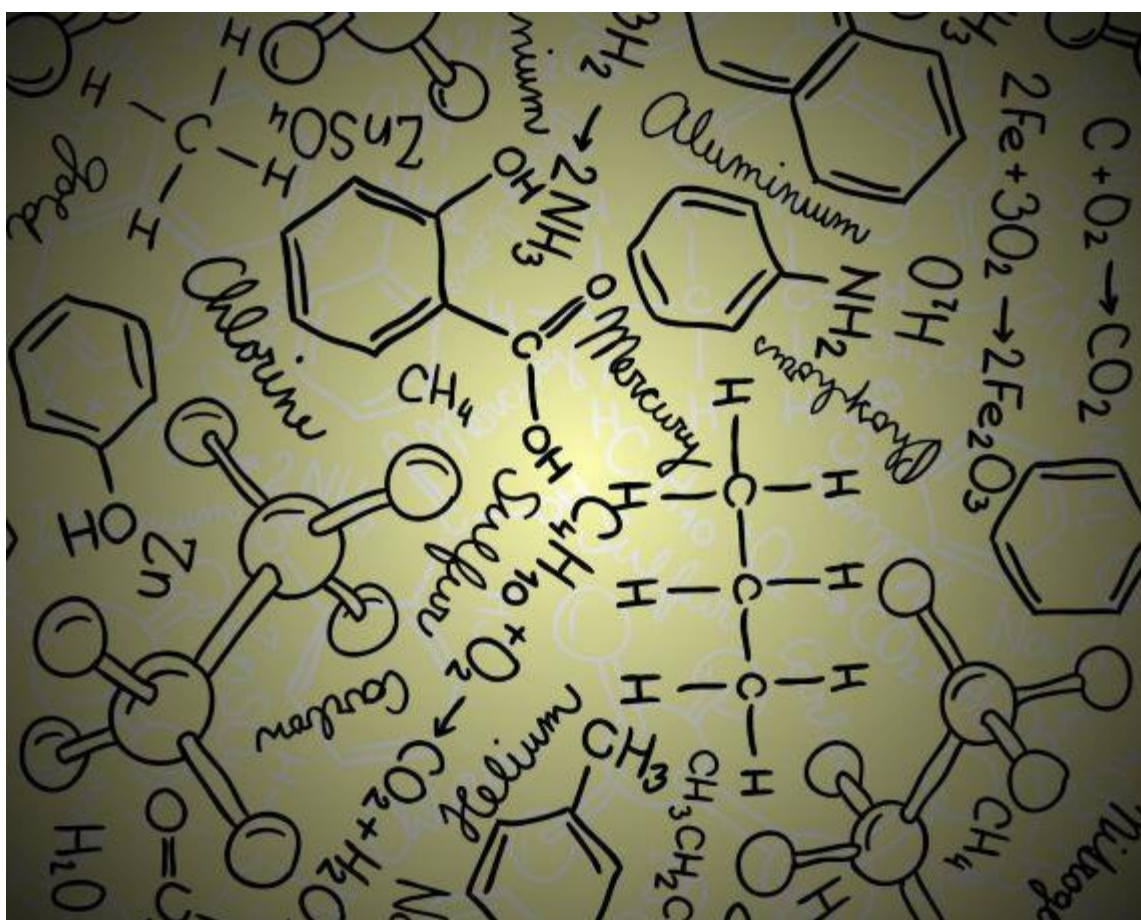


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ
ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ»



Донецк

2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА «ОБЩАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ
по дисциплине "Органическая химия. Дополнительные разделы"**

для обучающихся по направлению подготовки

18.03.01 «Химическая технология»,

профиль «Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и
косметических средств»

всех форм обучения

РАССМОТРЕНО:

на заседании кафедры

общей, физической и органической химии

протокол № 2 от 27.09.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО:

на заседании

Учебно-издательского совета

ГОУВПО «ДОННТУ»

протокол № 14 от 16.12.2021 г.

Донецк

2021

УДК 547(076)
ББК 24.2я73
М54

Составители:

Рублева Людмила Ивановна - кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»,
Зубцова Татьяна Ивановна - кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»

М54 Методические указания к практическим работам по дисциплине «Органическая химия. Дополнительные разделы» [Электронный ресурс]: для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»; профиль «Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и косметических средств» всех форм обучения/ ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физической и органической химии; сост. Л.И.Рублева, Т.И.Зубцова - Донецк: ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: ZIP-архиватор. – Загл. с титул. экрана.

Методические указания для практических работ включают краткое обсуждение основных теоретических положений дисциплины «Органическая химия. Дополнительные разделы»: классификации и номенклатуры органических соединений, природы химической связи, изомерии, принципов реакционной способности органических молекул. Рассмотрены методы получения, физические и химические свойства производных углеводородов, функциональных и гетерофункциональных производных карбоновых кислот, природных полимеров. Способствует формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине.

УДК 547(076)
ББК 24.2я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Введение	4
Занятия 1, 2. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ	5
Занятия 3-6. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	10
Занятия 7, 8. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	18
Занятия 9-11. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ	28
Занятия 12-14. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ТИОЛЫ. ТИОЭФИРЫ	34
Занятия 15-18. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	44
Занятия 19-23. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	53
Занятия 24, 25. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ	72
Занятия 26-29. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.	76
Занятия 30- 34. УГЛЕВОДЫ (САХАРА). МОНОСАХАРИДЫ. ДИ- И ПОЛИСАХАРИДЫ. ТЕРПЕНЫ	85
Список рекомендованной литературы	99

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Органическая химия. Дополнительные разделы» рассматривает вопросы, связанные со свойствами и структурой органических соединений, с особенностями и закономерностями протекания процессов органического синтеза, методами установления состава органических веществ различных классов.

Целью дисциплины является формирование у студентов систематизированных знаний теоретических основ органической химии, практических навыков органического синтеза и исследования состава веществ основных классов соединений углерода, обеспечивающих подготовку специалистов в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профилю «Химическая технология химико-фармацевтических препаратов и косметических средств».

Настоящие методические указания предназначены для проведения практических занятий. Перечень практических занятий соответствует программе дисциплины и связан с изучением свойств и методов синтеза функциональных производных углеводов, функциональных и гетерофункциональных производных карбоновых кислот, природных полимеров.

Цель практических занятий - использование полученных знаний при составлении методик синтеза органических биологически активных веществ, ингредиентов косметических средств и химико-фармацевтических препаратов, прогнозировании реакционной способности органических соединений различных классов, разработке способов очистки от примесных соединений.

В методических рекомендациях представлены следующие материалы: краткое изложение основных теоретических основ номенклатуры, изомерии, синтеза и реакционной способности многоядерных аренов, производных углеводов и карбоновых кислот, природных полимеров. Способствуют формированию устойчивых знаний и навыков по дисциплине.

Приведены вопросы и задания для самоконтроля и практическим работам по всем разделам дисциплины.

В основу практических занятий положен принцип самостоятельной работы студентов, требующий предварительной теоретической подготовки.

Занятия 1, 2. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение многоядерных аренов с изолированными бензольными циклами

Теоретическая часть

Ароматические углеводороды с несколькими бензольными циклами делятся на:

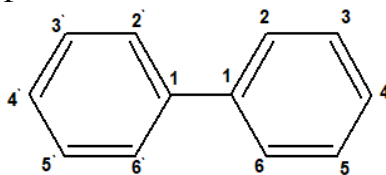
1. Углеводороды с неконденсированными циклами. Сюда относятся углеводороды с изолированными циклами и полифенилметаны.

2. Углеводороды с конденсированными циклами. Сюда относятся нафталин, антрацен и фенантрен.

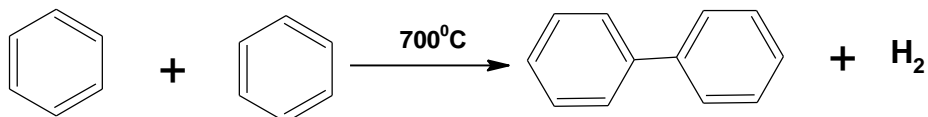
Группа бифенила

Определение: Соединения ароматического ряда, в которых два (или несколько) кольца (колец) соединены друг с другом простой связью – называются полициклическими ароматическими углеводородами с изолированными циклами.

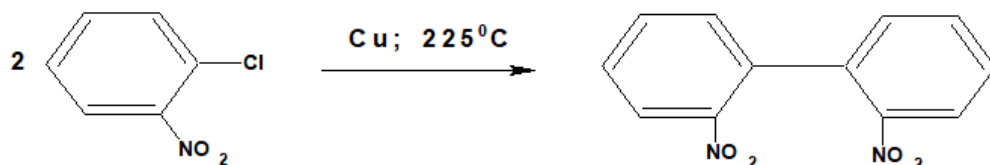
В качестве примера бифенил:



В промышленности бифенил производят пиролизом бензола:



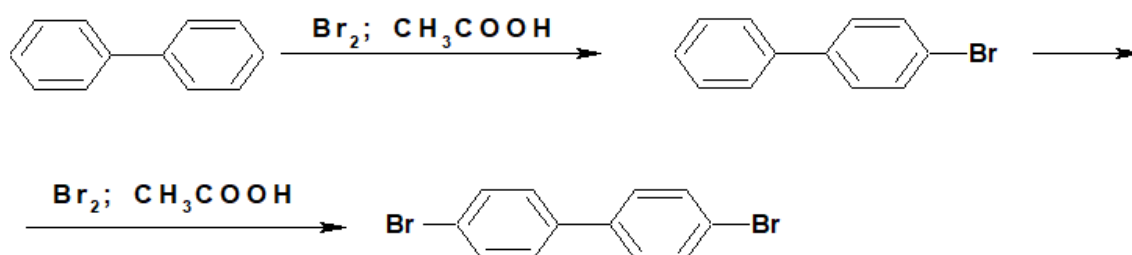
Лабораторным методом получения является действие натрия или меди на йодбензол при наличии в арилгалогенидах электроноакцепторных заместителей, повышающих подвижность галогена в ядре:



2,2'-динитробифенил

Бифенил – кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ $70^{\circ}C$, $T_{кип.}$ $254^{\circ}C$. Термодинамически устойчив. Применяется в промышленности как высокотемпературный теплоноситель.

Бифенил значительно активнее по сравнению с бензолом участвует в реакциях электрофильного ароматического замещения. Бромирование бифенила эквимольным количеством брома приводит к образованию 4-бромбифенила. Избыток брома приводит к образованию 4,4'-дибромбифенила:



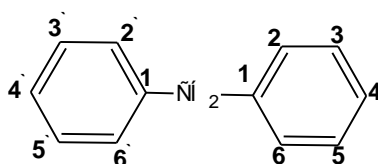
4,4'-дибромбифенил

Аналогично протекают реакции нитрования бифенила, ацелирование по Фриделю-Крафтсу и другие реакции электрофильного ароматического замещения.

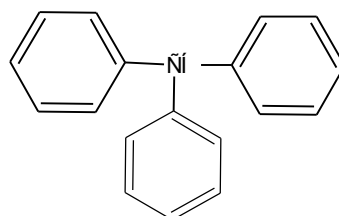
Полифенилметаны

Определение: Соединения ароматического ряда, в которых от двух до четырех бензольных колец соединены с одним атомом углерода, находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации.

Основоположником гомологического ряда полифенилметана является толуол, следующее соединение дифенилметан:

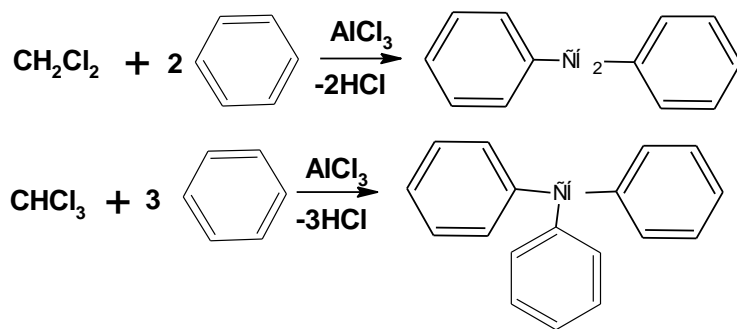


далее трифенилметан:

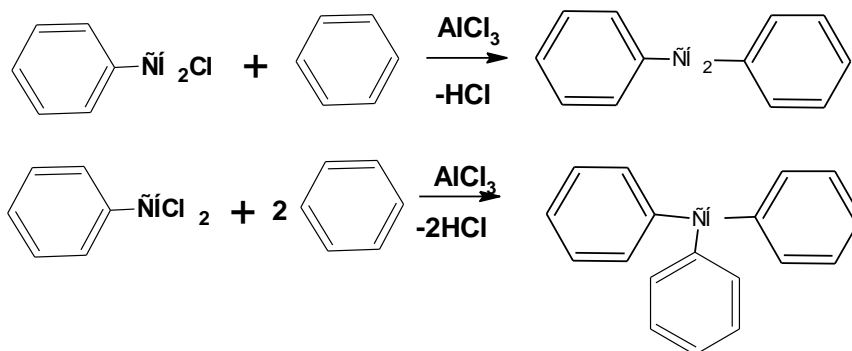


Ди- и трифенилметан получают с использованием бензола по реакции Фриделя-Крафтса двумя методами:

1. Из хлористого метилена и хлороформа:

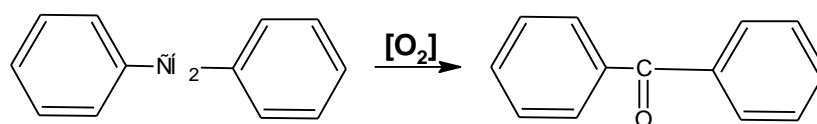


2. Из хлористого бензила и хлористого бензилидена:



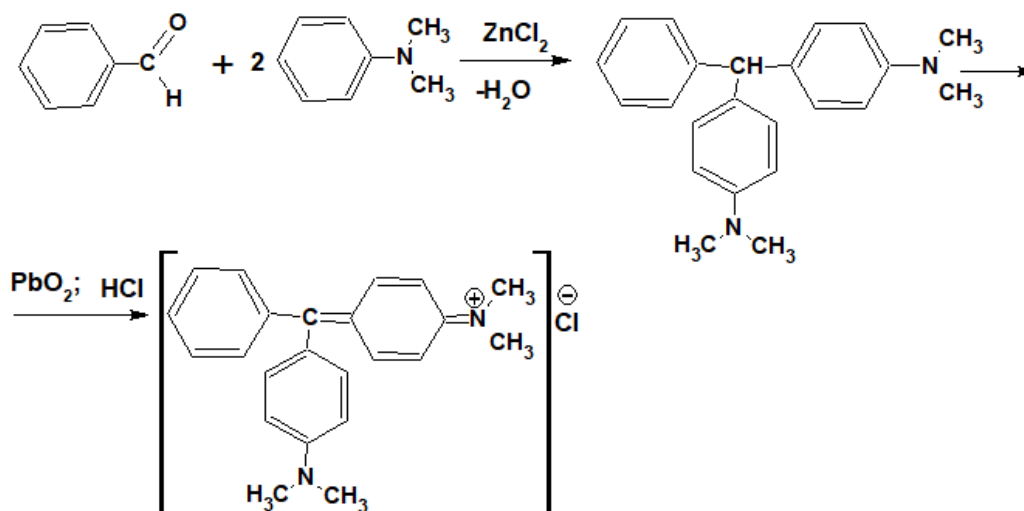
Дифенилметан – кристаллическое вещество с $T_{\text{пл.}} 26\text{-}27^\circ\text{C}$, обладает запахом апельсина.

При окислении дифенилметана образуется бензофенон:



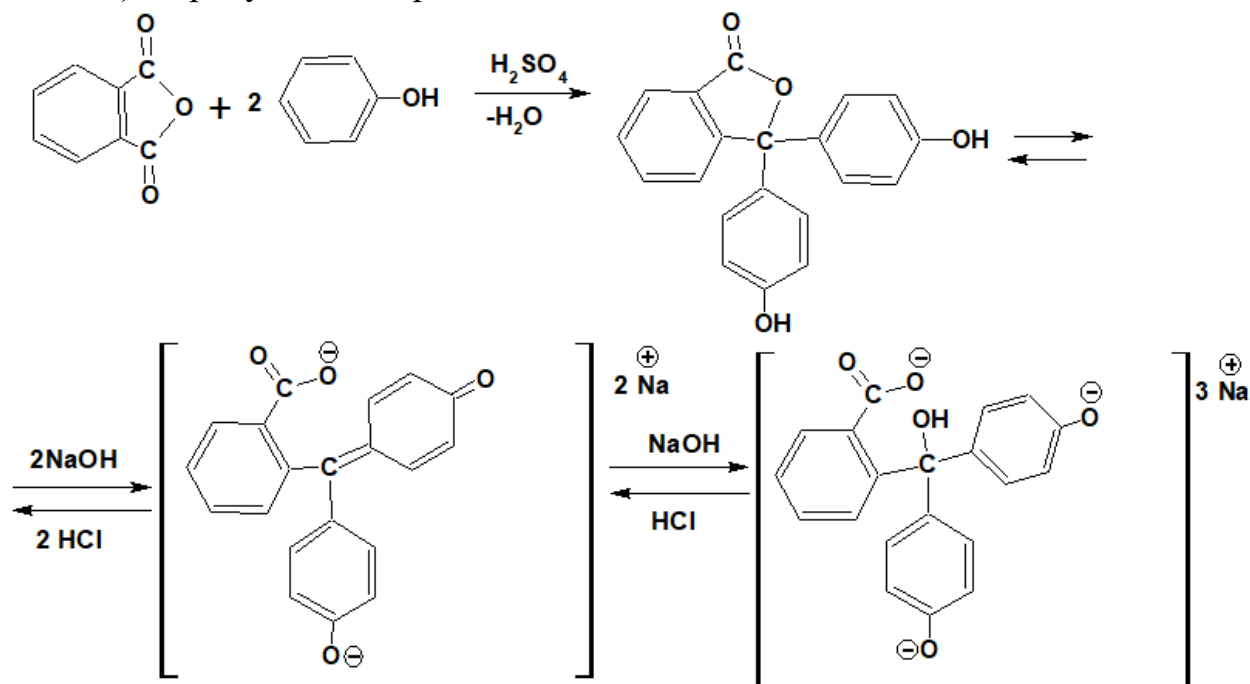
Структура трифенилметана составляет основу так называемых красителей трифенилметанового ряда:

1. Малахитовый зеленый получают по реакции Фриделя-Крафтса:



2. Фенолфталеин.

Получают по реакции фенола и фталевого ангидрида (ангидрид фталевой кислоты) в присутствии серной кислоты:

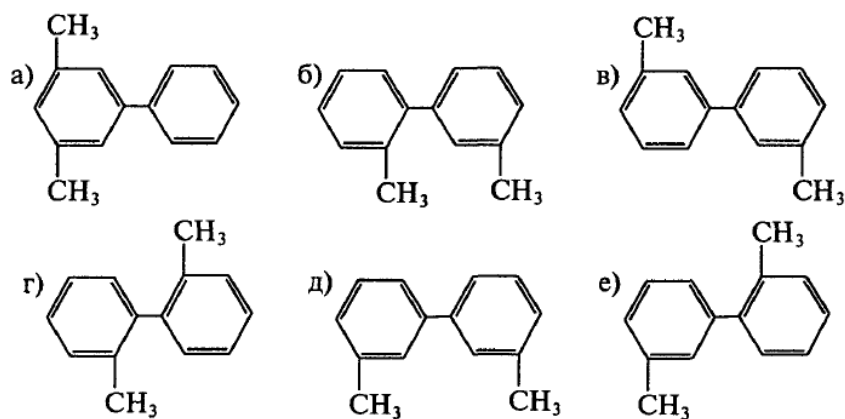


Вопросы для самоконтроля

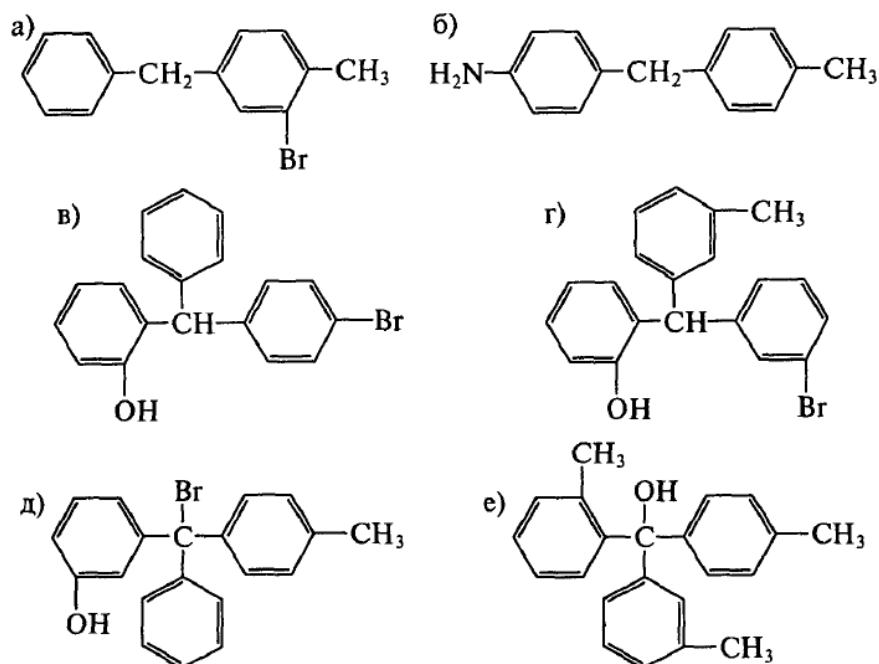
1. Бифенил. Способы получения. Физические свойства. Строение. Химические свойства.
2. Дифенилметан. Способы получения. Физические свойства. Химические свойства.
3. Трифенилметан. Способы получения. Физические свойства. Строение. Химические свойства.
4. Красители трифенилметанового ряда. Хиноидная группа.

Задания

1. Приведите схемы реакций дифенилметана со следующими реагентами: а) конц. HNO_3 ; б) $[\text{O}] \text{CrO}_3$; в) Br_2 . Назовите полученные соединения. Приведите структуру трифенилметилкатиона и объясните его высокую стойкость по сравнению с алкилкатионами
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 4,4'-дихлордифенил; 4,4'-диаминодифенил; 2,2'-динитро-6,6'-дикарбосидифенил; 2-метил-3,4'-дихлордифенил; 4-бром-4'-сульфодифенил; 3,4'-диаминодифенил; 2,4,6,2',4',6'-гексахлордифенил.
3. Назовите соединения, формулы которых приведены. Какие из этих производных дифенила являются идентичными?



4. Дайте названия соединениям, формулы которых приведены:

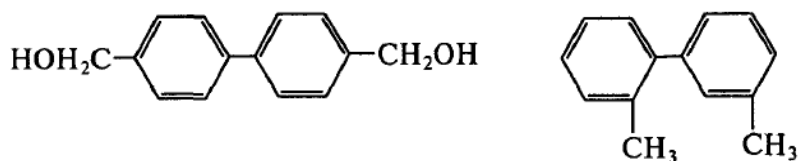


5. Напишите структурные формулы изомерных дибромпроизводных дифенилметана; назовите их.

6. Напишите уравнения реакций моно- и дисульфирования дифенила. Объясните взаимное влияние колец на ориентацию электрофильной частицы. Как влияет на реакционную способность кольца введение электроноакцепторных групп?

7. Напишите уравнения реакций нитрования, галогенирования и сульфирования 4-метилдифенила. Как алкильный радикал влияет на ориентацию электрофильных частиц?

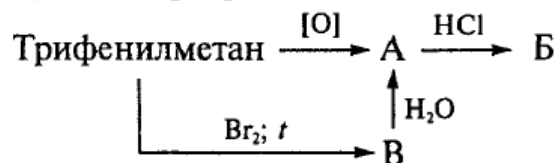
8. Какие вещества образуются при осторожном окислении веществ, формулы которых приведены:



9. Рассмотрите строение молекулы дифенилметана. Объясните значительную подвижность атома водорода при центральном атоме углерода.

10. Сравните химические свойства бензола, метана и дифенилметана. Докажите примерами реакций.

11. Осуществите следующие превращения:



12. Напишите уравнения реакций окисления дифенилметана и трифенилметана. Назовите продукты.

Занятия 3-6. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение галогенпроизводных углеводородов

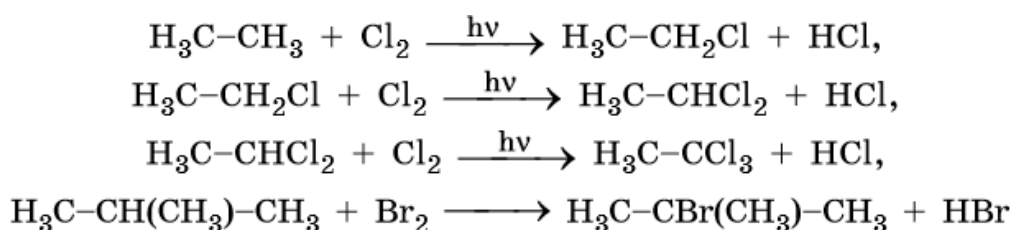
Теоретическая часть

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов, называют галогенуглеводородами.

Различают алифатические и ароматические галогенпроизводные. В зависимости от типа атома углерода, связанного с галогеном, галогенпроизводные классифицируют на первичные, вторичные и третичные. В зависимости от числа атомов галогена в молекуле их классифицируют на моно-, ди- и полигалогенпроизводные.

Основными *способами получения* галогенпроизводных являются следующие.

Прямое галогенирование алканов:



Реакция хлорирования протекает с невысокой региоселективностью; реакция бромирования — с большей.

При хлорировании алканов с разветвленными цепями наблюдается следующая последовательность замещения:

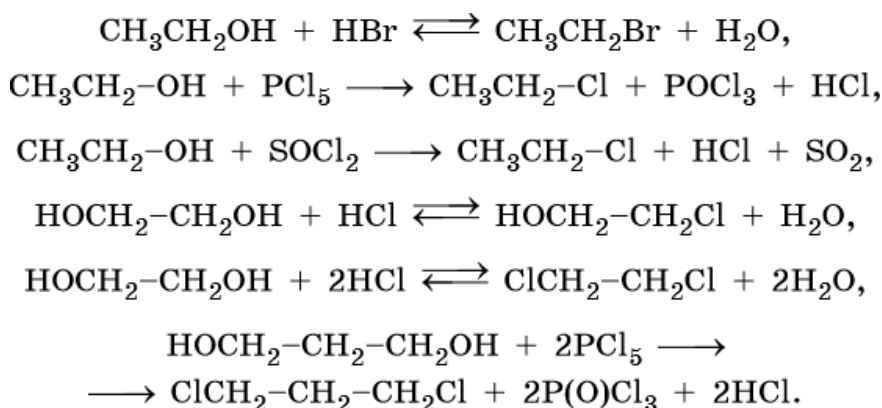


Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов. Алкены и алкины легко реагируют с растворами брома или хлора в воде или четыреххлористом углероде.

