*- (напротив)положениях по отношению к себе.

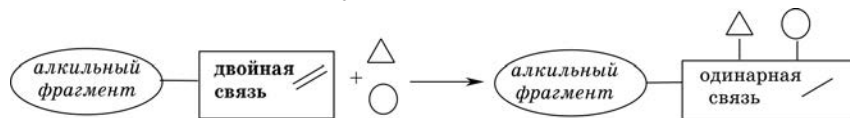


Электроноакцепторные заместители (NO₂, SO₃H, COOCH₃, O=C—R, COOH, C≡N) замедляют реакцию и способствуют замещению в мета-положении.

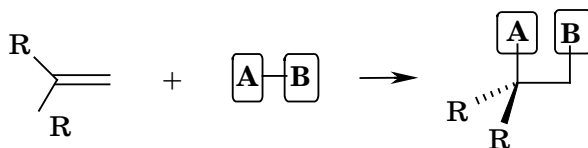


Реакции присоединения к углеводородам

Наиболее характерным типом реакций для ненасыщенных углеводородов являются реакции присоединения. В ходе реакции происходит разрыв π-связи алкенов, алкинов и алкадиенов. Для алкенов логическая схема реакции присоединения имеет следующий вид:



Общая химическая схема реакции:



Обратите внимание: в реакции участвует только фрагмент молекулы, содержащий двойную связь. Вся остальная часть молекулы перерисовывается в неизменённом виде!

Так при взаимодействии камфена с бромом вам не надо думать, что произойдёт со всей молекулой. Следует просто перерисовать углеродный скелет без π -связи, пририсовать к атомам углерода, которые были связаны двойной связью, два штриха (новые σ -связи) и дорисовать два атома брома.

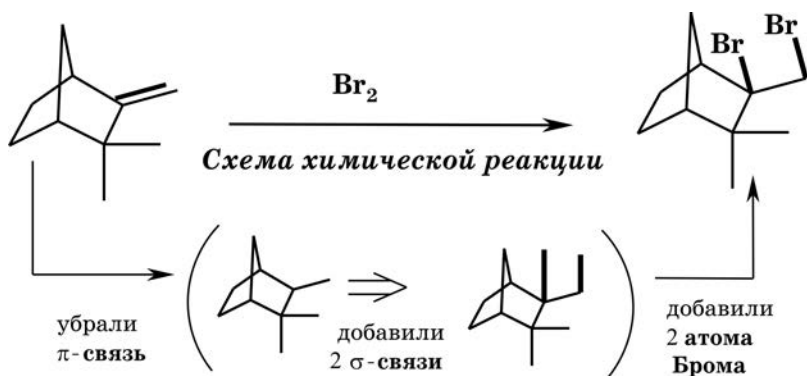
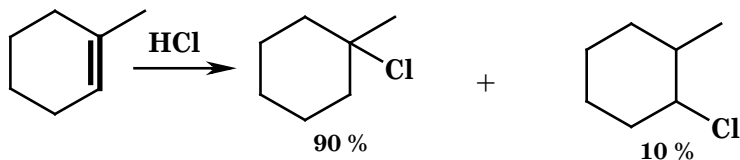


Схема логического построения формулы продукта

Взаимодействие несимметричных алкенов с несимметричными реагентами приводит к смеси продуктов. Однако в большинстве случаев в качестве основного образуется продукт в соответствии с *правилом Марковникова*.

Электрофил присоединяется к менее замещённому (более «гидрированному»), а нуклеофил — к более замещённому атому углерода.

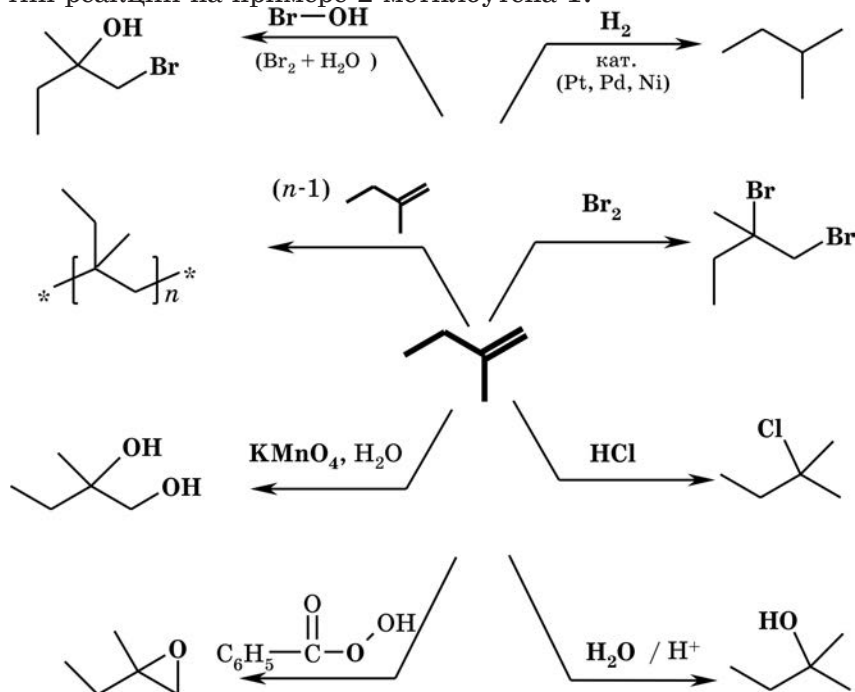
Так, при взаимодействии 1-метилциклогексена с хлороводородом образуется смесь двух изомерных галогеналканов:



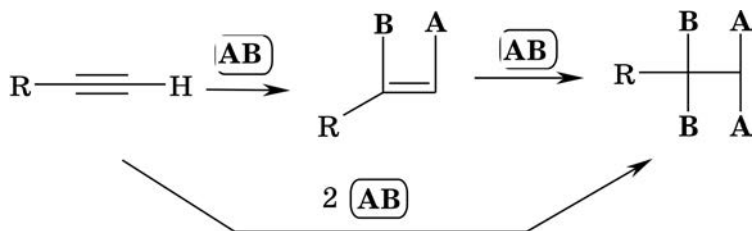
1-метил-1-хлорциклогексан 1-метил-2-хлорциклогексан

Однако в реакциях органических веществ часто записывают только основной продукт реакции: в нашем случае 1-метил-1-хлорциклогексан.

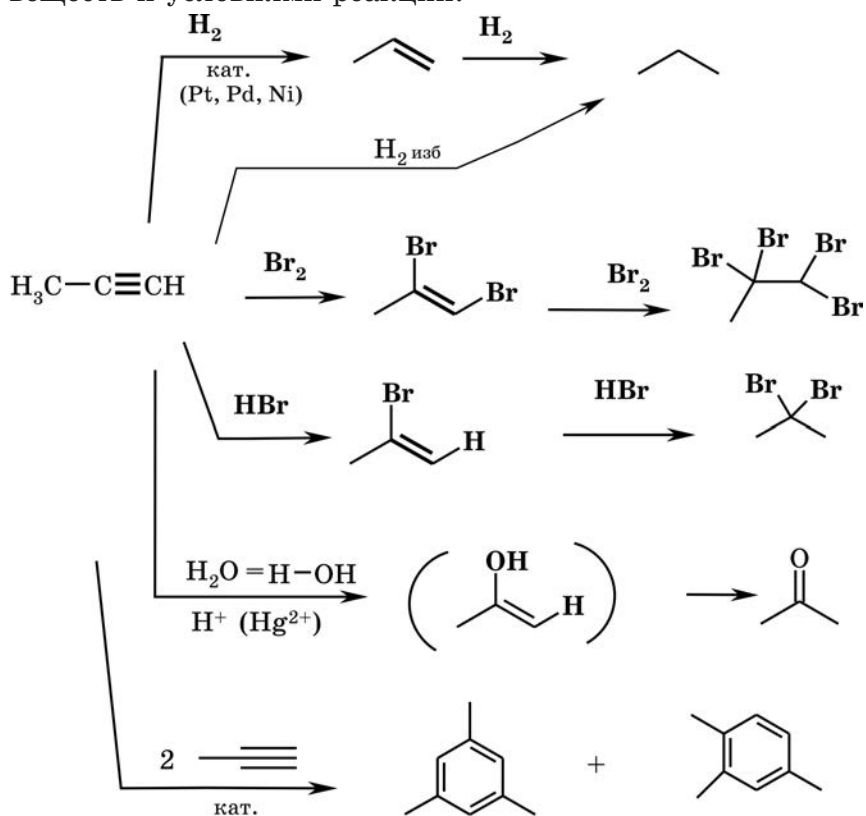
Реакции с другими реагентами протекают аналогично. Их запись не вызовет у вас затруднений. Рассмотрим данный тип реакций на примере 2-метилбутена-1:



Аналогично протекают и реакции присоединения по тройной связи алкинов. При этом на первой стадии образуется (замещённый) алкен, а на второй стадии идёт присоединение реагента по двойной связи!



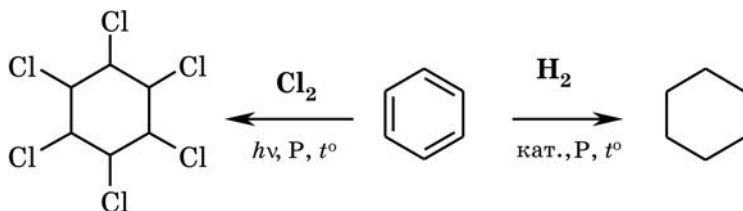
Соотношение продуктов моно- и диприсоединения реагента к алкинам определяется природой реагирующих веществ и условиями реакции.



Так, гидрирование в присутствии палладия или платины идёт до алкана, а присоединение брома или бромоводо-

рода можно контролировать и выделять как ненасыщенные, так и насыщенные галогениды.

Присоединение реагентов к аренам приводит к нарушению ароматичности. Вследствие энергетической невыгодности данного процесса, реакции присоединения к аренам идут в исключительно жёстких условиях.



Интересные факты

! Токсичность бензола

Вдыхание паров бензола вызывает головокружение и головную боль. При высоких концентрациях бензола возможны случаи потери сознания. Пары бензола раздражают глаза и слизистую оболочку. Жидкий бензол проникает в организм через кожу, и это может привести к отравлению. Повторное вдыхание бензола даже в низких концентрациях в течение длительного периода может вызывать хронические эффекты, приводящие к заболеваниям крови даже со смертельным исходом.

Поэтому сосуды с бензолом, как и с другими токсичными веществами, должны иметь этикетку с особым символом (череп и кости):



ЗАДАНИЕ

будущим менеджерам

Задание: составить мини-бизнеспроект производства этилена крекингом нефти, оценить его прибыльность или убыточность.

Этап I. Проведите экономический расчёт для условного завода по производству этилена на основании данных *таблицы 10* о технических характеристиках процесса и *таблицы 11* о затратах на производство этилена и прибыли, получаемой от реализации самого этилена и побочных продуктов производства, которые могут использоваться как топливо или сырьё для других химических производств.

Таблица 10. Технологические характеристики процесса

1	Выход этилена из прямогонного бензина	30 %
2	Выход побочных продуктов	46 %

Таблица 11. Перечень затрат и прибыль

№	Наименование	Цена в у. е.
1	Стоимость 1 т сырья (прямогонного бензина)	350
2	Стоимость используемой энергии (крекинг осуществляется при высокой t°) на переработку 1 т сырья	100
3	Стоимость рабочей силы, сооружений и оборудования	130
4	Цена реализации 1 т этилена	500
5	Стоимость реализации побочных продуктов, произведённых из 1 т бензина	800

Этап II. Проект.

Расход прямогонного бензина на производство 1 т этилена (т)	
Общие затраты на производство 1 т этилена (у. е.)	
Суммарный доход от реализации этилена и побочных продуктов (у. е.)	
Прибыль производства этилена (у. е.)	

Этап III. Выводы.

1. Прибыльно ли производство?
2. Как повлияют на прибыльность производства следующие факторы:
 - а) увеличение цены нефти;
 - б) увеличение цены реализации этилена?

Практическое занятие № 3.

Качественное определение углеводов

Опыт 1. В трёх пронумерованных пробирках находятся гексан, гексен-1 и бромэтан. Определить, в какой пробирке находится каждое из исследуемых веществ.

В этом задании нужно определить содержимое каждой пробирки с помощью только одной качественной реакции, проводящейся со всеми исследуемыми веществами по очереди, а затем дополнительно подтвердить наличие галогенпроизводного с помощью другой реакции.

Помните:

- 1) абсолютное большинство углеводов как предельных, так и непредельных имеют плотность меньше, чем у воды;
- 2) многие галогенпроизводные углеводов тяжелее воды;

3) как углеводороды, так и галогенпроизводные углеводородов являются малополярными веществами, плохо смешивающимися с водой, но хорошо растворяющими другие малополярные и неполярные вещества (подобное растворяется в подобном);

4) в отличие от углеводородов и их галогенпроизводных низшие спирты хорошо растворимы в воде;

5) пробирки нагревают на пламени спиртовки или на водяной бане, закрепив в держатель или лапку лабораторного штатива; конические колбы и стаканы — на электроплитке или водяной бане.

Опыт 2. С помощью качественной реакции различить опытным путём бензол и толуол.

В этом задании положительную качественную реакцию даёт только одно вещество из двух, второе определяется методом исключения.

Помните:

1) как бензол, так и толуол содержат ароматическое кольцо и поэтому дают реакции, характерные для класса аренов;

2) пробирки нагревают на пламени спиртовки или на водяной бане, закрепив в держатель или лапку лабораторного штатива; конические колбы и стаканы — на электроплитке или водяной бане.

Опыт 3. Используя предложенные реактивы, получить пентен-1 и доказать, что он является ненасыщенным углеводородом.

Вам необходимо выбрать исходное органическое вещество, а также необходимый неорганический реагент (реагенты) для синтеза пентена-1, затем получить этот углеводород и провести с ним качественную реакцию на алкены. При выборе исходного вещества обращайте внимание не только на принципиальную возможность получения из него пентена-1, но и на то, какие именно реагенты вам предоставлены.

Помните:

1) углеводороды с невысокой молярной массой являются довольно летучими веществами, и их часто можно выделять из реакционной смеси отгонкой;

2) пробирки нагревают на пламени спиртовки или на водяной бане, закрепив в держатель или лапку лабораторного штатива; конические колбы и стаканы — на электроплитке или водяной бане;

3) все требующиеся для работы реагенты (как для синтеза, так и для проведения качественной реакции) необходимо выбрать на складе до начала синтеза.

ЗАДАНИЯ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте уравнения реакций, укажите (если необходимо) условия протекания и названия образующихся соединений:

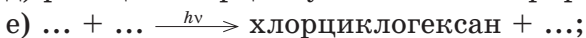


б) ... + ... $\xrightarrow{h\nu}$ 1,3-дибромбутан + 1,3-дибром-2-метилпропан;



г) дегидрирование 2-метилбутана;

д) реакция Вюрца с участием 2-хлорпропана;



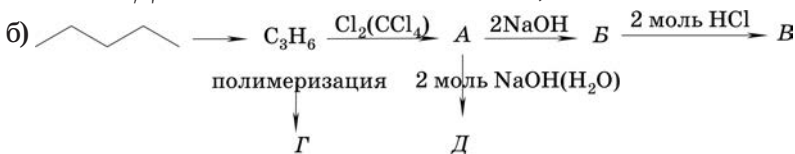
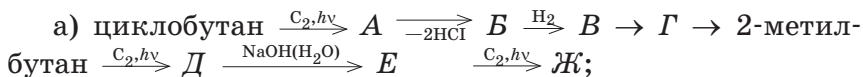
ж) гидробромирование бутена-1;

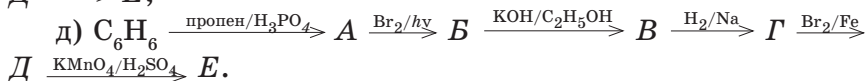
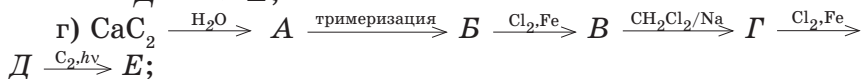
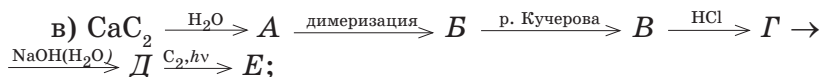
з) гидратация пентина-2;



к) окислительный озонлиз 2-метилпента-1,4-диена.

2. Составьте уравнения реакций, соответствующих схемам:





3. Предложите последовательность реакций, с помощью которых:

а) из этана можно получить 1,1,2-трихлорэтан без примеси других изомеров состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$;

б) этанол можно превратить в 1,4-дибромбутен-2;

в) из пропана можно получить 2-бромпропен без примеси других изомеров;

г) из этанола и любых неорганических реагентов можно получить *n*-хлортолуол;

д) из бензола получить: 1) *n*-хлортолуол; 2) 1-бром-3-нитробензол; 3) 1-хлор-4-сульфобензол.

Напишите уравнения реакций.

4. Решите задачу.

При взаимодействии 10,8 г бутадиена-1,3 с хлороводородом при 0 °С с суммарным выходом 80 % от теоретически возможного образуется смесь двух хлорпроизводных с молекулярной формулой $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$. Причём то из них, которое может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров, получено количеством 3,6 г. Рассчитайте массовые доли хлорпроизводных в смеси.

5. Составьте структурные формулы изомеров состава

а) C_6H_{12} , б) C_6H_{10} , относящихся к различным видам изомерии (по 1 примеру), назовите каждое вещество.

6. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров ароматического ряда состава C_9H_{12} . Назовите каждое вещество.

