

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 29.03.04*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021

УДК 681.5.01:622 (073)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Л.В. Григорьева., А.Т. Федоров* СПб, 2021. 26 с.

Изложены основные темы теоретического курса «Органическая химия» и предложены упражнения для тренировки с целью закрепления пройденного материала.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 29.03.04. «Технология художественной обработки материалов».

Научный редакторпроф. *О.В. Черемисина*

Рецензент доц. *Н.Г. Суходолов* (Институт химии СПбГУ)

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2021

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 29.03.04*

Сост. *Л.В. Григорьева., А.Т. Федоров*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *Л.В. Григорьева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 18.06.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 1,5. Усл.кр.-отт. 1,5. Уч.-изд.л. 1,2. Тираж 75 экз. Заказ 623.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия изучает законы химических превращений, состав, свойства, способы получения и применения органических соединений.

Органическими соединениями называются соединения углерода: углеводороды и их производные. Кроме углерода и водорода в органические соединения могут входить почти все элементы периодической системы. Однако чаще всего в состав органических соединений входят кислород, галогены, азот, сера, фосфор и некоторые металлы.

Практические занятия предусматривают изучение следующих тем из курса органической химии:

1. номенклатура органических соединений, изомерия;
2. типы реакций и реагенты;
3. строение, номенклатура, физические свойства алифатических углеводородов;
4. ароматические углеводороды; правило замещения в ароматическом кольце;
5. соединения, содержащие кислород.

В помощь изучающему предмет студенту предлагается воспользоваться литературой [1], [2].

ЗАНЯТИЕ ПЕРВОЕ

Номенклатура органических соединений

В основу научной классификации и номенклатуры органических соединений положены принципы теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.

Все органические соединения подразделяют на следующие основные ряды:

Ациклические – их называют также алифатическими, или соединениями жирного ряда. Эти соединения имеют открытую цепь углеродных атомов, к ним относятся:

- предельные (насыщенные);
- непредельные (ненасыщенные).

Циклические – соединения с замкнутой в кольцо цепью атомов, к ним относятся:

1. карбоциклические (изоциклические) – соединения, в кольцевую систему которых входят только углеродные атомы это:

а) алициклические (предельные и непредельные);

б) ароматические.

2. гетероциклические – соединения, в кольцевую систему которых, кроме атома углерода, входят атомы других элементов – гетероатомы (кислород, азот, сера и др.)

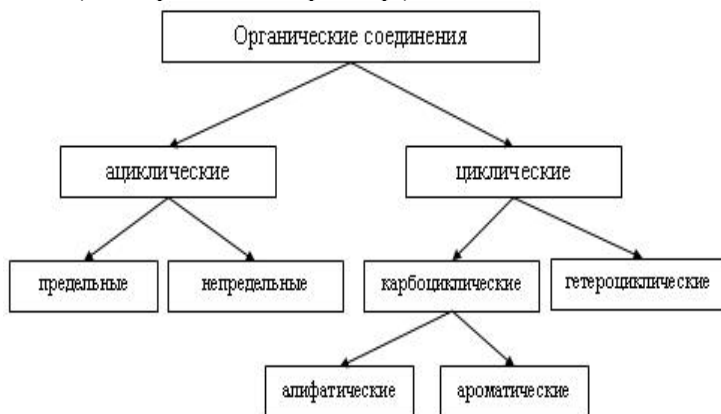


Рис.1 Классы органических соединений

Для наименования органических соединений применяются три типа номенклатуры: тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура – номенклатура IUPAC (ИЮПАК) – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международного союза теоретической и прикладной химии).

Тривиальная (историческая) номенклатура – первая номенклатура, возникшая в начале развития органической химии, когда не существовало классификации и теории строения органических соединений. Органическим соединениям давали случайные названия по источнику получения (щавелевая кислота, яблочная кислота, ванилин), цвету или запаху (ароматические соединения), реже – по химическим свойствам (парафины). Многие из этих названий применяются до сих пор, например: мочевины,

толуол, ксилол, индиго, уксусная кислота, масляная кислота, валериановая кислота, гликоль, аланин и многие другие.

Рациональная номенклатура – по этой номенклатуре за основу наименования органического соединения обычно принимают название наиболее простого (чаще всего первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматриваются как производные этого соединения, образованные замещением в нем атомов водорода углеводородными или иными радикалами (например: триметилуксусный альдегид, метиламин, хлоруксусная кислота, метиловый спирт). В настоящее время эта номенклатура применяется только в тех случаях, когда она дает особенно наглядное представление о соединении.

Систематическая номенклатура – номенклатура IUPAC – международная единая химическая номенклатура основывается на современной теории строения и классификации органических соединений и решает главную проблему номенклатуры: название каждого органического соединения должно содержать правильные названия функций (заместителей) и основного скелета углеводорода и должно быть таким, чтобы по названию можно было написать единственно правильную структурную формулу. При составлении названия вещества по его структурной формуле (и наоборот) необходимо последовательно выполнить следующие действия:

1. найти основную (по старшинству) характеристическую группу и выбрать для нее обозначение в суффиксе.