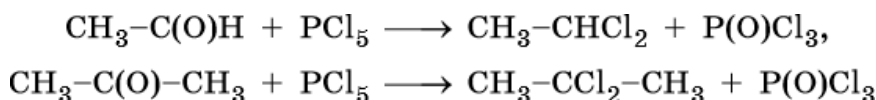
Реакция присоединения галогенводородов к несимметричным алкенам протекает по правилу Марковникова, но в присутствии перекисных соединений направление реакции меняется:



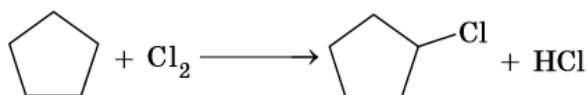
Замещение гидроксигруппы на галоген в спиртах. С галогенводородами эта реакция идет обратимо, а под действием хлорида фосфора (V) или хлористого тионила эти реакции становятся необратимыми:



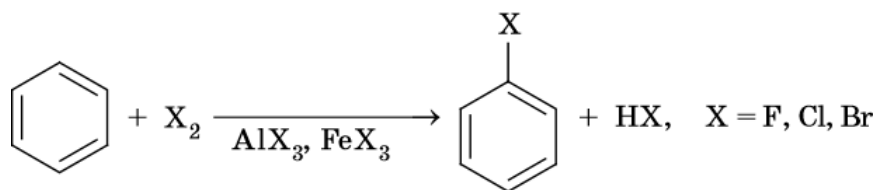
Дигалогеналканы, содержащие два атома галогена при одном и том же атоме углерода, можно получить в результате реакции *альдегидов или кетонов с хлоридом фосфора (V)*:



Галогенциклоалканы образуются при взаимодействии *хлора и брома с циклоалканами* с размером цикла от четырех до семи атомов, например:



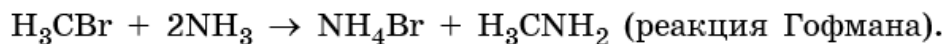
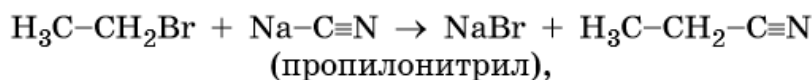
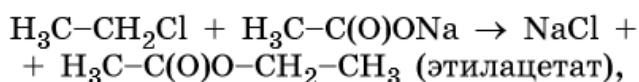
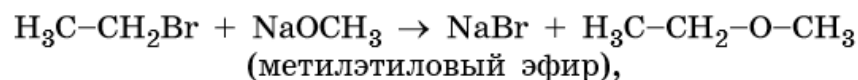
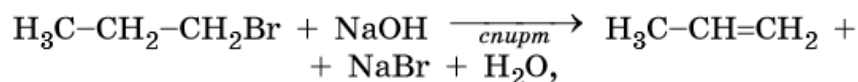
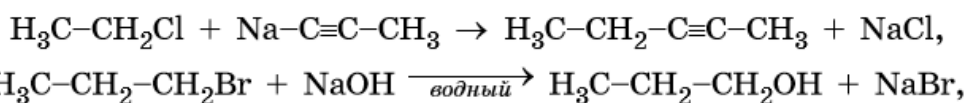
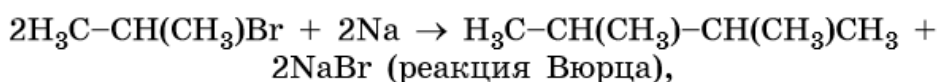
Моногалогенпроизводные ароматических углеводородов образуются при взаимодействии *аренов с галогенами* при комнатной температуре в присутствии таких катализаторов как галогениды алюминия или железа (III):



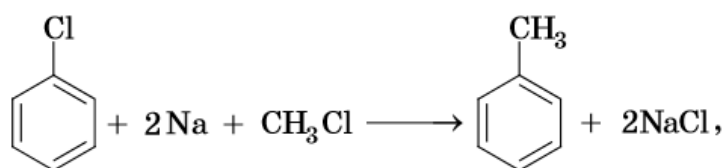
В ряду фтор > хлор > бром > йод реакционная способность галогенов в этой реакции падает.

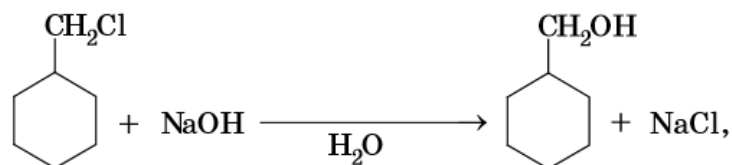
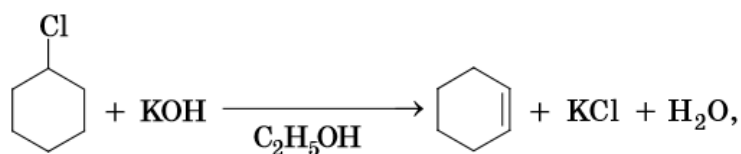
Ди- и полигалогенарены образуются в гораздо более жестких условиях.

Галогенпроизводные углеводородов являются важными полупродуктами органического синтеза. Они вступают в **многочисленные реакции**, протекающие по разным механизмам. Продукты реакции определяются как реагентами, так и условиями реакции. Ниже приведены уравнения реакций, характерные для *моногалогенпроизводных*.

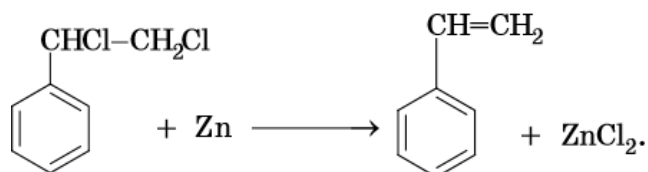
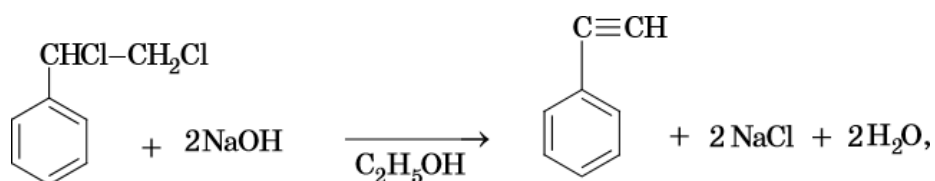
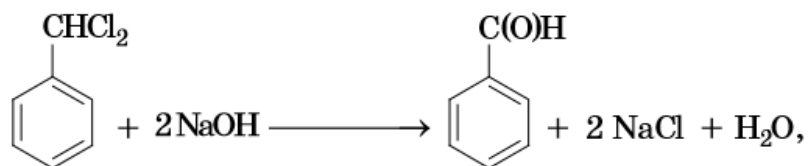
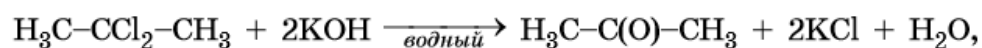
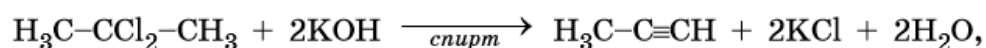
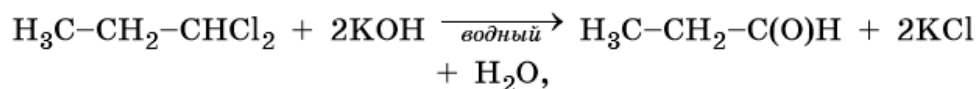
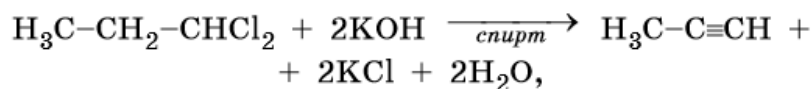
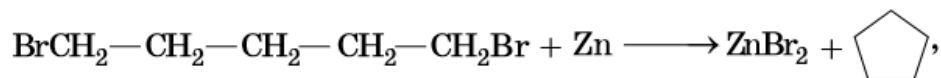
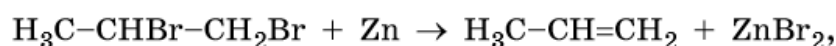
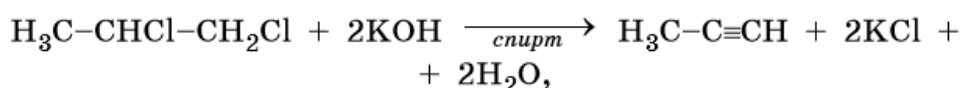


Реакция Вюрца — Фиттига:

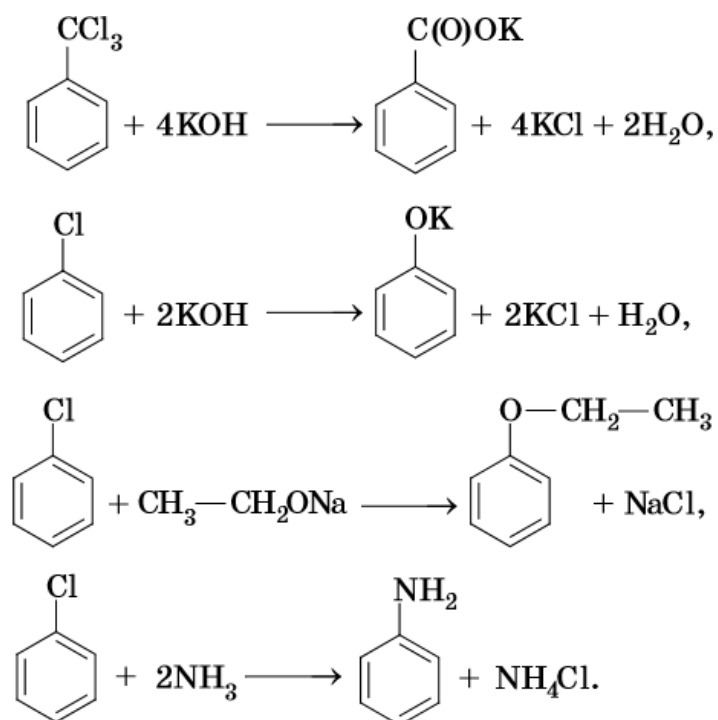




Уравнения реакций, характерные для *дигалогенпроизводных*:



Уравнения реакций, характерные для *тригалогенпроизводных*:



Таким образом, из галогенпроизводных углеводородов можно получить практически все основные классы органических веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация и номенклатура галогенпроизводных.
2. Галогеналканы. Способы получения. Физические свойства.
3. Химические свойства галогеналканов: реакции нуклеофильного замещения, элиминирования, взаимодействие с металлами, восстановление.
4. Дигалогеналканы. Классификация. Геминальные и вицинальные галогеналканы. Способы получения. Физические свойства.
5. Химические свойства дигалогеналканов.
6. Галогеналкены. Классификация: аллил- и винил-галогениды. Способы получения. Физические свойства.
7. Химические свойства галогеналкенов. Особенности реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения аллил- и винилгалогенидов.
8. Ароматические галогенпроизводные. Галогенарены и арилалкилгалогениды. Способы получения. Физические свойства.
9. Особенности реакционной способности соединений с галогеном в ароматическом ядре и боковой цепи.

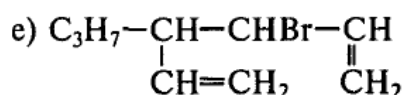
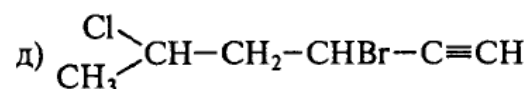
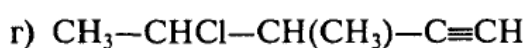
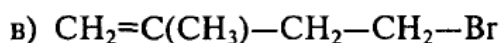
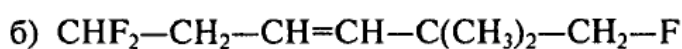
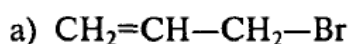
Задания

1. Напишите формулы следующих соединений: 2-метил-3-хлорбутан; 3-бром-2,4-диметилгексан; 1-бром-4-метил-3-этилгексан; изопропилхлорид; втор-бутилхлорид; 1,1,1,5-тетрафторпентан; 3-метил-1,2-дихлорпентан.

2. Составьте формулы монохлорпроизводных пропана, бутана, изобутана. Назовите их. Отметьте первичные, вторичные и третичные хлоралканы.

3. Какие виды структурной изомерии встречаются у галогеналканов? Напишите и назовите согласно систематической номенклатуре все изомерные соединения состава $C_5H_{11}Br$.

4. Дайте названия соединениям, формулы которых приведены:



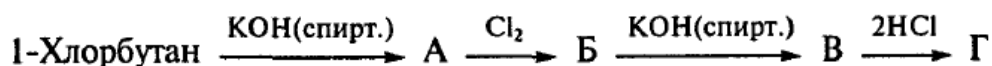
5. Напишите структурные формулы и назовите все изомерные соединения состава $C_4H_8Br_2$. Укажите вицинальные и геминальные дибромбутаны.

6. Напишите уравнения реакций бромистого этила с соединениями, формулы которых приведены: KCN, NaOH, Mg(эфир), CH_3COONa , CH_3-CH_2-ONa , Na(мет.)

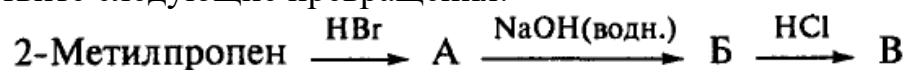
7. Какие вещества образуются при взаимодействии 1-хлорбутана и 2-метил-2-хлорпропана со спиртовым раствором щелочи? Приведите уравнения реакций. Назовите продукты.

8. Напишите уравнения реакций иодистого изобутила с аммиаком, металлическим натрием, магнием в абсолютном эфире, водным раствором гидроксида натрия, спиртовым раствором гидроксида калия, ацетатом серебра, этилатом натрия.

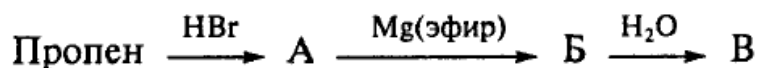
9. Осуществите следующие превращения:



10. Осуществите следующие превращения:



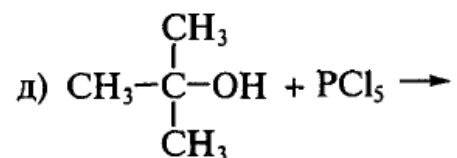
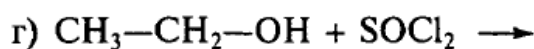
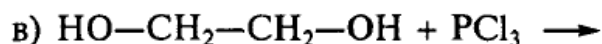
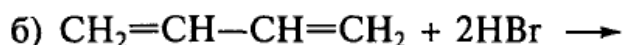
11. Осуществите следующие превращения:



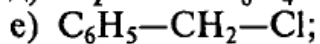
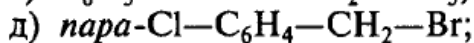
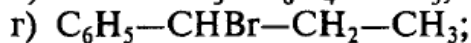
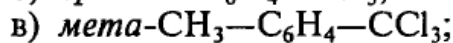
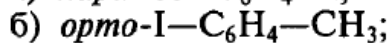
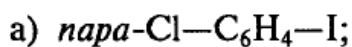
12. Осуществите следующие превращения:



13. Закончите уравнения следующих реакций. Назовите образующиеся галогенпроизводные:



14. Назовите согласно систематической номенклатуре соединения, формулы которых приведены:



15. Напишите структурные формулы всех изомерных галогенпроизводных ароматического ряда состава: C₆H₄Cl₂, C₆H₃Br₃. Назовите их.

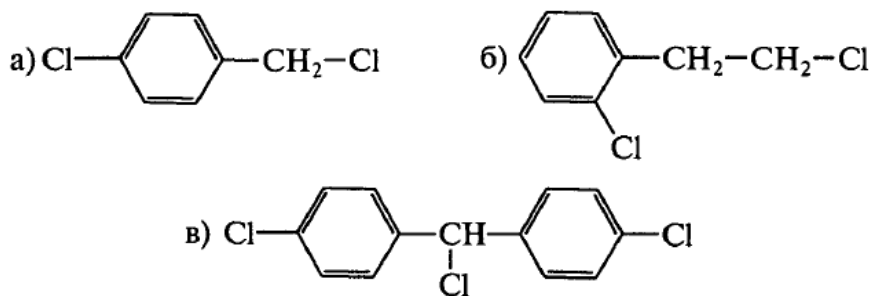
16. Напишите уравнения реакций хлорбензола: а) с бромом в присутствии катализатора; б) с нитрующей смесью. Назовите продукты.

17. Сравните подвижность хлора в реакциях нуклеофильного замещения в винилхлориде, бензилхлориде, хлорбензоле, аллилхлориде. Поясните.

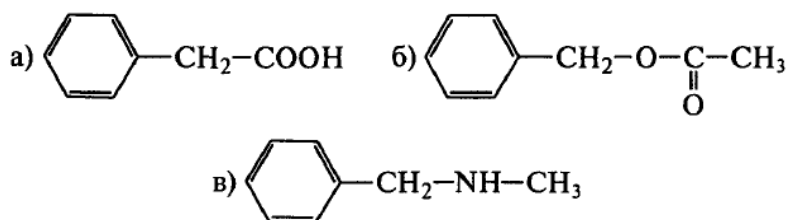
18. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии бромбензола в абсолютном эфире с натрием и магнием. Какой продукт образуется, если на вещество, полученное по второй реакции, подействовать оксидом углерода (+4), а затем разбавленной соляной кислотой?

19. Напишите уравнения реакций бензилхлорида с водным раствором гидроксида натрия при нагревании, цианидом натрия, этилатом натрия, аммиаком, нитратом серебра.

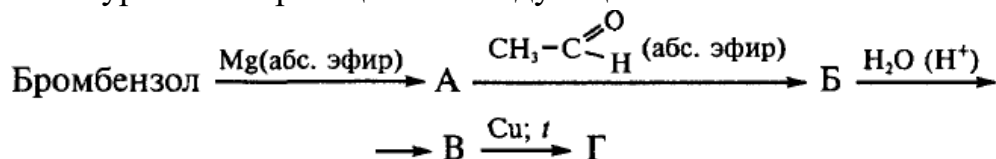
20. Какие вещества будут образовываться при кипячении с водным раствором щелочи соединений, формулы которых приведены:



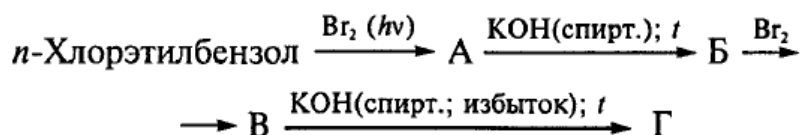
21. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из бензилбромида можно получить вещества, формулы которых приведены:



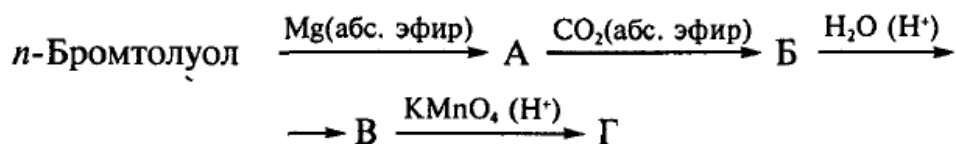
22. Напишите уравнения реакций по следующей схеме:



23. Напишите уравнения реакций по следующей схеме:



24. Напишите уравнения реакций по следующей схеме:



25. Какие трехзамещенные производные бензола могут образоваться при хлорировании в присутствии хлорида алюминия: орто-нитрохлорбензола, 4-гидроксибензолсульфокислоты, пара-нитробромбензола, метанитробензолсульфокислоты, пара-хлорбензойной кислоты? Написать уравнения соответствующих реакций.

Занятия 7, 8. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

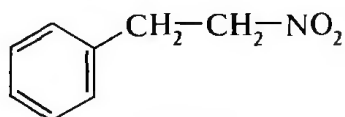
Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение нитросоединений.

Теоретическая часть

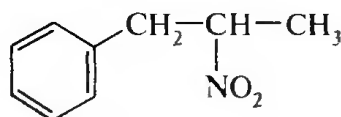
Нитросоединениями называются производные углеводородов общей формулы R-NO₂, имеющие в своем составе нитрогруппу, непосредственно связанную с алифатическим или ароматическим углеводородным радикалом.

Классификация. В зависимости от природы углеводородного радикала, с которым связана нитрогруппа, различают:

- 1) алифатические нитросоединения
 - насыщенные (нитроалканы)
 - ненасыщенные (нитроалкены, нитроалкины)
- 2) ароматические нитросоединения
 - соединения, содержащие нитрогруппу, связанную с атомом углерода ароматического ядра;
 - соединения, содержащие нитрогруппу в боковой цепи:



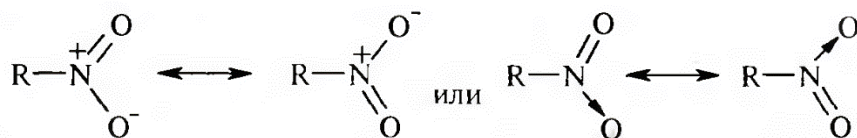
1-нитро-2-фенилэтан



2-нитро-1-фенилпропан

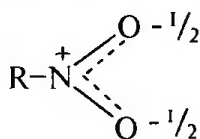
Электронно-структурная формула нитросоединений

Нитрогруппа имеет плоское строение, атомы азота и кислорода находятся в состоянии *sp*²-гибридизации. Электронное строение нитрогруппы можно представить с помощью граничных (резонансных) структур:



Один из атомов кислорода соединен с атомом азота двойной связью, а другой — *семиполярной* связью (от англ. *semi* — наполовину), т. е. связь нитрогруппы является полуполярной.

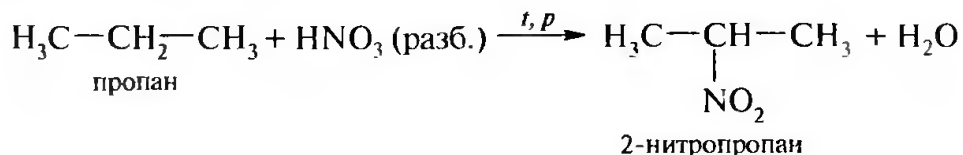
В действительности вследствие сопряжения оба атома кислорода в нитрогруппе равноценны, поэтому ее строение можно представить следующим образом:



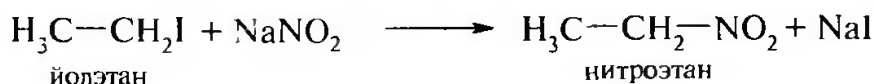
Нитросоединения алифатического ряда

Способы получения

1. *Нитрование алканов (реакция Коновалова).* На предельный углеводород действуют разбавленной азотной кислотой (10—25%) при повышенной температуре и давлении.

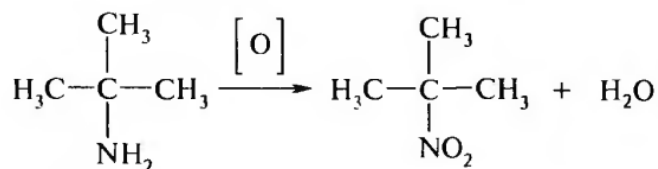


2. Действие солей азотистой кислоты на галогенопроизводные алканов:



Данную реакцию целесообразно проводить в среде апротонного растворителя для уменьшения образования побочных продуктов — эфиров азотистой кислоты.

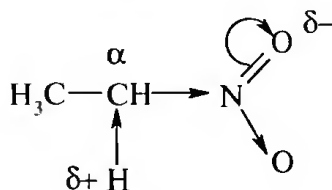
3. *Окисление трет-алкиламинов.* Данный способ используют только для получения третичных нитросоединений:



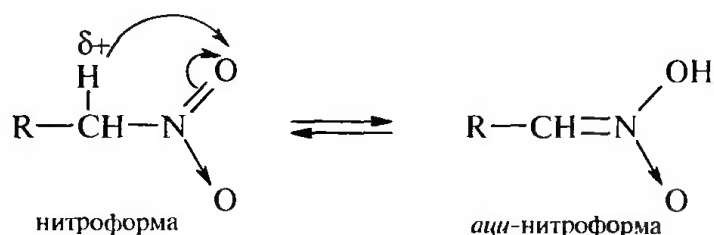
Химические свойства

Для нитросоединений характерны два ряда реакций:

- реакции с участием *нитрогруппы*;
- реакции с участием подвижных атомов водорода при α -углеродном атоме.



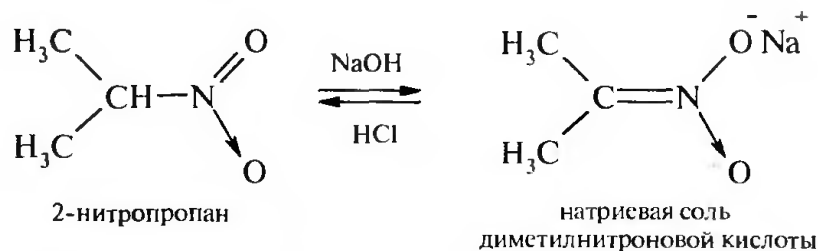
1. *Таутомерия и образование солей.* Благодаря наличию подвижного атома водорода при α -углеродном атоме первичные и вторичные нитросоединения являются таутомерными веществами.



В растворе между этими формами устанавливается динамическое равновесие. Такой вид таутомерии получил название — *аци-нитро-таутомерии*. В нейтральной среде равновесие почти полностью смещено в сторону нитроформы.

В щелочной среде равновесие смещается в сторону *аци*- нитроформы.

Так, первичные и вторичные нитроалканы растворяются в водном растворе щелочи, образуя соли нитроновых кислот.

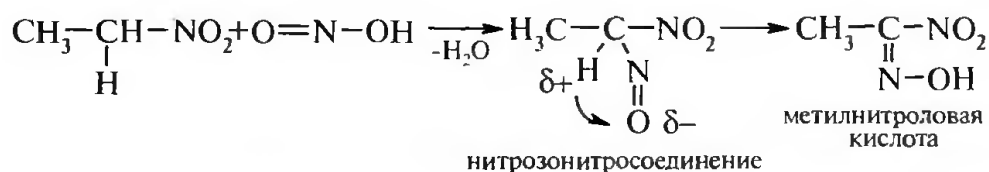


Соли нитроновых кислот легко разрушаются минеральными кислотами с образованием исходных нитроалканов.

Третичные нитросоединения в виду отсутствия подвижных атомов водорода при α -углеродном атоме не способны к таутомерии, а следовательно не взаимодействуют со щелочами.

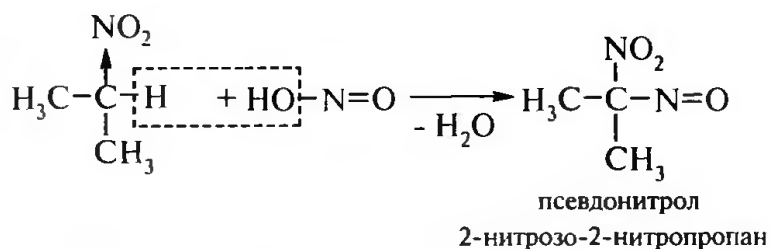
2 *Реакция с азотистой кислотой.* Первичные, вторичные и третичные нитросоединения по разному относятся к действию азотистой кислоты. В реакцию с HNO_2 вступают только те нитросоединения, у которых есть подвижные атомы водорода при α -углеродном атоме.

Первичные нитропроизводные образуют алкилнитроловые кислоты:



Нитроловые кислоты растворяются в щелочах, образуя соли, окрашенные в красный цвет.

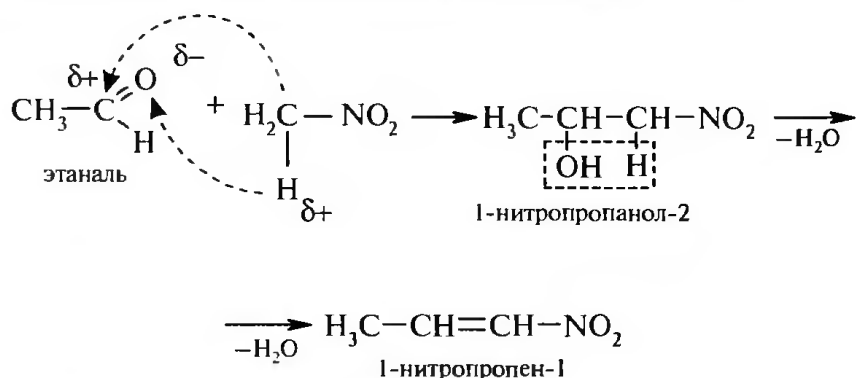
Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой образуют псевдонитролы (*нитрозо-нитросоединения*):



Третичные нитросоединения не реагируют с азотистой кислотой.

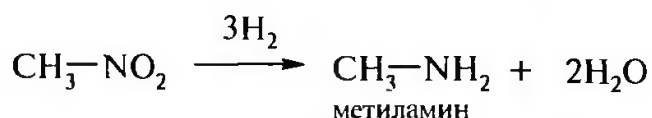
!!! Реакцию с азотистой кислотой используют для отличия первичных, вторичных и третичных нитросоединений друг от друга.