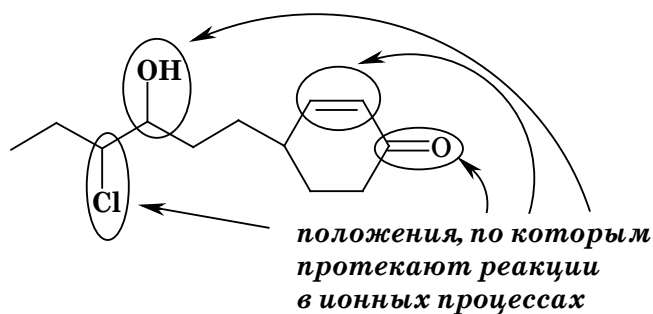
Тема 6. МОНОЗАМЕЩЁННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Общие закономерности строения монофункциональных соединений

Мы рассмотрели углеводороды — очень большую группу органических соединений. Удивительный факт, что всего лишь два элемента периодической системы обеспечивают многообразие строения и химических возможностей представителей различных классов углеводородов! Однако по-настоящему увлекательной становится игра с химическим конструктором, когда мы начинаем собирать соединения, содержащие функциональные группы. У углеводородов возникает «особое очарование» — способности, связанные с появлением конкретной функциональной группы. Относительно малореакционный углеводородный скелет получает вместе с конкретной функциональной группой свою специфическую функциональность — способность вступать в те или иные реакции.

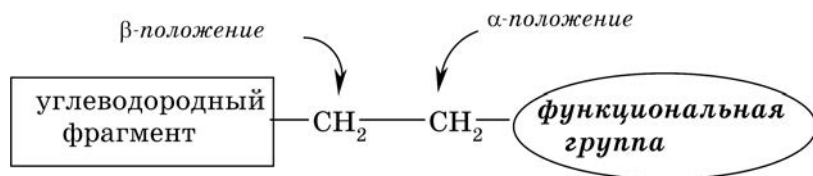
С классификацией органических соединений и соответствующими функциональными группами мы познакомились в теме 3. Здесь отметим только удобство, внутреннюю красоту и **функциональность** скелетных формул, которые обращают наше внимание как раз именно на наличие функциональных групп и кратных связей в молекуле. При этом использование скелетных формул позволяет *избегать в процессе презентации* химических свойств органических веществ *ненужных деталей и особенностей* строения молекулы. Поскольку связи C—C и C—H неполярны, реакции с их разрывом, как правило, протекают в радикальных условиях. Большинство же процессов, изучаемых в общем курсе органической химии, носят ионный характер. Следовательно, часто для изучения химических процессов хорошей моделью соединения является неменяющийся углеродный скелет, который можно представить «носителем», «древом», на которое

«нанизаны» вступающие в химическое взаимодействие функциональные группы: кратные связи или группы, содержащие гетероатомы (отличные от С и Н).



В таком варианте становится ясной польза структурных формул с опущенными символами атомов углерода и водорода углеродной цепи. Реагируют в большинстве процессов чётко обозначенные функциональные группы на фоне неизменного углеродного скелета. Что же касается непривычности записи, то это вопрос привычки. Данная форма записи позволяет в ряде случаев показать наиболее выгодную заторможенную конформацию. Она удобна при рассмотрении пространственных особенностей молекулы и может быть рекомендована в качестве основной при написании химических реакций в органической химии. С этим понятием мы познакомились в *первом разделе* данного пособия.

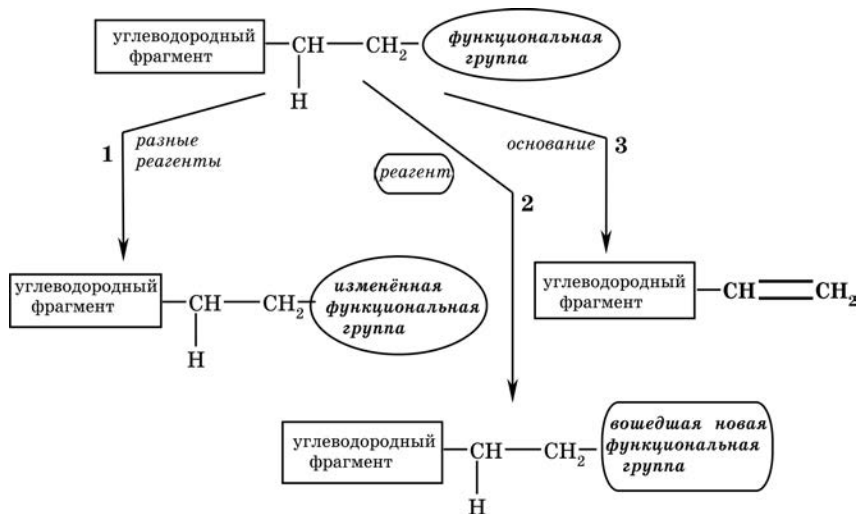
Строение всех монофункциональных производных углеводородов можно представить следующим образом:



При этом в большинстве случаев реакции протекают:
1) по функциональной группе;

2) с разрывом связи α -углерод-функциональная группа, при этом происходит замещение функциональной группы;

3) с одновременным отщеплением функциональной группы и β -атома водорода; при этом протекают реакции элиминирования (отщепления).



Первая группа реакций специфична для каждой функциональной группы. По определению подобные реакции невозможны для галогеналканов (подумайте почему?).

Вторая и третья группы реакций связаны с полярностью связи, которая соединяет функциональную группу и углеводородный остаток. С учётом большей электроотрицательности атомов галогена, кислорода и азота по сравнению с атомом углерода галоген, активированные гидроксильная и аминогруппы замещаются под действием нуклеофилов. При этом протекают реакции нуклеофильного замещения S_N .

Поскольку большинство нуклеофилов проявляют свойства оснований, последние могут отрывать β -атом водорода и одновременно отщепляется функциональная группа. В результате протекают реакции элиминирования — E.

Химические свойства галогеналканов

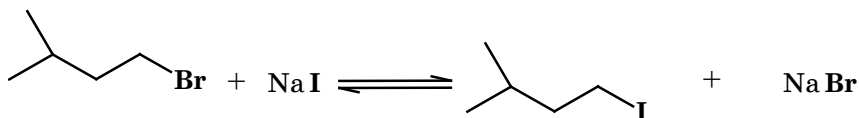
Связь С—галоген является сильно полярной, при её разрыве выделяется относительно стабильный галогенид-анион. Можно сказать, что галоген является хорошей уходящей группой (нуклеофугом) и при взаимодействии галогеналканов с нуклеофилами протекают различные реакции нуклеофильного замещения. Формально-логическая схема реакции замещения представлена ниже:



В качестве нуклеофилов чаще всего выступают атомы других галогенов, алкоголяты, гидроксид-анионы, амины и амиды. При этом некоторые нуклеофилы одновременно являются и сильными основаниями. Поэтому при определённых условиях протекают реакции элиминирования:



Наиболее простой реакцией формально является реакция замещения галогена на другой галоген. Эта реакция используется для получения фтор- и иодпроизводных, которые обычно трудно получить другими методами.

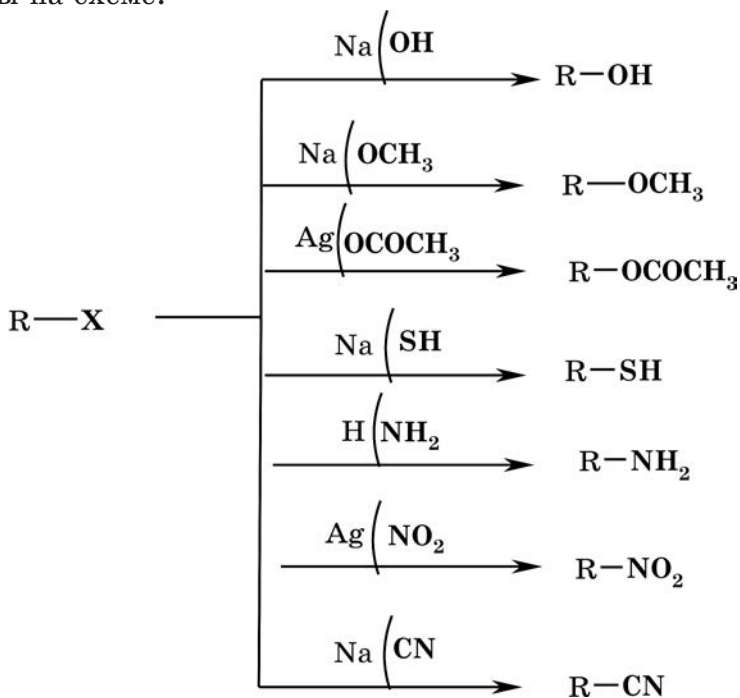


Основная проблема при проведении этой реакции связана с необходимостью смещения равновесия в сторону

продуктов реакции. Вспомните условия смещения равновесия в реакциях ионного обмена. Какое из этих условий наиболее приемлемо для рассматриваемой реакции?

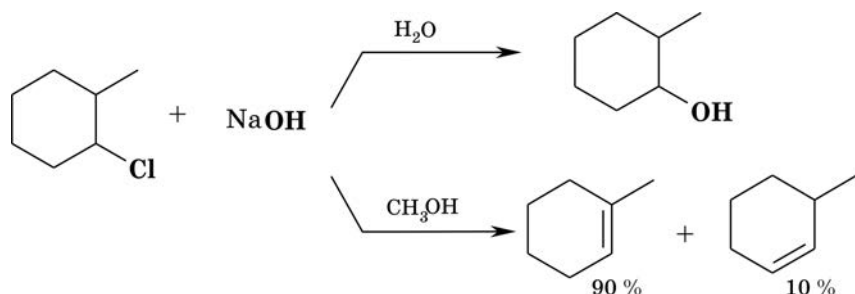
Оказывается, что иодиды щелочных металлов совсем неплохо растворяются в ряде органических растворителей, например метаноле или ацетоне. При этом хлориды и бромиды практически нерастворимы в указанных растворителях. Поэтому, если к раствору бромида прикапать раствор иодида в метаноле, то в результате реакции образуется нерастворимый в метаноле хлорид натрия и, следовательно, равновесие смещается в сторону образования органического иодпроизводного.

Нуклеофильное замещение галогена другими нуклеофильными реагентами обычно проходит необратимо. Основные реакции нуклеофильного замещения представлены на схеме:

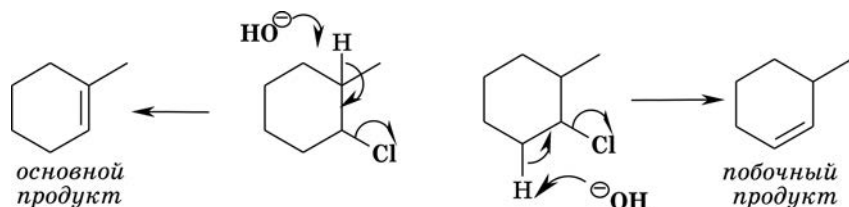


Однако при протекании реакций нуклеофильного замещения с указанными реагентами наблюдаются различные побочные процессы. Наиболее важным из них является реакция элиминирования. В тех случаях, когда в качестве нуклеофила берётся сильное основание (алкоголяты и амиды) и/или когда субстрат имеет разветвлённое строение, реакция элиминирования может стать основной.

Так, при взаимодействии 1-метил-2-хлорциклогексана с водным раствором гидроксида натрия в качестве основного продукта образуется соответствующий спирт.



В то же время проведение реакции в метаноле приводит к выделению в качестве основного продукта алкена. Это можно объяснить образованием при взаимодействии гидроксида натрия с метанолом метилата натрия, который является более сильным основанием и способствует реакции элиминирования. При этом в основном образуется более замещённый алкен.



Описанную закономерность установил в 1875 г. русский учёный А. М. Зайцев, и данное правило получило его имя.

Практическое занятие № 4.

Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

Цель: экспериментально доказать наличие углерода, водорода и хлора в органических веществах.

Реактивы: крахмал или сахароза, оксид меди(II), безводный сульфат меди(II), известковая вода, медная проволока, тетрахлорметан.

Опыт 1. Определение углерода и водорода. Небольшое количество крахмала или сахарозы (0,5–1 г) тщательно смешать с порошком оксида меди(II) (~0,5 г). Полученную смесь поместить в пробирку, которую затем горизонтально закрепить в штативе. Ближе к отверстию поместить кусочек ваты. На вату насыпать порошок безводного сульфата меди(II). После этого закрыть пробирку пробкой с газотводной трубкой. Конец газотводной трубки поместить в пробирку с известковой водой. Прогреть всю пробирку, затем смесь осторожно нагреть.

Отметить, какие изменения произошли с сульфатом меди(II) и известковой водой. Объяснить причину этих изменений.

Опыт 2. Определение хлора (проба Бейльштейна). Медную проволоку укрепить в корковой пробке и прокалить в пламени спиртовки до устранения посторонней окраски пламени. Остывшую проволоку опустить в органическое вещество, содержащее хлор, затем проволоку внести в пламя спиртовки.

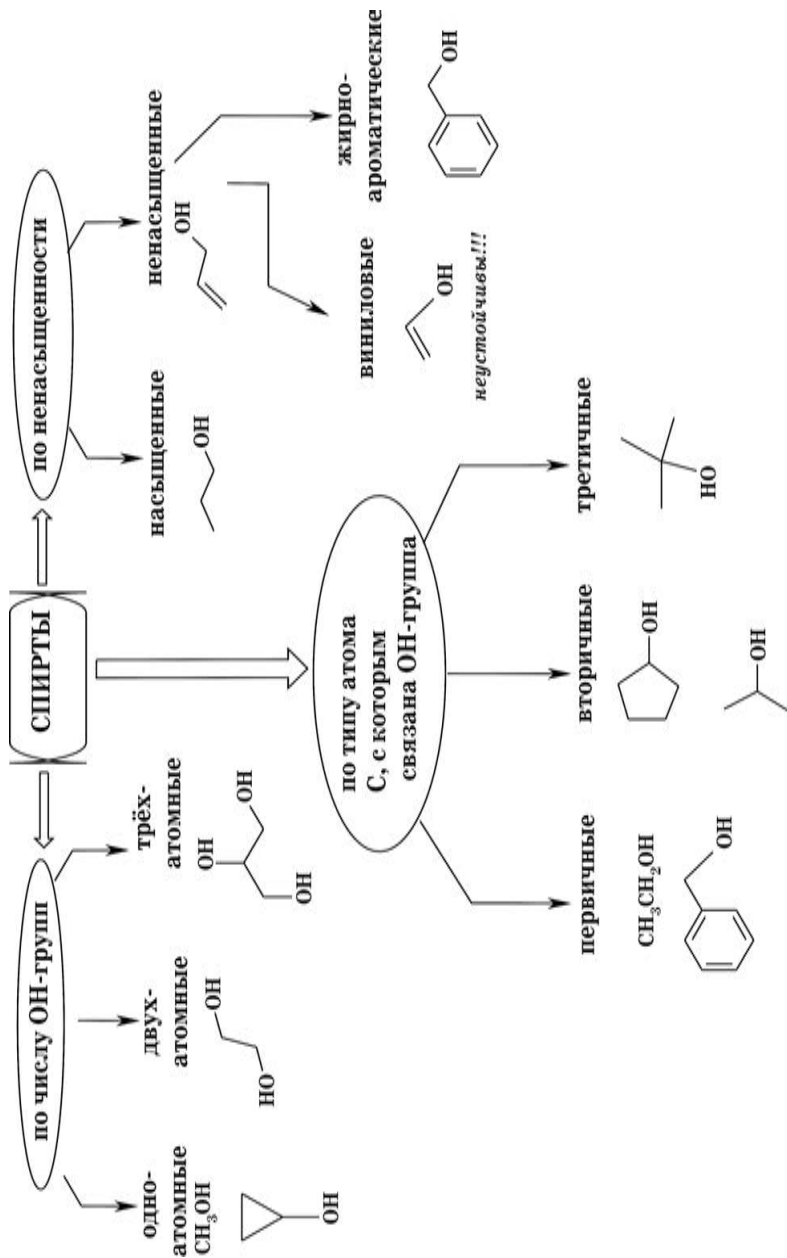
Отметить цвет пламени спиртовки.

Так можно определить все галогены, кроме фтора. В отличие от других летучих галогенидов меди(I), которые окрашивают пламя спиртовки, фторид меди(I) нелетуч.

Классификация спиртов и фенолов

Спирты и фенолы — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу **ОН**.

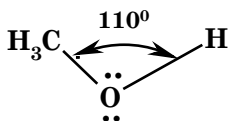
Классификация спиртов



Общая характеристика метанола и его гомологов (алканолов)

Электронная плотность связи ОН смещена к более электроотрицательному атому О. Следовательно, связь О—Н — полярна, а атом Н гидроксильной группы обладает повышенной подвижностью.

Строение углеводородного фрагмента спиртов аналогично соответствующим углеводородам. Валентный угол СОН равен 110° .



На атоме кислорода находятся две неподелённые электронные пары, за счёт которых может образовываться водородная связь. Вследствие образования водородных связей при нормальных условиях даже низшие спирты — жидкости.

Химические свойства алканолов

Химические свойства **алканолов** определяются наличием гидроксильной группы. При этом в отличие от галогеналканов реакции нуклеофильного замещения и элиминирования для **неактивированных** спиртов нехарактерны. Это связано с тем, что гидроксильная группа — очень плохая уходящая группа.