2. найти главную углеродную цепь (цикл), включающую основную характеристическую группу, и пронумеровать ее с того конца цепи, ближе к которому расположена старшая группа, если таких возможностей несколько, то нужно учитывать наличие:

- а) других характеристических групп (по старшинству);
- б) двойной связи;
- в) тройной связи;
- г) других заместителей (по алфавиту).

3. к названию главной цепи добавить суффикс, обозначающий степень насыщенности связей. Если в молекуле несколько кратных связей, в суффиксе нужно указать их число, а после суффикса – арабскими цифрами их положение в углеродной

цепи, далее в суффикс включается название старшей характеристической группы с указанием ее положения арабской цифрой.

4. с помощью приставок обозначить заместители (боковые цепи, младшие характеристические группы) и расположить их по алфавиту. Положение заместителя нужно указать цифрой перед приставкой.

5. расставить цифровые приставки, указывающие количество повторяющихся структурных элементов (они не учитываются при алфавитном размещении префиксов).

6. расставить знаки препинания: все цифры отделить от слов дефисом, а друг от друга – запятыми.

При наличии нескольких функциональных групп в структуре, руководствуются следующими правилами:

1. определить главную функциональную группу и выбрать для нее обозначение в суффиксе.

2. выявить и назвать родоначальную структуру (главную цепь). Это можно сделать только после выполнения предыдущего пункта, т.к. главная функция должна быть составной частью родоначальной структуры (непосредственно примыкать к ее углеродному скелету).

3. определить степень насыщенности (наличие двойных и тройных связей), используя для ее указания суффиксы –ан, –ен, –ин. Двойные связи имеют преимущество перед тройными связями.

4. установить характер имеющихся заместителей (боковые цепи, младшие характеристические группы), расположить их обозначения в алфавитном порядке в префиксной части названия.

5. определить умножающие приставки, имея в виду, что они не влияют на алфавитное расположение префиксов.

6. провести нумерацию родоначальной структуры, придавая главной функции наименьший из возможных номеров. Цифры, обозначающие положение отдельных элементов структуры, поставить перед префиксами и после суффиксов, к которым они относятся.

7. скомпоновать название, используя необходимые разделительные знаки.

Упражнения для тренировки

1. Напишите структурные формулы всех изомеров пентана и назовите каждый изомер по международной систематической номенклатуре. Подчеркните в формулах первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода, соответственно, одной, двумя, тремя и четырьмя черточками.

2. Напишите структурные формулы изомеров C_6H_{14} : а) нормального строения; б) с двумя третичными атомами углерода; в) с четвертичным атомом углерода; г) два изомера с одним третичным атомом углерода. Назовите каждый изомер по международной систематической номенклатуре.

3. Напишите эмпирические и структурные формулы следующих углеводородов: а) 2,2-диметилгексан; б) 2,3-диметил-3-этилгексан; в) 2,3,4-триметилпентан; г) 2,5-диметил-3,3-диэтилгексан; д) 2,2,3,4-тетраметилгексан; е) 2,4,4,5-тетраметилпентан.

4. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 4,4-диметил-2-пентина; б) 3-метил-1-пентина; в) 2,6-диметил-3-гептина; г) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексина.

5. Назовите следующие соединения:

а) $CH_2=CH_2$; б) $CH_3-CH=CH_2$; в) $CH_3-CH_2CH=CH-OCH_3$
г) $CH_2=CH-Cl$; д) $C_6H_5-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2CH_3$.

6. Напишите формулы: а) *n*-этилтретизобутилбензола; б) *o*-метил-изопропилбензола; в) *m*-диэтилбензола; г) *o*-этилвторбутилбензола.

7. Напишите формулы: а) 2-фенилбутана; б) 2-метил-2-фенилпропана; в) *o*-толилбутана; г) *n*-толилпропана; д) триметилфенилметана; е) фенилэтилена; ж) *m*-толилметана.

8. Написать структурные формулы следующих соединений: а) фе-нилэтилена (стирола); б) этилбензола; в) *p*-толилацетилен; г) *p*-ме-тилэтилбензола; д) 1-фенил-2-бутена; е) толуола; ж) изопропилбен-зола; з) *p*-метилизопропилбензола; и) *m*-метилизобутил-бензола; к) *p*-этилпропилбензола.

9. Назовите по международной номенклатуре соединения:
а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$; б) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$;
в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$;
д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$; е) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

10. Назвать соединения по международной номенклатуре:
а) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$; б) $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$;
в) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; г) $\text{CH}_2(\text{OH})-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$;
д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Изомерия

Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, молекулярную массу, но отличающиеся химическим строением или расположением атомов в молекуле, пространстве. Изомерия делится на 2 основных вида – структурную и пространственную (стереоизомерию).