3. *Реакция конденсации с альдегидами и кетонами.* За счет подвижных атомов водорода в α -положении нитросоединения (метиленовая компонента) способны в слабощелочной среде вступать в реакции конденсации с альдегидом с образованием нитроспиртов (нитроалканолов):



Нитроспирты легко дегидратируются с образованием непредельных нитросоединений.

4. *Реакция восстановления.* При восстановлении нитроалканов образуются алкиламины:

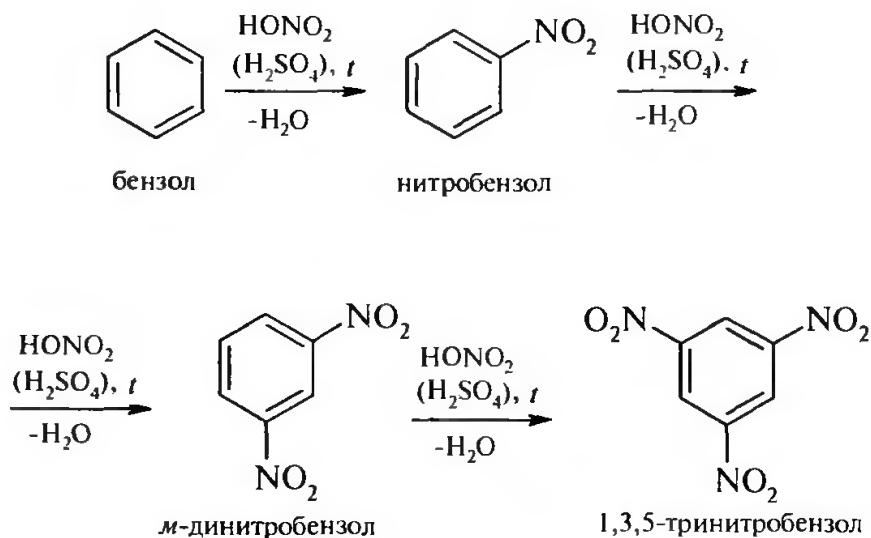


Нитросоединения алифатического ряда обладают сильным местным раздражающим действием и являются относительно токсичными веществами. Они относятся к клеточным ядам общего действия, особенно опасны для печени. Очень токсичны хлорсодержащие нитропарафины и непредельные нитросоединения.

Нитросоединения ароматического ряда (нитроарены)

Способы получения

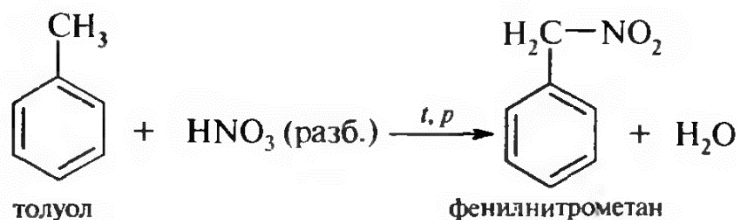
1. *Нитрование аренов.* Нитросоединения, содержащие нитрогруппу, связанную с ароматическим радикалом, получают нитрованием аренов смесью концентрированных азотной и серной кислот, называемой «нитрующей смесью». Реакция протекает по механизму электрофильного замещения (S_E).



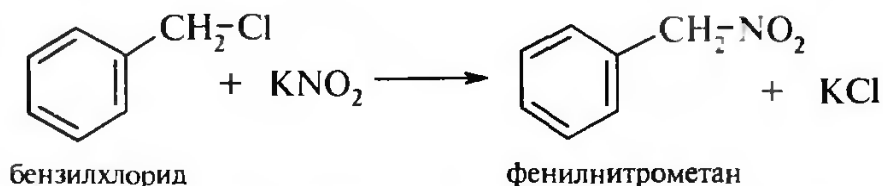
Максимально в бензольное ядро можно ввести три нитрогруппы.

Нитрогруппа настолько дезактивирует бензольное ядро, что для введения второй нитрогруппы требуются более жесткие условия, а третья вводится с большим трудом.

2. *Введение нитрогруппы в боковую цепь.* Введение нитрогруппы в боковую цепь осуществляется по реакции Коновалова разбавленной азотной кислотой при повышенной температуре и давлении. Реакция протекает по радикальному механизму (S_R).



Другим способом введения нитрогруппы в боковую цепь является реакция взаимодействия алкилгалогенидов с солями азотистой кислоты:



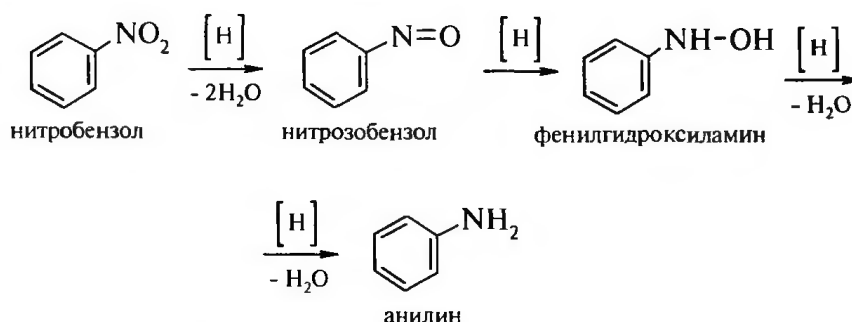
Химические свойства

Обладая электроакцепторными свойствами ($-I$, $-M$), нитрогруппа в целом понижает электронную плотность бензольного ядра, тем самым уменьшает его реакционную способность в реакциях электрофильного замещения (S_E) и создает возможность для протекания реакций, идущих по механизму нуклеофильного замещения (S_N). Для нитроаренов возможны реакции по нитрогруппе и по ароматическому ядру.

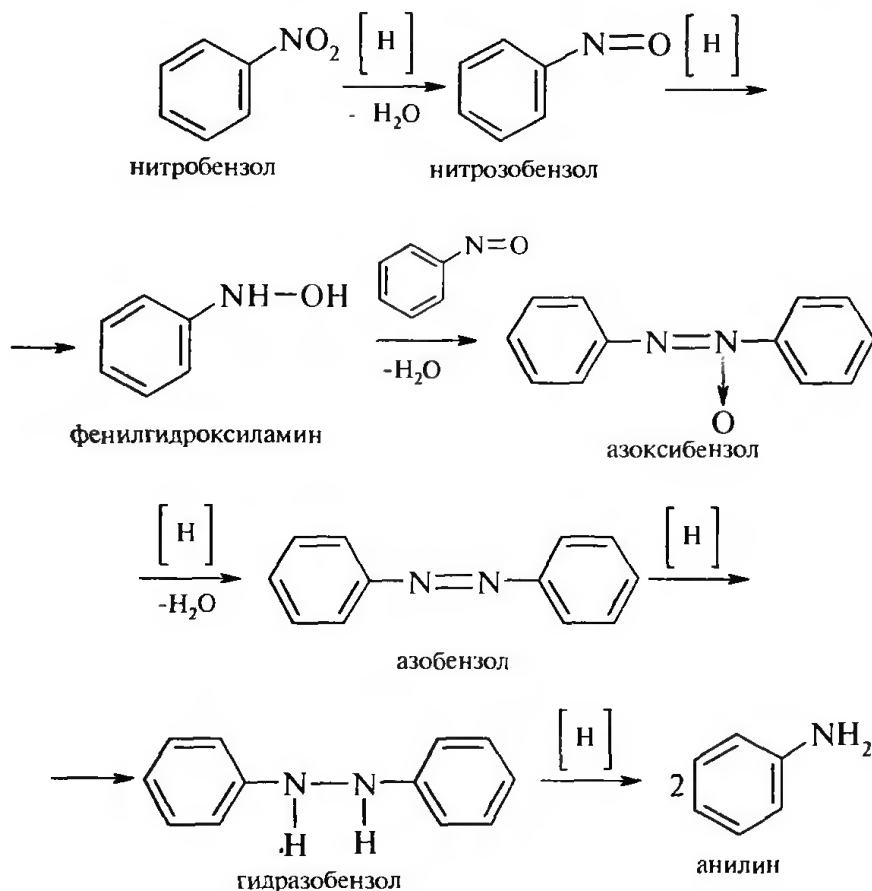
1. Реакции с участием нитрогруппы

Реакция восстановления (реакция Зинина). При восстановлении ароматических нитросоединений образуются ароматические амины. В зависимости от pH реакционной среды процесс восстановления может идти по двум направлениям, отличающимся образованием разных промежуточных продуктов.

В нейтральной и кислой среде ($\text{pH} < 7$) в качестве промежуточных соединений образуются ароматические нитрозосоединения и арилгидроксиламины:



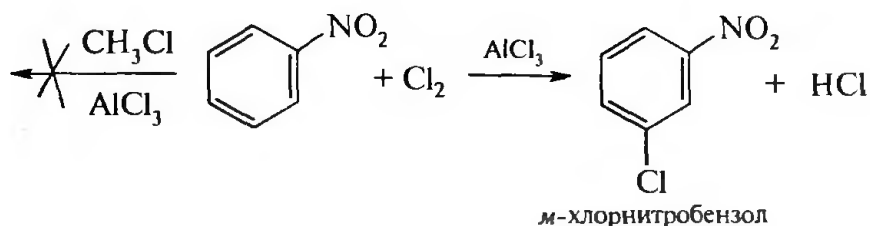
В щелочной среде ($\text{pH} > 7$) происходит конденсация образующихся в процессе реакции нитрозосоединений с арилгидроксиламином и образуются азоксисоединения. Последние присоединяют водород и превращаются в гидразосоединения, которые, в свою очередь, легко переходят в ариламины:



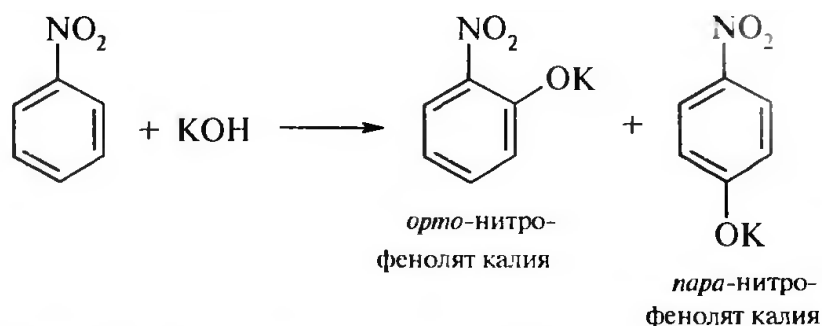
Реакцию восстановления нитроаренов в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) можно остановить на любой из приведенных стадий. Она служит основным способом получения азо- и гидразосоединений. Реакция открыта в 1842 году русским ученым Н.Н. Зининым.

2. Реакции по ароматическому ядру

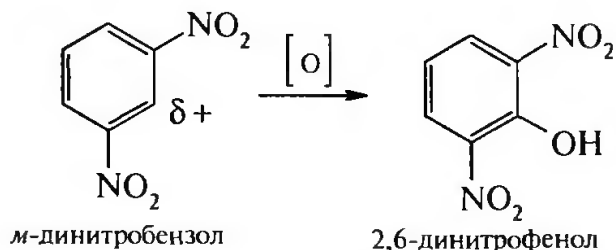
Реакции электрофильного замещения (S_E). Под влиянием нитрогруппы ($-I; -M$) понижается реакционная способность бензольного ядра в реакциях электрофильного замещения. Так, нитробензол не алкилируется в условиях реакции Фриделя — Крафтса, но может вступать в реакции нитрования, галогенирования, сульфирования с образованием мета-замещенных нитроаренов:



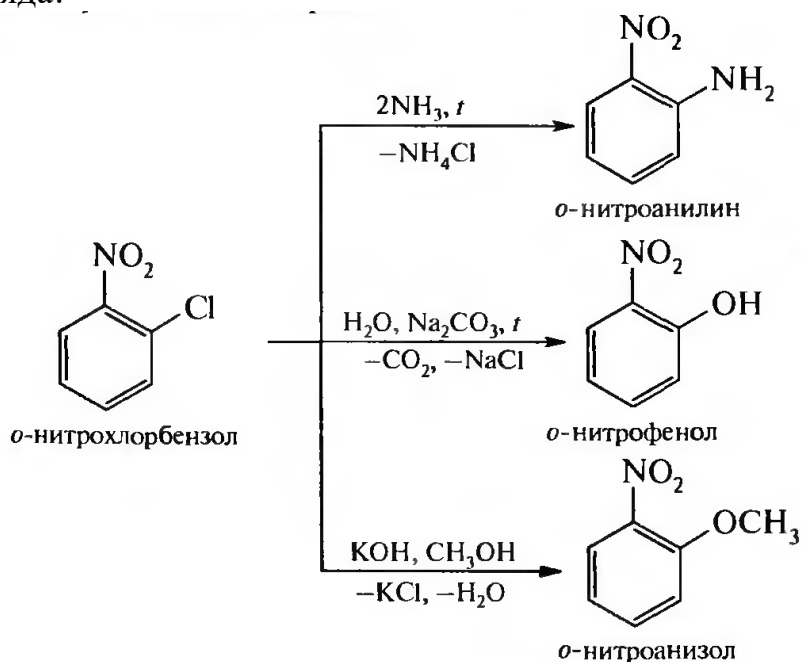
Реакции нуклеофильного замещения (S_N). Пониженная электронная плотность в ароматическом ядре нитроаренов создает возможность для протекания реакций нуклеофильного замещения в аренах. В реакциях S_N нитрогруппа направляет заместитель в *орто*- и пара-положения:



Соединения, содержащие две и более нитрогруппы, придают повышенную подвижность атомам водорода, находящимся в *орто*- и пара-положениях бензольного ядра. Так, сам нитробензол не окисляется, а динитробензол окисляется легко.



По этой же причине легко замещается атом хлора в молекуле *о*-нитрохлорбензола. Это позволяет получать различные нитропроизводные ароматического ряда:



Нитросоединения ароматического ряда имеют большое значение. Это исходные вещества в производстве синтетических красителей, полимеров, моющих средств и ингибиторов коррозии. Ряд нитросоединений находят

применение в качестве биологически активных веществ. Так, эфиры фосфорной кислоты, содержащие нитроарильные фрагменты, являются инсектицидами, производные 2,4-динитрофенола — гербициды; на основе нитропроизводных, обладающих антибактериальным действием, созданы лекарственные препараты (левомицетин, синтомицин, фуразолидон и др.). Некоторые ароматические нитросоединения применяются как душистые вещества.

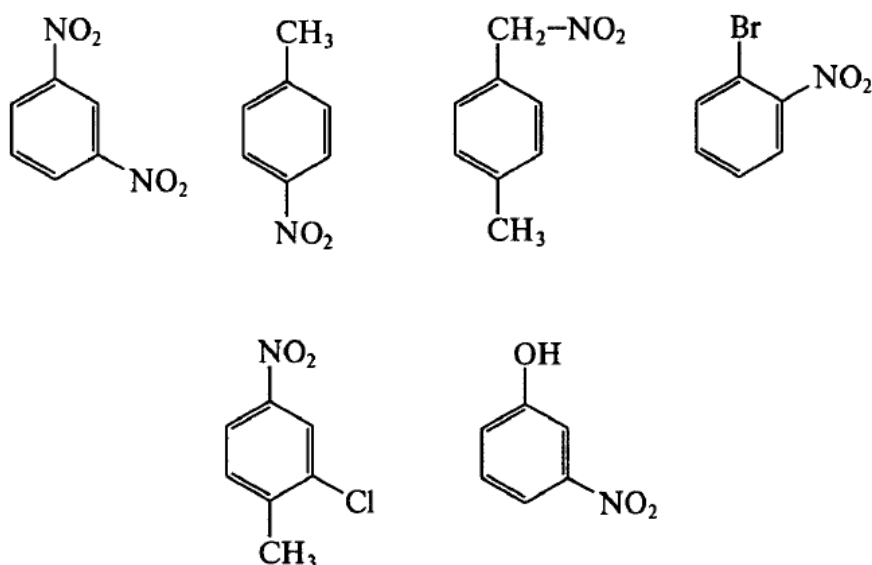
Ароматические нитросоединения угнетают нервную и особенно кровеносную системы, нарушая снабжение организма кислородом.

Вопросы для самоконтроля

1. Строение нитрогруппы.
2. Классификация и номенклатура нитросоединений.
3. Нитросоединения алифатического ряда. Способы получения.
4. Химические свойства нитросоединений алифатического ряда: реакции с участием нитрогруппы и реакции с участием подвижных атомов водорода при α -углеродном атоме.
5. Нитросоединения ароматического ряда. Способы получения.
6. Химические свойства нитроаренов: реакции по нитрогруппе и ароматическому кольцу. Значение ароматических нитросоединений.

Задания

1. Составьте структурные формулы следующих нитросоединений: орто-нитротолуол, мета-этилнитробензол, 4-пропилнитробензол, кумол, 2,4,6-тринитротолуол, 3-нитрогексан, 3,5-динитрогексан, 2,4,6-тринитрофенол.
2. Дайте названия соединениям, формулы которых приведены:



3. Приведите структурные формулы изомерных нитросоединений состава $C_7H_7O_2N$. Назовите их.

4. Напишите формулы предельных граничных структур и мезоформу нитробензола. К ориентантам какого рода относится нитрогруппа? Приведите пример реакции.

5. Какое из двух динитропроизводных легче перевести в тринитропроизводное:

а). 2,4-динитротолуол или 2,4-динитроизопропилбензол;

б). 2,4-динитротолуол или 2,4-динитрофенол;

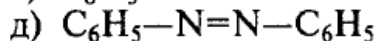
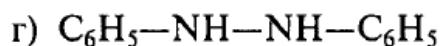
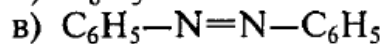
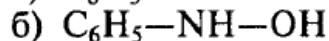
в). 2,4-динитрохлорбензол или 2,4-динитроанизол (анизол-метоксибензол);

г). 2,4-динитротолуол или 2,4-динитрохлорбензол?

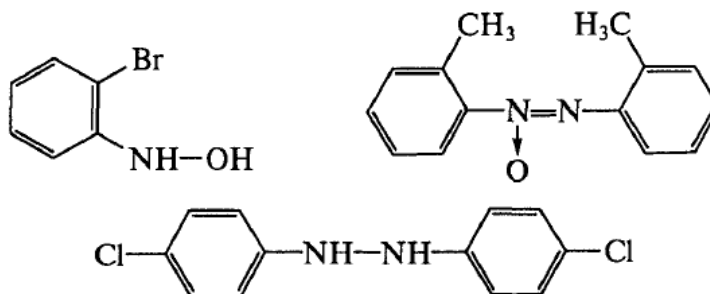
Поясните, напишите уравнения реакций.

6. Из симметричного тринитробензола получите пикриновую кислоту. Чем объясняется легкость протекания данной реакции?

7. Назовите промежуточные продукты восстановления нитробензола, формулы которых приведены:



8. При восстановлении каких нитросоединений могут быть получены промежуточные продукты, формулы которых приведены. Напишите структурные формулы исходных соединений, дайте им названия.



9. Напишите уравнения реакций получения:

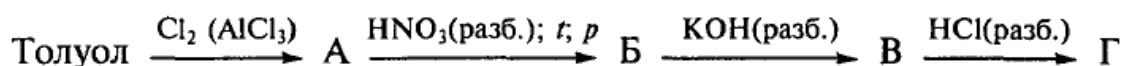
а). мета-аминофенола из мета-нитробензолсульфокислоты;

б). мета-нитроанилина из мета-динитробензола;

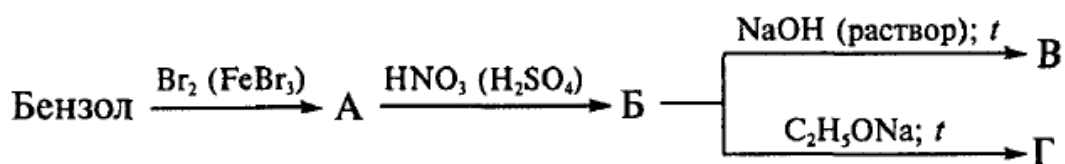
в). бензиламина из толуола.

10. Какие из следующих соединений будут взаимодействовать с водным раствором щелочи: нитробензол, нитрометан, пара-нитротолуол, нитроциклогексан, 1-нитро-1-фенилпропан, мета-динитробензол.

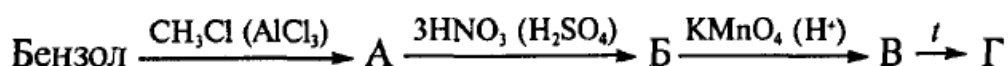
11. Напишите уравнения реакций, протекающих по следующей схеме:



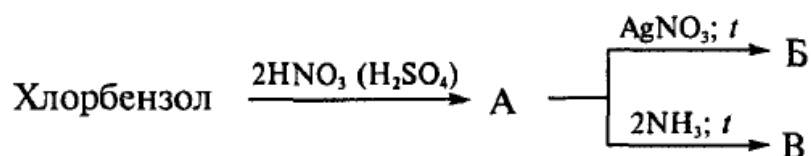
12. Напишите уравнения реакций, протекающих по схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты.



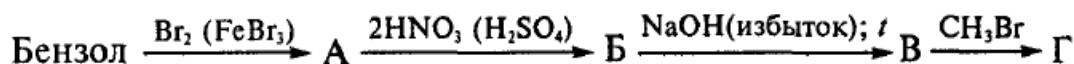
13. Напишите уравнения реакций, протекающих по схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты.



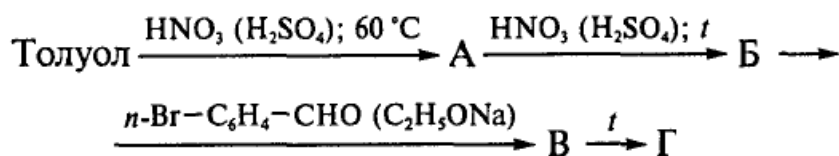
14. Напишите уравнения реакций, протекающих по схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты.



15. Напишите уравнения реакций, протекающих по схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты



16. Напишите уравнения реакций, протекающих по схеме. Назовите промежуточные и конечные продукты



17. Предложите схемы синтеза: пара-аминоанизола из хлорбензола, 2,4,6-тринитроанилина из бензола.

18. Приведите схемы синтеза моно-, ди- и тринитротолуолов; укажите условия проведения реакций на каждой стадии.

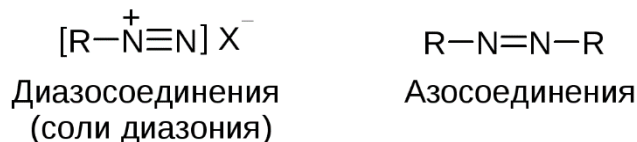
19. Из пропана и неорганических соединений получите изомерные бромнитробензолы. С каким из изомеров при введении второй нитрогруппы реакция пойдет с более высокой скоростью?

Занятия 9- 11. ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение диазо- и азо-соединений.

Теоретическая часть

Это соединения, содержащие группу из двух атомов азота:

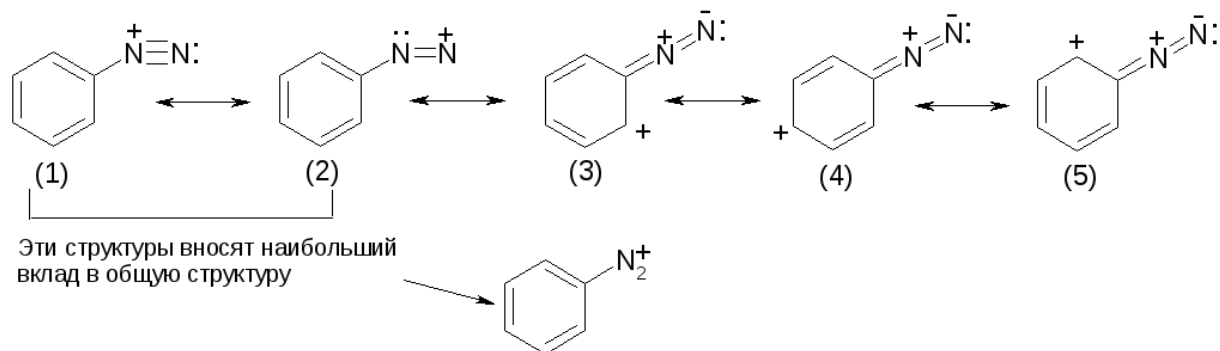


Соли диазония часто неустойчивы и разлагаются с выделением азота, но более устойчивые из них обладают высокой реакционной способностью и нашли широкое применение в органическом синтезе.

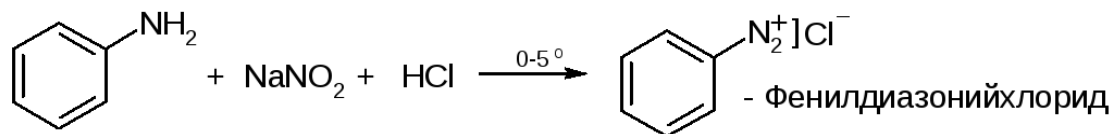
Азосоединения окрашены и широко применяются в качестве красителей (т.н. "анилиновые красители").