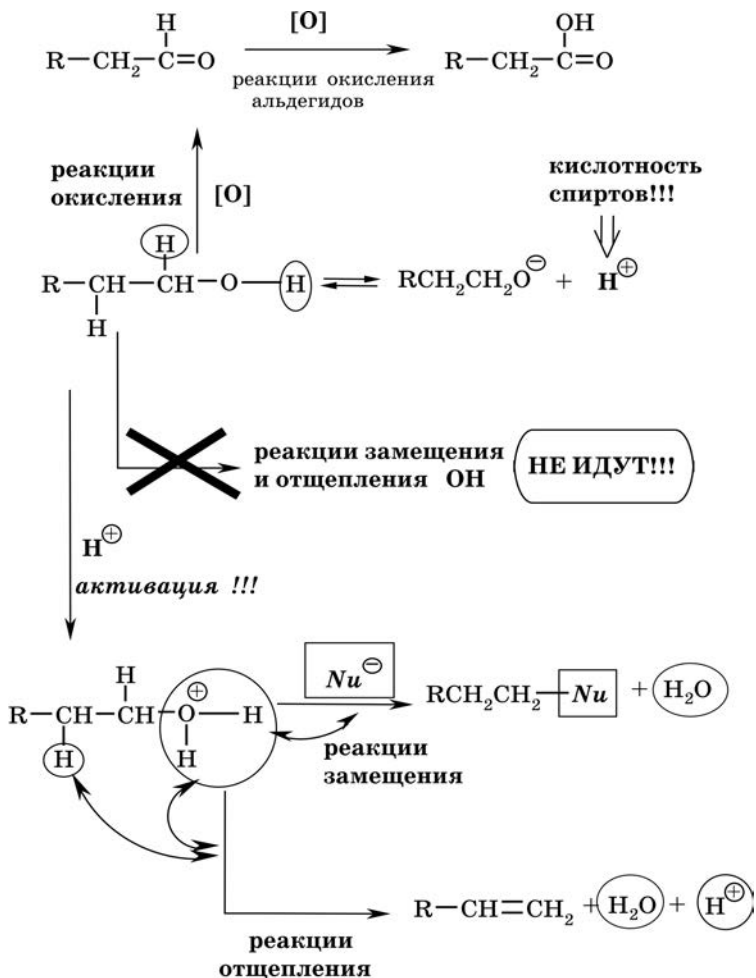
В то же время гидроксильная группа имеет более сложное строение по сравнению с галогеном. Следовательно, для спиртов появляется возможность трансформации самой гидроксильной группы за счёт отщепления атома водорода. По сути дела подобные процессы характеризуют **кислотные свойства спиртов**.

Наличие неподелённой электронной пары на атоме кислорода предопределяет возможность присоединения электрофилов по атому кислорода, при этом кислород об-

разует третью связь, а гидроксильная группа становится «активированной» — способной к отщеплению в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования.

Ещё одной особенностью спиртов является возможность замены α -атома водорода на кислород, что соответствует процессам окисления.

Представим общую схему реакционных возможностей спиртов.



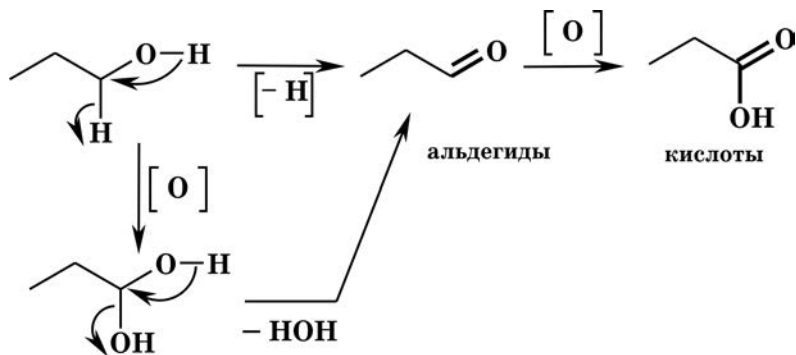
1. **Реакции с разрывом связи O—H:** при этом можно говорить о кислотности спиртов (метанол — очень слабая кислота, слабее воды; введение заместителей содержащих сильно электроотрицательные заместители (электроноакцепторные) повышает кислотность. Так, по величине кислотности F_3COH — сильнее уксусной кислоты!!!).

2. **Реакции окисления:** первичных спиртов — до альдегидов (последние в условиях реакции могут окисляться до кислот); вторичных — до кетонов; третичные устойчивы к окислению.

3. **Неактивированные спирты не вступают в реакции замещения OH-группы и отщепления!!!**

4. **Активированные спирты вступают в реакции (нуклеофильного) замещения и отщепления.** Это обусловлено тем, что в присутствии H^+ плохая уходящая группа OH превращается в хорошую уходящую группу H_2O^+ .

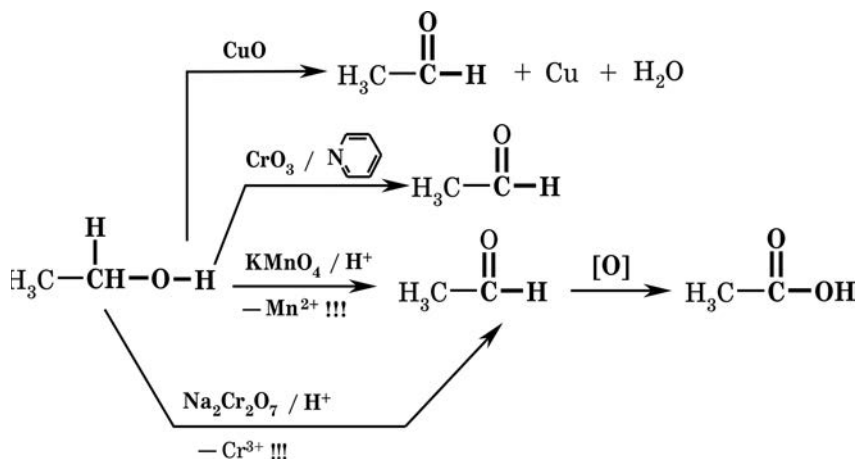
Реакции окисления алканолов весьма разнообразны и широко используются в лабораторном синтезе и промышленности. Главной проблемой является подбор таких реагентов, которые окисляют спирты селективно либо до альдегидов (и кетонов в случае вторичных спиртов), либо до кислот.



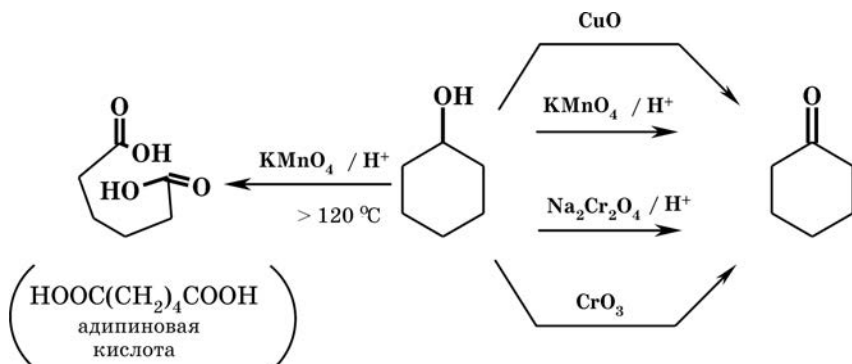
Образование альдегида может проходить по двум различным механизмам. В первом случае («настоящее

окисление») на первой стадии происходит введение дополнительной гидроксильной группы с образованием неустойчивого 1,1-диола; последний отщепляет воду с образованием альдегида. Второй вариант включает отщепление гидрид-аниона от α -атома водорода. По такому пути идёт дегидрирование спиртов в промышленности и окисление этилового спирта в организме под действием алкогольдегидрогеназы до уксусного альдегида (этанала).

Взаимодействие с оксидом меди является качественной реакцией на первичные спирты и вместе с окислением CrO_3 в пиридине позволяет выделить продукт частичного окисления — альдегид. Окисление соединениями хрома и марганца в кислой среде приводит к образованию карбоновых кислот.



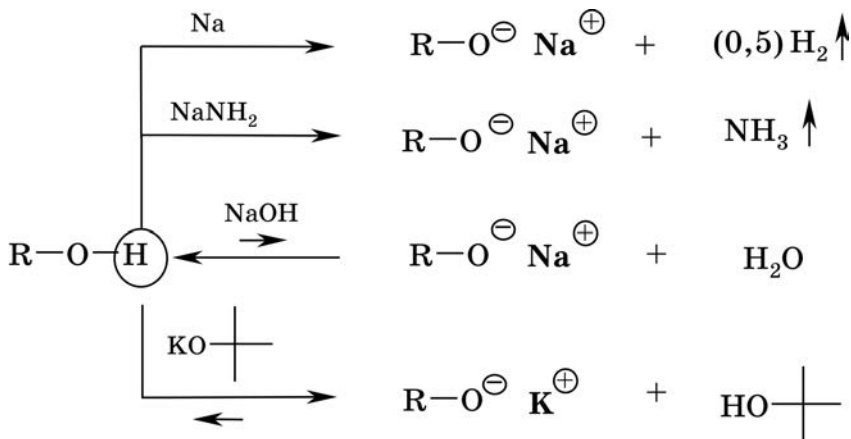
Окисление вторичных спиртов идёт более однозначно, так как в образующихся кетонах отсутствует, в отличие от альдегида, α -атом водорода у карбонильной группы.



Окисление в очень жёстких условиях приводит к разрыву связи С—С в кетоне и образованию кислоты! (В данной схеме — адипиновой.)

Кислотные свойства спиртов

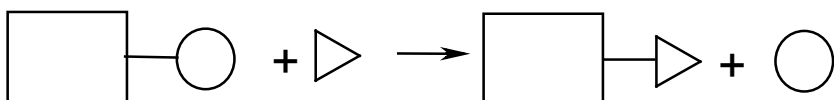
При взаимодействии алканолов со щелочами равновесие смещено в сторону исходных веществ. Практически реакция идёт в незначительной степени только при растворении твёрдых щелочей в спиртах. Лабораторное значение имеет обратная реакция — гидролиз алкоголятов!



При действии на спирты более сильных оснований по сравнению с соответствующими алкохолями (например, при действии на метиловый спирт третбутилата натрия) равновесие смещается вправо.

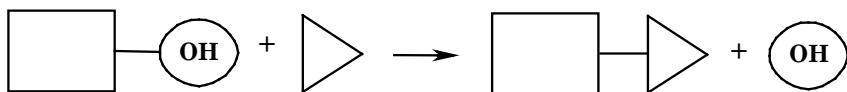
**Реакции замещения и отщепления
(элиминирования) алканолов**

Вспомним формально-логическую схему реакции замещения:

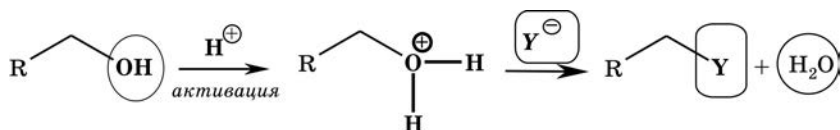


В алканолах имеются два фрагмента, которые могут замещаться в реакциях замещения. В первом случае, это гидроксильная группа.

Формально-логическая схема реакции замещения OH-группы:

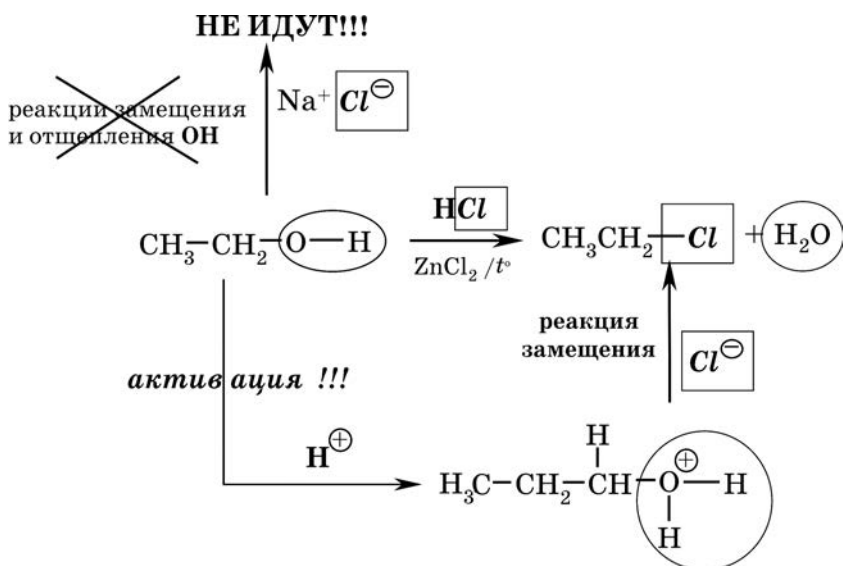


Общая химическая схема реакции замещения:



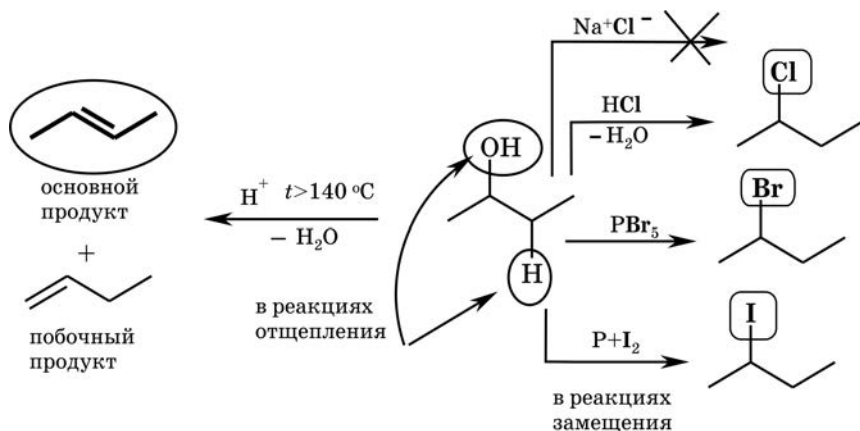
Напомним, что замещается только активированная гидроксильная группа (например, под действием кислоты она переходит в группу $-\text{OH}_2^+$). Проиллюстрировать это можно простым логическим рассуждением, исходя из

жизненного опыта. Попробуем ответить на вопрос: взаимодействует ли с хлоридом натрия этиловый спирт? Немного подумав, можно уверенно ответить, что нет. Ведь действительно, если в водке (38% -ный водный раствор этанола) растворить поваренную соль (хлорид натрия), никакой реакции наблюдаться не будет! Иначе в результате реакции выделился бы газообразный хлорэтан, и в стакане осталась бы чистая вода!

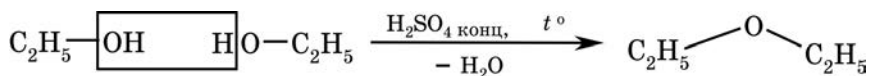


Напротив, обработка этанола *концентрированной соляной кислотой* (желательно дополнительно насытить смесь сухим хлороводородом и добавить катализатор хлорид цинка) приводит к образованию хлорэтана.

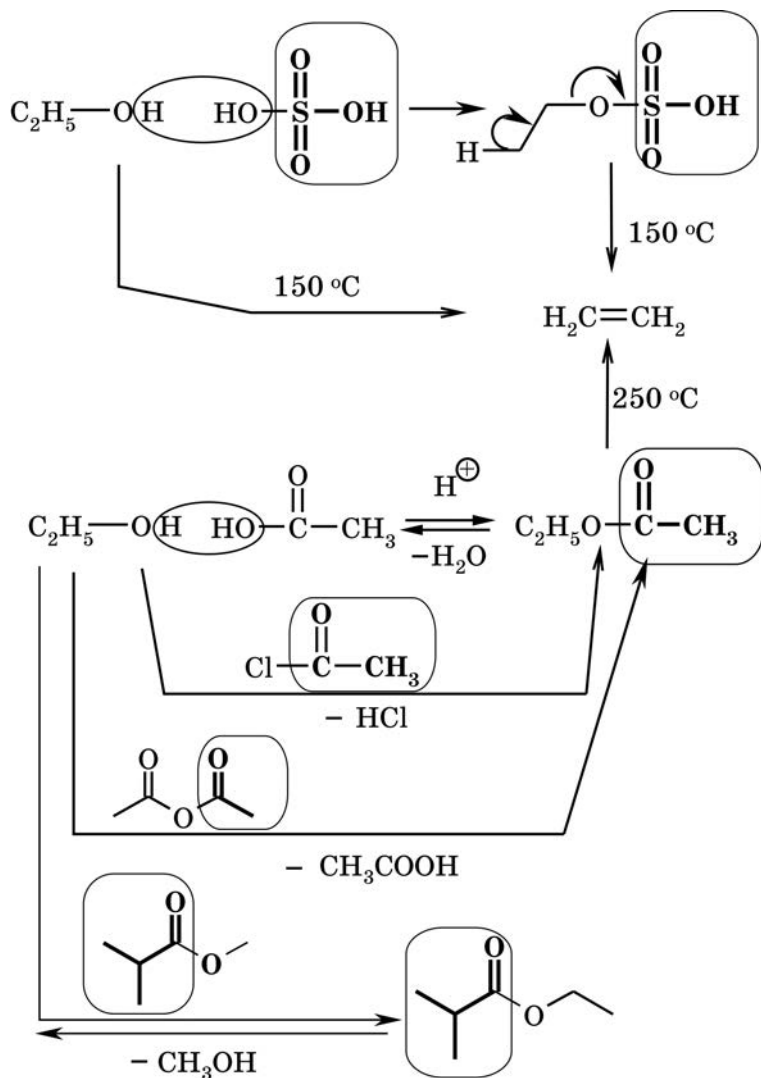
Третичные спирты вступают в реакции замещения легче всего, однако для них становятся более характерными, особенно при повышенных температурах, реакции элиминирования. Для введения галогена в реакциях замещения алканолов часто используют галогениды и оксигалогениды фосфора и серы.



Кипячение в разбавленных растворах сильных кислот является общим методом синтеза алкенов. При этом преимущественно образуется более замещённый алкен (правило *Зайцева*). Катализируемая каталитическими количествами концентрированной серной кислоты межмолекулярная дегидратация используется только в синтезе простейших симметричных эфиров.