Структурные изомеры отличаются друг от друга химическим строением, и подразделяется на следующие виды:

1. изомерия углеродной цепи;
2. изомерия положения функциональных групп;
3. изомерия положения кратных связей;
4. межклассовая изомерия (при этом, одной эмпирической формуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ отвечают этиловый спирт и диметилвый эфир).

Стереоизомерия (пространственная изомерия) включает следующие виды:

1. конформационная;
2. оптическая изомерия;
3. геометрическая изомерия.

Стереоизомеры – это изомеры, имеющие одинаковый состав и химическое строение молекулы, но различающиеся пространственным расположением атомов или групп атомов. От пространственного строения соединений зависят их физические и химические свойства и биологическая активность.

Конформационная изомерия – это вид изомерии, при котором различие между изомерами (конформерами) обусловлено

поворотом отдельных участков молекулы вокруг одинарных, простых σ -связей.

Оптическая изомерия возможна у любых органических соединений, имеющих асимметрический атом углерода, соединённый с четырьмя различными атомами или группами атомов. Молекулы веществ, содержащих асимметрический атом углерода, называют хиральным центром. Хиральные молекулы не содержат элементов симметрии и относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению и не могут быть полностью совмещены в пространстве. Различают следующие виды оптических изомеров: энантиомеры, диастереомеры, мезоизомеры.

Энантиомеры – стереоизомеры, молекулы которых относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Энантиомеры обладают оптической активностью. Они способны вращать плоскость поляризации света. Оптическая активность энантиомеров исследуется с помощью прибора – поляриметра, в котором луч света, пройдя через специальную призму Николя, колеблется только в одной плоскости, становится плоскополяризованным. Энантиомеры способны отклонять его либо влево, либо вправо. У энантиомеров угол вращения плоскости поляризации света одинаковый, но направление вращения противоположное. Один энантиомер – левовращающий, знак (-), а другой – правовращающий, знак (+). Знак вращения плоскости поляризации света определяется экспериментально. Таким образом, энантиомеры обладая одинаковыми физическими и химическими свойствами, отличаются по оптическим свойствам, они являются оптическими антиподами. Смесь равных количеств энантиомеров называется рацематом, она не обладает оптической активностью.

Многие соединения содержат в молекуле более одного центра хиральности. Количество стереоизомеров для них определяют по формуле: $z=2^n$, z – количество стереоизомеров, n – число хиральных центров.

Диастереоизомеры – это стереоизомеры, не являющиеся зеркальными, они имеют одинаковые функциональные группы, но разное их расположение. Если заместители находятся по одну

сторону углеродной цепи, то такой стереоизомер называют эритро-формой, если по разные стороны, то трео-формой.

Молекулы, имеющие плоскость симметрии называются мезоизомерами и явлением оптической активности они не обладают.

Упражнения для тренировки

1. Напишите структурные формулы углеводов: а) 3,4-диметил-3-гексена; б) 2-метил-3-этил-2-пентена; в) 2,5-диметил-3-гексена; г) 2,5-диметил-2-гексена; д) 2,3-диметил-1-пентена. Укажите углеводороды, для которых возможна геометрическая изомерия. Напишите формулы соответствующих геометрических изомеров и назовите их. Укажите, чем различается строение таких изомеров. Объясните, почему для некоторых из приведенных соединений геометрическая изомерия невозможна.

2. Какой атом углерода называется хиральным, найдите такой атом в приведенных соединениях и обозначьте его звездочкой:

- а) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$; б) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$;
в) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CH}_3$; г) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{—COOH}$;
д) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

3. Выведите структурные формулы изомерных одноосновных монооксикислот с пятью атомами углерода. Обозначьте в них асимметрические атомы углерода.

4. Напишите структурные формулы указанных соединений; обозначьте звездочкой асимметрические атомы углерода. Для каждого из этих соединений напишите проекционные формулы возможных пространственных изомеров: а) 2-хлор-3-бромбутана; б) 3-метил-2-йодгексана; в) 2,3-гександиола.

5. Напишите структурные и проекционные формулы всех пространственных изомеров следующих соединений: а) 2,3-диметил-1,4-дихлорбутана; б) 2,3-диметил-1,4-бутандиола.

6. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-дибромбутана; б) 2,3-дибромпентана; в) 2,3-гександиола; г) 3,4-гександиола. Укажите, для каких из них возможны мезоизомеры и напишите их проекционные формулы.

7. Напишите структурные формулы: а) 2,3,4-трихлорпентана; б) 3,4,5-гептантриола. Для каждого соединения напишите проекционные формулы всех пространственных изомеров и укажите мезоизомеры.

8. Напишите схему реакции гидролиза мезоизомера 2,3-диметил-1,4-дихлорбутана при действии на него одной молекулы КОН в водном растворе. Почему при этом получается рацемическая смесь зеркальных изомеров 2,3-диметил-4-хлор-1-бутанола?

9. Выведите формулы всех изомерных фенолов и ароматического спирта состава C_7H_8O .