Ароматические соли диазония

Относительно устойчивы (при температуре не выше 5°) за счет делокализации (+)-заряда по ароматическому кольцу:



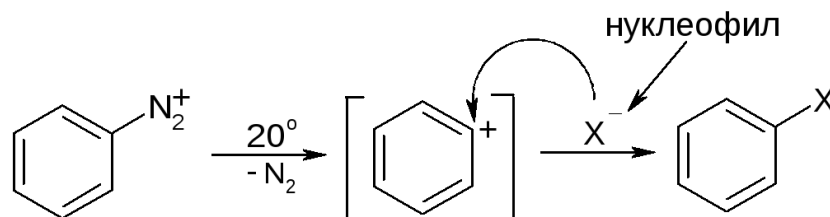
Получение ароматических солей диазония



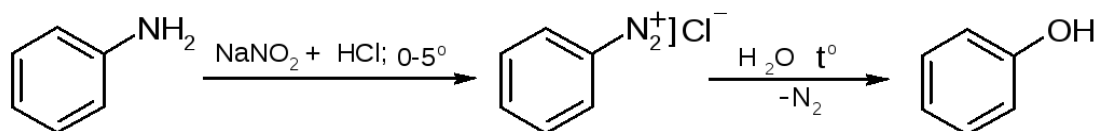
Химические свойства ароматических солей диазония

Реакции с выделением азота

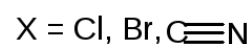
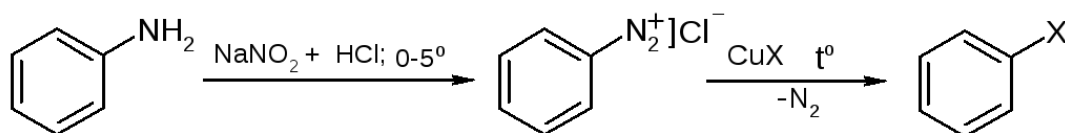
Общая схема



1. Замещение ароматической аминогруппы на гидроксильную:

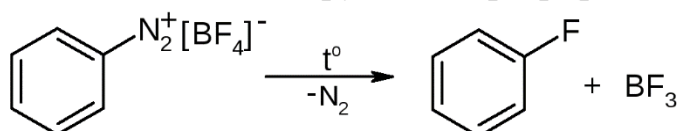


2. Замещение ароматической аминогруппы на Cl, Br, CN-группу (реакция Зондмейера):

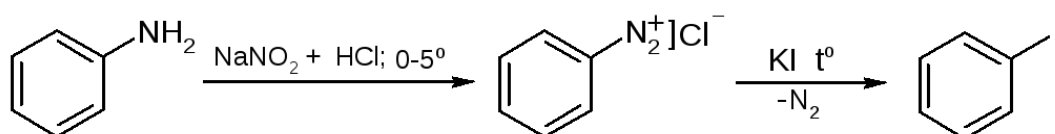


Реакция идет по радикальному механизму с промежуточным восстановлением иона Cu^+

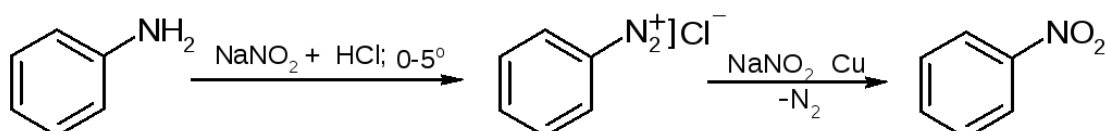
3. Замещение ароматической аминогруппы на фтор (реакция Шимана):



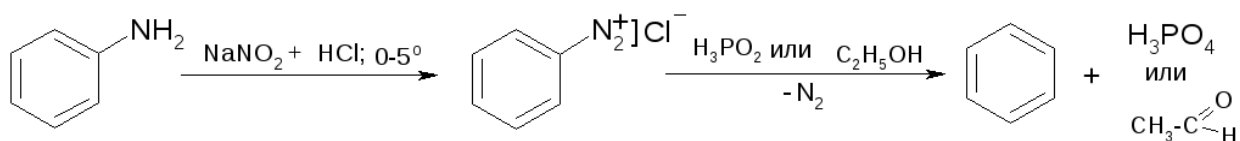
4. Замещение ароматической аминогруппы на йод:



5. Замещение ароматической аминогруппы на нитрогруппу:



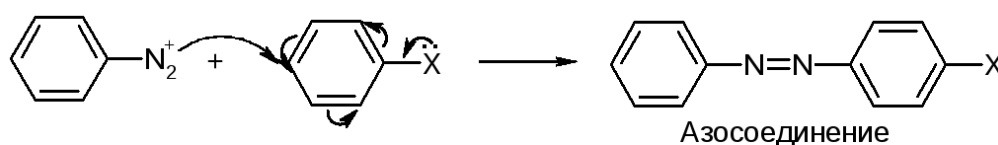
6. Замещение ароматической аминогруппы на водород (восстановление):



Реакции без выделения азота

1. Азосочетание

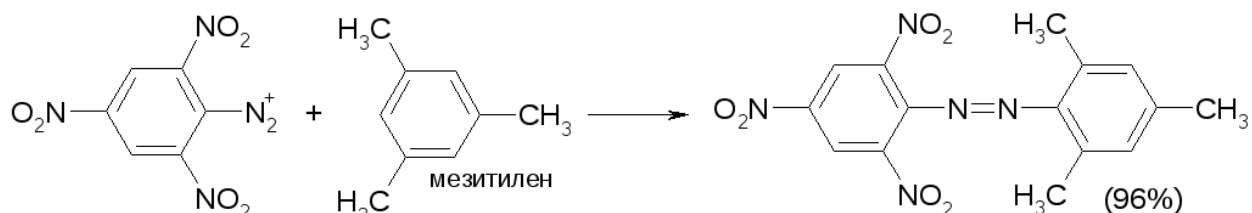
Катион диазония – электрофил, атакующий ароматический цикл с избыточной электронной плотностью:



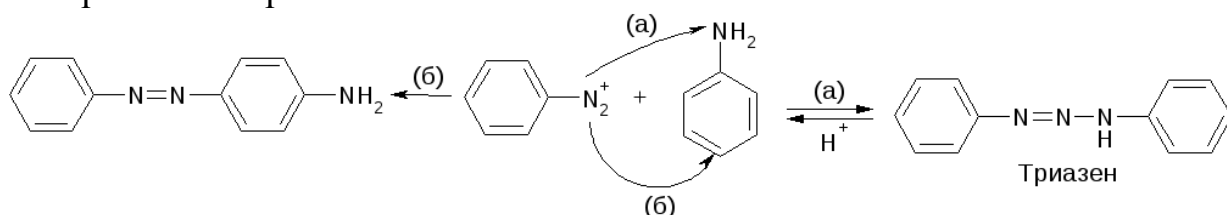
X - сильный ЭД (OH, OR, NH₂, NR₂)

Из-за большого объема электрофила реакция идет преимущественно в пара-положение (в орто-положение только, если пара-положение занято).

Электроноакцепторные заместители в цикле арилдиазония усиливают его электрофильность, и в таких случаях азосочетание идет с субстратами, не имеющими сильных электронодонорных заместителей, например:

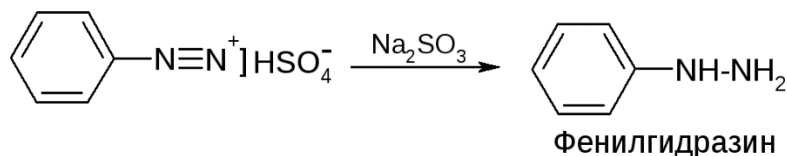


2. Образование триазенов



Конкуренция за электрофил двух реакционных центров. При недостатке кислоты или избытке амина реакция идет по пути образования триазенов (а). Последние неустойчивы в кислой среде – диссоциируют с образованием арилдиазония и ариламина.

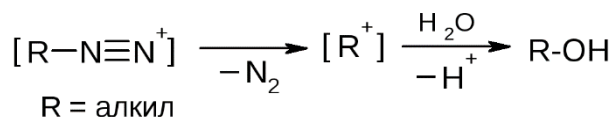
3. Восстановление (гидрирование)



- это удобный способ получения арилгидразинов.

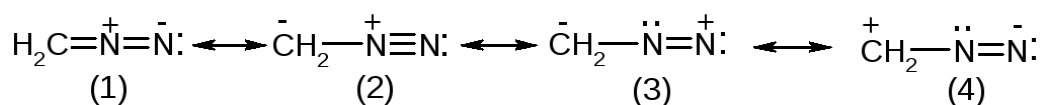
Алифатические диазосоединения

Алифатические соли диазония крайне неустойчивы и сразу распадаются с выделением азота:



Относительно устойчивые алифатические диазосоединения по строению отличаются от солей диазония.

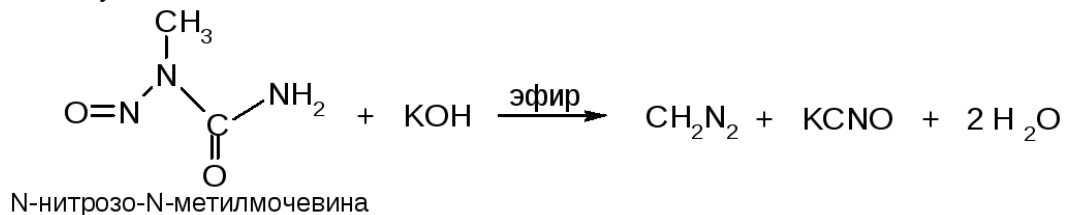
Диазометан



Структуры (1) и (2) вносят наибольший вклад в общую структуру.

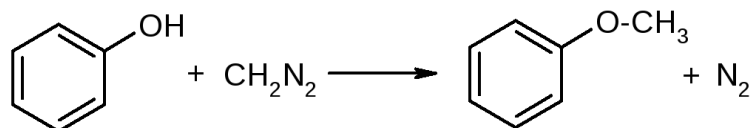
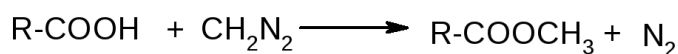
Диазометан – газ желто-зеленого цвета (т.кип. 24°). Очень токсичен и взрывоопасен. Относительно устойчив при температуре не выше 5°. В чистом виде его не выделяют, а получают и используют в виде эфирного раствора.

Способ *получения* диазометана:

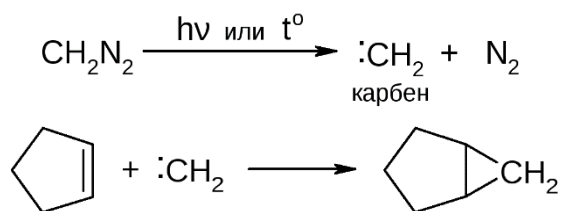


Алкилирующие свойства диазоалканов

Диазометан в мягких условиях (20° без катализатора) метилирует карбоновые кислоты, фенолы:

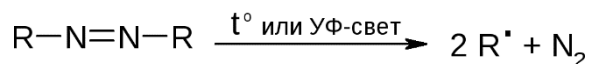


Присоединение диазоалканов к двойной связи



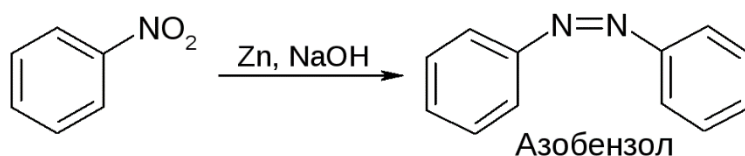
Азосоединения R-N=N-R

Алифатические азосоединения неустойчивы:

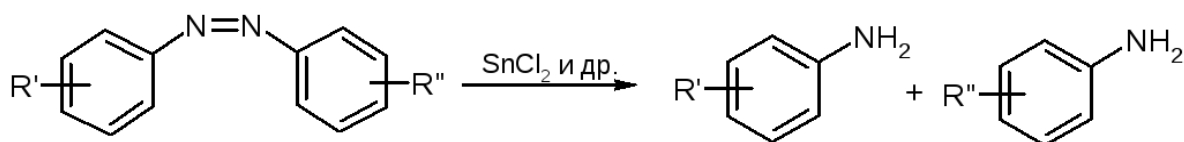


Ароматические азосоединения

Производные азобензола:



Восстановительное расщепление азосоединений



Вопросы для самоконтроля

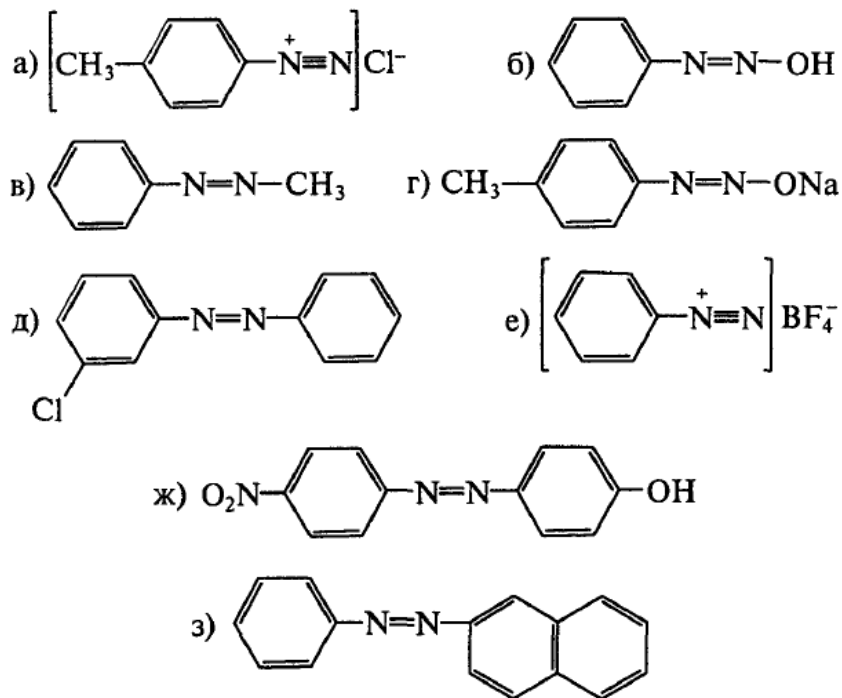
1. Соли диазония. Диазотаты. Номенклатура диазо- и азосоединений.
2. Способы получения солей арендиазония.
3. Химические свойства солей диазония: реакции с и без выделения азота.

Образование диазопроизводных.

4. Реакции азосочетания. Механизм реакции азосочетания. Арилгидразины.
5. Азосоединения. Номенклатура и изомерия. Син- и анти-форма геометрических изомеров.
6. Химические свойства азосоединений. Значение азосоединений как красителей и лекарственных препаратов.

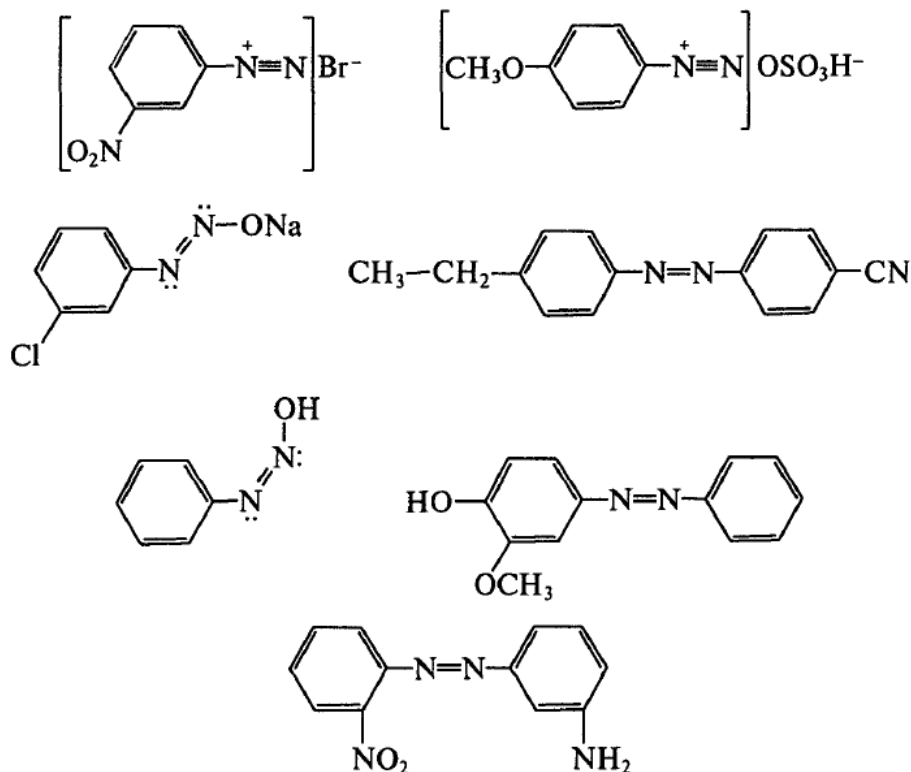
Задания

1. Чем отличается строение диазо- и азо-соединений? К какой из этих групп относятся соединения, структурные формулы которых приведены? Укажите соли диазония, азогруппы, диазогруппы.



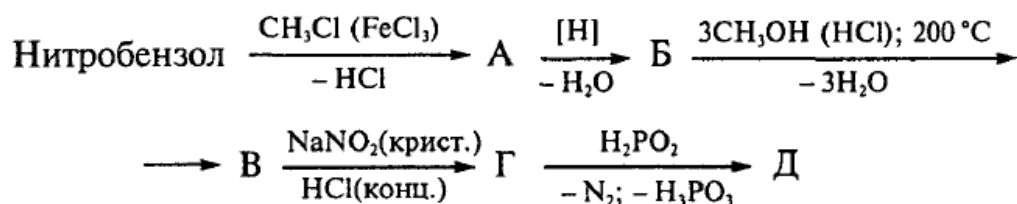
2. Напишите обобщенные структурные формулы следующих соединений: арилдиазоний хлорид, арилдиазоний гидроксид, арилдиазоний гидросульфат, арилдиазогидроксид, азосоединение, диазоаминосоединение.

3. Назовите соединения, структурные формулы которых приведены:



4. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании водных растворов: мета-бромбензолдiazоний хлорида, мета-нитробензолдiazоний гидросульфата, 2,4,6-трихлорбензолдiazоний бромида.

5. Осуществите следующие превращения:



6. Какие вещества образуются при нагревании пара-бромбензолдiazоний хлорида с этанолом в кислой и слабощелочной средах? Напишите уравнения реакций.

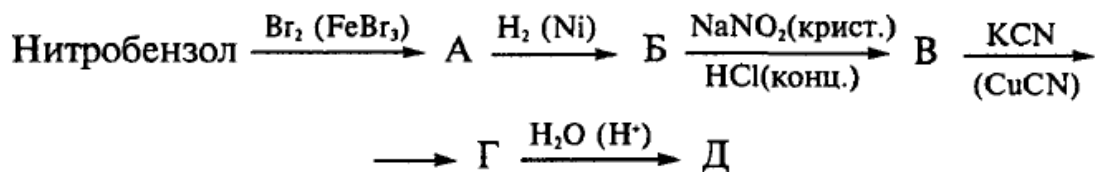
7. Напишите уравнения реакций получения из бензола 3-иодтолуола, 2-иодтолуола.

8. Составьте схему получения по реакции Зандмейера следующих веществ: а). хлорбензола из анилина; б). мета-нитрохлорбензола из мета-нитроанилина.

9. Составьте схемы взаимодействия пара-толилдiazоний хлорида с цианидом калия (в присутствии цианида меди (+1)), роданидом натрия в присутствии роданида меди (+1), нитритом натрия (в присутствии нитрита меди (+1)).

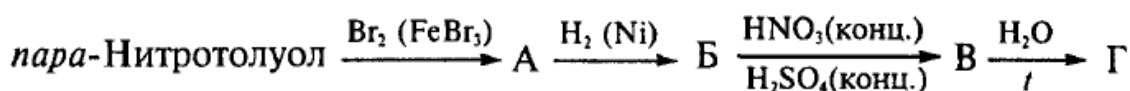
10. Предложите схемы синтеза из пара-нитроанилина следующих соединений: пара-нитрофенола, пара-нитрохлорбензола.

11. Напишите уравнения реакций по схеме:

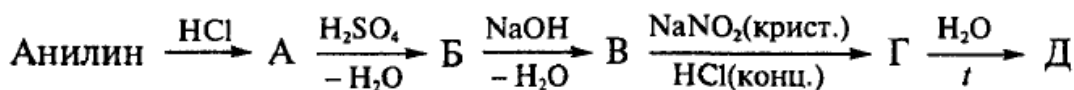


12. Используя реакцию диазотирования, напишите уравнения реакций получения из бензола трех изомерных ароматических дикарбоновых кислот: фталевой, изофталевой и терефталевой.

13. Какое вещество является главным продуктом в следующем превращении? Напишите уравнения реакций.



14. Напишите уравнения реакций по схеме:



15. Какие из приведенных соединений могут образовывать соли диазония: мета-броманилин, N-метиланилин, пара-нитроанилин, N, N-диметиланилин.

Занятия 12-14. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ТИОЛЫ. ТИОЭФИРЫ.

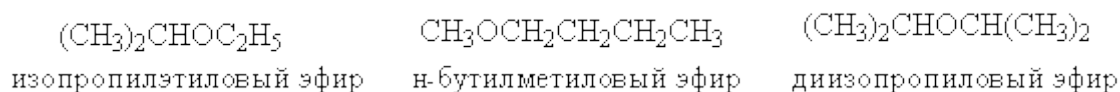
Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение простых эфиров, тиоспиртов и тиоэфиров.

Теоретическая часть

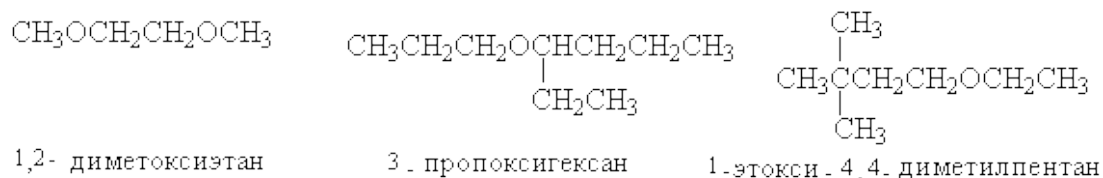
Простые эфиры

Номенклатура

Согласно тривиальной номенклатуре простые эфиры называют по радикалам, связанным с атомом кислорода, добавляя слово "эфир".



По номенклатуре ИЮПАК эфиры рассматривают как алкоксиалканы. Корень слова определяет самая длинная алкильная группа.



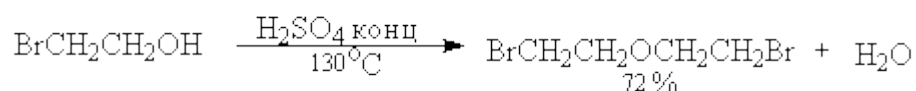
Простые эфиры относятся к числу малореакционноспособных веществ и стабильны по отношению ко многим реагентам, но они чувствительны по отношению к кислороду и легко образуют взрывчатые гидроперекиси, которые являются причиной взрыва при неосторожном обращении.

Получение простых эфиров

Существует три общих метода получения простых эфиров: межмолекулярная дегидратация спиртов, алкоксимеркурирование алкенов и реакция Вильямсона.

1. Межмолекулярная дегидратация спиртов

Это наиболее старый способ получения простых эфиров пригоден для получения симметричных простых эфиров из неразветвленных первичных спиртов.

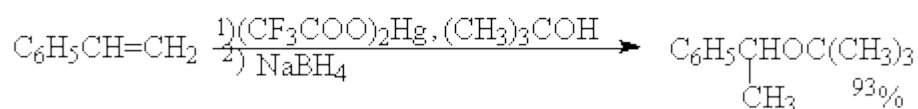
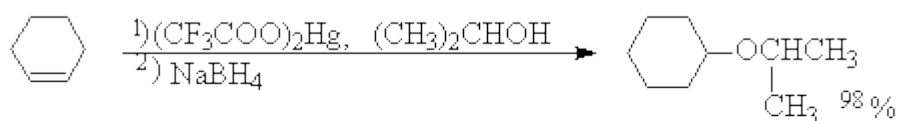
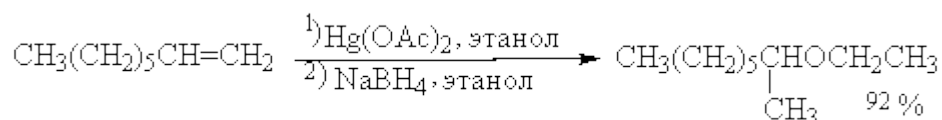


Третичные спирты в этих условиях образуют алкены в результате внутримолекулярной дегидратации. Межмолекулярная дегидратация имеет крайне ограниченное применение в практике. В промышленности этим способом получают диэтиловый, дибутиловый и ряд простейших эфиров,

2. Алкоксимеркурирование алкенов

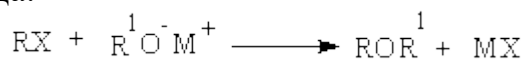
Алкоксимеркурирование алкенов по существу аналогично оксимеркурированию, где роль "внешнего" нуклеофильного агента выполняет спирт, который используют в качестве растворителя. Для получения эфиров, содержащих третичную или вторичную алкильную группу в качестве электрофильного агента целесообразно использовать трифторацетат ртути.

Демеркурирование осуществляют с помощью боргидрида натрия. Суммарный результат соответствует присоединению спирта по двойной связи алкена в соответствии с правилом Марковникова.

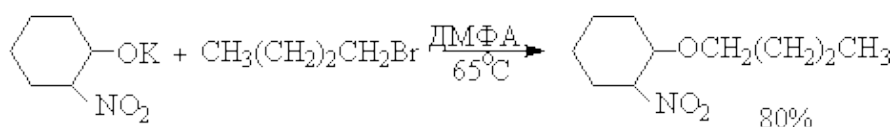
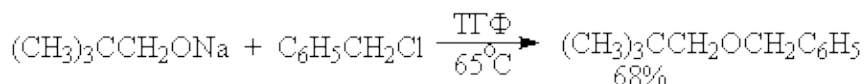
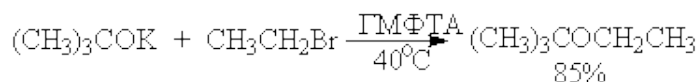


3. Синтез простых эфиров по Вильямсону

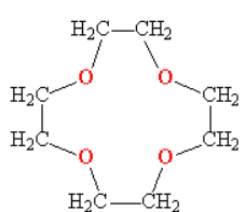
Синтез простых эфиров по Вильямсону заключается во взаимодействии алкилгалогенидов с алкоголятами щелочных металлов. По существу реакция Вильямсона представляет собой классический пример S_{N2} замещения у насыщенного атома углерода.



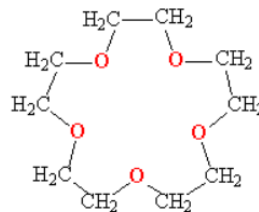
Так можно получать как симметричные, так и несимметричные эфиры.



Эта старая реакция неожиданно обрела второе рождение после открытия нового класса простых эфиров-краун-эфиров. Краун-полиэфирами называют макроциклические полиэфиры, содержащие несколько атомов кислорода в цикле. В названиях краун-эфиров первая цифра указывает на размер цикла, а вторая определяет число атомов кислорода в цикле.

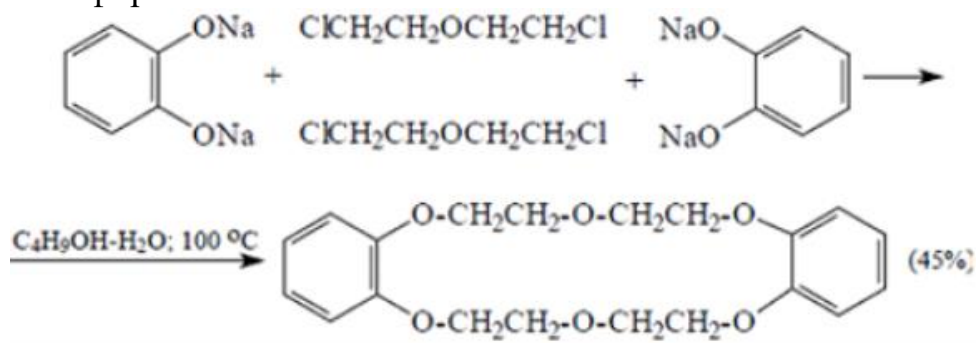


12-краун-4

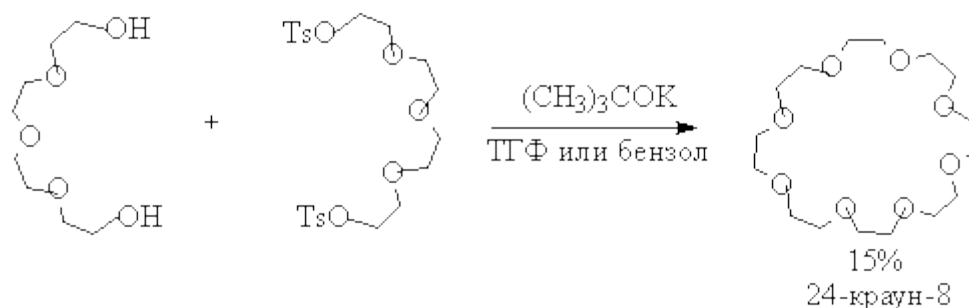


15-краун-5

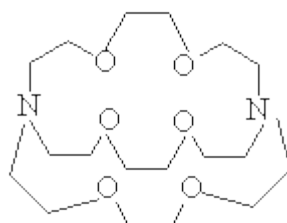
Первый краун-полиэфир - дибензо-18-краун-6 был получен в 1967 году с помощью реакции Вильямсона между динатриевой солью пирокатехина и бис-хлорэтиловым эфиром.



Другие краун-полиэфиры получают при конденсации дигалогенидов или дисульфонов с дианионами диолов. В качестве примеров приведем синтез 24-краун-8.



Краун-полиэфиры образуют стабильные комплексы с катионами непереходных и переходных металлов. Стабильность этих комплексов зависит от соответствия диаметра катиона размеру полости кольца, а также от координационного числа катиона металла. Комплексообразование краун-полиэфиров, их сернистых и азотных аналогов, а также полициклических краун-соединений- так называемых криптандов с катионами металлов составляет самостоятельный раздел современной аналитической химии.