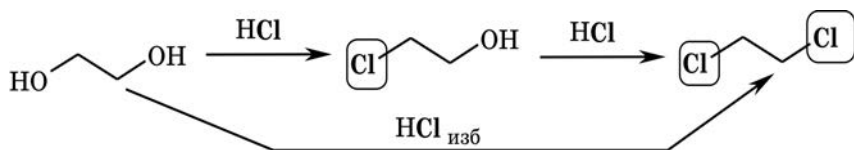
Формально к реакциям замещения можно отнести ещё одну группу реакций. В этих реакциях замещается атом водорода гидроксильной группы на остаток кислоты. В результате образуется сложный эфир карбоновой или минеральной кислоты. Однако, как правило, эту реакцию (этерификации) рассматривают как реакцию нуклеофильного замещения карбоновых кислот (замещается OH-группа карбоксильной функциональной группы COOH) и их производных (ангидридов и хлорангидридов кислот, а также сложных эфиров).



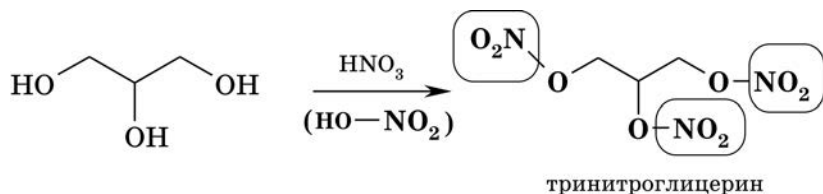
Нагревание сложных эфиров приводит к реакции элиминирования. При этом в случае сильных минеральных кислот можно не выделять промежуточный сложный эфир, а нагревать спирт в избытке кислоты (серная, фосфорная, нагревание около $150\text{ }^\circ\text{C}$).

Специфические химические свойства диолов и полиолов

Полиолы обладают всеми свойствами алканолов. Специфика определяется возможностью взаимодействия одной или нескольких OH-групп. Замена OH-группы на галоген с помощью галогеноводородов идёт последовательно, вторая группа замещается труднее.

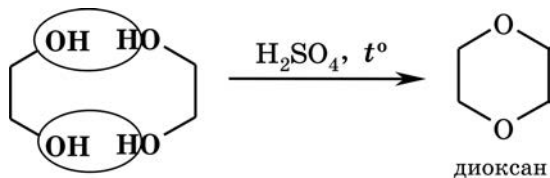


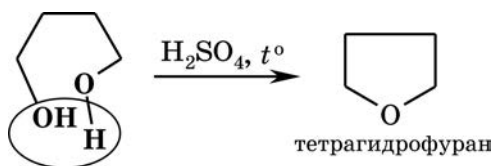
Этерификация глицерина азотной кислотой HNO_3 ($\text{HO}-\text{NO}_2$!!!) приводит к нитроглицерину.



Нитроглицерин используется в качестве взрывчатого вещества, а в разбавленном виде — в качестве антиангинального (для лечения стенокардии) лекарственного препарата.

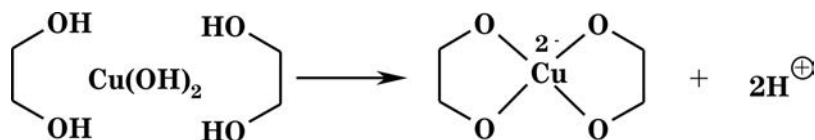
Катализируемая концентрированной серной кислотой межмолекулярная дегидратация в случае 1,2-диолов, а также внутримолекулярная дегидратация в случае 1,4- и 1,5-диолов приводит к *циклическим простым эфирам*.



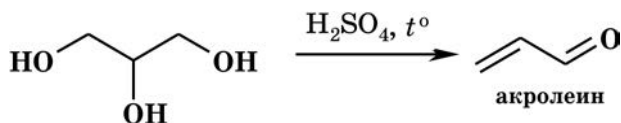


Данная реакция аналогична межмолекулярной дегидратации простых алканолов, а образующиеся в результате циклические эфиры диоксан и тетрагидрофуран широко используются в органическом синтезе в качестве растворителей.

Растворы этиленгликоля, глицерина и других полиолов растворяют свежеосаждённый гидроксид меди(II) — качественная реакция на диолы.



При дегидратации глицерина образуется акролеин, который является одним из важнейшим мономером в синтезе производства полимерных материалов.

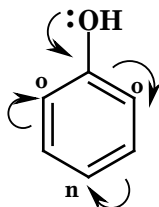


Специфика строения и химических свойств фенолов

Фенолы — это соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с бензольным кольцом.

Фенильная и гидроксильная группы оказывают взаимное влияние друг на друга.

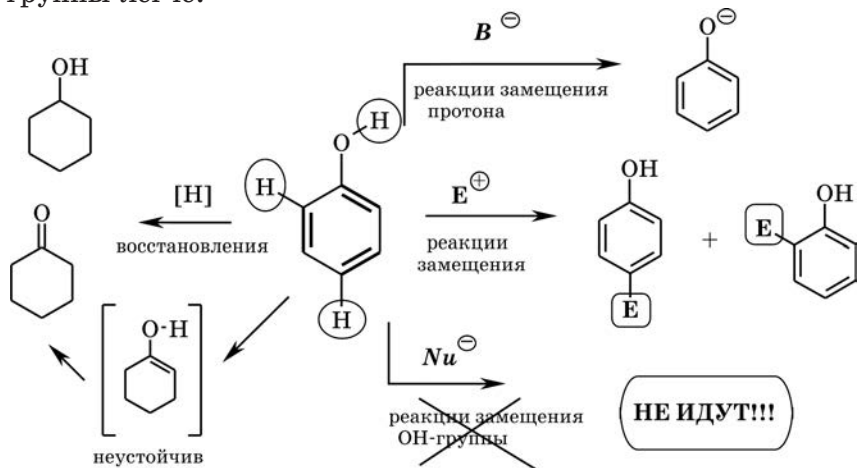
Атом водорода в **ОН**-группе более подвижен и легче отщепляется по сравнению с алканолами. Бензольное кольцо активировано: фенол легче взаимодействует с электрофильными реагентами в реакциях замещения; при этом в основном идёт замещение в орто- и пара-положениях относительно **ОН**-группы.



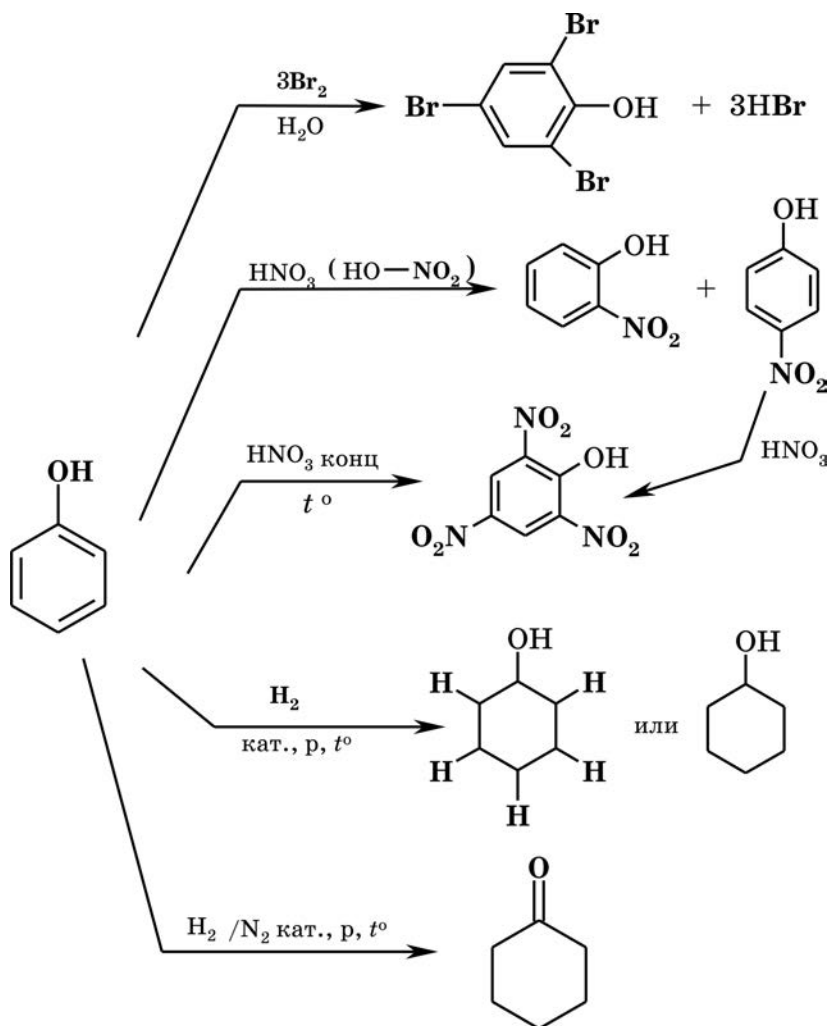
Специфика химического поведения фенолов связана с повышенной прочностью связи **С—О** и возможностью протекания реакций по бензольному кольцу. Для фенола характерны реакции замещения:

1) протекающие по бензольному кольцу — в более мягких условиях по сравнению с бензолом (влияние **ОН**-группы!!!);

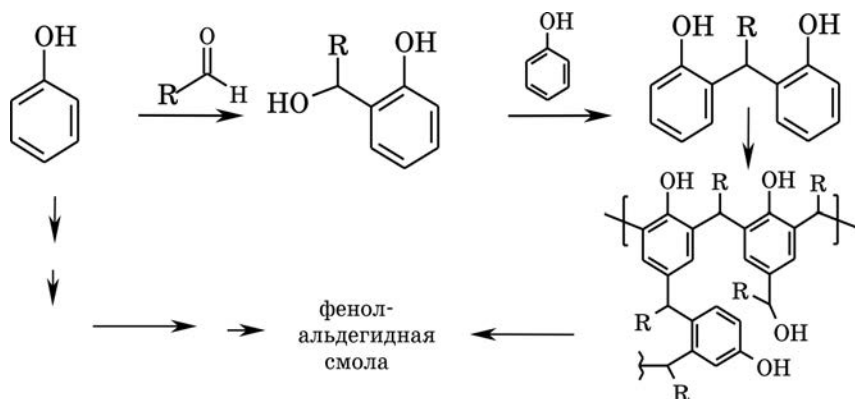
2) **ОН**-группы; при этом в отличие от спиртов связь **С—О** не разрывается, а протон отщепляется от гидроксильной группы легче.



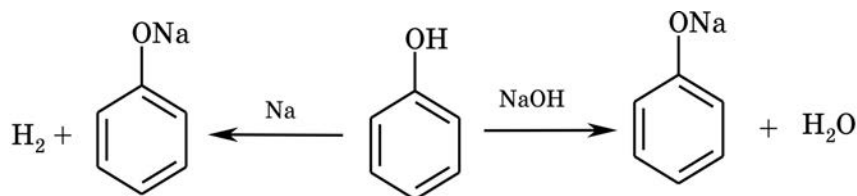
В целом реакции галогенирования, нитрования и восстановления бензольного кольца фенолов протекают аналогично аренам. При этом в реакциях электрофильного замещения гидроксильная группа существенно ускоряет процесс и способствует замещению атомов водорода в орто- и пара-положениях.



К реакциям электрофильного замещения атома водорода в бензольном кольце можно отнести и процессы, протекающие при взаимодействии фенолов с карбонильными соединениями. При этом получают фенолальдегидные смолы. При взаимодействии фенола с формальдегидом, в частности, получают фенолформальдегидные смолы.



Взаимодействие фенолов со щелочами приводит к количественному образованию фенолятов. Смещение равновесия в сторону продуктов реакции (в отличие от алканолов) объясняется повышенной стабильностью фенолят-аниона, которая достигается за счёт делокализации отрицательного заряда на атоме кислорода с участием электронов ароматической системы бензольного кольца.



От алкоголя до спиртовки

Слово *алкого́ль* происходит из арабского языка — *الكحل* (*al-kuhl*) и означает «порошкообразная сурьма». В русский язык слово пришло через немецкое — *alkohol*, голландское — *alkohol* или португальское, испанское — *alcohol*.

Слово *спирт* появилось в русском языке во времена Петра I из английского — *spirit*, которое, в свою очередь, пришло из латинского — *spīritus* (дыхание, дух, душа).



Музейно-этнографическая демонстрация производства самогона в музеем комплексе «Дудутки» (Минская область)

Слово «спиртовка» стало нарицательным для обозначения нагревательных приборов, топливом в которых служил спирт. В школе при проведении опытов вы используете для нагревания лабораторную спиртовку.



Спиртовка лабораторная



Походная кружка со спиртовкой

Иногда спиртом называется вещество, не являющееся им по составу: так нашатырный спирт — 10%-ный раствор аммиака в воде, борный спирт — это раствор борной кислоты, а сухой спирт — вещество уротропин (гексаметилентетрамин).



Борный спирт



Нашатырный спирт

Практическое занятие № 5.

Свойства и сравнительная характеристика одноатомных, многоатомных спиртов и фенолов

Вариант 1

Опыт 1. Растворимость спиртов в воде

Реактивы: этиловый и изоамиловый спирты.

В две пробирки налить по 0,5 см³ спиртов, отметить запах. В каждую пробирку добавить по 1 см³ воды и содержимое пробирок встряхнуть.

Записать наблюдения. Сделать вывод о растворимости спиртов.

Опыт 2. Окисление алифатических спиртов хромовой смесью

Реактивы: этиловый и изоамиловый спирты, хромовая смесь.

В две пробирки налить по 2 см³ хромовой смеси и по каплям при встряхивании добавить в одну пробирку этиловый спирт, в другую — изоамиловый. Отметить измене-

ние цвета в пробирках. Сравнить запах в данном опыте с запахом в предыдущем.

Указать продукты окисления указанных спиртов. Составить уравнения реакций, расставить коэффициенты методами электронного баланса и полуреакций.

Опыт 3. Образование глицерата меди(II)

Реактивы: глицерин, растворы гидроксида натрия и сульфата меди(II).

В пробирку налить 1–2 см³ раствора гидроксида натрия, к нему прилить 0,5–1 см³ раствора сульфата меди(II), к полученному осадку добавить ~1 см³ глицерина.

Что происходит с осадком? Как изменяется цвет реакционной смеси?

Пояснить признаки реакции, составить уравнение.

Опыт 4. Кислотные свойства фенола

Реактивы: водная эмульсия фенола, раствор гидроксида натрия, раствор серной или соляной кислоты.

К водной эмульсии фенола прилить раствор гидроксида натрия до образования прозрачного раствора. К полученному раствору по каплям добавить раствор серной или соляной кислоты до образования эмульсии. Отметить признаки процессов, пояснить их. Составить уравнения реакций. Сравнить кислотные свойства фенола и алифатических спиртов, фенола и минеральных кислот.

Вариант 2

Опыт 1. Кислотные свойства алифатических спиртов

Реактивы: этиловый и изоамиловый спирты, металлический натрий (находится на столе учителя), раствор фенолфталеина.

В две пробирки налить по 0,5 см³ этилового и изопропилового спиртов. **Учитель или лаборант** помещают в каждую по небольшому кусочку металлического натрия. Отметить, в какой пробирке реакция протекает

интенсивнее. После прекращения реакции (по какому признаку можно сделать вывод об окончании реакции?) к образовавшемуся алкоголяту прилить воду до растворения алкоголята, а затем добавить несколько капель фенолфталеина.

Составить уравнения протекающих реакций, отметить признаки реакций, пояснить их.

Опыт 2. Окисление алифатических спиртов оксидом меди(II)

Реактивы: этиловый и изоамиловый спирты, медная проволока, скрученная в спираль.

Налить в две пробирки по 1 см³ спирта. В пламени спиртовки прокалить медную спираль и быстро погрузить её в пробирку с этиловым спиртом. Повторить действие несколько раз. Отметить запах.

Что происходит с медной спиралью?

Проделать то же с изоамиловым спиртом.

Что наблюдаете?

Отметить запах. Составить уравнение реакции, расставить коэффициенты методом электронного баланса.

Опыт 3. Качественная реакция на фенол

Реактивы: водная эмульсия фенола, раствор хлорида железа(III).

В пробирку с водной эмульсией фенола добавить 2—3 капли раствора хлорида железа(III).

Что происходит?

Составить уравнение реакции.

Опыт 4. Взаимодействие фенола с бромной водой

Реактивы: водная эмульсия фенола, бромная вода.

В пробирку с водной эмульсией фенола добавить при постоянном взбалтывании бромную воду до образования осадка. Составить уравнение реакции, назвать образующийся продукт.

Результаты работы оформить в виде таблицы.

Реактивы. Последовательность действий	Наблюдения	Уравнения реакций. Пояснения
Опыт 1. Растворимость спиртов в воде		
...

Вариант 3

Сравнение химических свойств одноатомных спиртов, многоатомных спиртов и фенолов

Задание 1. Из имеющихся в распоряжении реактивов выбрать вещество, относящееся к классу одноатомных спиртов, а также реагенты, необходимые для проведения качественной реакции на этот класс соединений. Подтвердить с помощью качественной реакции, что выбранное вами вещество относится к данному классу.

Задание 2. Из имеющихся в распоряжении реактивов выбрать вещество, относящееся к классу многоатомных спиртов, а также реагенты, необходимые для проведения качественной реакции на этот класс соединений. Подтвердить с помощью качественной реакции, что выбранное вами вещество относится к данному классу.

Задание 3. Из имеющихся в распоряжении реактивов выбрать вещество, относящееся к классу фенолов, а также реагенты, необходимые для проведения качественной реакции на этот класс соединений. Подтвердить с помощью качественной реакции, что выбранное вами вещество относится к данному классу.

В каждом из этих заданий вам нужно выбрать только одно вещество, относящееся к соответствующему классу. Качественная реакция проводится только с его участием.

Помните:

1) реакции кислот, воды и водных растворов со щелочными металлами по правилам техники безопасности

нельзя проводить в пробирках, так как возможно воспламенение или даже взрыв с разбрызгиванием едких веществ. Это допустимо только для реакций спиртов со щелочными металлами;

2) в некоторых случаях реактивы, необходимые для проведения качественной реакции, нужно получать непосредственно перед этим из других веществ, так как они неустойчивы при хранении.