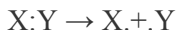
10. Выведите формулы всех изомерных карбоновых кислот состава $C_5H_{10}O_2$. Назовите их по международной номенклатуре.

ЗАНЯТИЕ ВТОРОЕ

Типы реакций и реагенты

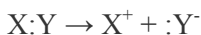
Классификации органических реакций многообразны, одна из них это классификация по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Здесь выделяют две группы реакций – радикальные и ионные.

Радикальные реакции – это процессы, идущие с гомолитическим разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы:



Частица с неспаренным электроном называется свободным радикалом.

Ионные реакции – это процессы, идущие с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц:



В результате гетеролитического разрыва связи образуются заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) – это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (электрофил) – это частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Электрофил представляет незаполненные, вакантные орбитали для образования ковалентной связи за счет электронов той частицы, с которой он взаимодействует.

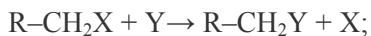
Частица с положительным зарядом на атоме углерода называется карбокатионом, частица с отрицательным зарядом на атоме углерода называется карбанионом.

Одна из классификаций органических реакций подобна классификации реакций в неорганической химии и основана на структурном признаке. В органической химии все структурные изменения рассматриваются относительно атома (или атомов) углерода, участвующих в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений:

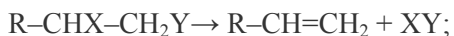
1. Присоединение – это реакции, в результате которых две или более молекул реагирующих веществ соединяются в одну:



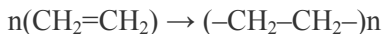
2. Замещение – это реакции, в результате которых осуществляется замена одного атома или группы атомов в исходной молекуле на другие атомы или группы атомов:



3. Отщепление (элиминирования) – это реакции, в результате которых из молекулы исходного соединения образуются молекулы нескольких новых веществ:



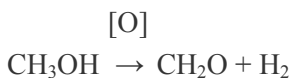
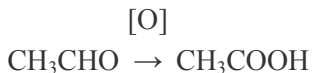
4. Полимеризация – это процессы соединения множества молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы полимера:



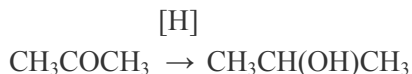
5. Перегруппировка или изомеризация – это реакции, при которых происходит внутримолекулярное перемещение атомов или групп атомов, в результате чего изменяется порядок связывания атомов.

Кроме приведенных типов реакций употребляются следующие обозначения некоторых классов реакций:

Окисление – реакция, при которой под действием окисляющего реагента вещество соединяется с кислородом (либо другим электроотрицательным элементом, например, галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода). Действие окисляющего реагента (окисление) обозначается в схеме реакции символом [O], а действие восстанавливающего реагента (восстановление) – символом [H].



Восстановление – реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода:



Упражнения для тренировки

1. Определить тип реакции хлорирования бутана.
2. К какому типу реакции отнести бромирование бензола?
3. Каков тип реакции гидрохлорирования пропена?
4. К какому типу реакций можно отнести получение этилена из этанола?

5. К какому типу реакции принадлежит реакция превращения бутана в изобутан?

6. Привести примеры электрофилов и нуклеофилов.

7. К какому типу реакций принадлежит реакция нитрования бензола?

8. Приведите примеры органических окислительно-восстановительных реакций.

9. Приведите примеры реакций полимеризации.

ЗАНЯТИЕ ТРЕТЬЕ

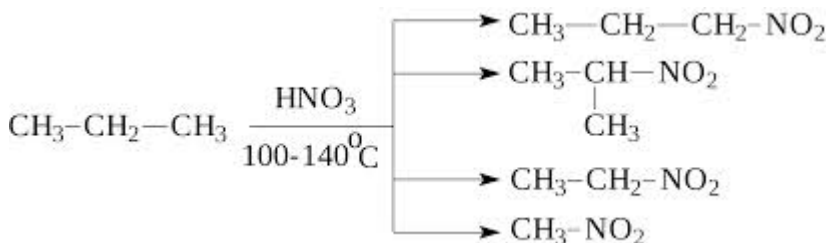
Свойства алифатических углеводов

Важнейшими классами алифатических углеводов являются алканы, алкены, алкины.

Для **алканов** характерны реакции замещения, разложения (разрыва C–C связей), элиминирования (отщепления), изомеризации (в том числе циклизации) и окисления в жестких условиях. В реакциях замещения алканов легче всего идет замещение при третичном атоме углерода, затем при вторичном, труднее всего – при первичном.

1. Галогенирование. Условием протекания реакции является УФ-освещение и нагревание. Скорость реакции зависит от активности галогена. Так, фтор не только замещает атомы водорода, но и разрушает углерод-углеродные связи, а иодирование протекает настолько медленно, что обычно не используется на практике. Чаще всего проводится хлорирование или бромирование алканов, которое протекает по гомолитическому (радикальному) механизму. Галогенирование протекает в несколько стадий, в результате чего можно заместить все атомы водорода на атомы хлора.