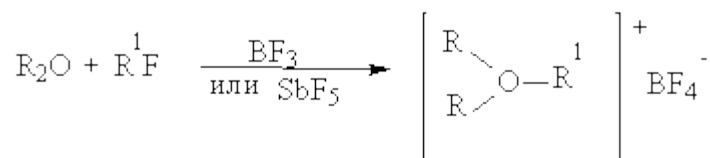


криптанд [2,2,2]

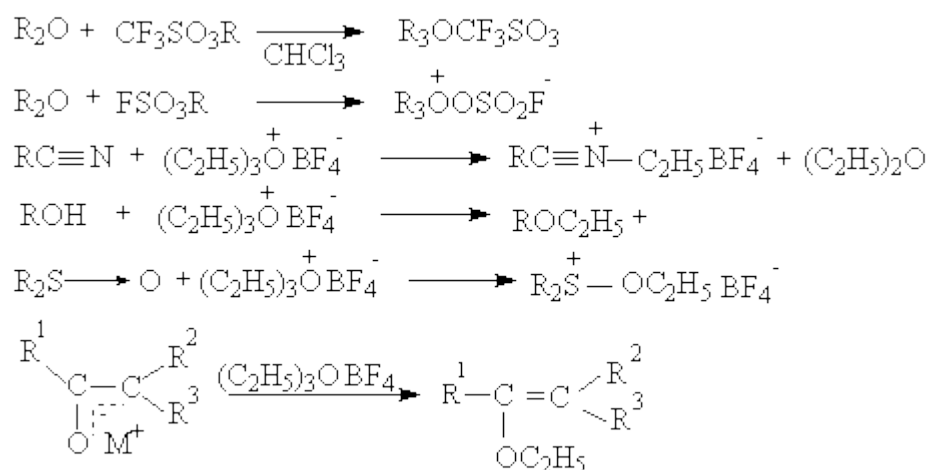
Химические свойства простых эфиров

В химическом отношении простые эфиры характеризуются высокой инертностью по отношению ко многим реагентам, особенно основной природы. Они не расщепляются металлоорганическими соединениями, гидридами и амидами щелочных металлов, а также комплексными гидридами бора и алюминия. Простые эфиры практически незаменимы в качестве растворителей при получении магнийорганических и других металлоорганических соединений, а также для реакций восстановления алюмогидридами и его производными.

Эфиры образуют соли триалкилоксония при взаимодействии с очень сильными алкилирующими агентами.

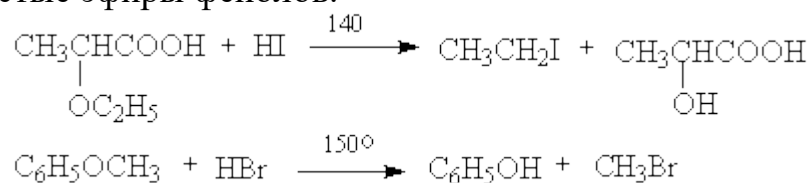


В настоящее время соли триалкилоксония получают при взаимодействии простых эфиров с алкилтрифлатами или алкилфторсульфонатами. Катион триалкилоксония - сильнейший алкилирующий агент почти для любого, даже слабого нуклеофильного агента.

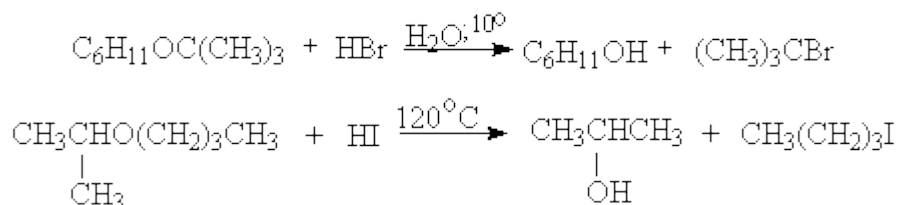


1. Кислотное расщепление простых эфиров

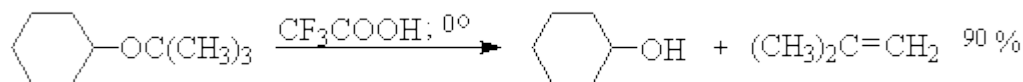
Простые эфиры расщепляются при нагревании до 120-150° с концентрированными водной 48% HBr или HI. В столь же жестких условиях расщепляются простые эфиры фенолов.



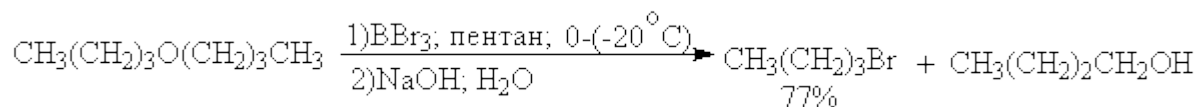
Однако эфиры, содержащие третичную алкильную группу, расщепляются очень легко.



Простые эфиры с третичной алкильной, бензильной или аллильной группами расщепляются в мягких условиях, а в качестве кислотного агента можно использовать трифторуксусную кислоту.

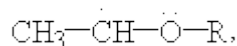


В препаративном отношении гораздо более удобными реагентами для расщепления эфиров являются BCl_3 или BBr_3 . В этих случаях расщепление проходит уже при $-20^\circ C$. Это особенно необходимо при наличии других функциональных групп или тогда, когда возможна изомеризация углеродного скелета.

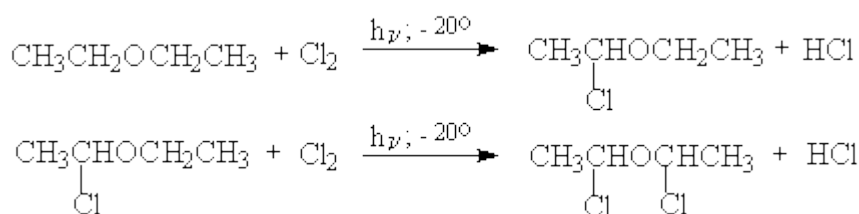


2. Радикальные реакции простых эфиров

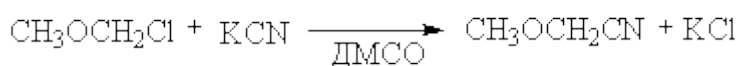
Подобно алканам простые эфиры вступают в реакции радикального замещения, однако галогенирование эфиров отличается региоселективностью и осуществляется в α -положение по отношению к атому кислорода. Столь высокая региоселективность галогенирования объясняется относительной стабильностью радикала



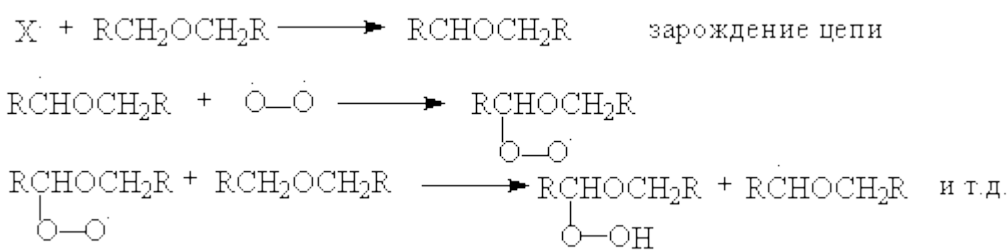
где неспаренный электрон на $2p$ -орбитали перекрывается с неподеленной парой $2p$ -электронов атома кислорода.



Атом галогена в α -галогензамещенных эфирах легко замещается под действием различных нуклеофилов, например:



Простые эфиры проявляют повышенную склонность к автоокислению в присутствии кислорода с образованием перекисей. Эта реакция протекает по цепному радикальному механизму.



Аутоокисление эфиров представляет большую опасность при работе с эфирами, поскольку гидроперекиси, накапливающиеся при перегонке, могут детонировать при слабом нагреве. Поэтому они должны быть тщательно удалены из любого простого эфира до перегонке с помощью восстановителей: солей железа (II) или олова (II).

Сероорганические соединения

Тиолы или *тиоспирты* R-S-H представляют собой серосодержащие аналоги спиртов. *Тиоэфиры* R-S-R соответствуют простым эфирам. Существуют и

тиофенолы Ph–S–H, тиокарбонильные соединения: тиоальдегиды RC(=S)H, тиокетоны R₂C=S), тиокарбоновые кислоты RC(=S)OH.

В сераорганических соединениях встречается фрагмент –S–S–, аналогичный пероксидному –O–O– в органических соединениях, например, диалкилдисульфиды R–S–S–R. Среди соединений с высокой степенью окисления серы распространены сульфоксиды R₂S=O, а также сульфоновые кислоты R–SO₂–OH, представляющие собой, по существу, серную кислоту с одним органическим заместителем, и сульфоны – серная кислота с двумя органическими заместителями R–SO₂–R. Многие химические превращения с участием сераорганических соединений сопровождается изменением степени окисления серы.

Номенклатура сераорганических соединений.

В названии тиолов R–S–H за основу берут название соответствующего углеводорода (но не радикала) и добавляют суффикс «тиол», например, C₄H₉SH – бутантиол (но не бутилтиол).

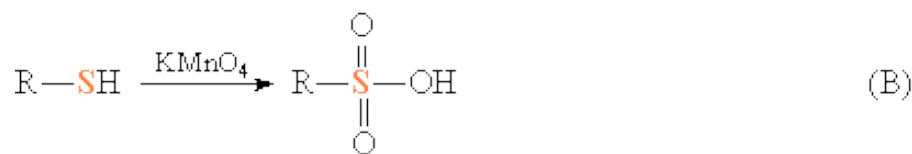
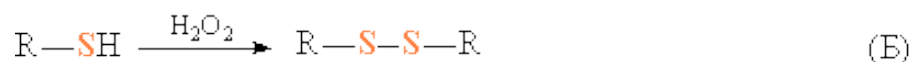
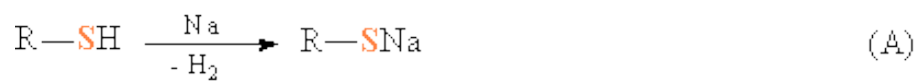
В отличие от тиолов, в названиях тиоэфиров R–S–R упоминают не углеводороды, а соответствующие радикалы, связанные с S, добавляя суффикс «сульфид», например, C₄H₉SC₂H₅ – бутилэтилсульфид. Часто используют обобщенное название тиоэфиров – органические сульфиды.

Правила составления названий, несмотря на их кажущуюся сложность, весьма прозрачны: в тех случаях, когда с атомом S связана одна органическая группа (тиолы и сульфоновые кислоты), в названии упоминают углеводород – алкан, если же с атомом S связаны две группы (тиоэфиры, сульфоксиды, сульфоны), то название строят, исходя из радикала – алкила.

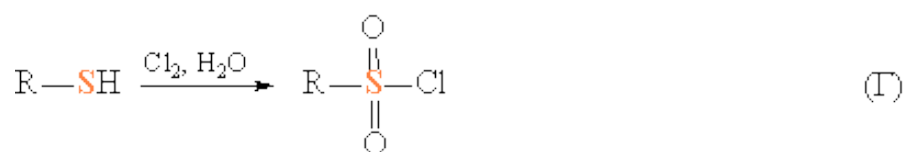
Химические свойства тиолов и тиоэфиров

тех, что содержат S(II), напоминают свойства кислородсодержащих органических соединений.

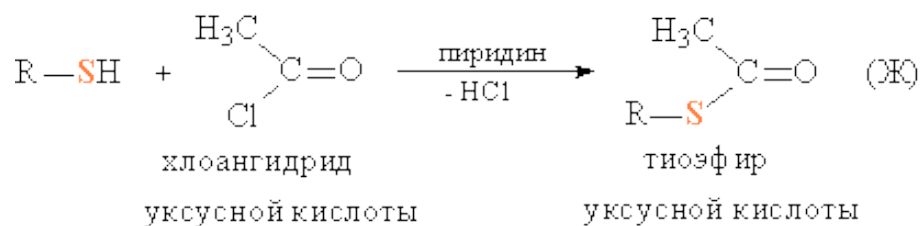
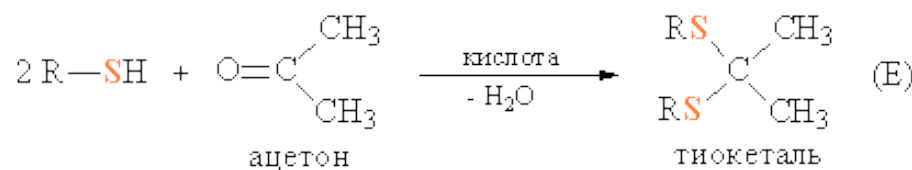
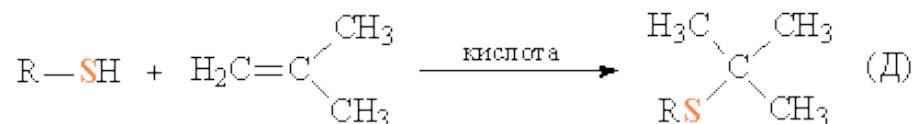
Тиолы – слабые кислоты и, подобно спиртам, могут реагировать с активными металлами, образуя тиоляты (А). При действии мягких окислителей, например, пероксида водорода, они образуют дисульфиды (аналоги пероксидов) (Б). Более сильные окислители (перманганаты) переводят их в алкилсульфоновые кислоты, в которых степень окисления серы VI (В). В присутствии каталитических количеств кислоты тиолы присоединяются к олефинам по двойной связи (Г). При взаимодействии тиолов с альдегидами или кетонами (катализатор – кислота) образуются тиоацетали или тиокетали (Д) – аналоги соответствующих кислородных соединений. Подобно спиртам, тиолы реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот (в присутствии оснований, связывающих образующийся HCl), образуя тиоэфиры карбоновых кислот (Ж) – близкие к органическим сложным эфирам.



алкансульфоновая
кислота

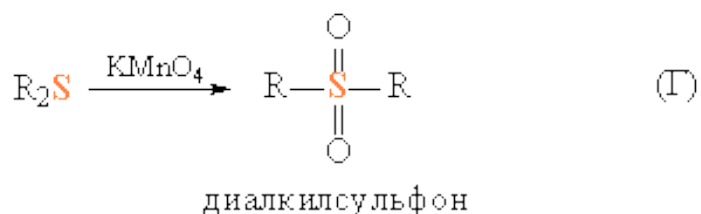
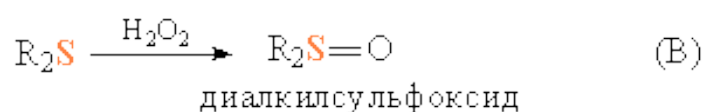
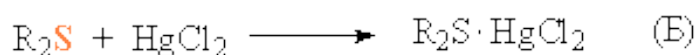
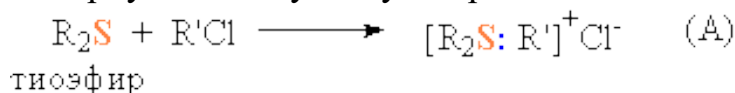


сульфонилгалогенид



Метантиол при обычных условиях – газообразный, остальные, вплоть до додекантиола, – жидкости. Алифатические тиолы токсичны и обладают резким неприятным запахом, который можно почувствовать при очень низких концентрациях, менее 10^{-8} мг/л, поэтому их (метантиол или бутантиол) добавляют в очень незначительных количествах к бытовому газу, не имеющему запаха, что позволяет вовремя заметить утечку газа. Скунс, животное семейства куньих, распространенное от Южной Канады до Центральной Америки, выделяет вещество с неприятным отпугивающим запахом тиолов, разбрызгивая в сторону нападающего бутантиол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, вырабатываемый специальными железами.

Тиоэфиры подобно своим аналогам простым эфирам, могут образовывать донорно-акцепторные связи за счет неподеленных пар электронов у атома S, при этом получают комплексные соединения, например, в результате присоединения к тиоэфирам алкилхлоридов (А) или солей тяжелых металлов (Б). При действии слабых окислителей (пероксид водорода) тиоэфиры окисляются до сульфоксидов (соединений, содержащих группировку >S=O, В), взаимодействие с более сильными окислителями (KMnO₄, HNO₃) переводит их в сульфоны, представляющие собой серную кислоту с двумя органическим заместителями (Г).



В отличие от тиолов, хорошо очищенные тиоэфиры не обладают запахом и не токсичны, но некоторые их галогенпроизводные ядовиты, например, отравляющее вещество иприт (ClCH₂CH₂)₂S.

Вопросы для самоконтроля

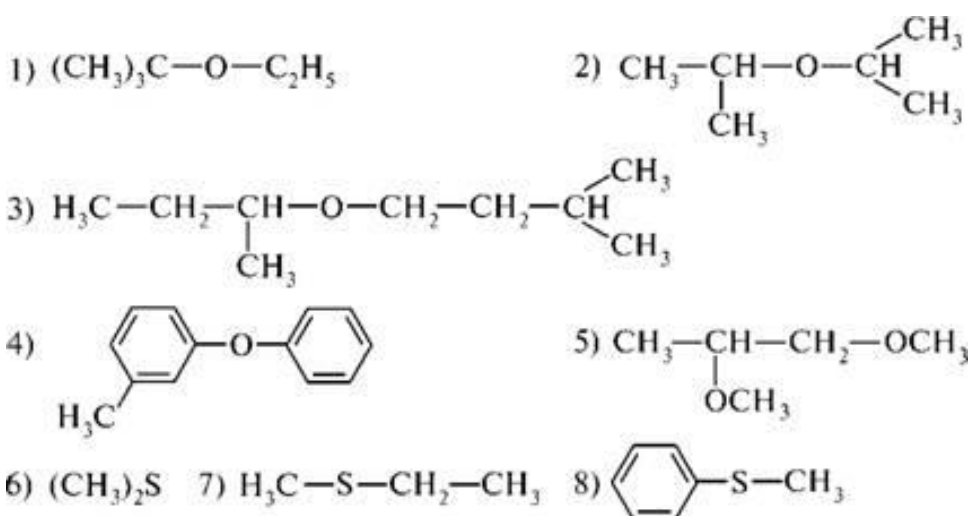
1. Простые эфиры. Строение, номенклатура. Изомерия простых эфиров. Получение: межмолекулярная дегидратация спиртов и синтез Вильямсона.
2. Химические свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление, окисление.
3. Тиолы (меркаптаны). Номенклатура. Физические свойства. Физиологическое действие. Получение алкилированием сероводорода и его кислых солей.
4. Химические свойства меркаптанов: образование тиолятов, ацилирование, окисление
5. Тиоэфиры (сульфиды) как тиоаналоги простых эфиров. Получение сульфидов алкилированием тиолятов и сульфидов щелочных металлов. Физические свойства.

6. Химические свойства сульфидов: образование сульфониевых солей, окисление. Сульфоны.

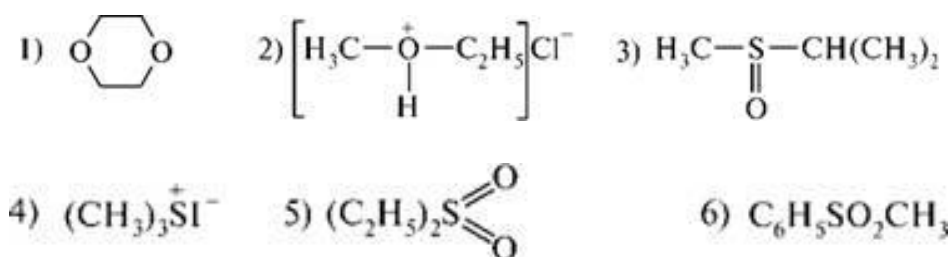
Задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) метилэтиловый эфир; 2) метилизоамиловый эфир; 3) монометиловый эфир этиленгликоля; 4) дивиниловый эфир пропиленгликоля; 5) 1-этоксипропан; 6) 2-метоксибутан; 7) диоксан; 8) анизол; 9) фенол; 10) пропиленоксид; 11) 1,2-эпокси-2-метилпропан; 12) диметилноксония хлорид; 13) этилтиоэтан; 14) этилпропилсульфид; 15) 1-этилтиобутан; 16) диметилсульф-оксид; 17) дифенилсульфон; 18) триметилсульфония йодид.

2. Назовите приведенные соединения по радикало-функциональной и систематической номенклатуре:



3. Назовите следующие соединения:



4. Напишите схемы реакций, позволяющих получить: 1) ди-изопропиловый эфир из пропана; 2) ди-втор-бутиловый эфир из бутанола-1; 3) метилэтилсульфид из метанола; 4) диметилсульфид из метана.

5. Напишите схему и механизм межмолекулярной дегидратации пропанола-1. Укажите условия реакции. Какой побочный процесс при этом протекает?

6. Какой из приведенных простых эфиров нельзя получить путем межмолекулярной кислотной дегидратации спиртов:

- 1) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$; 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ поясните.

7. Объясните, какую из приведенных реакций целесообразно использовать для получения ди-трет-бутилового эфира: 1) дегидратацию трет-бутилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты; 2) действие трет-бутилхлорида на алкоголь трет-бутилового спирта.

8. Напишите уравнения реакций, подтверждающих наличие слабых основных свойств простых эфиров.

9. Приведите схему получения диэтилового эфира из соответствующих алкилгалогенида и алкоголята. Напишите уравнения реакций и назовите продукты взаимодействия диэтилового эфира со следующими реагентами: 1) конц. HCl; 2) конц. H₂SO₄; 3) HI; 4) Na.

10. Какие соединения образуются при расщеплении йодоводородной кислотой на холоду и при нагревании следующих простых эфиров: 1) диметиловый эфир; 2) метилизопропиловый эфир? Напишите соответствующие уравнения реакций. Ответ поясните.

11. Как обнаруживают и устраняют примеси в диэтиловом эфире? Напишите соответствующие уравнения реакций.

12. При помощи каких химических реакций можно отличить диэтилсульфид от изомерного ему бутилмеркаптана?

13. Напишите способы получения этантиола и диметилсульфида.

14. Приведите реакции образования тиолятов (с NaOH, с Hg²⁺).

15. Напишите реакции алкилирования и ацилирования метантиола.

16. Напишите реакции окисления этантиола в мягких условиях и под действием более сильных окислителей.

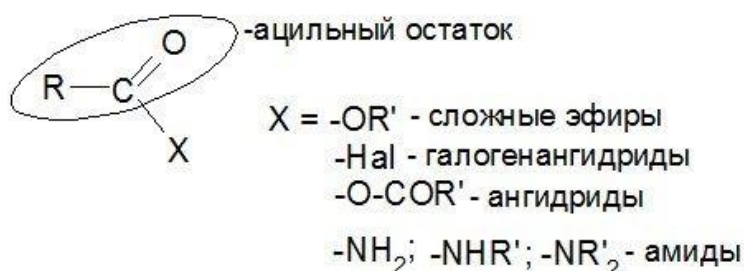
17. Проведите реакции восстановления этантиола и диэтилдисульфида. Назовите продукты реакций.

Занятия 15-18. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

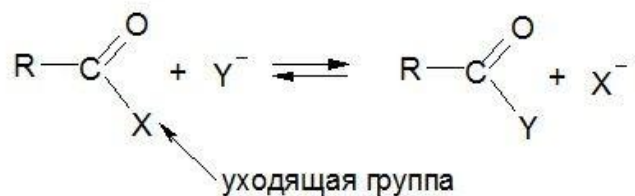
Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение ацилгалогенидов, ангидридов карбоновых кислот, сложных эфиров, амидов карбоновых кислот, нитрилов, жиров.

Теоретическая часть

Функциональными производными карбоновых кислот называются соединения следующей структуры:



В основе получения этих соединений - реакции ацилирования



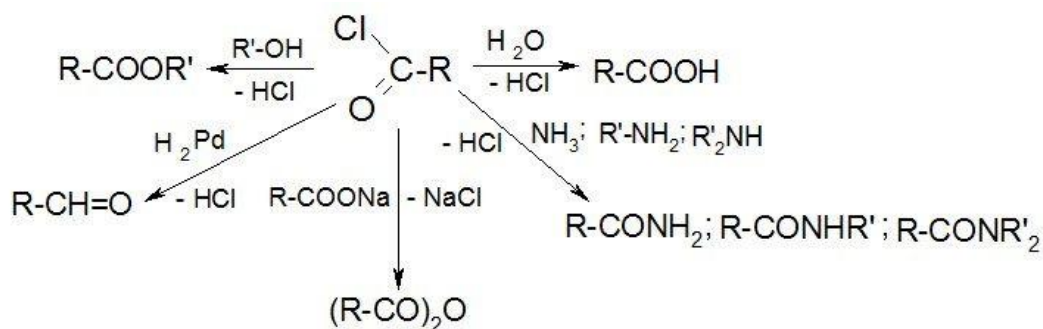
Легкость ухода X уменьшается с уменьшением устойчивости аниона X- в ряду: Cl- > R-COO- > HO- > RO- > NH₂-
 Более трудно уходящая группа замещает более легко уходящую.

Галогенангидриды

1. Получение



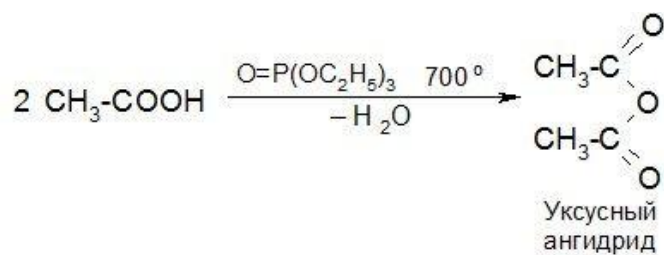
2. Реакции ацилирования. Галогенангидриды – самые активные ацилирующие агенты:



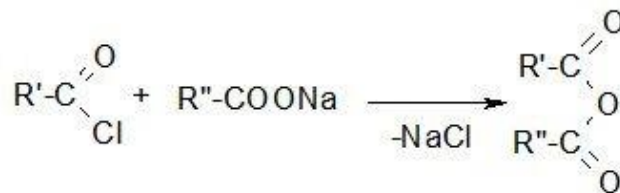
Ангидриды – продукты отщепления воды от двух молекул кислоты

1. Получение

а) промышленный способ получения уксусного ангидрида:

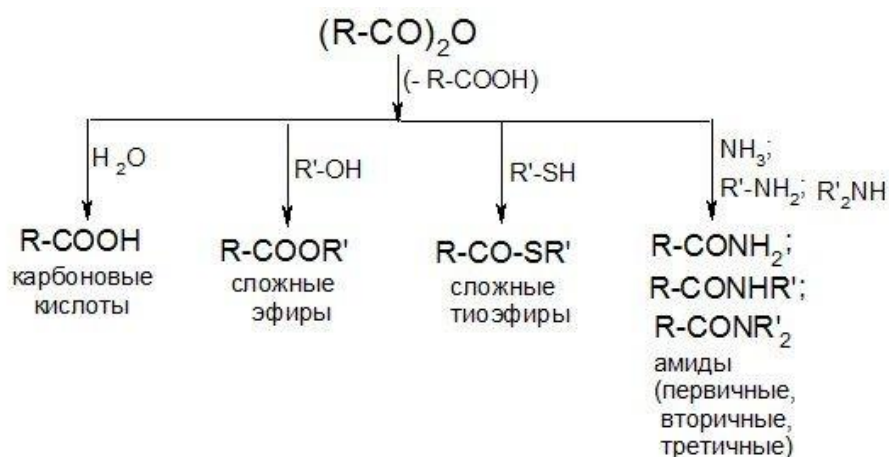


б) универсальный способ, в том числе для получения смешанных ангидридов



Циклические ангидриды – янтарный, глутаровый, фталевый – получают при нагревании соответствующих дикарбоновых кислот

2. Реакции ацилирования

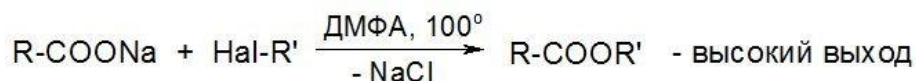


Сложные эфиры

1. Получение:

а) Реакция этерификации

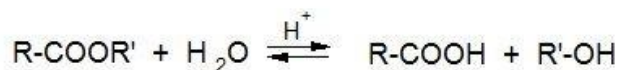
б) Реакция солей карбоновых кислот с галогеналкилами:



2. Реакции ацилирования

а) гидролиз

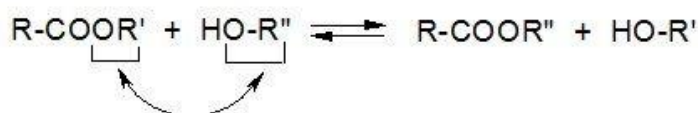
Кислотный гидролиз – реакция, обратная этерификации



Щелочной гидролиз (омыление):

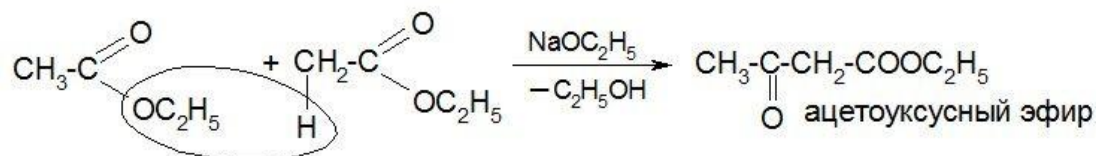


б) переэтерификация

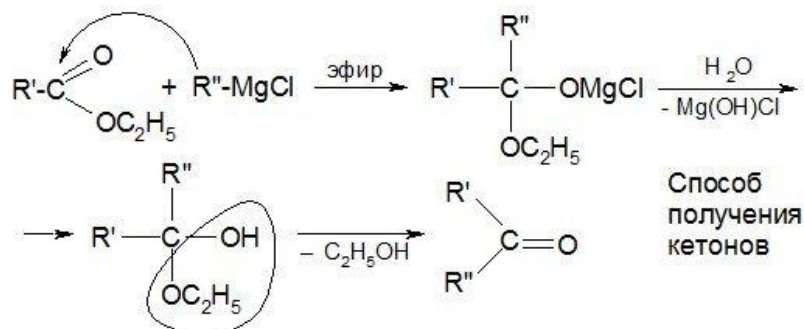


Реакция обратима, катализируется кислотами и основаниями, идет по тем же механизмам, что этерификация и гидролиз. Смещение равновесия в ту или другую сторону регулируется количественным соотношением спиртов R'-ОН и R''-ОН.