Задание 4. Из имеющихся в распоряжении реактивов получить вещество, принадлежащее к классу галогенпроизводных, и выделить его в чистом виде.

После выбора реагентов, необходимых для проведения реакции, вам нужно собрать установку для получения галогенпроизводного и его отделения от реакционной смеси.

Помните:

1) малополярные вещества, имеющие низкую температуру кипения, можно отделять от реакционной смеси перегонкой. Если температура кипения меньше $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, приёмную пробирку при этом нужно охлаждать, погрузив её в стакан с холодной водой или льдом, иначе вещество улетучится;

2) пробирки нагревают на пламени спиртовки или на водяной бане, закрепив в держатель, конические колбы и стаканы — на электроплитке или водяной бане. Нагревание пробирок на электроплитке приводит к неравномерному нагреву и разбрызгиванию содержимого;

3) система для перегонки должна сообщаться с атмосферой только через приёмный сосуд, иначе перегоняемое вещество улетучится и будет потеряно.

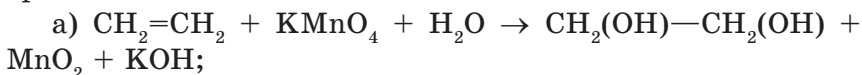
ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы изомерных третичных одноатомных спиртов состава $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, назовите каждое вещество.

2. Составьте уравнения реакций взаимодействия:

- а) пропанол-2 + натрий;
- б) пропанол-1 + хлороводород;
- в) пропанол-1 + пропанол-2;
- г) этиленгликоль + 1 моль натрия;
- д) глицерин + 2 моль хлороводорода;
- е) реакция дегидратации этиленгликоля;
- ж) реакция дегидратации бутанола-2;
- з) фенол + гидроксид натрия;
- и) 1,3-дигидроксибензол + 1 моль NaOH;
- к) фенол + хлорид железа(III);
- л) фенол + Br₂(водн.);
- м) 3-гидроксифенол + 1 моль Na.

3. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса:



4. Решите задачи:

а) Какой объём 9,4%-ного раствора фенола в этаноле (пл. 0,9 г/см³) должен прореагировать с избытком металлического натрия, чтобы выделившимся водородом можно было полностью каталитически гидрировать ацетилен объёмом 2,56 дм³ (н.у.)?

б) Смешали равные объёмы этиленгликоля (пл. 1,1 г/см³), этанола (пл. 0,8 г/см³) и пропионовой кислоты (пл. 0,99 г/см³). Какое максимальное количество натрия может прореагировать с 10 г такой смеси?

в) Металлический натрий массой 5,6 г добавили к 96%-ному водному раствору этанола объёмом 112,5 см³ (пл. 0,8 г/см³). Определить массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

г) При пропуске газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через

суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 см³ воды, последний полностью растворился. Определить объём газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

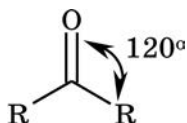
Общая характеристика альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны — это производные углеводов, в состав которых входит карбонильная группа $C=O$.

Альдегиды — это органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу $H-C=O$, иначе говоря, карбонильную группу, соединённую с атомом водорода.

В **кетонах** карбонильная группа связана с двумя алкильными и/или фенильными (арильными) остатками.

Строение алкильного фрагмента аналогично алканам. Валентный угол $COR \approx 120^\circ$.

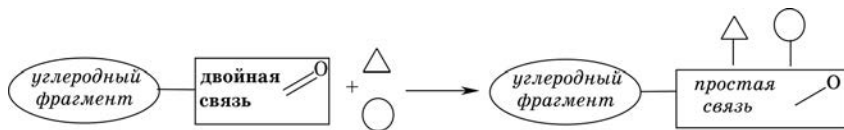


Двойная связь по природе и механизму образования близкая к двойной связи $C=C$ в алкенах. В отличие от последней связь $C=O$ сильно поляризована: электронная плотность смещена к атому кислорода. Следовательно, при взаимодействии с полярными реагентами доноры электронов (нуклеофилы, в частности анионы) атакуют атом углерода, а акцепторы электронов (электрофилы, в частности протон H^+) атакуют атом кислорода.

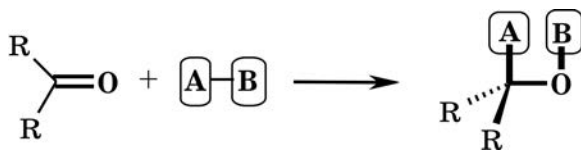
Химические свойства альдегидов и кетонов

Для альдегидов и кетонов наиболее характерны реакции присоединения по карбонильной группе. Формально-

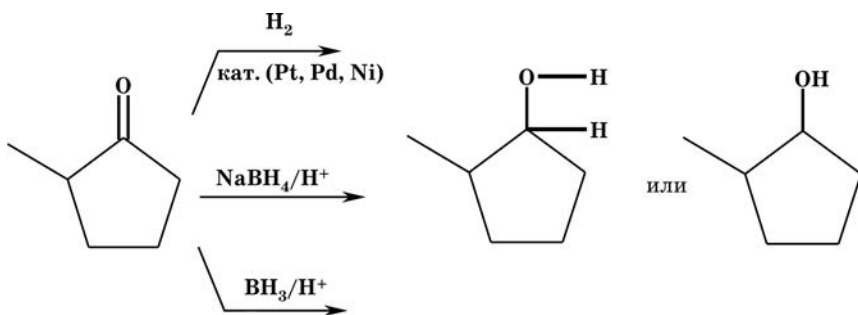
логическая схема реакции присоединения по карбонильной группе выглядит следующим образом:



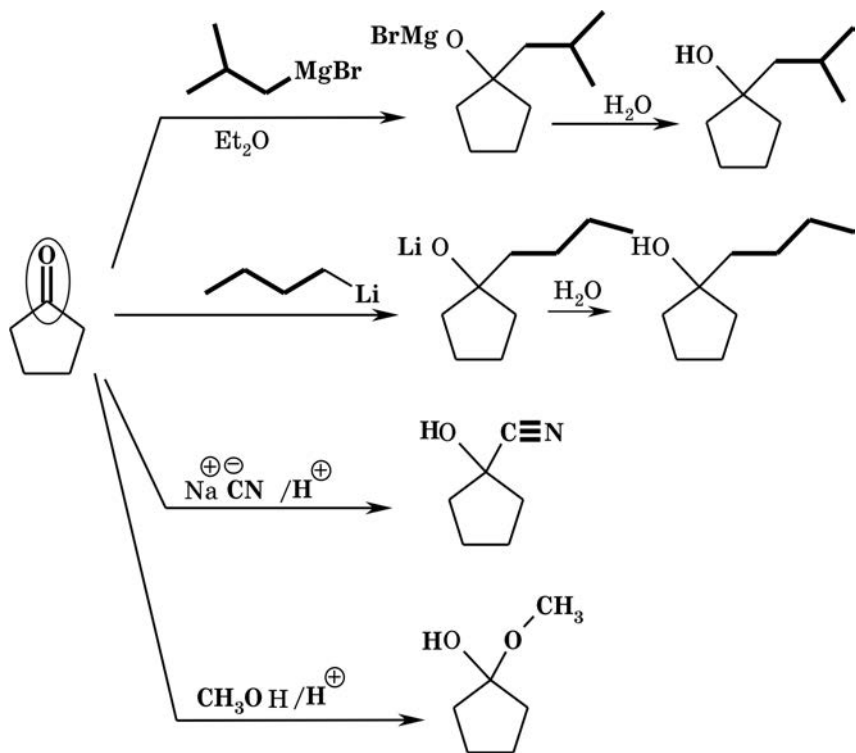
Общая химическая схема может быть представлена следующим образом:



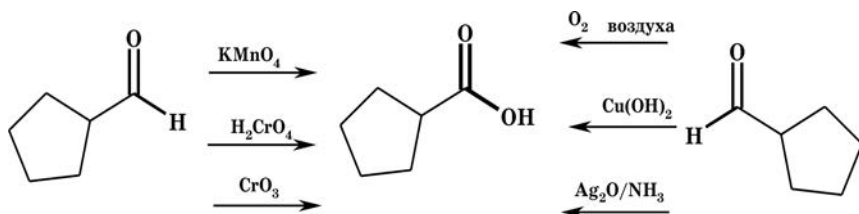
Проще всего представить реакцию гидрогенирования (формального присоединения двух атомов водорода). На практике такое превращение проходит либо при взаимодействии с водородом в присутствии катализаторов, либо под действием гидридов (боранов, и реже силанов или аланов), а также комплексных гидридов металлов.



Другие процессы (гидроцианирование, присоединение металлоорганических соединений, спиртов) протекают аналогично. При этом следует помнить, что при взаимодействии с ионными реагентами нуклеофил присоединяется по атому углерода, а электрофил — по атому кислорода карбонильной группы.



Другим важным процессом, характерным для альдегидов, является окисление.



Реакции окисления гидроксидами меди и аммиачного комплекса серебра являются качественными реакциями на альдегидную группу.

! Полезные альдегиды и кетоны

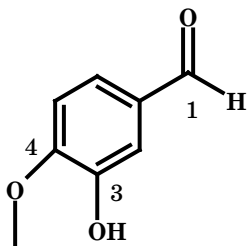
Формалином называют водный раствор формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$. Его используют для дубления кожи и в качестве консерванта биологических препаратов.

Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ — один из основных растворителей в органической химии, используется в промышленности как экстрагент и растворитель эмалей и лаков.

Многие из представителей кетонов и альдегидов обладают приятным запахом. Некоторые из них сначала были найдены в составе эфирных масел растений, а позже искусственно синтезированы. Так, бензофенон $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ обладает запахом герани и используется в парфюмерных композициях и для ароматизации мыла. Кроме этого, бензофенон и его производные способны поглощать ультрафиолетовое излучение. Поэтому они входят в состав композиций кремов и лосьонов от загара. Некоторые производные бензофенона обладают также противомикробной активностью и применяются в качестве консервантов.

Алифатический альдегид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{H})=\text{O}$ (тривиальное название — пеларгоновый альдегид) содержится в эфирных маслах цитрусовых растений, обладает запахом апельсина, его используют как пищевой ароматизатор.

Ароматический альдегид ванилин содержится в плодах тропического растения ванили. Сейчас чаще используется синтетический ванилин — широко известная ароматизирующая добавка в кондитерские изделия.



Плантация ванили

Бензальдегид $C_6H_5C(H)=O$ с запахом горького миндаля содержится в миндальном масле и в эфирном масле эвкалипта. Синтетический бензальдегид используется в пищевых ароматических эссенциях и парфюмерных композициях.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Составьте структурные формулы всех изомерных карбонильных соединений состава $C_7H_{14}O$. Назовите каждое соединение.

2. Составьте уравнения реакций, укажите (если необходимо) условия протекания и названия образующихся соединений:

а) восстановление 2-метилбутанала;

б) восстановление 3-метилбутанона;

в) метаналь + этилмагнийбромид;

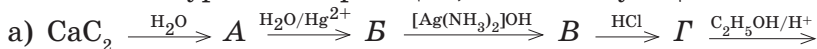
г) ацетон + метилмагнийбромид;

д) окисление аммиачным раствором серебра пропаналя;

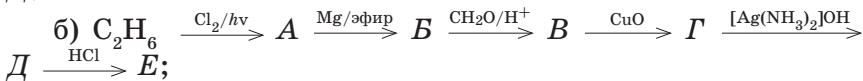
е) окисление избытком аммиачного раствора оксида серебра метанала;

ж) окисление этанала свежесоздавшимся щелочным гидроксидом меди(II).

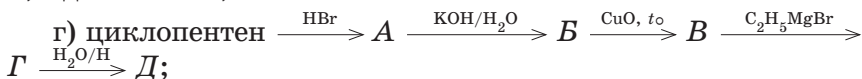
3. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



Д;



в) 1-хлорпропан $\xrightarrow{NaOH/H_2O} A \xrightarrow{CuO, t_0} B + 1 \text{ моль пропан-1,3-диола} \rightarrow B;$



д) циклогексен $\xrightarrow{?} \text{циклогексанол} \xrightarrow{?} \text{циклогексанон} \xrightarrow{?} \text{циклогексанол} \xrightarrow{?} \text{бромциклогексан.}$

4. Решите задачу.

Окисление спиртов дало смесь пропаналя и ацетона массой 10,67 г. Добавление к смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра(I) дало 8,64 г осадка. Определите массы спиртов, если выход окисления составляет 80 %?

Практическое занятие № 6. Получение и горение уротропина

Реактивы: формалин, водный раствор аммиака.

Оборудование: фарфоровая чашка, весы, мерный цилиндр, электрическая плитка, водяная баня.

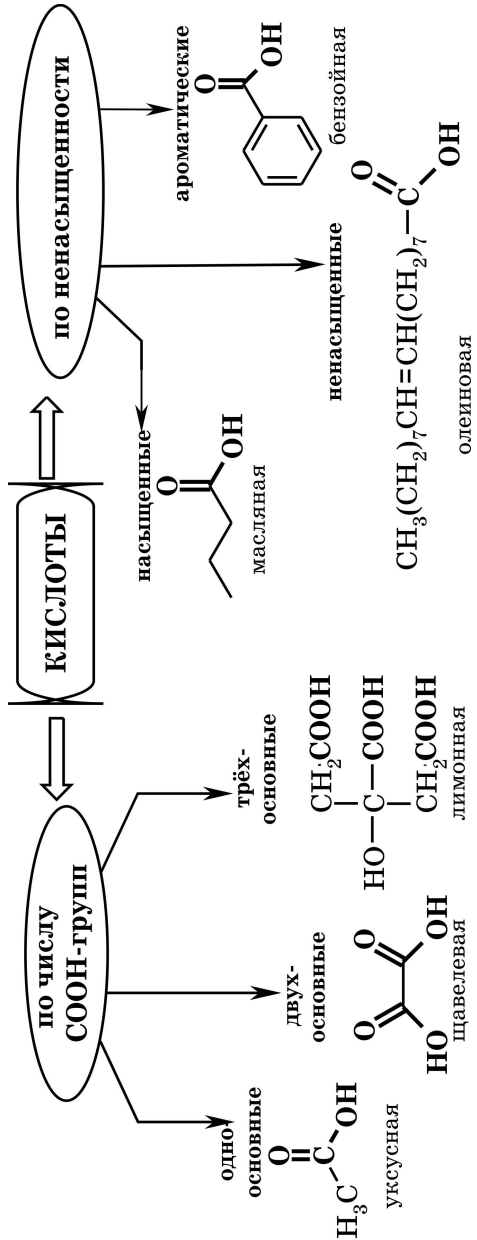
В предварительно взвешенную (тарированную) фарфоровую чашку поместить 5–7 см³ формалина (водный раствор формальдегида) и взвесить. При перемешивании стеклянной палочкой добавить избыток концентрированного раствора аммиака до появления ясного не исчезающего запаха последнего. Затем чашку осторожно нагреть на плитке и выпарить при перемешивании до небольшого объёма. Затем перенести чашку на кипящую водяную баню и выпарить досуха. Чашку с сухим остатком взвесить и определить выход продукта реакции — уротропина.

Уротропин в виде прессованных таблеток применяется в быту как твёрдое горючее под названием «сухой спирт». Если полученный продукт поместить в тигелёк и зажечь, то он будет гореть достаточно долгое время. Таким образом данная структура по сути дела является «хранилищем» энергии, которая и выделяется в процессе горения.

Общая характеристика карбоновых кислот

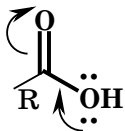
Карбоновые кислоты — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу **COOH**.

Классификация кислот



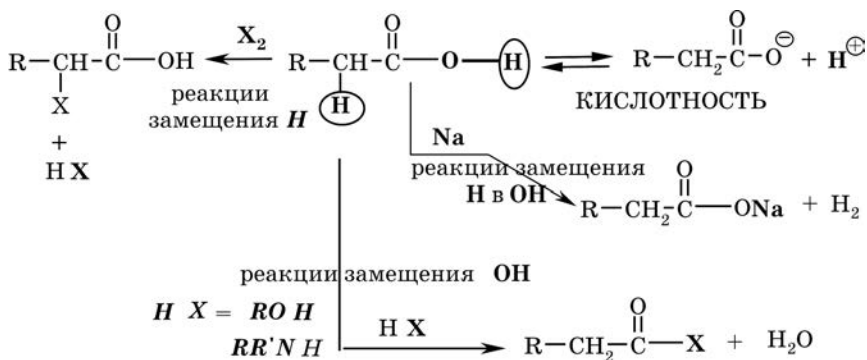
Электронная плотность связи C=O смещена к более электроотрицательному атому кислорода, и, следовательно, на атоме углерода возникает частичный положительный заряд. Поэтому при взаимодействии с полярными реагентами доноры электронов (нуклеофилы, в частности анионы) атакуют атом углерода, а акцепторы электронов (электрофилы, в частности протон H⁺) атакуют атом кислорода. Кроме этого, связь O—H ещё более полярна, чем в спиртах, а атом водорода гидроксильной группы обладает ещё большей подвижностью. На атоме кислорода находятся две неподелённые электронные пары, за счёт которых может образовываться прочная водородная связь.

Строение алкильной части аналогично алканам. Валентный угол COO ≈ 120°. Гидроксильная и карбонильная группа оказывают взаимное влияние друг на друга за счёт делокализации электронной пары с π-электронами связи C=O.