2. Нитрование по Коновалову. Условием протекания реакции является использование 13-15% азотной кислоты при температуре 130-140⁰С. Реакция протекает по свободно-радикальному механизму. Так же, как и при галогенировании алканов, образуется смесь продуктов с преимущественным образованием продуктов нитрования третичного атома углерода:



3. Сульфирование. Сульфирование алканов проводится в жестких условиях и протекает с образованием сульфокислот. Серная кислота при обыкновенной температуре не действует на парафины; при высокой температуре действует как окислитель. Парафиновые углеводороды с числом углеродных атомов более шести при нагревании до температуры кипения сульфурются олеумом. При слабом нагревании дымящая серная кислота также может действовать на парафиновые углеводороды, особенно на углеводороды изостроения, образуя сульфокислоту и воду. Прямое сульфинирование алканов протекает с трудом и сопровождается, как правило, окислением. Подобные реакции редко используют в лабораторном синтезе, но находят практическое применение для сульфинирования полимеров, например – полиэтилена, с целью их модификации.

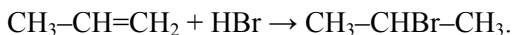
4. Окисление. Реакции окисления алканов включают два вида – полное окисление (сгорание) и неполное окисление в присутствии катализаторов или неорганических окислителей.

а) горение (полное окисление);

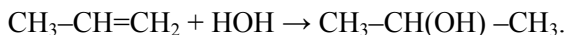
б) неполное окисление. Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи: с удлинением цепи температура окисления понижается. Окисление может протекать как с разрывом, так и без разрыва С–С связей. Условиями протекания реакции неполного каталитического окисления является температурный режим, повышенное давление и наличие катализатора. Чаще всего в качестве катализатора окисления алканов используют хлорид олова, соли кобальта. Продуктами, в зависимости от условий, могут быть спирты, альдегиды, кетоны или карбоновые кислоты.

Для **алкенов** характерны реакции электрофильного присоединения, они более активны алканов, что обусловлено их строением.

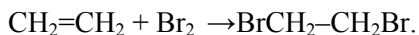
1. Гидрогалогенирование. При взаимодействии алкенов с галогеноводородами образуются алкилгалогениды:



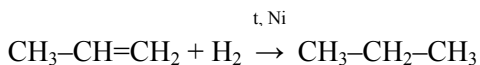
2. Гидратация. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии минеральных кислот образуются спирты:



3. Галогенирование. Алкены обесцвечивают бромную воду, эта реакция является качественной на двойную связь.



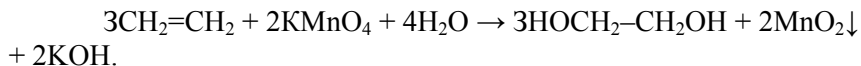
4. Гидрирование. Присоединение водорода происходит под действием металлических катализаторов:



5. Полимеризация алкенов:

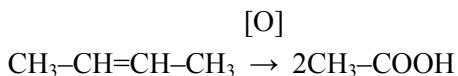


6. Окисление. При мягком окислении алкенов водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера) образуются двухатомные спирты:



При жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв

двойной связи с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO_2 , например:



При окислении алкена кислородом над нагретым до 200°C серебряным катализатором образуется эпоксиалкан.

При окислении алкена озоном (озон более сильный окислитель, чем кислород) происходит реакция присоединения, и образуются соответствующие озониды (циклические перекиси). Озониды очень неустойчивы и могут легко взрываться. Поэтому обычно их не выделяют, а сразу после получения разлагают водой – при этом образуются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), строение которых указывает на строение подвергнувшегося озонированию алкена.

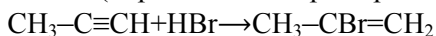
Для **алкинов** характерны реакции как присоединения так и замещения благодаря особенностям их строения.

Реакции присоединения

1. Галогенирование. Алкин способен присоединить две молекулы галогена, реакции протекают при обычных условиях без присутствия катализатора, поэтому алкины, так же, как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

2. Гидрогалогенирование. Реакция присоединения галогеноводорода к несимметричным алкинам, в соответствии с электрофильным механизмом, протекает в две стадии, причем на обеих стадиях выполняется правило Марковникова, поэтому преимущественно образуются 2,2-дигалогеналканы:

1 стадия – (образование 2-бромпропена):



2 стадия – (образование 2,2-дибромпропана)



Реакции протекают в присутствии катализаторов – кислот Льюиса.

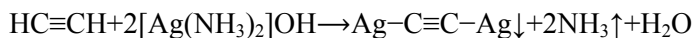
3. Гидратация (реакция Кучерова). Реакцию проводят в присутствии солей ртути (II). В результате реакции на первой стадии происходит присоединение молекулы воды в соответствии с

правилом Марковникова и образуется промежуточный неустойчивый продукт – енол, то есть непредельный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. В момент образования енолы изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается, и образуется π -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи $C=O$ по сравнению с двойной связью $C=C$.