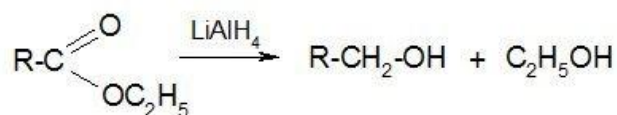
в) сложноэфирная конденсация Кляйзена:



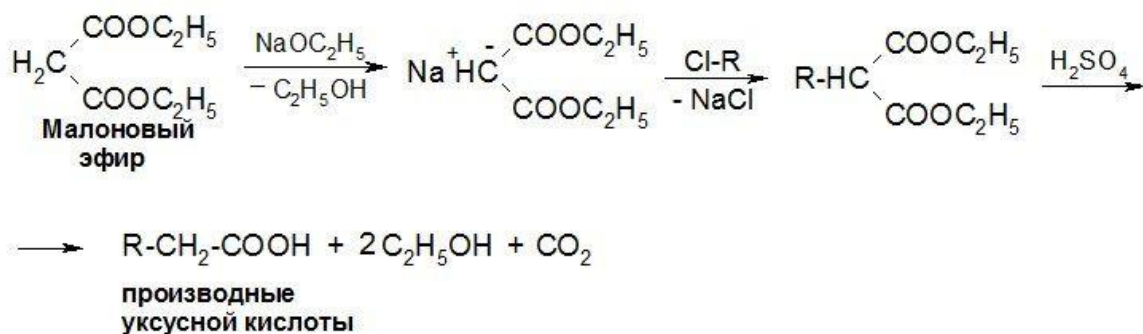
3. Взаимодействие с магниорганическими соединениями



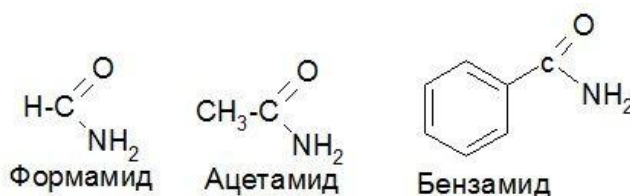
4. Восстановление



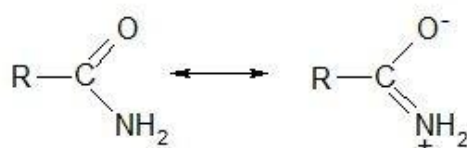
Малоновый эфир – применение в органическом синтезе



Амиды

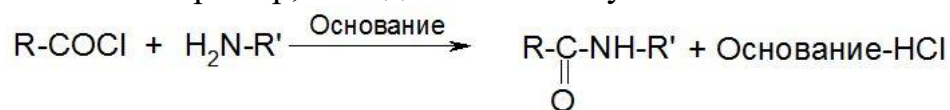


Строение амидов

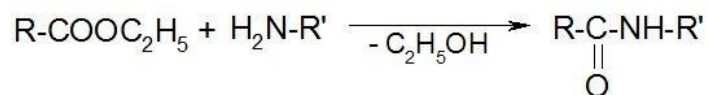


1. Получение амидов

а) реакции ацилирования карбоновых кислот, ангидридов и галогенангидридов с аммиаком и аминами. Например, метод Шоттена-Баумана:



б) аммонолиз сложных эфиров:

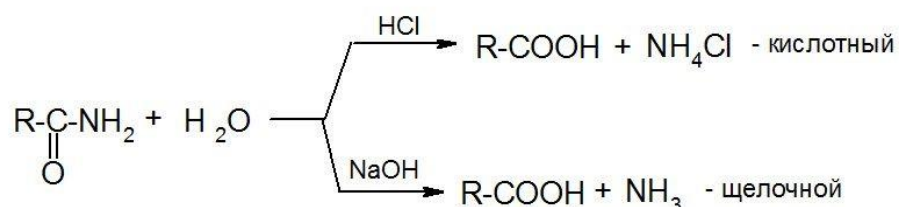


2. Химические свойства амидов

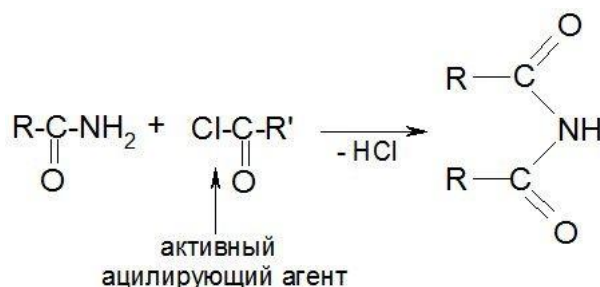
а) кислотно-основные свойства.

Амиды – слабые основания и слабые кислоты, не образуют устойчивых солей.

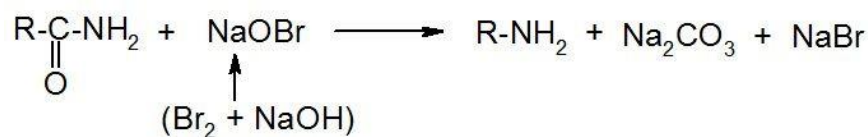
б) гидролиз:



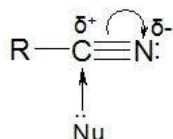
в) ацилирование:



г) расщепление под действием гипогалогенитов (перегруппировка Гофмана):

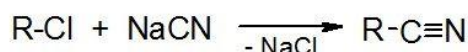


Нитрилы (цианиды)

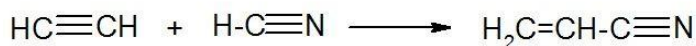


1. Получение нитрилов

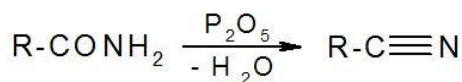
а) нуклеофильное замещение галогенов на цианид:



б) присоединение HCN к кратным связям:

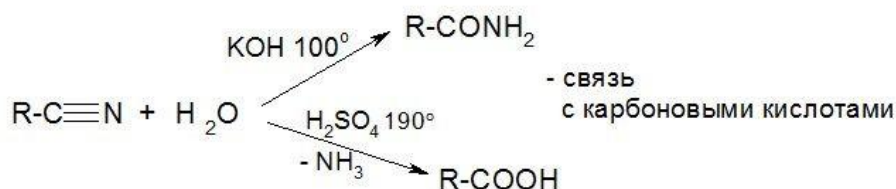


в) дегидратация амидов:



2. Химические свойства нитрилов

а) гидратация и гидролиз:



б) восстановление (гидрирование):



Вопросы для самоконтроля

1. Галогенангидриды карбоновых кислот (ацилгалогениды). Номенклатура. Способы получения иод-, бром- и хлорангидридов. Физические свойства, физиологическое действие.

2. Электрофильные свойства галогенангидридов. Реакции ацилирования и ацилирующие агенты.

3. Ангидриды карбоновых кислот. Номенклатура. Способы получения: дегидратация карбоновых кислот, взаимодействие галогенангидридов с безводными солями карбоновых кислот, реакции карбоновых кислот с кетенами. Физические свойства.

4. Химические свойства ангидридов карбоновых кислот как ацилирующих реагентов в реакциях нуклеофильного замещения. Ацетилсалициловая кислота.

5. Сложные эфиры. Номенклатура. Способы получения: взаимодействие галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот со спиртами и феноксидами щелочных металлов, реакция эстерификации. Физические свойства.

6. Химические свойства сложных эфиров как типичных электрофилов: кислотный и щелочной гидролиз, взаимодействие с аммиаком и его производными, переэтерификация, сложноэфирная конденсация Кляйзена, восстановление, действие магнийорганических соединений. Понятие «активированных эфиров».

7. Амиды карбоновых кислот. Номенклатура. Способы получения взаимодействием галогенангидридов, ангидридов или сложных эфиров карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами; гидролизом

нитрилов; нагреванием аммонийных солей карбоновых кислот. Физические свойства как ассоциированных соединений.

8. Химические свойства амидов карбоновых кислот: амфотерность, гидролиз, дегидратация, восстановление, расщепление незамещенных амидов до первичных аминов, замещение атома водорода аминогруппы на галоген.

9. Гидразиды карбоновых кислот. Номенклатура. Получение действием гидразина на хлорангидриды, ангидриды и эфиры карбоновых кислот. Физические свойства.

10. Химические свойства гидразидов карбоновых кислот: образование устойчивых солей, ацилирование, реакции с карбонильными соединениями и азотистой кислотой.

11. Нитрилы (цианиды). Номенклатура. Способы получения дегидратацией амидов, альдоксимов и замещением других групп цианогруппой. Физические свойства.

12. Химические свойства нитрилов: присоединение нуклеофильных реагентов, восстановление, реакция с участием α -углеродных атомов.

13. Жиры (триацилглицерины). Строение жиров. Простые и смешанные жиры. Животные и растительные жиры. Природные жиры. Номенклатура.

14. Синтез жиров ацилированием глицерина. Промышленные способы получения жиров из измельченных растительных и животных тканей. Физические свойства.

15. Химические свойства жиров: гидролиз (омыление), гидрогенизация, присоединение галогенов, окисление. Мыла, число омыления. Жидкие и твердые мыла.

Задания

1. Составьте структурные формулы следующих сложных эфиров: пропилового эфира муравьиной кислоты, изобутилового эфира уксусной кислоты, изопропилового эфира пропионовой кислоты, этилацетата, метилформиата, бутилбутирата.

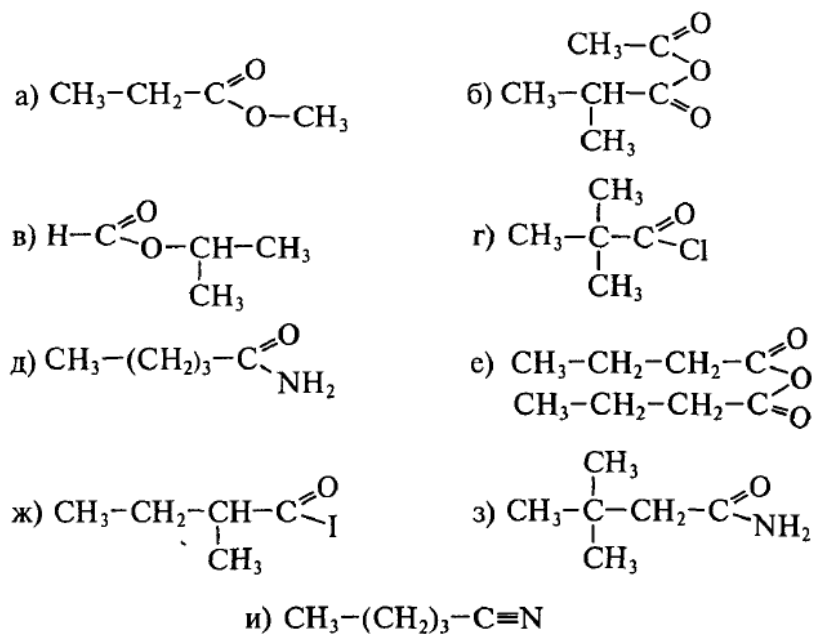
2. Приведите структурные формулы изомерных сложных эфиров состава $C_4H_8O_2$. Назовите их по систематической номенклатуре.

3. В состав спермацета входит сложный эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта $C_{16}H_{33}OH$. Напишите его структурную формулу.

4. Напишите структурные формулы следующих ангидридов: пропионилбромид, бутирилхлорид, хлорангидрид изомаасляной кислоты.

5. Напишите структурные формулы формамида, ацетамида, бутирамида, стеарамида.

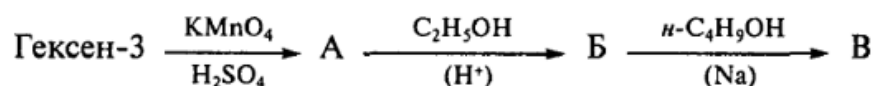
6. Назовите вещества, формулы которых приведены. Определите, к каким функциональным производным карбоновых кислот они относятся.



7. Напишите уравнение реакции образования бутилового эфира масляной кислоты из ее метилового эфира путем переэтерификации.

8. Какие соединения образуются при взаимодействии пропилбутаноата с водным раствором аммиака, изобутиловым спиртом (в присутствии металлического натрия), этилмагнийбромидом (2 моль), водным раствором гидроксида натрия при нагревании, водным раствором серной кислоты? Напишите уравнения реакций.

9. Осуществите следующие превращения:



10. Осуществите следующие превращения:

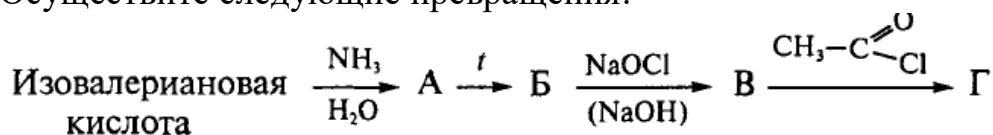


11. Напишите уравнение реакции изопропиламина с ацетилхлоридом. Сравните основные свойства реагента и продукта.

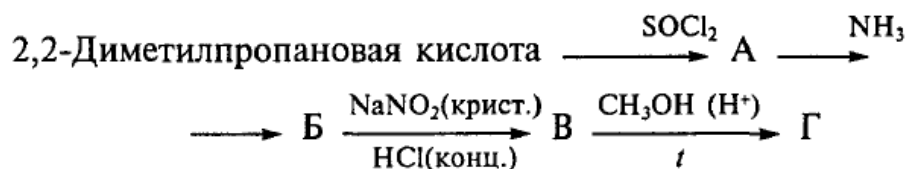
12. Из амидов изовалериановой и масляной кислот получите соответствующие амины (перегруппировка Гофмана)

13. Какие соединения образуются при взаимодействии 3-метилпропаноиламида с: натрием в этиловом спирте, разбавленной серной кислотой, азотистой кислотой.

14. Осуществите следующие превращения:

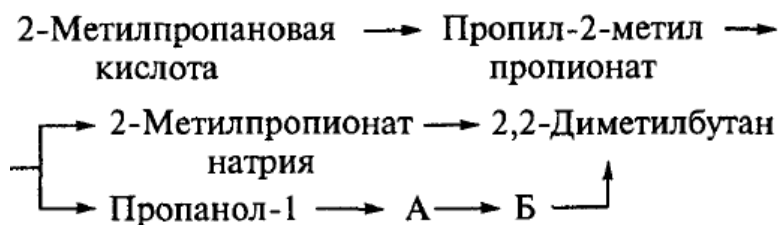


15. Осуществите следующие превращения:

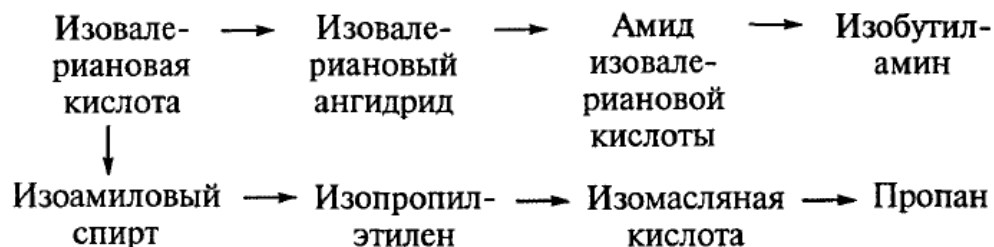


16. Составьте и осуществите цепочку превращений, характеризующих взаимные переходы карбоновых кислот и их производных на примере пропановой кислоты.

17. Осуществите превращения:



18. Осуществите превращения:



19. В четырех колбах находятся следующие вещества: муравьиная кислота, пропионовая кислота, стеарат натрия, этилацетат. Как распознать эти вещества, имея в распоряжении только растворы индикаторов и горелку? Напишите уравнения реакций.

20. Получите ацетамид: ацилированием аммиака; из аммонийной соли карбоновой кислоты; из нитрила. Напишите уравнения реакций.

21. Составьте схемы получения: амида изомасляной кислоты; N,N-диметилацетамида из ацетилена и диметиламина.

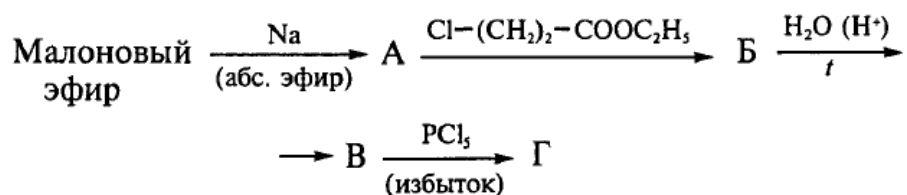
22. Напишите уравнения реакций акрилонитрила со следующими веществами: диэтиламино, ацетоном, уксусным альдегидом, этиловым спиртом.

23. Напишите уравнения реакций: получения нитрила акриловой кислоты из ацетилена; полимеризации нитрила акриловой кислоты в полиакрилонитрил; превращения нитрила акриловой кислоты в амид той же кислоты.

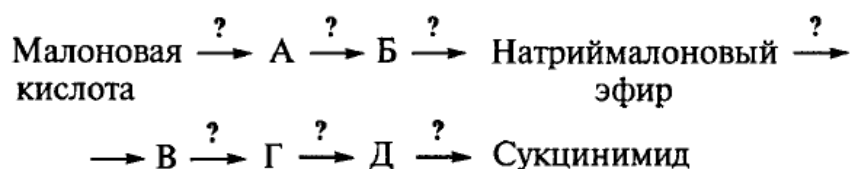
24. Главные триглицерида хлопкового масла – пальмитодилинолеин, трилинолеин и пальмитоолеолинолеин. Напишите уравнения реакций бромирования этих веществ.

25. Напишите уравнения реакций гидрирования олеодипальмитина и стеародиолеина. Какие вещества образуются при омылении продуктов гидрирования?

26. Осуществите превращения:



27. Осуществите превращения:



Занятия 19-23. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение галогенкарбоновых кислот, гидроксикислот, оксокислот.

Теоретическая часть

Общая характеристика

Вещества природного происхождения часто представляют собой *гетерофункциональные* соединения, в молекулах которых имеются различные функциональные группы. В роли таких групп чаще выступают гидроксильная, карбонильная, карбоксильная. Гетерофункциональные соединения, наряду с полифункциональными, играют важную роль в биологических процессах и часто представляют собой действующее начало лекарственных средств.

В первом приближении химические свойства гетерофункциональных соединений представляют собой сумму свойств, обусловленных каждой группой в отдельности. Однако во многих случаях наличие двух (или более) различных функциональных групп приводит к усилению или ослаблению свойств, присущих

монофункциональным соединениям, и, что более важно, вызывает появление специфических химических свойств, присущих только гетерофункциональным соединениям.

Гидроксикислоты

Гидроксикислотами называются соединения, в молекулах которых содержатся гидроксильная и карбоксильная группы.

Эти функциональные группы могут быть присоединены к алифатической цепи (алифатические гидроксикислоты) или к ароматическому кольцу, в последнем случае используют иногда родовое название *фенолоксикислоты*.

Число карбоксильных групп определяет основность гидроксикарбоновых кислот, а суммарное число групп ОН (как спиртовых, так и карбоксильных) – их атомность. Так, например, молочная кислота $\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{COOH}$ является одноосновной двухатомной кислотой, яблочная $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - двухосновной трехатомной и винная $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ - двухосновной четырехатомной.

По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ -, δ -гидроксикислоты и т.д. Буквы греческого алфавита указывают положение гидроксильной группы относительно карбоксильной, причем отсчет ведется от ближайшего к карбоксильной группе атома углерода, т.е. от атома С-2. Следует обратить внимание на то, что в заместительной номенклатуре ИЮПАК для замещенных карбоновых кислот локанты α -, β -, γ - и т.д. не употребляются.

Систематические названия гидроксикислот строятся по общим принципам заместительной номенклатуры.

По систематической номенклатуре названия гидроксикислот производят от названий карбоновых кислот, причем к этому названию прибавляется характерная для спирта приставка *гидрокси-*. Нумерацию обычно начинают от карбоксильной группы. Так, например, молочная кислота может быть названа 2-гидроксипропановой кислотой.

Гомологический ряд одноосновных гидроксикислот начинается гидроксимуравьиной или угольной кислотой. Затем идет гликолевая, или гидроксипропановая кислота $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$. Эти две кислоты не имеют структурных изомеров. Следующий гомолог может существовать в виде двух изомеров, отличающихся по положению гидроксильной группы: молочная и β -гидроксипропионовая кислоты. Кислота с четырьмя углеродными атомами может существовать в виде пяти структурных изомеров. Три из них можно рассматривать как производные нормальной масляной кислоты; они являются изомерами по положению ОН группы:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$	α -гидроксимасляная кислота, 2-гидроксипропановая кислота
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	β -гидроксимасляная кислота, 3-гидроксипропановая кислота
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	γ -гидроксимасляная кислота, 4-гидроксипропановая кислота

Два других изомера – производные изомаасляной кислоты и, следовательно, отличаются от первых строением углеродного скелета:

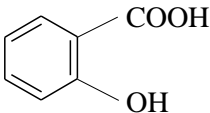
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	α -гидроксиизомаасляная кислота, 2-метил-2-гидроксипропановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	β -гидроксиизомаасляная кислота, 2-метил-3-гидроксипропановая кислота

Однако для ряда широко распространенных представителей гидроксикислот предпочтительными являются тривиальные названия.

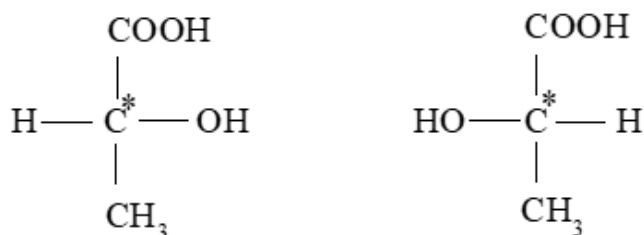
Для гидроксикислот очень часто наблюдается также оптическая изомерия, связанная с наличием асимметрических углеродных атомов (табл.1).

Таблица 1

Некоторые биогенные гидроксикарбоновые кислоты

Формула	Тривиальное название кислоты	Название солей и сложных эфиров
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Молочная	Лактаты
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH}$	Яблочная	Малаты
$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH}$	Винная	Тартраты
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Лимонная	Цитраты
	Салициловая	Салицилаты

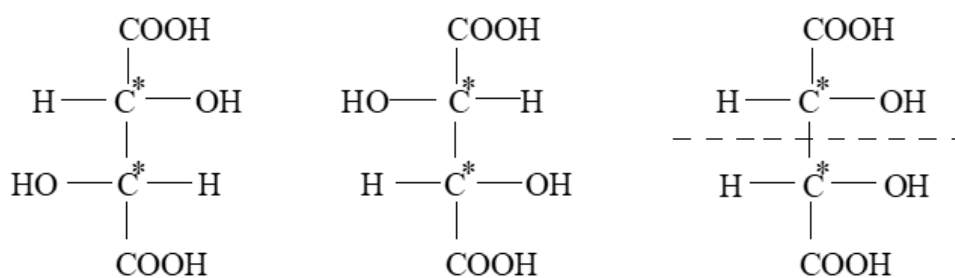
Многие гидроксикислоты, например молочная, яблочная, винная, изолимонная, имеют в молекуле хиральные центры. Так, молочная кислота существует в трех формах: две оптически активные, т.е. энантиомеры (зеркальные изомеры), а третья – оптическая неактивная, являющаяся рацемической смесью энантиомеров. Молочная кислота, выделенная из мышечной ткани, является L-энантиомером. D-молочная кислота образуется из сахаров при помощи особых бактерий-возбудителей брожения. Под действием молочнокислых бактерий образующаяся молочная кислота является рацемической смесью обоих энантиомеров и не проявляет оптической активности:



D, L-молочная кислота (D, L-рацемат)

Яблочная кислота подобно молочной также существует в трех формах: D-энантиомер, L-энантиомер и их D,L-рацемат.

Впоследствии превращения, протекающие с изменением конфигурации асимметрического центра, стали называться вальденновским обращением. Изучение именно этого явления послужило, наряду с кинетическими исследованиями, фундаментом для создания теории реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.



D-винная кислота

L-винная кислота

мезовинная кислота (неактивна)

Виноградная кислота (D, L-рацемат)

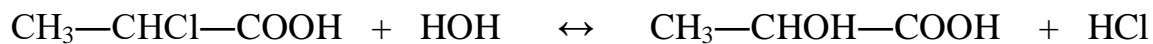
Молекула винной кислоты содержит два одинаковых хиральных центра, между которыми может проходить плоскость симметрии этой молекулы. Поэтому винная кислота в природе существует в четырех формах: D-винная, L-винная, D,L-

рацемат, называемый виноградной кислотой, а также мезовинная кислота, являющаяся оптически неактивным стереоизомером вследствие внутримолекулярной компенсации из-за симметричности ее структуры. Оптические изомеры гидроксикислот отличаются не только физическими свойствами, но и тем, что их биологические и физиологические функции различны. В организме обычно присутствует один стереоизомер гидроксикислоты.

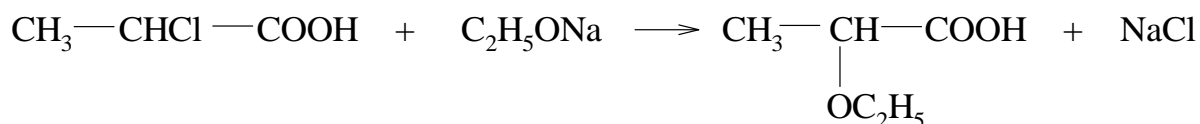
Рассмотрим способы получения и свойства одноосновных двухатомных гидроксикислот. Начнем с наиболее простых гидроксикислот, опустив угольную кислоту, так как по свойствам эта кислота и её производные сильно отличаются от других гомологов.

Способы получения гидроксикислот

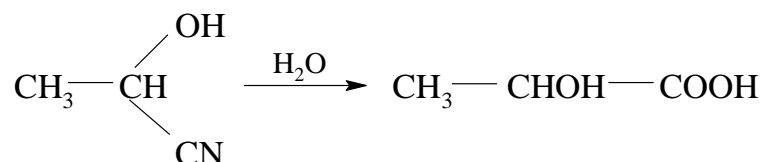
1. Гидролиз галогенозамещённых карбоновых кислот удобный способ синтеза α -гидроксикислот. При нагревании с водой галоген легко замещается гидроксилом:



Действием алкоголятов на эфиры α -галогенозамещённых кислот получают простые эфиры гидроксикислот.

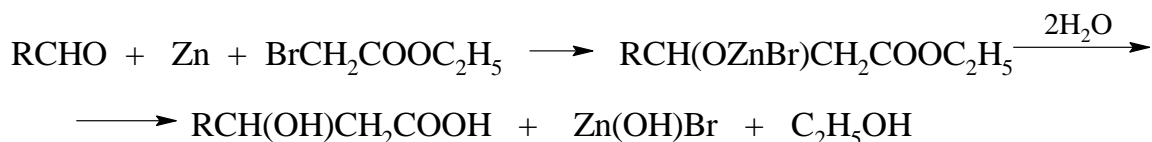


2. Омыление гидроксинитрилов (синтез α -гидроксикислот)



3. Реакция Реформаторского.