Химические свойства насыщенных кислот

Для кислот характерны несколько типов превращений:



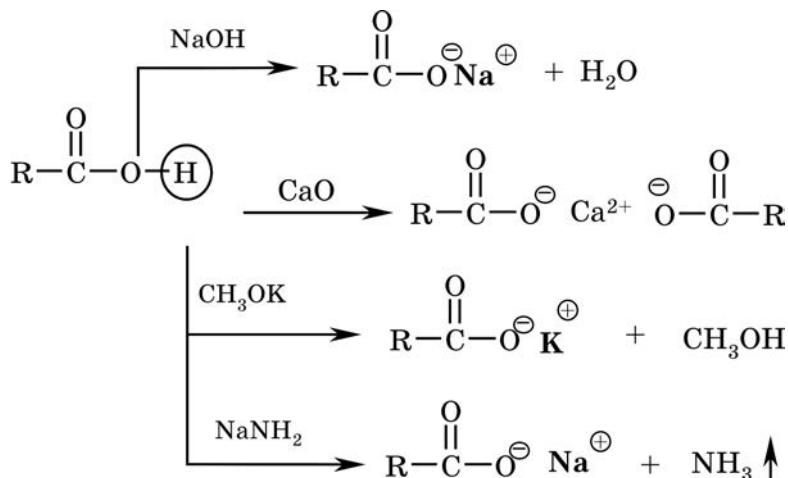
1. Реакции с разрывом связи O—H: при этом можно говорить о кислотности кислот (муравьиная и уксусная — кислоты средней силы). Введение сильно электроотрицательных заместителей (электронноакцепторных) повышает кислотность. Так, F_3CCOOH — сильная кислота!!!

2. Реакции замещения OH-группы. Наиболее характерны реакции со спиртами (этерификации) и аминами.

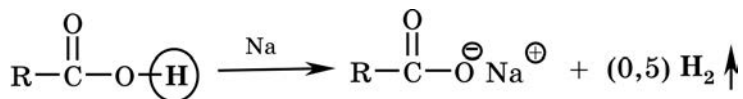
3. Реакции замещения H у α -атома углерода. Наиболее характерна реакция галогенирования.

Кислотные свойства кислот

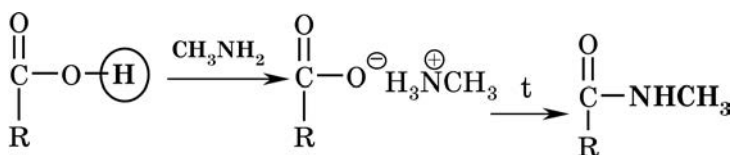
Кислотные свойства карбоновых кислот аналогичны свойствам неорганических кислот средней силы.



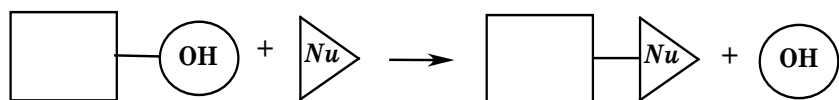
Соли образуются и при взаимодействии карбоновых кислот с активными металлами. При этом выделяется водород.



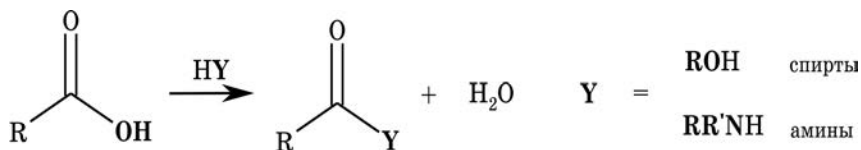
Соли аммония и алкиламмония выделяют при низких и умеренных температурах. В более жёстких условиях образуются амиды (реакция замещения группы карбоновых кислот).



Формально-логическая схема реакции замещения:

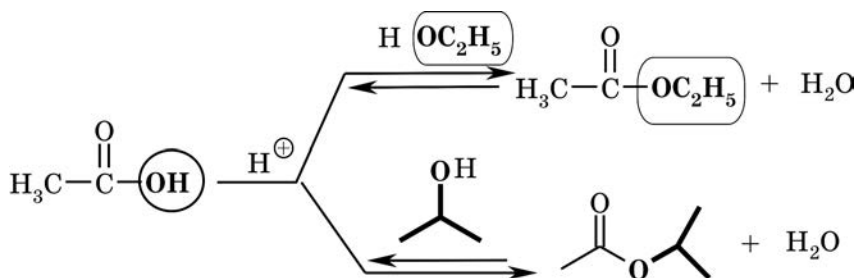


Общая химическая схема реакции замещения:

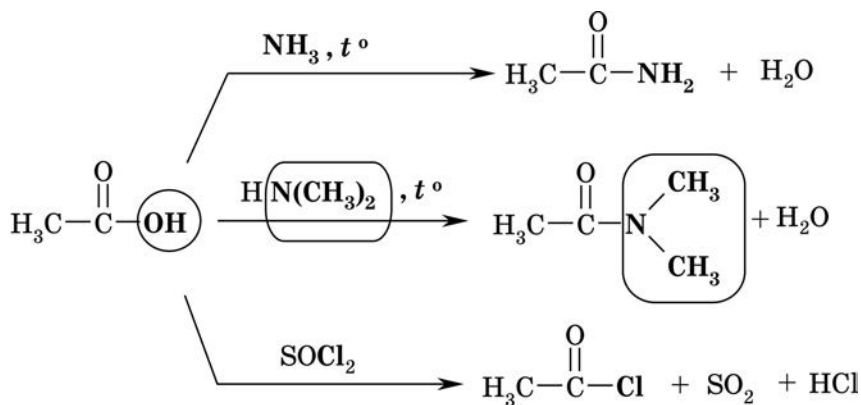


Реакция этерификация спиртов карбоновыми кислотами является обратимым процессом. Добавление сильных минеральных кислот, во-первых, катализирует процесс (за

счёт протонирования карбонильной группы), а во-вторых, связывает воду и смещает равновесие вправо \Rightarrow .

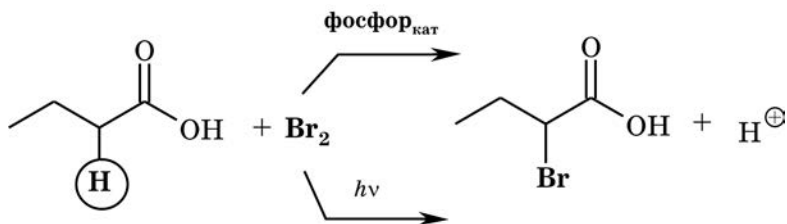


Взаимодействие с аммиаком, первичными и вторичными аминами в относительно жёстких условиях всегда в результате приводит к амидам кислот. При низких температурах можно выделить стабильные соли аммония и алкиламмония:



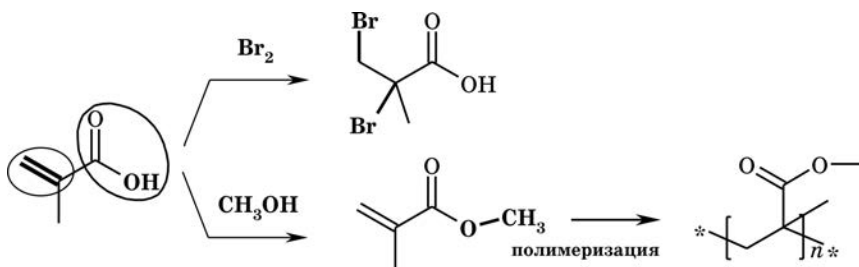
Реакции замещения α -водорода

Протекает практически исключительно в α -положение к карбоксильной группе:



Метод синтеза галоген-кислот, которые затем превращают в гидрокси- и аминокислоты.

Ненасыщенные кислоты бифункциональны — взаимодействуют по **двойной связи** (свойства алкенов) и **карбоксильной группе**.



Полимеризация продукта этерификации непредельных карбоновых кислот приводит к образованию полиэфиров, которые широко используются в технике и быту.

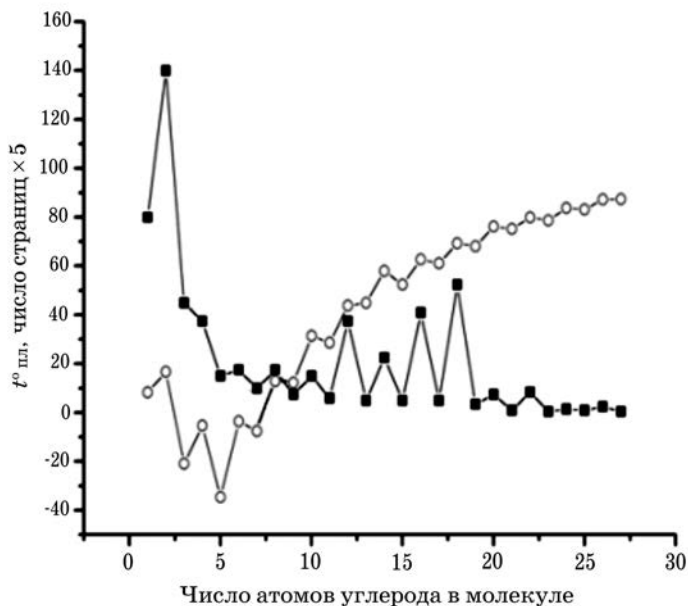
Интересные факты

! «Странные» температуры кислот

Температуры кипения карбоновых кислот постепенно повышаются с увеличением числа атомов углерода, т. е. по мере увеличения молярной массы. А вот температура плавления карбоновых кислот испытывает странные скачки: все

нечётные кислоты плавятся при более низкой температуре, чем ближайšie к ним чётные. Если нанести эти значения на график, получится своеобразная «пила». Точно так же вели бы себя теплоты испарения и теплоты плавления этих кислот: первые увеличивались бы плавно, вторые — пилообразно. По мере удлинения цепи такое альтернирование температур и теплот плавления постепенно уменьшается и где-то после C_{25} практически сходит на нет.

Особенно разительны отличия у средних членов ряда с C_{11} по C_{19} . И уж совсем удивительно, что колебания в числе страниц, отведённых каждой кислоте в справочнике, соответствует колебаниям в их температурах плавления! Всё это наглядно видно на рисунке.

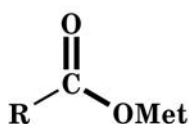


Зависимость температуры плавления (квадратики) и числа страниц в справочнике Бейльштейна (кружки) от числа атомов углерода в молекулах алифатических монокарбоновых кислот. Для наглядности график для числа страниц растянут по вертикали в пять раз

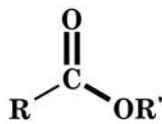
Классификация и общие свойства производных карбоновых кислот

При замене в кислотах гидроксильной на другие группы получают производные кислот.

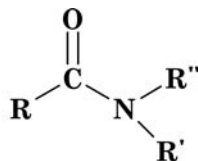
Классификация производных карбоновых кислот



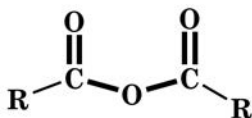
СОЛИ



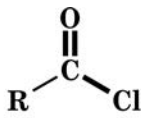
СЛОЖНЫЕ
ЭФИРЫ



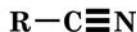
АМИДЫ



АНГИДРИДЫ



ГАЛОГЕН
АНГИДРИДЫ



НИТРИЛЫ

Основой названия производных карбоновых кислот является название карбоновой кислоты, к которому добавляется наименование класса производных:

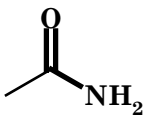
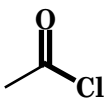
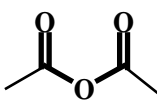
Наименование класса

+

Наименование кислоты

Для названия солей и сложных эфиров простейших кислот используются также названия анионов кислот, образованные от основы кислоты по типу алканоат (в ряде случаев тривиальные) (таблица 12).

Таблица 12

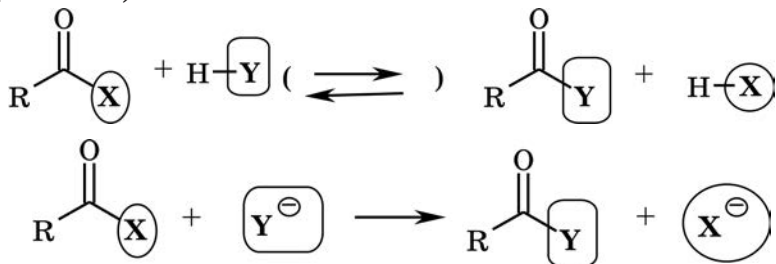
Структурная формула	Название
HCOOCH_3	Метилловый эфир муравьиной кислоты — метилметаноат
HCONH_2	Амид метановой (муравьиной) кислоты — формамид
HCOONa	Натриевая соль муравьиной кислоты — натрийформиат
	Амид уксусной кислоты (ацетамид)
	Хлорангидрид уксусной кислоты
	Ангидрид уксусной кислоты
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Нитрил уксусной кислоты, ацетонитрил

Основные химические свойства производных карбоновых кислот

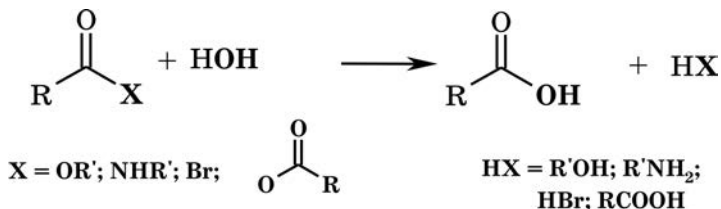
Электронная плотность связи $\text{C}=\text{O}$ смещена к более электроотрицательному атому O . Следовательно, на атоме углерода возникает частичный положительный заряд. Поэтому при взаимодействии с полярными реагентами доноры электронов (нуклеофилы, в частности анионы) атакуют

атом углерода, а акцепторы электронов (электрофилы, в частности протон H^+) атакуют атом кислорода.

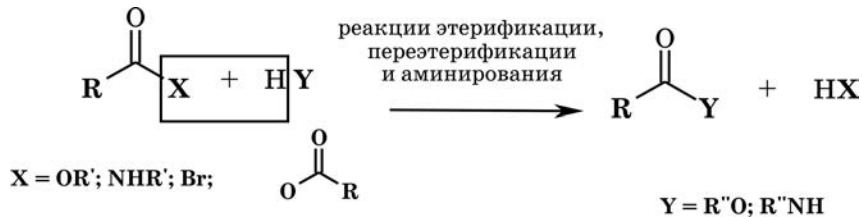
Для карбоновых кислот и их производных характерны реакции взаимного перехода, которые протекают по типу нуклеофильного замещения (за исключением реакций со щелочами):



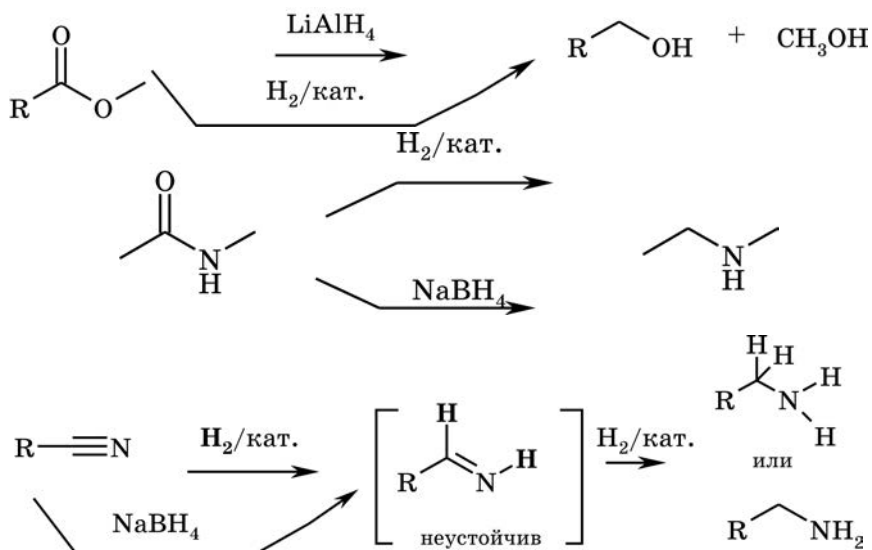
Наиболее характерной является реакция гидролиза производных кислот, в результате которой образуются кислоты:



Остальные реакции замещения можно представить схемой (см. также спирты и амины):



При восстановлении из сложных эфиров получают спирты, а из нитрилов и амидов — амины.



К производным кислот относят и ряд биомолекул

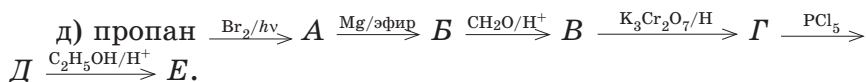
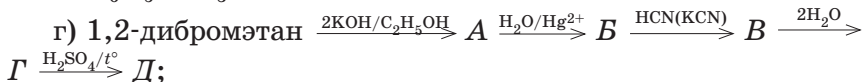
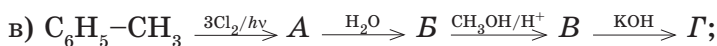
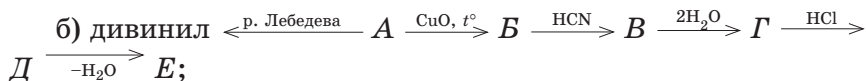
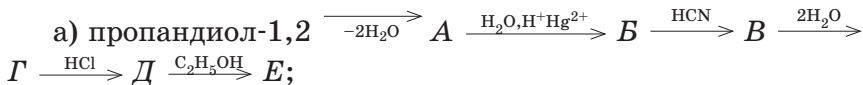


ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

- Составьте уравнения реакций:
 - общие свойства кислот на примере хлоруксусной кислоты;
 - бутановая кислота + изопропанол;
 - уксусная кислота + аммиак и последующее нагревание;
 - пропановая кислота + хлор;

- д) акриловая кислота + изопропиламин;
 е) восстановление этиламида метилпропановой кислоты;
 ж) щелочной гидролиз изобутилформиата.

2. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



3. Решите задачу.

Смесь глицерина и предельной одноосновной карбоновой кислоты общей массой 3,32 г может вступить в реакцию максимально с 2,73 г калия. Для проведения реакции этерификации с кислотой, выделенной из первоначальной смеси той же массы, потребовалось 2,96 г смеси бутанола-2 и 2-метилпропанола-1 (выход условно принять 100 %). Установить формулу кислоты.