Конечными продуктами гидратации ацетилена является уксусный альдегид, а других замещенных алкинов – кетоны.

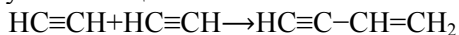
4. Металлирование. Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т.е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи: $\equiv C \leftarrow H$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в sp -гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами $R-C \equiv C-Me$.

При пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра нерастворимый ацетиленид выпадает в осадок. Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи:

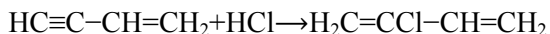


5. Реакции полимеризации:

а) димеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем, в зависимости от условий, образуются различные продукты. Так, под действием солей одновалентной меди $CuCl$ в водном растворе NH_4Cl ацетилен димеризуется, образуя винилацетилен:



Винилацетилен обладает большой реакционной способностью: присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен:



который при полимеризации образует искусственный каучук.

б) тримеризация

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C образуется смесь продуктов, одним из которых является бензол.

В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например - пропин. В этом случае при тех же условиях в результате тримеризации образуется 1,3,5-триметилбензол.

6. Окисление алкинов.

а) горение. Ацетилен и другие алкины горят в кислороде с выделением очень большого количества теплоты, то есть реакция является экзотермической. На этой реакции основано действие кислород-ацетиленовой горелки, пламя которой имеет очень высокую температуру, что позволяет использовать ее для резки и сварки металлов.

б) окисление неорганическими окислителями (реакция Вагнера).

Алкины, как и алкены, обесцвечивают подкисленные растворы перманганата калия, при этом происходит разрушение кратной связи и продуктами окисления являются диолы.

7. Восстановление алкинов.

В присутствии металлических катализаторов (никеля) алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы.

Упражнения для тренировки

1. Напишите схему реакций последовательного бромирования метана. Укажите условия, при которых возможны такие реакции. Назовите все бромпроизводные, которые могут при этом образовываться.

2. Напишите аналогичные реакции последовательного хлорирования метана, показав цепной свободнорадикальный механизм этой реакции.

3. Напишите схемы реакций, протекающих при действии азотной кислоты (реакция нитрования, или реакция М.И.Коновалова) на предельные углеводороды: а) бутан; б) изобутан; в) пентан; г) 2-метилбутан. Укажите условия и преимущественное течение реакций. Назовите образующиеся нитросоединения.

4. Напишите схемы реакций окисления углеводорода $C_{21}H_{44}$ нормального строения: а) избытком кислорода (реакция горения); б) действие ограниченного количества окислителя – для получения карбоновых кислот (одну из возможных реакций). Напишите аналогичные реакции для нормального углеводорода $C_{25}H_{52}$.

5. Напишите уравнение реакций действия: а) брома на 3-метил-1-бутен; б) хлора на 2,3-диметил-2-бутен. Назовите образующиеся соединения. Какая из этих реакций используется как качественная на непредельную связь и почему?

6. Напишите уравнения реакций присоединения: а) бромоводорода к пропену; б) хлороводорода к 2,4,4-триметил-2-пентену. Назовите образующиеся соединения и объясните каждую реакцию.

7. Напишите и объясните реакции гидратации а) 2-метил-1-пропена; б) 2-метил-2-пентена; в) 4-метил-2-пентена. Укажите условия, при которых протекают эти реакции. Что представляют собой образующиеся соединения?

8. Напишите схемы реакций осторожного окисления перманганатом калия в щелочном или нейтральном растворе (реакция Е.Е.Вагнера) следующих углеводородов: а) 4,4-диметил-2-пентен; б) 3-метил-2-бутен. Что представляют собой продукты окисления? Почему окисление перманганатом может служить качественной реакцией на непредельную связь?

9. Для приведенных ниже этиленовых углеводородов напишите схемы реакций окисления с распадом молекул по месту двойной связи: а) 3-гексена; б) 2-метил-2-пентена; в) 3-метил-2-пентена.

10. Напишите формулы и названия алкенов, при окислении которых образуются следующие соединения: две молекулы 2-бутанона, смесь пентановой кислоты и ацетона.

11. Напишите схемы полимеризации: а) 1-пропена; б) 4-метил-1-пентена. Как называются образующие полимеры? Чем различается строение их цепей? Укажите условия полимеризации указанных углеводов.

12. Напишите и объясните реакции гидратации алкинов (реакция М.Г. Кучерова), взяв в качестве исходных следующие соединения: а) ацетилен; б) 1-бутин; в) 4,4-диметил-1-пентин. К каким классам соединений относятся образующиеся вещества?

13. Из каких алкинов по реакции М.Г.Кучерова могут быть получены соединения: 3-метил-2-пропанон, 2,4-диметил-3-гексанон.

Назовите исходные углеводороды. Напишите уравнения реакций.