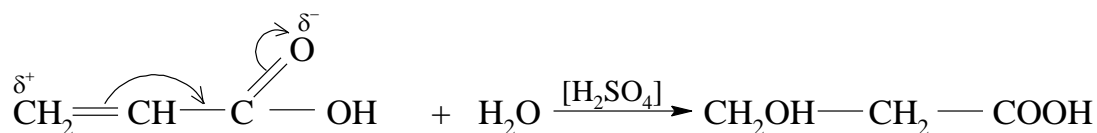
β -Гидроксикислоты чаще всего получают из эфиров галогенозамещённых кислот по реакции Реформаторского. Действием цинка на смесь эфира галогенозамещённой кислоты и альдегида или кетона получают цинковый алкоголь эфира β -гидроксикислоты, который при действии воды легко дает гидроксикислоту:



Формально эта реакция аналогична реакции Гриньяра. Вместо карбонильных соединений в этой реакции можно использовать нитрилы.

4. Гидратация непредельных карбоновых кислот.

Присоединением воды к непредельным кислотам получают β -гидроксикислоты. Акриловая кислота, например, в присутствии H_2SO_4 присоединяет воду с образованием β -гидроксипропионовой кислоты.



Направление присоединения воды определяется здесь влиянием карбоксильной группы на поляризацию двойной связи. Конечный углеродный атом оказывается более положительным.

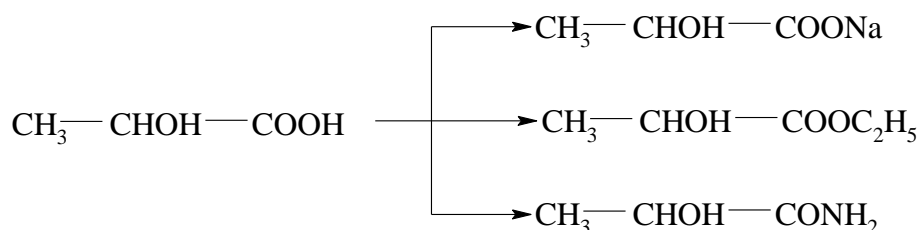
5. Окисление гидроксиальдегидов и гликолей.

Окислением гидроксиальдегидов и гликолей, например оксидом серебра в аммиачном растворе, получают гидроксикислоты с различным строением в зависимости от положения соответствующих групп в исходном соединении:



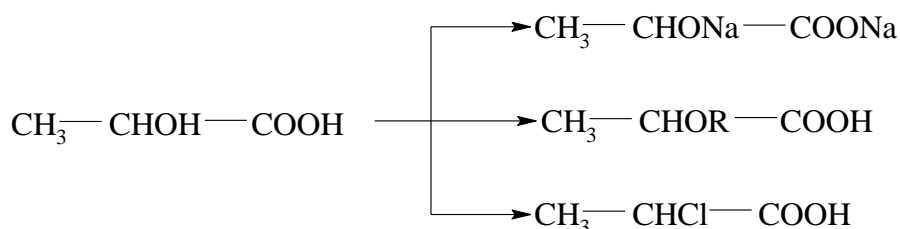
Химические свойства

1. Гидроксикислоты проявляют свойства кислот и спиртов. Как кислоты они дают соли, сложные эфиры, амиды и т.д.:



По сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом углеродных атомов гидроксикислоты (в особенности α -гидроксикислоты) обнаруживают более сильно выраженные кислотные свойства. Так, константа диссоциации гликолевой кислоты в 8,5 раз больше, чем уксусной.

2. Как спирты гидроксикислоты образуют алкоголяты, простые эфиры, замещают гидроксил галогеном:



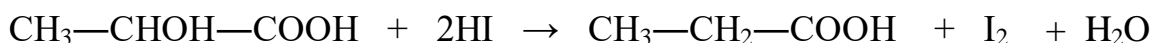
Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется выбором реагента и условиями реакции. Так, при действии галогеноводородов замещается галогеном только спиртовой гидроксил, а при действии пентахлорида

фосфора – и кислотный, и спиртовой. При действии щелочных металлов (натрий) сначала получают соли кислот, а затем алкоголяты.

При всех превращениях гидроксикислот приходится считаться с взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп. Особенно это влияние велико, если эти группы находятся в α -положении. α -Гидроксикислоты обнаруживают ряд специфических реакций, обусловленных взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп.

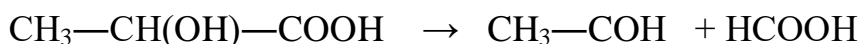
3. Восстановление α -гидроксикислот.

α -гидроксикислоты легко восстанавливаются в карбоновые кислоты, например при действии иодистого водорода:



4. Нагревание α -гидроксикислот.

При кипячении с разбавленными кислотами α -гидроксикислоты расщепляются с выделением муравьиной кислоты:



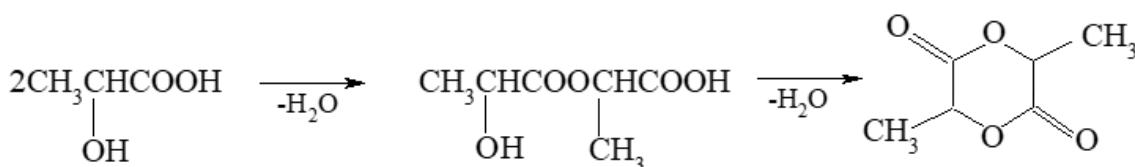
5. Реакция дегидратации α -, β - и γ -гидроксикислот.

Реакция отщепления воды позволяет различить α -, β - и γ -гидроксикислоты.

а). Образование лактидов.

α -Гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием *лактидов*. Лактидами называются циклические эфиры, построенные из двух и более остатков гидроксикислот (необязательно α -гидроксикислот).

При нагревании этих кислот в результате межмолекулярной этерификации образуется димерный продукт, легко превращающийся в более устойчивый шестичленный циклический диэфир – лактид:



Молочная кислота

Лактид

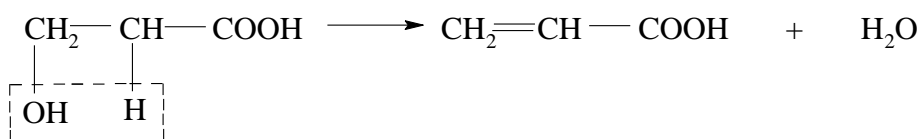
Название лактидов включает корень тривиального латинского названия гидроксикислоты, суффикс *-ид* и умножающий префикс *ди-*, *три-* и т.д., указывающий число молекул, образующих лактид. Например, дигликолид – от гликолевой кислоты, дилактид – от молочной кислоты.

По химическим свойствам лактиды подобны сложным эфирам.

б). Образование непредельных кислот.

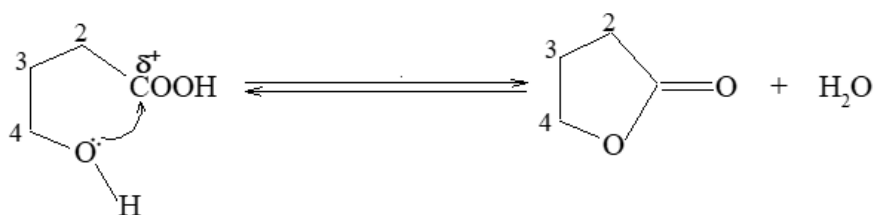
β -гидроксикислоты теряют воду и дают непредельные кислоты. Такое направление дегидратации связано с повышенной подвижностью водородных атомов в

соседстве с карбоксильной группой, обусловленной устойчивостью (благодаря сопряжению) соответствующего аниона:



в). Образование лактонов.

При нагревании в кислой среде, а иногда просто при стоянии в растворе, γ - и δ -гидроксикислоты подвергаются внутримолекулярной этерификации с образованием пяти- и шестичленных лактонов, например:



4-гидроксимасляная кислоты

γ -бутиролактон

Лактонами называются внутренние сложные эфиры гидроксикислот, т.е. соединения, в которых сложноэфирная группировка —C(O)O— включена в циклическую структуру.

Легкость лактонизации γ - и δ -гидроксикислот объясняется повышенной термодинамической устойчивостью пяти- и шестичленных циклических соединений. Циклы меньшего или большего размера в этих условиях не образуются.

По номенклатуре ИЮПАК лактоны, образованные из алифатических кислот, называют, добавляя суффикс *-олид* к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода. Цифрой указывают место замыкания цикла, начиная нумерацию от карбонильного атома углерода. Так, приведенный выше, γ -бутиролактон имеет систематическое название 4-бутанолид.

Оксокислоты

Оксокарбоновыми кислотами (оксокислотами) называются соединения, молекулы которых содержат наряду с карбоксильной группой оксогруппу, т.е. это альдегидо- или кетонкислоты.

Оксокислоты могут содержать одну, две или более карбоксильных групп. По взаимному расположению функциональных групп различают α -, β -, γ -оксокарбоновые кислоты; существуют также оксокислоты и с иным расположением функциональных групп.

Многие оксокислоты являются важными метаболитами, участвующими в обмене веществ. Биологическая роль α -оксокислот заключается в том, что они являются интермедиатами в биосинтезе α -аминокислот в живых организмах.

Названия оксокислот часто связано со способами получения веществ из природных источников. Например, пировиноградная кислота CH_3COCOON называется так по способу ее получения пиролизом виноградной кислоты. Альдегидо- кетокислоты также рассматривают как производные соответствующей жирной кислоты, полученной замещением водорода на ацильный остаток.

Таблица 2

Некоторые биогенные оксокарбоновые кислоты и их биологическая роль

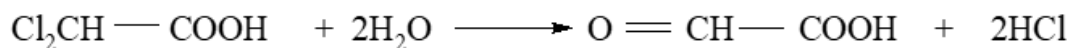
Формула	Название кислоты	Название солей и сложных эфиров	Биологическая роль кислоты
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \backslash \text{H} \end{array}$	Глиоксильная, оксоэтановая кислота	Глиоксилаты	Это единственная α -льдегидокислота. Встречается в незрелых фруктах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{--- COOH} \\ \text{ O} \end{array}$	Пировиноградная, 2-оксопропановая кислота	Пируваты	Важнейший промежуточный метаболит в живых системах
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{--- CH}_2\text{COOH} \\ \text{ O} \end{array}$	Ацетоуксусная, 3-оксобутановая кислота	Ацетоацетаты	Образуется в организме при β -окислении жирных кислот; накапливается при сахарном диабете
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{--- CH}_2\text{COOH} \\ \text{ O} \end{array}$	Щавелевоуксусная, оксобутандиовая кислота	Оксалоацетаты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса
$\text{HOOC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{--- CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{ O} \end{array}$	α -Оксоглутаровая, 2-оксопентандиовая кислота	α -Оксоглутараты	Метаболит, участвующий в цикле Кребса и в синтезе глутаминовой и γ -аминомасляной кислот

В названиях альдегидо- и кетокислот наличие карбонильной группы обозначают префиксом **оксо-**. Для некоторых оксокислот укоренились тривиальные названия (пировиноградная, леулиновая); для оксокислот, участвующих в биохимических циклах в живых организмах, используются традиционно сложившиеся в биохимической литературе названия – ацетоуксусная, щавелевоуксусная, кетоглутаровая и др.:

Способы получения

1. Гидролиз дигалогенозамещённых кислот.

Оксокислоты разных типов могут быть получены гидролизом дигалогенозамещённых кислот.

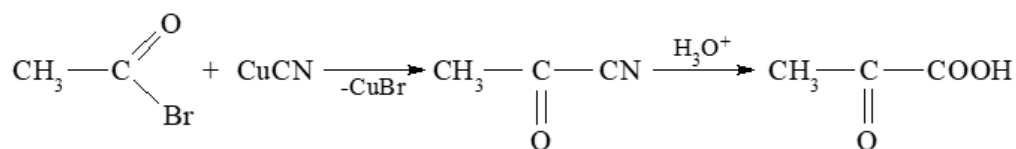


Дихлоруксусная кислота

глиоксалева
(глиоксиловая) кислота

2. Гидролиз α -оксонитрилов.

α -Оксокислоты также получают гидролизом α -оксонитрилов, которые, в свою очередь, синтезируют из ацилгалогенидов и солей циановодородной кислоты:



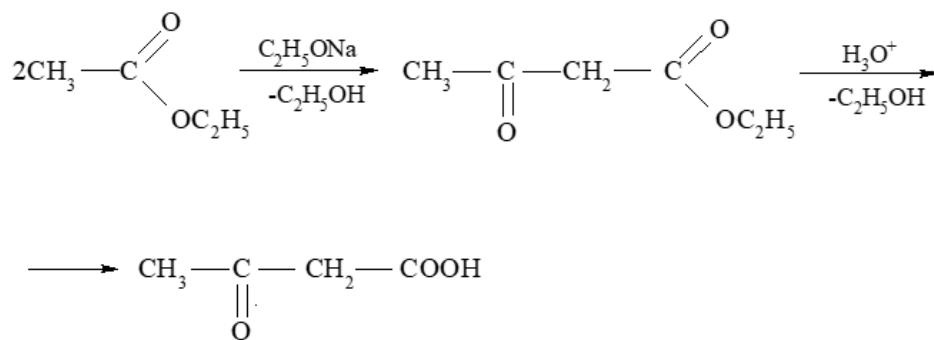
ацетилбромид

пирувонитрил

пировиноградная кислота

3. Сложноэфирная конденсация.

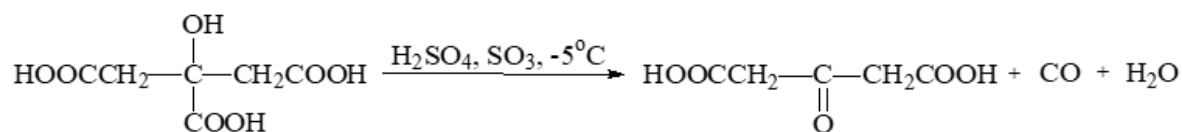
В качестве основного способа синтеза β -оксокислот используется реакция сложноэфирной конденсации, приводящая к получению эфиров β -оксокислот, гидролизуемых далее в свободные β -оксокислоты:



ацетоуксусная кислота

4. Дегидратация и декарбонилирование лимонной кислоты

Частный случай получения β -оксокарбоновых кислот состоит в дегидратации и декарбонилировании лимонной кислоты олеумом на холоду:

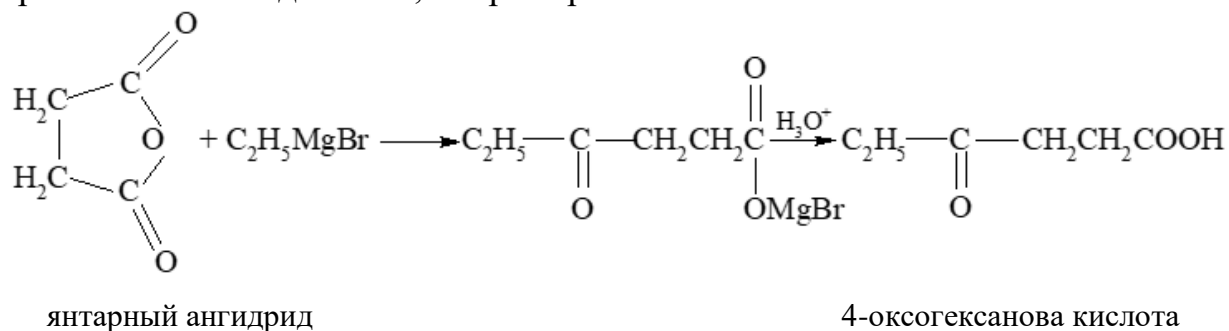


лимонная кислота

ацетондикарбоновая кислота

5. Синтез γ -оксокислот из янтарного ангидрида.

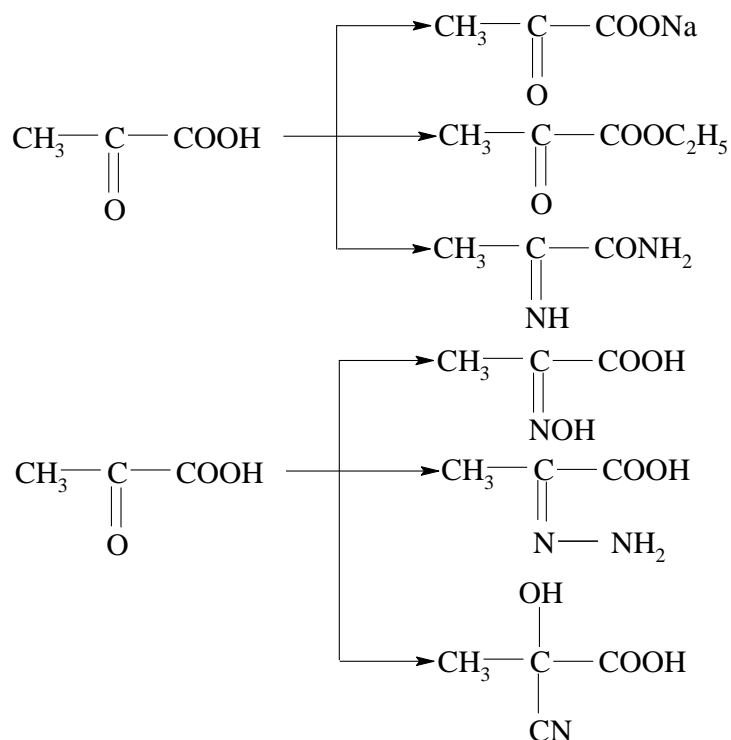
Получение γ -оксокислот. Эти кислоты синтезируют из янтарного ангидрида и магнийорганических соединений, например:



Химические свойства

Оксокарбоновые кислоты сильнее, чем соответствующие гидроксикарбоновые кислоты. Поэтому в биосредах организма ($\text{pH} \approx 7$) они обычно находятся в виде анионов.

1. Оксокислоты проявляют многие свойства, характерные как для карбоновых кислот, так и для альдегидов и кетонов. Оксокислоты образуют производные по карбоксильной группе – соли, сложные эфиры амиды и т.д., по оксогруппе – оксимы, гидразоны, гидроксинитрилы и т.д.



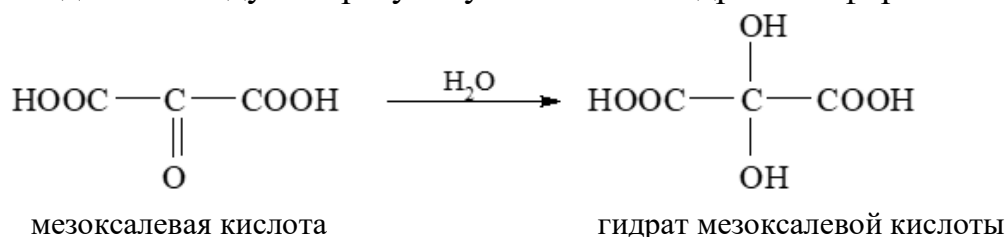
Химические свойства оксокислот существенно зависят от взаимного расположения функциональных групп. Обе группы оказывают друг на друга определенное влияние. В частности, при близком их расположении наблюдается взаимное усиление электрофильных свойств атомов углерода карбонильной и

карбокисильной групп и, как следствие, усиление их реакционной способности при взаимодействии с нуклеофилами.

Кислотные свойства оксокарбоновых кислот снижаются по мере удаления оксогруппы от карбокисильной группы.

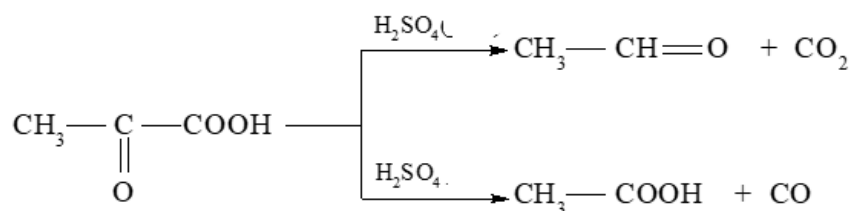
2. Образование гидратных форм.

α -Оксокислоты, у которых карбонильная группа находится в непосредственном соседстве с электроноакцепторной группой, легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения. Например, некоторые α -оксокислоты легко присоединяют воду и образуют устойчивые гидратные формы:



3. Декарбокислирование и декарбонилирование α -оксо-кислот.

Под действием разбавленных минеральных кислот α -оксокислоты подвергаются декарбокислированию; нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к декарбонилированию, т.е. отщеплению оксида углерода (II):

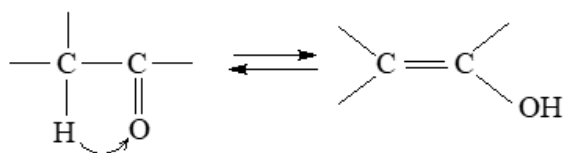


4. Кето-енольная таутомерия, β -оксокислот и их сложных эфиров..

β -оксокислоты среди оксокислот имеют наибольшее практическое значение. Специфика их химических свойств обусловлена наличием сильного СН-кислотного центра, возникновение которого связано с β -расположением функциональных групп. Именно в ряду β -оксокислот наиболее ярко проявляется один из видов динамической изомерии – кето-енольная таутомерия.

Таутомерия – способность химических соединений существовать в виде двух или нескольких, находящихся в равновесии, структурных изомеров.

В большинстве случаев таутомерные превращения сопровождаются переносом протона от одного атома к другому, поэтому такие виды таутомерии объединяются общим понятием прототропной таутомерии. Одной из разновидностей прототропной таутомерии является *кето-енольная* таутомерия, сущность которой состоит в переносе протона от α -СН-кислотного центра карбонильного соединения к атому кислорода карбонильной группы как основному центру:



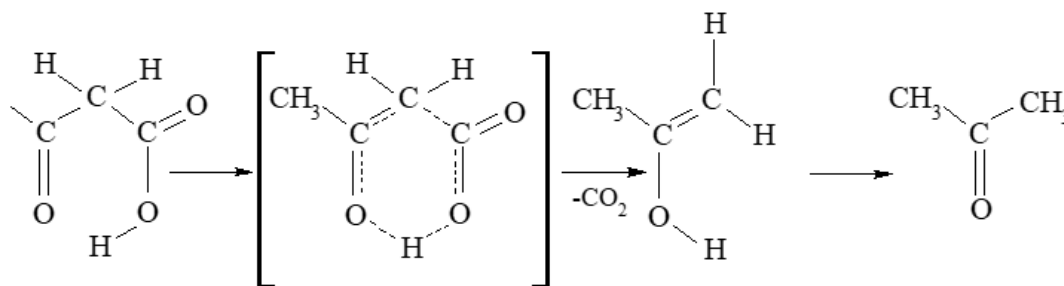
кетонная форма

енольная форма

Кето-енольная таутомерия свойственна β -оксокислотам и их сложным эфирам, а также 1,3-дикетонам и соединениям других классов, содержащим карбонильную группу. Енольная форма термодинамически менее выгодна, чем кетонная. Показано, что енолизация является эндотермическим процессом. Однако в 1,3-дикарбонильных соединениях енольная форма стабилизирована за счет образования внутримолекулярных водородных связей, а также за счет сопряжения.

5. Декарбоксилирование.

β -Оксокислоты легко подвергаются декарбоксилированию, что обусловлено образованием шестизвенного переходного состояния с низкой энергией. Ацетоуксусная кислота при нагревании выше 100°C декарбоксилируется с образованием ацетона:



ацетоуксусная кислота

ПС

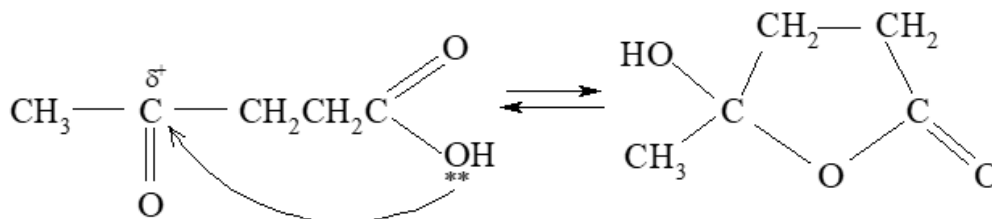
енольная форма ацетона

ацетон

Декарбоксилирование является этапом так называемого кетонного расщепления замещенных ацетоуксусных эфиров с целью получения метилкетонов.

6. γ - и δ -Оксокислоты

Специфическим свойством γ - и δ -оксокислот является их способность к другому виду таутомерии – *кольчато-цепной* (цикло-оксо) таутомерии. Возникновение этого вида таутомерии обусловлено тем, что гидроксильная группа как нуклеофил обратимо присоединяется к кетонной группе:



4-оксопентановая (левулиновая) кислота
открытая форма

гидроксилактон
циклическая форма

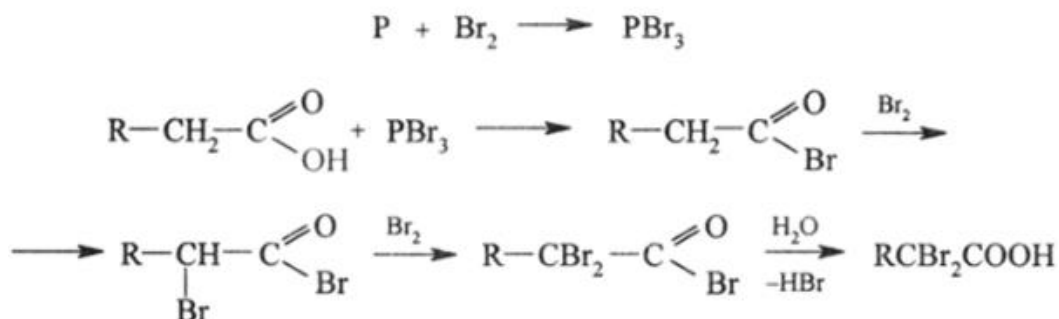
Открытая (ациклическая) форма γ - и δ -оксикислот находится в равновесии с соответствующими гидроксилактонами – соединениями, которые, с одной стороны, можно рассматривать как циклический полуацеталь, а с другой – как сложный эфир. Кольчато-цепная таутомерия более известна для моносахаридов.

Галогенкарбоновые кислоты

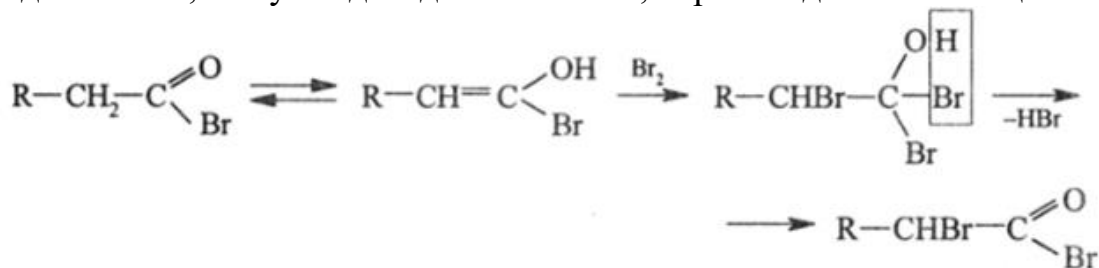
Получение

Галогенопроизводные кислоты получают двумя способами: галогенированием свободных кислот, их сложных эфиров или галогенангидридов и из ненасыщенных кислот. Свободные кислоты хлорируются и бромруются с большим трудом, намного труднее, чем альдегиды или кетоны.