Практическое занятие № 7.

Получение сложных эфиров реакцией этерификации

Реактивы: этиловый и изоамиловый спирты, органические кислоты: муравьиная, уксусная, концентрированная серная кислота (находится на столе учителя).

В две большие пробирки налить по 1 см³ кислоты (уксусной, или муравьиной, или другой органической кислоты), добавить в одну такой же объём этилового спирта,

в другую — изоамилового. Затем в обе пробирки **учитель или лаборант** приливает по несколько капель концентрированной серной кислоты. Поместить пробирку в нагретую водяную баню. Через 10–15 минут прилить к реакционной смеси в каждой пробирке 3–5 см³ горячей воды — образовавшийся сложный эфир всплывает на поверхность. Отметить запах эфира в каждой из пробирок.

Отделить эфир от воды с помощью делительной воронки.

Составить уравнения реакций.

Тема 7. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Углеводы как полигетерофункциональные соединения

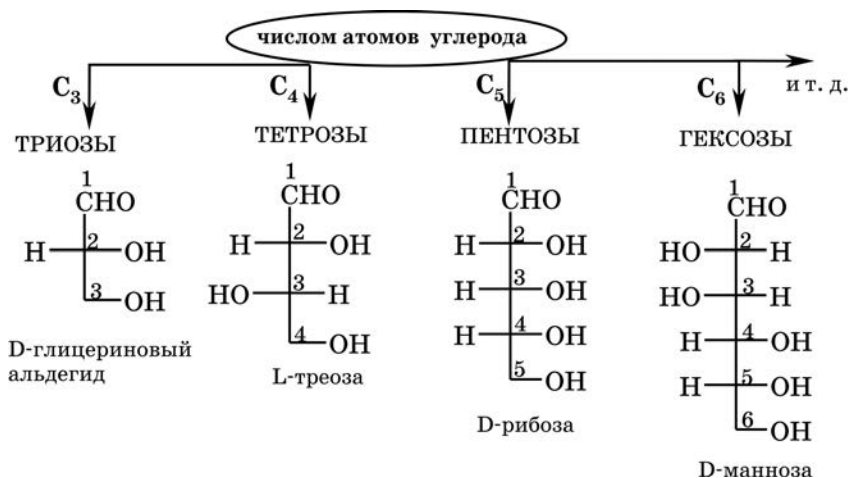
Углеводы (сахара) — это гетерофункциональные соединения, содержащие альдегидную (кето) и гидроксильные группы. Большинству углеводов соответствует общая молекулярная формула $C_x(H_2O)_y$. Данный факт стал основанием для тривиального наименования класса: уголь + вода = углеводы.

Строение некоторых углеводов не соответствует общей молекулярной формуле.



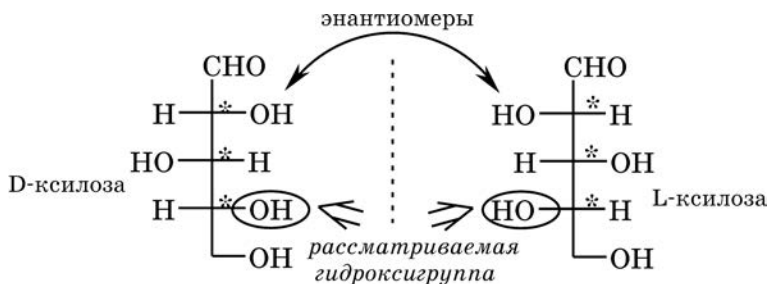
Моносахариды могут отличаться:

Числом атомов углерода (приведены отдельные представители каждой группы):



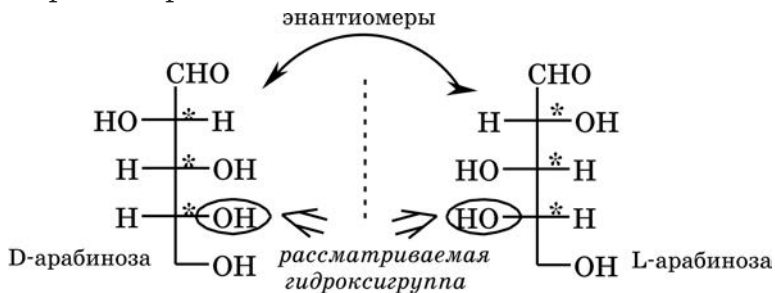
Отнесением к D- или L-ряду. Для отнесения к ряду альдозу следует представить на чертеже в стандартной проекции Фишера (заслонённая конформация, альдегидная группа вверху).

Если в стандартной проекции Фишера *гидроксильная группа у наиболее отдалённого* к альдегидной группе асимметрического атома углерода находится *справа*, то альдоза относится к **D-ряду**, а если *слева* — то к **L-ряду**:

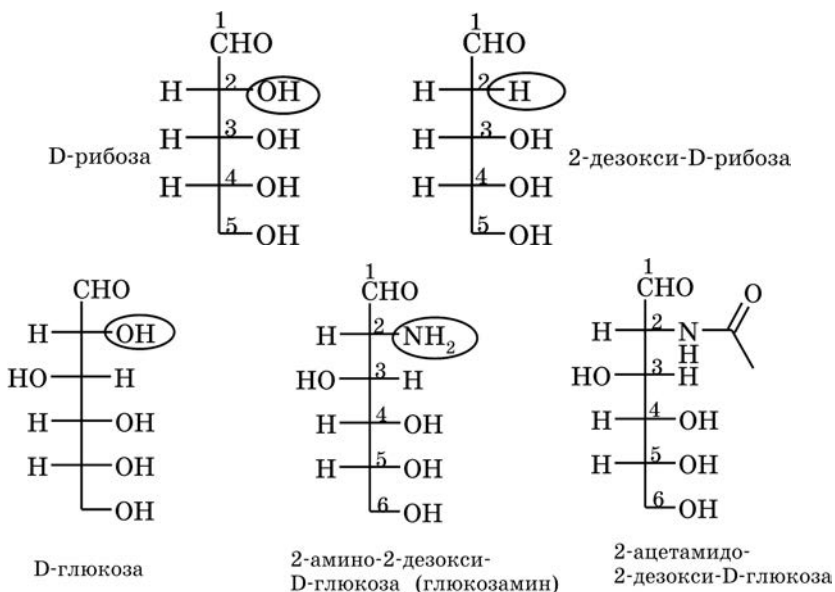


(Значком * обозначены асимметрические центры.)

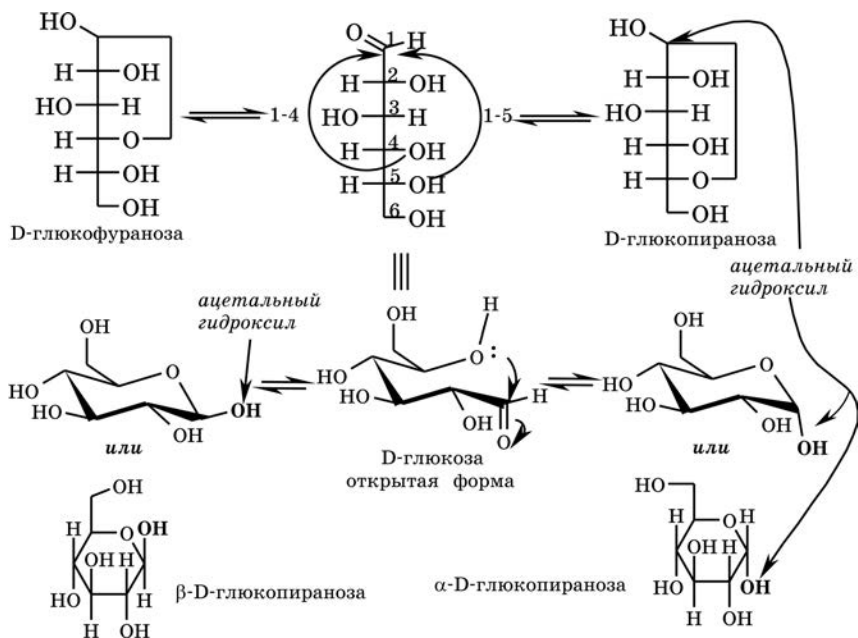
D- и L-ксилозы являются энантиомерами. При этом каждая из них диастереомерна по отношению к паре энантиомеров — арабинозы:



По отсутствию гидроксильной группы или замене гидроксильной на другие группы: «нормальные», дезокси-, аминсахара.



По размеру образуемого в результате циклизации (с участием OH- и C=O- групп) цикла: фуранозы (5-членные) и пиранозы (6-членные).



По расположению ацетального гидроксила: α- и β-формы (смотри на рисунке выше).

Процесс взаимопревращения α- и β-форм через открытую (альдегидную) форму носит название **мутаротации**.

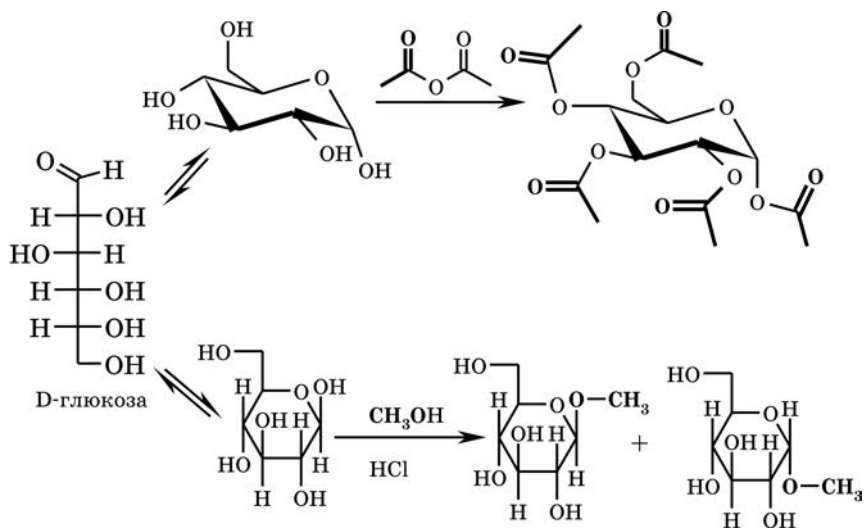
В кристаллическом виде все углеводы присутствуют **только в циклических** формах, в растворах сахаров открытая форма присутствует в **незначительном** количестве.

Наличие открытой формы обеспечивает протекание реакций по альдегидной (кето-)группе.

Химические свойства моносахаридов

Для углеводов характерны несколько типов превращений, которые определяются наличием альдегидной (кето-) и гидроксильных групп, а именно: все реакции альдегидов (кетон), спиртов и многоатомных спиртов (см. «Спирты» и «Альдегиды и кетоны»).

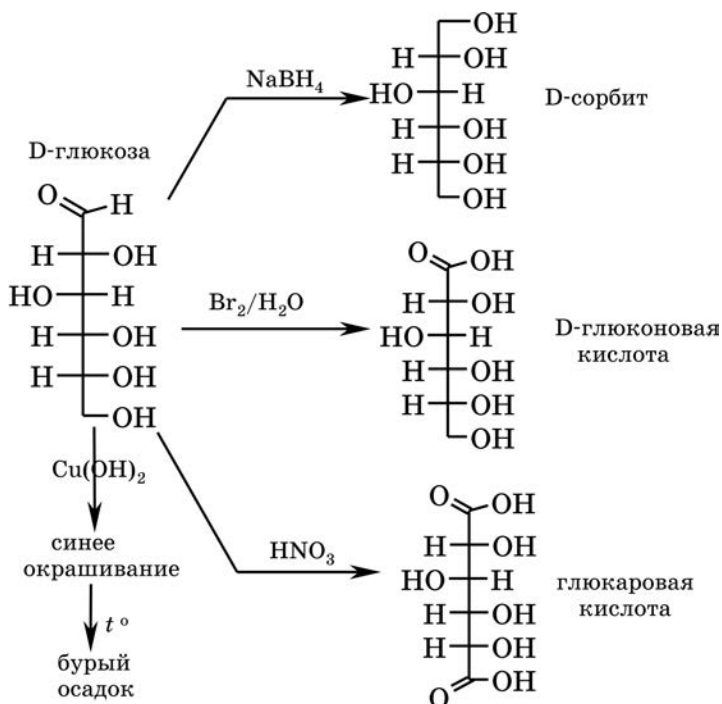
Так наличие гидроксильных групп (свойства спиртов) позволяет проводить взаимодействие углеводов с производными карбоновых кислот (ангидридами и хлорангидридами) с образованием соответствующих сложных эфиров. При этом самую уксусную кислоту практически не используют для этих целей из-за низкого выхода реакции.



Аналогично, взаимодействие с метанолом в присутствии хлороводорода приводит к образованию соответствующего простого эфира по ацетальному гидроксилу.

Наличие диольного фрагмента позволяет проводить качественную реакцию с гидроксидом меди(II). При этом образуется синеокрашенный комплекс, строение которого аналогично глицерату меди. При нагревании комплекс разрушается, при этом избыток гидроксида меди(II) выступает в качестве окислителя альдегидной группы, а оксид меди(I) выделяется в виде бурого осадка.

Последняя реакция характеризует свойства альдегидной группы. Реакции с её участием широко используются для химической модификации углеводов.



Так восстановление карбонильной группы приводит к многоатомным спиртам, некоторые из них (сорбит, манит и ксилит) используются в качестве заменителей сахара. Окисление альдегидной и/или концевой гидроксильной группы ведёт к моно- и дикарбоновым кислотам.

Лабораторный опыт № 3.

Свойства глюкозы: отношение к гидроксиду меди(II) и аммиачному раствору оксида серебра

Реактивы: раствор глюкозы, раствор гидроксида натрия, раствор сульфата меди(II).

Опыт 1. Отношение глюкозы к гидроксиду меди(II)

В пробирку налить 1 см³ раствора глюкозы, прилить 1 см³ раствора гидроксида натрия, затем по каплям прибавляют раствор сульфата меди.

Что происходит?

Пояснить наблюдения.

Затем реакционную смесь нагреть до кипения.

Что происходит?

Составить уравнения реакций взаимодействия глюкозы с гидроксидом меди(II) без нагревания и при нагревании.

Опыт 2. Отношение глюкозы к аммиачному раствору оксида серебра

В пробирке приготовить аммиачный раствор оксида серебра, добавить к нему раствор глюкозы и поместить в горячую водяную баню.

Что происходит?

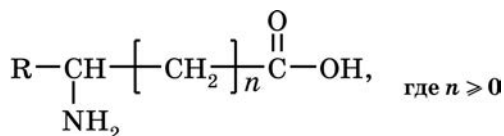
Составить уравнения реакции.

Результаты работы оформить в виде таблицы:

Реактивы. Последовательность действий	Наблюдения	Уравнения реакций. Пояснения
Опыт 1. Отношение глюкозы к гидроксиду меди(II)		
...

Аминокислоты и белки как полигетерофункциональные соединения

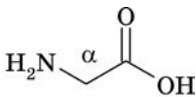
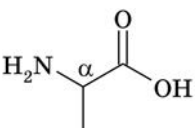
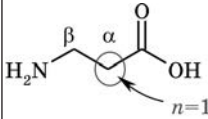
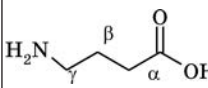
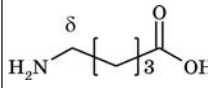
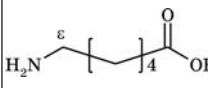
Аминокислоты — это гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и аминогруппу. Общая формула имеет следующий вид:



Классификация аминокислот

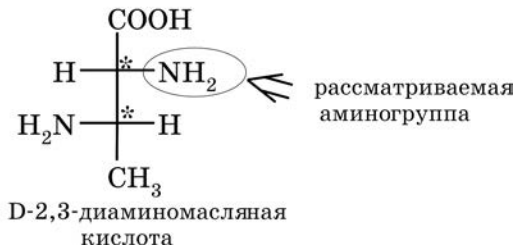
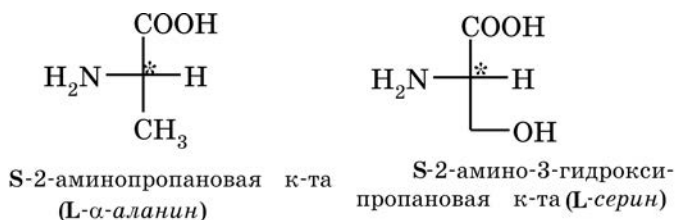
1. По взаимному расположению amino- и карбоксильной групп

Таблица 13

<i>n</i>	Тип кислоты	Формула	Название	
			систематическое (заместительная номенклатура)	тривиальное
<i>n</i> =0	α-аминокислоты		Аминоуксусная кислота (аминоэтановая)	Глицин
			2-аминопропановая кислота	α-аланин
<i>n</i> =1	β-аминокислоты		3-аминопропановая кислота β-аминопропионовая кислота	β-аланин
<i>n</i> =2	γ-аминокислоты		4-аминобутановая кислота	γ-аминомасляная кислота
<i>n</i> =3	δ-аминокислоты		5-аминопентановая кислота	
<i>n</i> =4	ε-аминокислоты		6-аминогексановая кислота	ε-аминокапроновая кислота

2. Отнесение к D- или L-ряду. Аминокислоты относят к D- или L-ряду в зависимости от взаимного расположения в пространстве амино- и карбоксильной групп. Для правильного отнесения аминокислоту следует представить на чертеже в виде стандартной проекции Фишера (заслонённая конформация, карбоксильная группа вверху).