14. Напишите уравнения реакций образования ацетиленидов при действии на ацетилен: а) аммиачного раствора оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; б) металлического натрия; в) аммиачного раствора хлорида тетраамминомеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

15. Какие из перечисленных углеводов способны образовывать ацетилениды: а) 2-этил-1-гексин; б) 4-метил-1-пентин; в) 4-метил-2-пентин? Напишите соответствующие реакции с аммиачным раствором оксида серебра.

ЗАНЯТИЕ ЧЕТВЕРТОЕ

Ароматические углеводороды, правило замещения в ароматическом кольце

Важнейший ароматический углеводород – бензол C_6H_6 . Для бензола и его гомологов характерны реакции замещения:

1. Бромирование. При реакции с бромом в присутствии катализатора, бромида железа (III), один из атомов водорода в

бензольном кольце может замещаться на атом брома:



2. Нитрирование. Взаимодействие ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (смесь серной и азотной кислот называют нитрующей смесью) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Восстановлением образовавшегося в этой реакции нитробензола получают анилин — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей. Эта реакция носит имя русского химика Зинина.

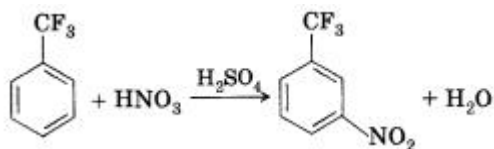
Ароматические углеводороды могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. Так, при каталитическом гидрировании бензола образуется циклогексан, а при хлорировании под ультрафиолетовым светом образуется гексахлорциклогексан.

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Электрофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них, но в случае наличия хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной. Влияние заместителей при бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют ориентирующим действием заместителей.

Правило замещения в ароматическом кольце:

- донорные, подающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения во 2, 4, 6 (орто-, пара-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами) первого (I) рода;
- акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3, 5 (мета-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями второго рода. Объяснение этому влиянию действия заместителей на электронную плотность бензольного кольца дают понятия индуктивных и мезомерных эффектов заместителей.

Примером влияния заместителя с положительным индуктивным эффектом на электронную плотность бензольного кольца является метильная группа $-\text{CH}_3$, она служит ориентантом первого рода и поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6. В те же положения будет происходить бромирование гидрокси-бензола (фенола) так как гидроксильная группа является ориентантом первого рода и обладает неподеленной парой электронов, проявляя положительный мезомерный эффект. Акцепторная группа $-\text{CF}_3$, обладающая отрицательным индуктивным эффектом в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в 3 или 5 положение:



Упражнения для тренировки

1. Напишите схемы реакций: а) нитрования этилбензола; б) бромирования фенола (оксибензола); в) сульфирования нитробензола; г) сульфирования анилина (аминобензола); д) хлорирования бензолсульфокислоты; е) нитрования бензойной (бензолкарбоновой) кислоты; ж) хлорирования хлорбензола. Назовите образующиеся соединения. Объясните каждую реакцию с точки зрения правил замещения в бензольном ядре.

2. В каком из трех изомерных ксилолов метильные группы проявляют согласованное влияние на реакции замещения? Напишите для этого изомера реакции нитрования с последовательным образованием: а) моонитропроизводных; б) динитропроизводных; в) тринитропроизводного. Назовите все образующиеся нитропроизводные.

3. Напишите и объясните реакции нитрования: а) *o*-нитротолуола; б) *p*-нитротолуола; в) 1-окси-2,4-динитробензола; г) 1-окси-2,6-динитробензола. Назовите образующиеся соединения.

4. Как будут протекать реакции бромирования: а) *o*-бромфенола; б) *n*-хлоранилина; в) *m*-нитрофенола; г) *n*-крезола (*n*-окси-толуола); д) *n*-бромфенола.

5. Используя необходимые реакции, получите из бензола: а) *o*- и *n*-бромнитробензолы, б) *m*-бромнитробензол.

6. Получите из толуола: а) *o*- и *n*-нитробензойные кислоты; б) *m*-нитробензойную кислоту.

7. Напишите и объясните реакции последовательного нитрования бензола с введением одной, двух и трех нитрогрупп. Назовите нитросоединения. Какая из этих реакций протекает легче, какие труднее и почему.

ЗАНЯТИЕ ПЯТОЕ

Соединения содержащие кислород

К соединениям содержащим атом кислорода относятся спирты, альдегиды, кислоты каждый из них содержит функциональную группу характерную для данного класса соединений, которая и обуславливает весь спектр их химических свойств.

Спирты имеют в своем составе группу –ОН, для которой возможны реакции происходящие с разрывом как С–О, так и О–Н – связей. Они взаимодействуют с активными металлами с образованием алкоголятов; с карбоновыми кислотами дают сложные эфиры; при действии окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) первичные спирты образуют альдегиды, а вторичные – кетоны; межмолекулярная дегидратация с участием двух молекул спирта дает простые эфиры.

Альдегиды содержат карбонильную группу, обуславливающую их свойства.