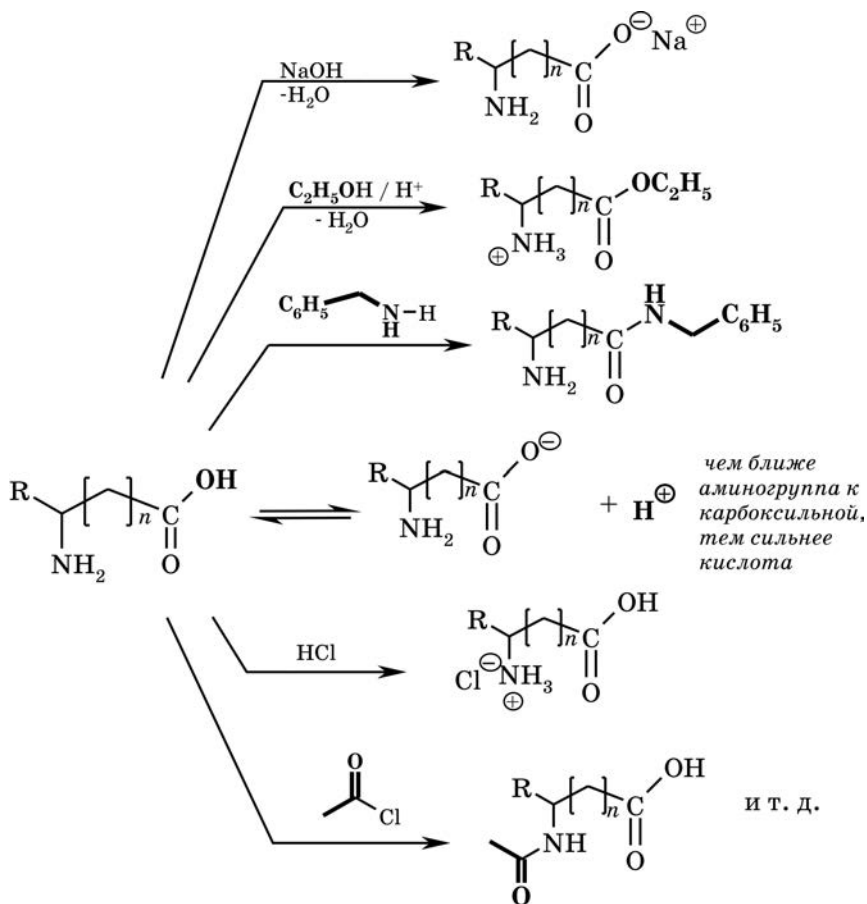
Если в стандартной проекции Фишера *аминогруппа у ближайшего* к карбоксильной группе асимметрического атома углерода *находится справа*, то кислота относится к D-ряду, а если *слева* — то L-ряду.



Химические свойства аминокислот

Для аминокислот характерны несколько типов превращений, которые определяются наличием карбоксильной и аминогрупп. Выделяют также специфические свойства.

Общие свойства кислот и аминов. Для аминокислот характерны практически все реакции аминов и кислот (более подробно см. «Амины» и «Карбоновые кислоты»).



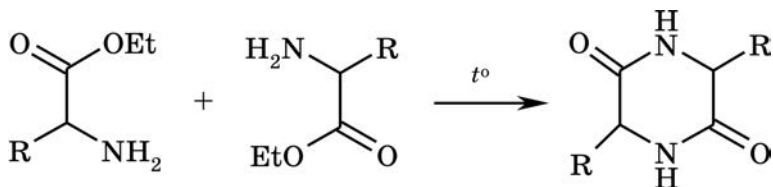
Специфические свойства аминокислот

Кислотно-основные свойства. Вследствие наличия основной амино- и кислотной карбоксильной групп аминокислоты могут выступать как в качестве оснований, так и в качестве кислот, т. е. проявлять амфотерные свойства. Особенностью аминокислот является возможность образования внутренних солей — бетаинов, представляющих собой цвиттер-ионы.

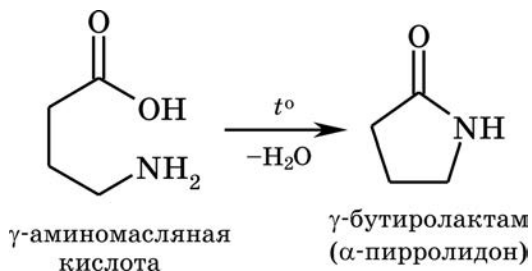


Бетаин является наименее кислой формой аминокислот и присутствует в максимальных пределах значений pH . Значение pH , при котором концентрация бетаина является максимальной, носит название изоэлектрической точки (для α -аминокислот $\text{pH}_i \approx 6,1-6,2$). В изоэлектрической точке растворы обладают максимальной электропроводностью.

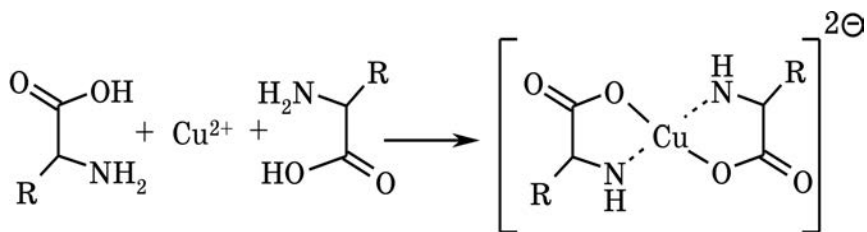
Реакции циклизации. Сложные эфиры α -аминокислот при нагревании димеризуются с образованием циклических сложных диэфиров — дикетопиперазинов.



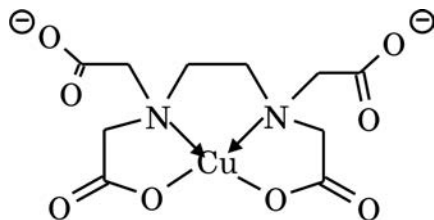
γ -, δ - и ε -аминокислоты легко вступают в реакции внутримолекулярной циклизации, образуя циклические амиды — лактамы.



С ионами переходных металлов аминокислоты образуют комплексные соли. Растворимые в воде комплексы образуются при взаимодействии солей с аминодикарбоновыми кислотами, которые называют комплексонами.



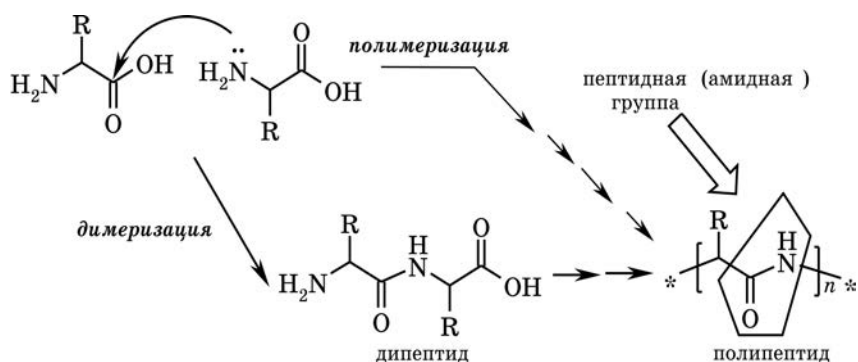
Так, комплексонам является этилендиаминотетрауксусная кислота (трилон В).



Трилон В наряду с другими комплексонами широко используется в аналитической химии для качественного и количественного определения ионов металлов.

α -Аминокислоты как структурные единицы пептидов и белков

Взаимодействие при нагревании двух молекул α -аминокислот приводит к образованию дипептида, который в химическом отношении является амидом. При этом, амидная (пептидная) связь образуется в результате атаки нуклеофильной аминогруппы молекулы одной аминокислоты атома углерода карбонильной группы другой.



В результате последующих актов конденсации образуются три-, тетра-, пента- и далее олиго- и полипептиды. В состав полипептида могут входить остатки различных аминокислот, а также других молекул. В соответствии с этим все полипептидные молекулы делятся на две группы: протеины и протеиды.

В состав протеидов входят остатки α -аминокислот и других органических и неорганических молекул. Соответственно выделяют *фосфопротеиды*, *нуклеопротеиды*, *хромопротеиды*, *гликопротеиды* и т. п.

При гидролизе протеинов выделяют только α -аминокислоты. В органической химии понятия «протеины» и «белки» являются синонимичными (строго говоря, протеины и белки в биологии различают по молекулярной массе). По характеру растворимости в различных средах выделяют следующие группы протеинов (таблица 14).

Таблица 14

Тип	Отношение к воде	Биологическая роль
Альбумины	Растворяются в воде	Входят в состав крови, яичного белка, молока и пр.
Глобулины	Нерастворимы в воде и растворимы в солевых растворах	К данной группе относят миозин (мышечный белок) и глобулины крови
Глутелины	Растворяются только в растворах щелочей	Встречаются главным образом в растениях
Склеропротеиды	Нерастворимые в водных растворах и щелочах протеины	К данной группе относятся <i>фибрины, кератины</i> и др.

α -Аминокислотная последовательность соответствует **первичной структуре** белка. **Вторичная структура** белка определяется преимущественной конформацией, которая стабилизируется за счёт внутримолекулярных водородных связей между различными участками цепи. Большинство высокомолекулярных белков имеют структуру левой спирали. **Третичная структура** характеризует пространственное расположение спиралей или других форм вторичной структуры; существенное значение при этом играет образование дисульфидных мостиков между фрагментами *цистеина* в молекулах. Выделяют *клубкообразные, глобулярные* и *фибриллярные* третичные структуры. **Четвертичные структуры** имеют отдельные сложные белки. При этом ассоциация цепей различных белков осуществляется за счёт межмолекулярных водородных связей, гидрофильно-гидрофобных, электростатических и иных взаимодействий.

Лабораторный опыт № 4. **Конструирование белковых молекул**

Задание. Из предлагаемых аминокислот собрать модель молекулы полипептида, пользуясь сокращённой записью его первичной структуры.

В этой работе необходимо собрать три модели молекулы полипептида, пользуясь набором из 20 природных аминокислот. Для этого вначале надо выбрать из списка однобуквенные сокращённые названия тех аминокислот, остатки которых входят в состав данного полипептида, а затем выстроить его структурную формулу (первичную структуру), соединяя эти аминокислоты правильным образом. Для справок можно пользоваться данными таблицы 1. По завершении сборки вы сможете просмотреть, как будет выглядеть вторичная структура этого полипептида.

Практическое занятие № 8.

Решение экспериментальных задач на распознавание органических веществ

Опыт 1. Доказать опытным путём, что уксусная кислота проявляет кислотные свойства.

Помните:

для экспериментального доказательства какого-либо свойства нужно провести химическую реакцию, при которой наблюдается характерный внешний признак: выделение газа, выпадение осадка, изменение окраски и т. д.

Опыт 2. Доказать опытным путём, что раствор в пробирке содержит многоатомный спирт.

Помните:

в некоторых случаях реактивы, необходимые для проведения качественной реакции, нужно получать непосредственно перед этим из других веществ, так как они неустойчивы при хранении.

Опыт 3. В двух пронумерованных пробирках находятся растворы фенола и этанола. Определить, в какой пробирке находится каждое из исследуемых веществ.

В данном опыте допускается использование только одной качественной реакции из двух и определение второго вещества методом исключения.

Помните:

реакции кислот, воды и водных растворов со щелочными металлами по правилам техники безопасности нельзя проводить в пробирках, так как возможно воспламенение или даже взрыв с разбрызгиванием едких веществ.

Опыт 4. В двух пронумерованных пробирках находятся растворы ацетата натрия и мыла. Определить, в какой пробирке находится каждое из исследуемых веществ.

Помните:

высшие (т. е. содержащие много атомов углерода в цепи) карбоновые кислоты плохо растворимы в воде, так как большая часть их молекулы неполярна. Соли высших карбоновых кислот растворимы лучше, поскольку имеют ионное строение.

Опыт 5. Доказать опытным путём, что в состав растительного масла входит остаток глицерина.

Растительное масло представляет собой жир с высоким содержанием остатков непредельных жирных кислот. Для выделения из него глицерина необходимо провести предварительную химическую реакцию (подумайте, какую). Для реакции следует брать небольшое количество (несколько капель) жира, поскольку иначе результат качественной пробы на глицерин будет не так хорошо заметен.

Помните:

1) пробирки нагревают на пламени спиртовки или на водяной бане, закрепив в держатель; конические колбы и стаканы — на электроплитке или водяной бане. Нагрева-

ние пробирок на электроплитке приводит к неравномерному нагреву и разбрызгиванию содержимого;

2) в некоторых случаях реактивы, необходимые для проведения качественной реакции, нужно получать непосредственно перед этим из других веществ, так как они неустойчивы при хранении.

Практическое занятие 9.

Щелочной гидролиз жиров (получение мыла).

Свойства белков молока

Опыт 1. Омыление жира

Реактивы: вода, раствор гидроксида натрия, подсолнечное масло.

Оборудование: пробирка, пробиркодержатель, спиртовка, центры кипения, стеклянная палочка.

В пробирку налить 1 мл воды и 2–3 капли подсолнечного масла. Пробирку встряхнуть до получения водной эмульсии жира. Добавить несколько капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Смесь нагреть до образования прозрачного раствора (~5–6 мин). Омыление считают законченным, если взятая стеклянной палочкой капля жидкости полностью растворится в дистиллированной воде с образованием обильной пены при встряхивании.

Составить уравнения реакции. Пояснить наблюдения.

Опыт 2. Качественное определение содержания белка в молоке

Реактивы: концентрированная азотная кислота (на столе учителя).

Оборудование: пробирка.

К пробе молока учитель или лаборант добавляет концентрированную азотную кислоту.

Ключ. Качественная реакция на белки («ксантопротеиновая реакция») — появление жёлтого осадка.

Опыт 3. Определение качества пастеризации молока

Пастеризацией предусматривается уничтожение патогенных микроорганизмов ферментов, которые ухудшают качество молока.

Реактивы: 20 см³ дистиллированной воды и 0,1М раствор серной кислоты.

Оборудование: два стеклянных стаканчика, фильтровальная бумага, воронка, пипетка, прибор для нагревания.

К пробе молока добавить 20 см³ дистиллированной воды. По каплям добавлять 0,1М раствор H₂SO₄ до образования хлопьев казеина. Отфильтровать. Фильтрат нагреть до кипения.

Ключ. В сыром молоке вновь появляются хлопья казеина.

Определить степень пастеризации в исследуемой пробе. Предположить возможные причины фальсификации разных проб.

Содержание

Тема 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	3
Тема 2. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	15
Интересные факты	
Как «серьёзные» химики играют в конструкторы.....	26
Как важно быть наблюдательным в работе, или История о величайшем открытии в химии, сделанном ВЕЛИКИМ... микробиологом	28
Немного о чувствительности рецепторов.....	29
Практическое занятие № 1.	
Работа с графическими редакторами химических формул	33
Практическое занятие № 2.	
Моделирование органических молекул.....	33
Тема 3. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	35
Интересные факты	
Откуда имя твоё?	49
Тема 4. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	53
Тема 5. УГЛЕВОДОРОДЫ	61
Классификация углеводов.....	61
Лабораторный опыт № 1.	
Моделирование молекул насыщенных углеводородов, их изомеров	63

Лабораторный опыт № 2.	
Моделирование молекул ненасыщенных углеводородов, их изомеров	63
Углеводороды в природе	64
Вывод формул веществ, содержащих кратные связи и циклы	69
Реакции замещения углеводородов	71
Реакции присоединения к углеводородам	77
Интересные факты	
Токсичность бензола	81
Практическое занятие № 3.	
Качественное определение углеводородов	83
Тема 6. МОНОЗАМЕЩЁННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.	87
Общие закономерности строения монофункциональных соединений	87
Химические свойства галогеналканов	90
Практическое занятие № 4.	
Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах	93
Классификация спиртов и фенолов	93
Химические свойства алканолов	95
Специфические химические свойства диолов и полиолов	104
Специфика строения и химических свойств фенолов	105
Интересные факты	
От алкоголя до спиртовки	109
Практическое занятие № 5.	
Свойства и сравнительная характеристика одноатомных, многоатомных спиртов и фенолов	110

Общая характеристика альдегидов и кетонов	116
Химические свойства альдегидов и кетонов	116
Интересные факты	
Полезные альдегиды и кетоны	119
Практическое занятие № 6.	
Получение и горение уротропина.	121
Общая характеристика карбоновых кислот	121
Химические свойства насыщенных кислот	123
Интересные факты	
«Странные» температуры кислот.	127
Классификация и общие свойства производных карбоновых кислот	129
Практическое занятие № 7.	
Получение сложных эфиров реакцией этерификации	133
Тема 7. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	135
Углеводы как полигетерофункциональные соединения.	135
Лабораторный опыт № 3.	
Свойства глюкозы: отношение к гидроксиду меди(II) и аммиачному раствору оксида серебра	140
Аминокислоты и белки полигетерофункциональные соединения	141
Лабораторный опыт № 4.	
Конструирование белковых молекул	149
Практическое занятие № 8.	
Решение экспериментальных задач на распознавание органических веществ	149
Практическое занятие 9.	
Щелочной гидролиз жиров (получение мыла).	
Свойства белков молока	151

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Учебное издание

Лахвич Фёдор Фёдорович
Травникова Ольга Михайловна

Удивительный мир органической химии

11 класс

Пособие для учащихся общеобразовательных учреждений
с белорусским и русским языками обучения

Редактор	<i>Г. Н. Козлович</i>
Компьютерный набор	<i>А. И. Раманович</i>
Компьютерная вёрстка	<i>А. И. Раманович</i>
Корректор	<i>Г. Н. Козлович, Л. В. Сутягина</i>

Подписано в печать 20.08.2010 г. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 6,1.

Тираж 2800 экз. 1-й завод 850 экз. Заказ № 1139.

РУП «Издательство “Адукацыя і выхаванне”».

ЛИ № 02330/0552540 от 10.04.2007.

Ул. Будённого, 21, 220070, г. Минск.

Отпечатано в типографии ОАО «Промпечать».

ЛП № 02330/0494112 от 11.03.2009.

Ул. Черняховского, 3, 220049, г. Минск.

ISBN 978-985-471-394-6



9 789854 713946