1. Гидрирование (восстановление) с образованием первичных спиртов RCH_2OH

2. Присоединение спиртов с образованием полуацеталей

R-CH (OH) – OR, а при избытке спирта образуются ацетали RCH (OR)₂

3. Присоединение гидросульфита натрия NaHSO₃ с образованием гидросульфитных производных альдегидов

Особенности реакции окисления альдегидов: взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра (I) и с гидроксидом меди (II) с образованием карбоновых кислот. Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II) могут служить для обнаружения альдегидов. Карбонильные соединения могут быть восстановлены в спирты. Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, а кетоны – во вторичные.

Кислоты содержат карбоксильную группу – COOH. Карбоновые кислоты – более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы –CO. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют: RCOOH ↔ RCOO⁻ + H⁺

Заместители, присутствующие в молекуле карбоновой кислоты, сильно влияют на ее кислотность вследствие оказываемого ими индуктивного эффекта. Такие заместители, как хлор или фенильный радикал оттягивают на себя электронную плотность и вызывают отрицательный индуктивный эффект. Оттягивание электронной плотности от карбоксильного атома водорода приводит к повышению кислотности карбоновой кислоты. В отличие от этого такие заместители, как алкильные группы, обладают электронодонорными свойствами и создают положительный индуктивный эффект, понижая кислотность. На силу кислоты оказывает влияние и наличие сопряженной кратной связи. Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот: образуют соли, галогенангидриды, ангидриды, эфиры, амиды.

Упражнения для тренировки

1. Напишите уравнения реакций образования алкоголятов при взаимодействии пропилового спирта: а) с натрием; б) с кальцием; в) с магнием; г) с алюминием.

2. Напишите уравнения реакций получения и гидролиза: а) натриевого алкоголята 2-метил-1-пропанола; б) бутилата натрия; в) изопропилата калия; г) метилата магния. Назовите образующиеся в результате гидролиза соединения.

3. Напишите схему реакций, протекающих при действии концентрированной соляной кислоты (в присутствии хлорида цинка) на: а) изопропиловый спирт; б) бутиловый спирт; в) 2-пентанол. Назовите полученные соединения.

4. Напишите уравнения реакций образования алкилсерных кислот при действии серной кислоты на следующие спирты: а) этанол; б) 2-метил-1-пропанол; в) 1-бутанол. Назовите образующиеся алкилсерные кислоты.

5. Какие соединения могут образоваться в результате распада углеродной цепи при окислении следующих третичных спиртов: а) 2-метил-2-бутанола; б) триэтилкарбинола; в) 2,3-диметил-3-пентанола. Напишите схемы реакций.

6. Напишите уравнения реакций окисления аммиачным раствором оксида серебра следующих альдегидов: а) пропионового; б) 2,2-диметилпентанала.

7. Для каких из приведенных альдегидов возможны реакции альдольной и кротоновой конденсации: а) уксусного; б) диметилуксусного; в) триметилуксусного.

8. Напишите уравнения реакций действия разбавленной серной кислоты: а) на ацетат натрия; б) на пропионат магния; в) на пальмиат калия.

9. Напишите схемы реакций получения нитрилов кислот из амидов а) пропионовой кислоты; б) бутановой кислоты; в) метилэтилуксусной кислоты; г) 4-метилпентановой кислоты. Назовите нитрилы.

10. Напишите уравнения реакций присоединения: а) брома к олеиновой кислоте; б) хлора к кротоновой (2-бутеновой) кислоте; в) водорода к олеиновой кислоте; г) водорода к 2-пентеновой кислоте. Назовите продукты реакции.

11. Напишите уравнения реакций образования ангидридов кислот, взяв в качестве исходных следующие соединения: а) хлорангидрид уксусной кислоты и формиат калия; б) хлоран-

гидрид пропионовой кислоты и натриевую соль этой же кислоты; в) бромангидрид изомасляной кислоты и изомаслянокислый калий; г) хлористый ацетил и ацетат натрия; д) бромистый пропионил и пропионат калия.

Библиографический список

1. *Березин Б.Д.* Курс современной органической химии / Д.Б. Березин. М.: Высшая школа, 2019, 325 с.
2. *Григорьева Л.В.* Номенклатура органических соединений: Методические указания / А.А. Кужаева.- СПб.: РИЦ «Горный», 2012, 51 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Занятие первое.....	3
Номенклатура органических соединений.....	3
Упражнения для тренировки.....	7
Изомерия.....	8
Упражнения для тренировки.....	10
Занятие второе.....	11
Типы реакций и реагенты.....	11
Упражнения для тренировки.....	13
Занятие третье.....	14
Свойства алифатических углеводов.....	14
Упражнения для тренировки.....	19
Занятие четвертое.....	21
Ароматические углеводороды, правило замещения в ароматическом кольце.....	21
Упражнения для тренировки.....	23
Занятие пятое.....	24
Соединения содержащие кислород.....	24
Упражнения для тренировки.....	25
Библиографический список.....	27