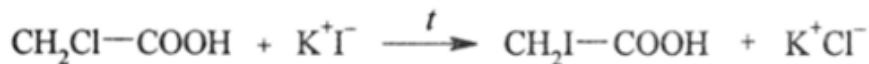
Сложные эфиры и хлорангидриды кислот галогенируются легче самих кислот. Так, по методу Н. Д. Зелинского карбоновые кислоты бромуют в присутствии красного фосфора как катализатора:



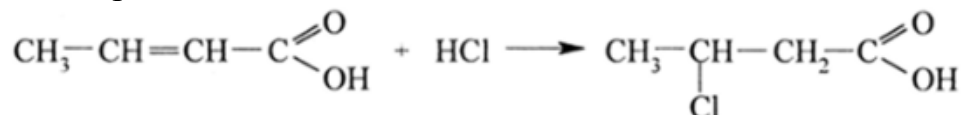
Галогенирование галогенангидридов, как показывают многие факты, происходит так же, как у альдегидов и кетонов, через стадию энолизации:



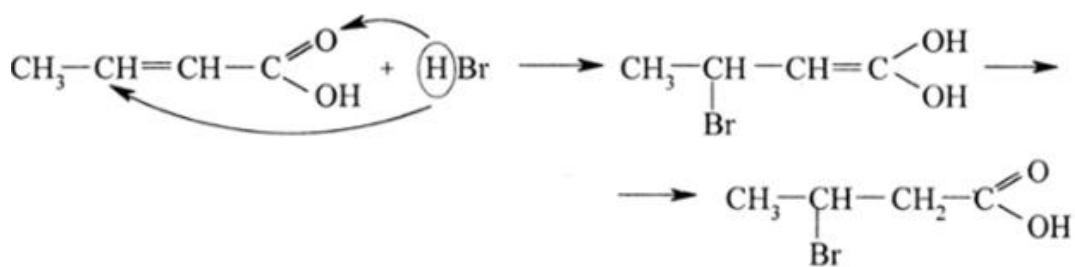
Замещением Cl и Br в галогенокислотах на I можно получить иодпроизводные кислот:



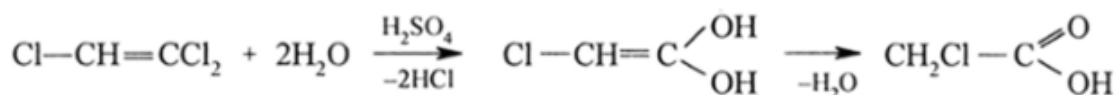
Другим способом синтеза служит присоединение галогенов или галогеноводородов к ненасыщенным кислотам:



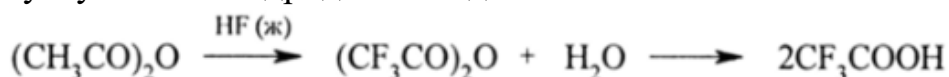
Присоединение галогеноводородов против правила Марковникова приводит к 3-галогенокислотам. Тот же результат получается, если считать, что происходит 1,4-присоединение к диеновой системе:



Галогенопроизводные кислот легко получить из оксикислот, аминокислот и других производных. Наибольшее значение имеют монохлор- и три- хлоруксусная кислоты. В технике CH_2ClCOOH получают гидролизом трихлорэтилена:



Монохлоруксусная кислота широко используется для синтеза красителей (индиго) и гербицидов. Трихлоруксусная кислота получается окислением хлораля и широко применяется как сильная кислота в неорганической и аналитической химии, научных исследованиях, синтезах. Еще более сильным протонным растворителем является трифторуксусная кислота, получаемая электрохимическим фторированием уксусного ангидрида на аноде:



Атомы галогенов в кислотах обладают повышенной способностью к замещению на $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{ON}=\text{O}$, $-\text{NCS}$, $-\text{CN}$ и т. д. Трифторацетаты натрия или бария применяют для уничтожения грызунов. Однако они — сильные яды для человека. Трихлорацетаты натрия и аммония являются гербицидами для овощей, уничтожают злаковые сорняки. Трихлорбензойная кислота является гербицидом сплошного действия, т. е. уничтожает все растения. Хлор наряду с такими функциональными группами, как $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, входит в состав молекул большинства гербицидов (средств против растительных сорняков), фунгицидов (против грибков), пестицидов (против насекомых, клещей и т. п.).

Характерны *химические свойства* карбоновых кислот и реакции замещения атома галогена в молекуле.

Вопросы для самоконтроля

1. Галогенкарбоновые кислоты. Классификация по природе углеводородного радикала и взаимному положению атома галогена и карбокси-группы.

2. Способы получения галогенкарбоновых кислот: действие галогенов на органические кислоты, реакция Геля-Фольгарда-Зелинского, взаимодействие непердельных карбоновых кислот с галогеноводородами. Физические свойства.

3. Кислотные свойства галогенкарбоновых кислот. Химические свойства — реакции по карбоксильной группе и с участием атома галогена.

4. Гидроксикислоты (спиртокислоты, фенолокислоты). Номенклатура. Способы получения: окисление гликолей, гидролиз галогенкарбоновых кислот,

восстановление кетонокислот, омыление циангидринов альдегидов и кетонов. Физические свойства.

5. Химические свойства гидроксикислот – реакции по карбоксильной группе и с участием спиртового гидроксида, специфические свойства (отношение к нагреванию, расщепление α -гидроксикислот).

6. Молочная кислота. Яблочная кислота. Винная кислота. Лимонная кислота. Химические свойства. Биологическое значение.

7. Фенолокислоты. Способы получения сплавлением сульфобензойных кислот со щелочами, карбоксилированием фенолов. Физические свойства.

8. Химические свойства фенолокислот с участием карбоксильной группы и фенольного гидроксила, специфические свойства салициловой кислоты. Применение в качестве противовоспалительных средств.

9. О-оксикоричная кислота. Протокатеховая кислота. Галловая кислота. Строение. Химические свойства.

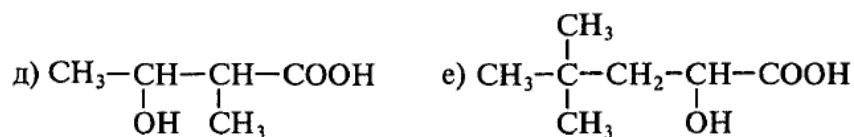
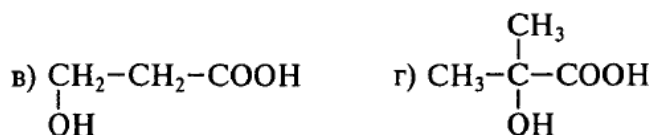
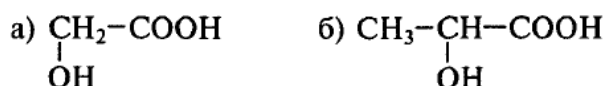
10. Оксокислоты. Получение оксокислот окислением гидроксикислот. Отдельные представители: глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная.

11. Химические свойства оксокислот по обоим функциональным группам

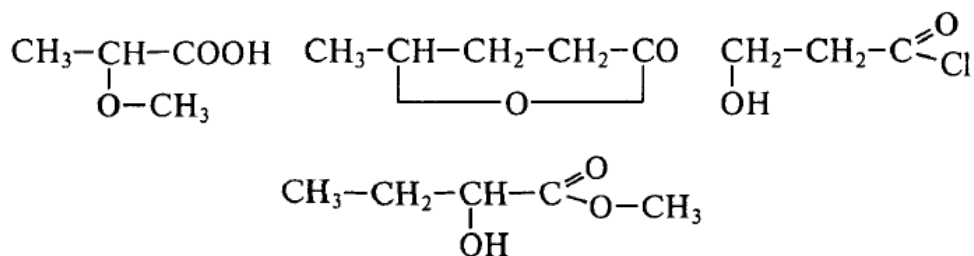
Задания

1. Напишите структурные формулы следующих кислот: оксиэтановая, 2-оксипропановая, 4-оксипропановая, оксипропандиовая, 2,3-диоксипропандиовая, 2,3-диоксипропановая. Сколько оптических изомеров имеет каждая из приведенных кислот.

2. Назовите соединения. Определите количество хиральных центров.



3. Назовите производные оксикарбоновых кислот, формулы которых приведены:



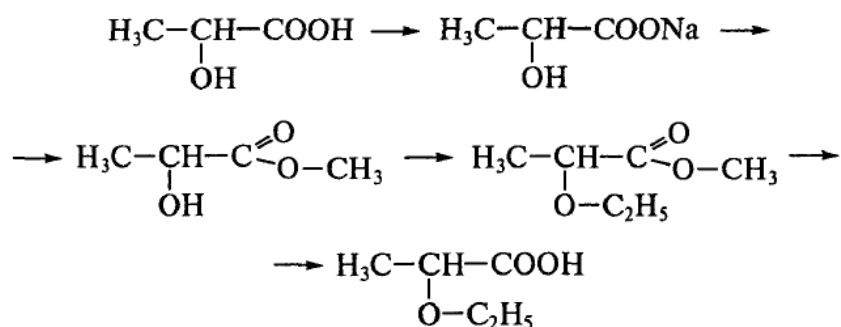
4. Изобразите проекционные формулы оптических изомеров следующих соединений: 2-окси-3-хлорбутандиовая кислота; 2,3,4-триоксибутаналь. Определите число изомеров.

5. Напишите реакции молочной кислоты с реагентами: уксусным ангидридом; этиловым спиртом; металлическим натрием; гидроксидом натрия; бромоводородной кислотой (конц.); хлоридом фосфора (V); гидроксидом кальция.

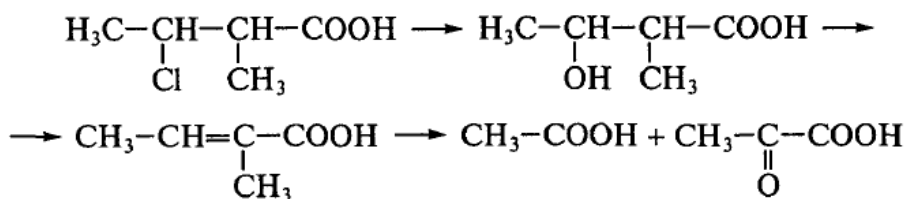
6. Напишите формулы веществ, получаемых при нагревании изомерных оксибутановых кислот.

7. К какому классу органических соединений относят лактоны? Напишите уравнение реакции гидролиза γ -лактона оксимасляной кислоты (бутиролактона) в щелочной и кислой средах.

8. Осуществите следующие превращения:



9. Осуществите следующие превращения:

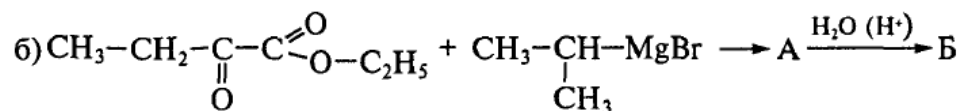
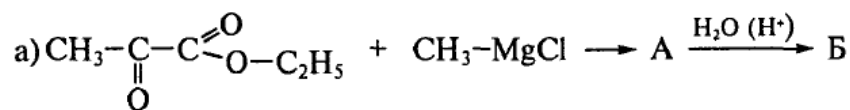


10. При помощи каких реакций можно отличить метоксиуксусную кислоту от метилового эфира гликолевой кислоты?

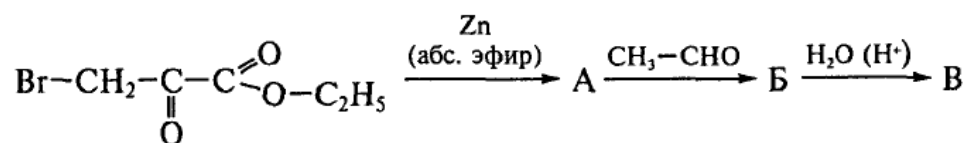
11. Исследуемое вещество с эмпирической формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ имеет два асимметрических атома углерода. При его нагревании образуется соединение состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, которое при окислении перманганатом калия образует уксусную и пировиноградную кислоты. Определите строение исследуемого вещества.

12. Напишите уравнения реакций получения α -оксиизовалериановой кислоты из веществ, относящихся к разным классам: двухатомный спирт, оксиальдегид, непредельная кислота, кетокислота.

13. Напишите уравнения реакций:



14. Осуществите следующие превращения:

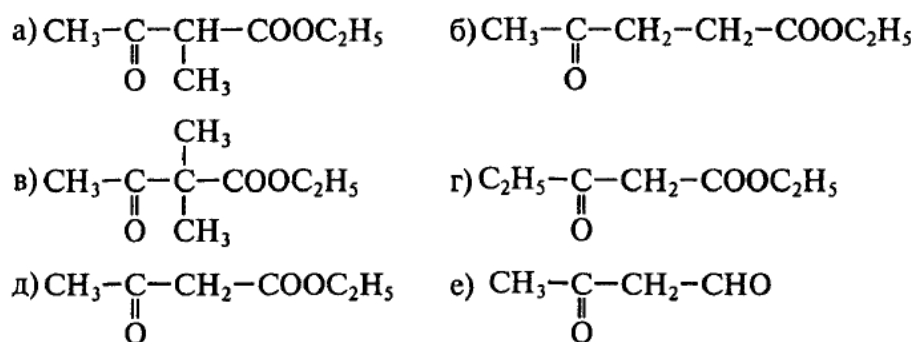


15. Напишите уравнения реакций получения 2-метил-2-оксипропановой кислоты из этилового спирта.

16. Составьте структурные формулы следующих оксокислот: глиоксиловой, пировиноградной, ацетоуксусной, левулиновой. Назовите их по систематической номенклатуре.

17. Дайте определение кето-енольной таутомерии. Напишите формулы кетонной и енольной форм ацетоуксусного эфира.

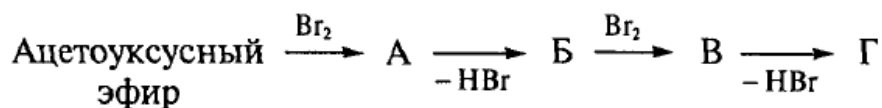
18. Какие соединения, формулы которых приведены, не образуют енольных форм? Поясните.



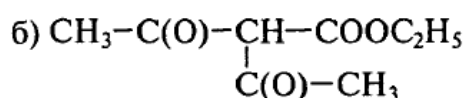
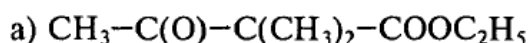
19. Напишите схемы реакций пировиноградной кислоты: по карбоксильной группе, по карбонильной группе.

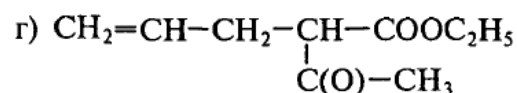
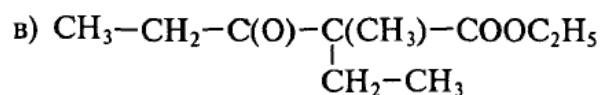
20. Напишите уравнения реакций глиоксиловой кислоты со следующими реагентами: бисульфитом натрия, гидроксиламином, аммиачным раствором гидроксида серебра, циановодородом. Назовите продукты.

21. Осуществите превращения:



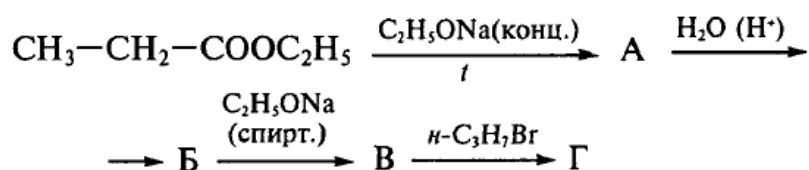
22. Укажите, какие вещества образуются при кислотном расщеплении соединений, формулы которых приведены:



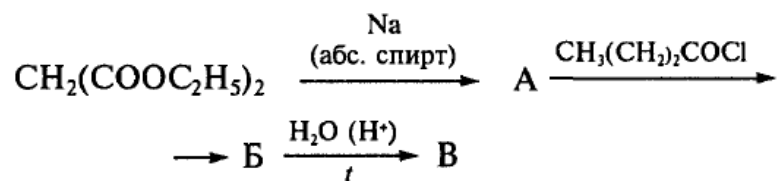


23. Напишите уравнения реакций синтеза на основе ацетоуксусного эфира следующих веществ: метилизопропилкетон; метилпропилкетон; 3-метил-2-пентанон; 4-метил-2-пентанон.

24. Осуществите превращения:



25. Осуществите превращения:



26. Предложите схемы получения глиоксиловой кислоты из следующих реагентов: дихлоруксусной кислоты; этиленгликоля; гликолевой кислоты.

27. Приведите уравнение реакции конденсации Кляйзена на примере этилацетата.

28. Получите ацетоуксусный эфир, исходя из этилового спирта.

29. Получите ацетоуксусную кислоту, исходя из ацетилена.

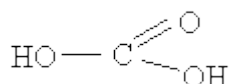
30. Напишите схемы получения пировиноградной кислоты: пиролизом винной кислоты; из ацетилхлорида; окислением молочной кислоты.

Занятия 24,25. ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение хлорангидридов, эфиров и амидов угольной кислоты.

Теоретическая часть

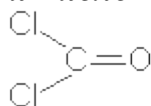
Угольную кислоту формально можно рассмотреть как карбоновую кислоту, которая вместо углеводородного остатка содержит гидроксильную группу.



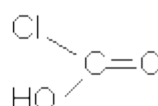
Свойства производных угольной кислоты в основном подобны свойствам производных карбоновых кислот. Отличие от карбоновых кислот состоит в том, что производные угольной кислоты представляют собой результат замещения одной или двух гидроксильных групп.

Поэтому и те, и другие являются бифункциональными соединениями. Рассмотрим некоторые наиболее важные производные угольной кислоты.

Хлорангидриды угольной кислоты



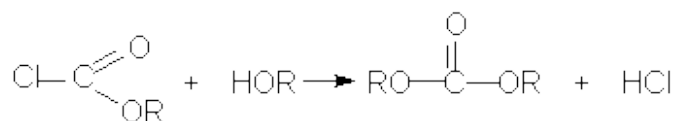
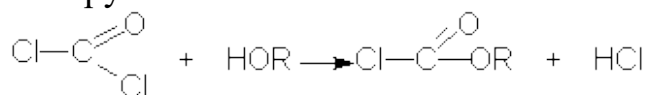
Фосген



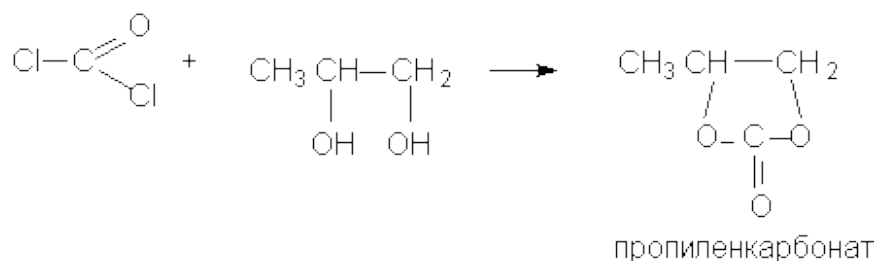
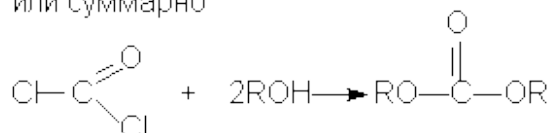
Хлоругольная кислота

Фосген является устойчивым соединением, хлоругольная кислота неустойчива, известны ее производные, например эфиры.

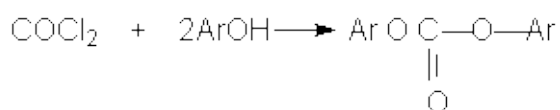
Фосген и эфиры хлоругольной кислоты проявляют свойства хлорангидридов карбоновых кислот, однако в отличие от последних более реакционноспособны в реакциях нуклеофильного замещения. Они являются реагентами для получения эфиров угольной и хлоругольной кислот.



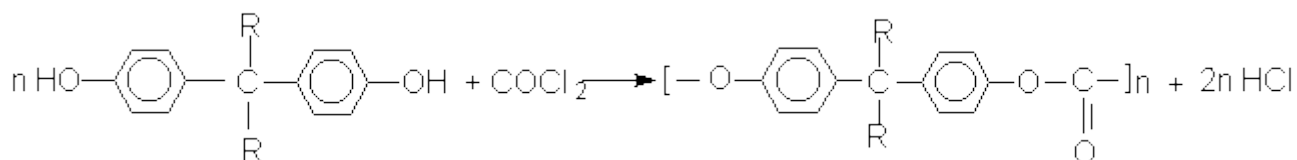
или суммарно



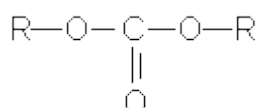
Если в качестве реагента используют фенолы, то результатом является образование диарилкарбонатов:



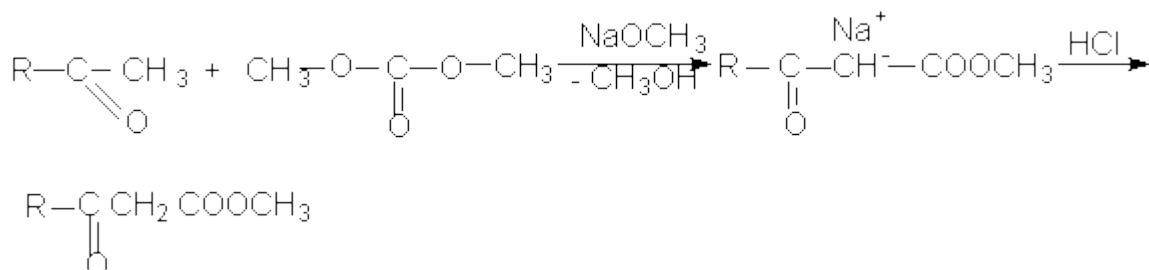
Фосген является бифункциональным соединением, поэтому его используют для получения пластмасс – поликарбонатов.



Эфиры угольной кислоты

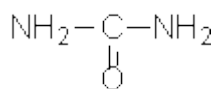


Эти соединения проявляют свойства обычных эфиров карбоновых кислот, в том числе вступают в реакции сложноэфирной конденсации и поэтому используются в органическом синтезе для введения в структуру органических соединений алкоксикарбонильной группы.

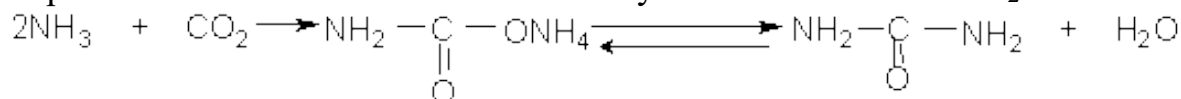


Амиды угольной кислоты

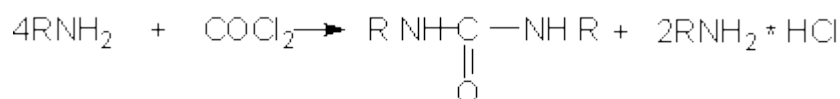
Типичным представителем амидов угольной кислоты является мочеви́на (карбамид)



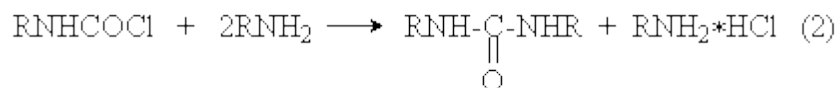
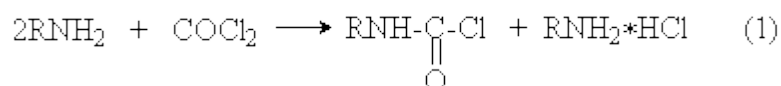
В промышленности она может быть получена из аммиака и CO₂:



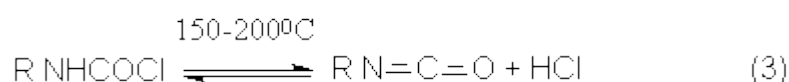
Процесс проводят при 180-200⁰С, 18-20 МПа и 100%-ном избытке NH₃. Замещенные мочевины могут быть получены взаимодействием фосгена с аминами:



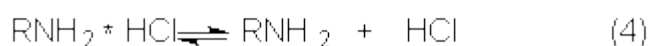
Эта реакция осуществляется ступенчато через промежуточное образование карбаминоилхлорида



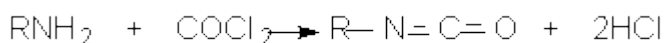
Можно видеть, что синтез замещенных мочевины требует применение избытка амина. Если реакцию проводить в избытке фосгена, то количественно образуется карбаминоил хлорид (реакция (1)). Последний может быть использован для получения изоцианатов $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$:



причем реакцию проводят в условиях диссоциации гидрохлорида амина, образующегося на стадии (1) и снова вовлекающегося в реакцию (1).



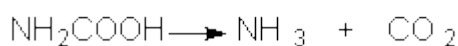
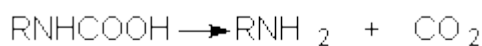
Суммируя реакции (1), (3), (4), имеем стехиометрию процесса синтеза изоцианата



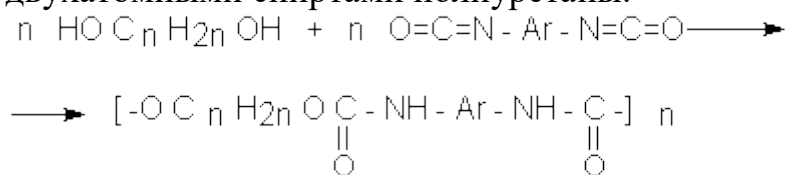
Изоцианаты используют для получения уретанов (эфиров карбаминовой кислоты)



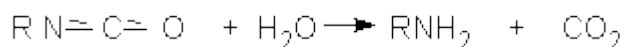
Сами карбаминовые кислоты RNHCOOH , представляющие собой амиды, нестабильны и легко распадаются на амины(аммиак) и CO_2



Практическое значение имеют диизоцианаты, образующие при сополимеризации с двухатомными спиртами полиуретаны.

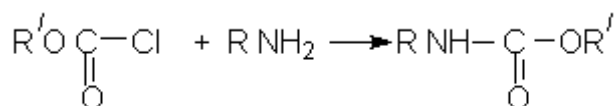


Полиуреаны применяют для получения синтетических волокон, каучуков, клеев и лаков. Из них получают пенопласты, для чего в процессе полимеризации добавляют немного воды, которая гидролизует часть изоцианитных групп с выделением диоксида углерода.



CO₂ вспенивает полимер, придавая ему пористую структуру.

Другой способ получения уретанов (карбаматов) – амидирование эфиров хлоругольной кислоты:



Многие эфиры замещенных карбаминовых кислот являются ценными пестицидами, достаточно легко разлагающимися в природных условиях с образованием малотоксичных соединений. Саму мочевино широко используют в сельском хозяйстве как высококачественное удобрение и кормовую добавку. Другие направления использования мочевины – карбамидная депарафинизация и синтез мочевино – формальдегидных смол.

Вопросы для самоконтроля

1. Хлорангидриды угольной кислоты. Отдельные представители. Физические свойства.
2. Химические свойства хлорангидридов угольной кислоты: взаимодействие с водой, аммиаком, спиртами.
3. Амиды угольной кислоты. Карбаминовая кислота и ее эфиры (уретаны).
4. Мочевина. Биохимическое значение мочевины. Получение мочевины.
5. Физические и химические свойства мочевины (взаимодействие с кислотами, гидролиз, отношение к нагреванию, взаимодействие с азотистой кислотой, образование ацилмочевины).

Задания

1. Напишите названные структуры и примеры реакций различных производных угольной кислоты: фосген, фосгенирование, хлоругольные эфиры (хлороформиаты), органические карбонаты.
2. Напишите названные структуры различных производных угольной кислоты: изоцианаты, карбамоилхлориды, уретаны, карбаминовая кислота.
3. Напишите названные структуры различных производных угольной кислоты: мочевино, изоциановая кислота, циануровая кислота, биурет, уреиды кислот.

4. Напишите уравнения следующих реакций:

1) фосгена с одним и двумя молями метанола в присутствии триэтиламина; 2) пропандиола-1,2 с фосгеном в присутствии щелочи; 3) фосгена с одним и двумя молями этиламина.

5. Напишите уравнения следующих реакций: 1) фосгена с диизопропиламином; 2) этилхлороформиата с пропиламином и метанолом; 3) этилизоцианата с бензиловым спиртом.

6. Напишите уравнения следующих реакций: 1) мочевины с уксусным ангидридом; 2) биуретовой реакции; 3) этилортокарбоната с аммиаком; 4) гуанидина с соляной кислотой.

Занятия 26-29. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение аминокислот, пептидов, белков.

Теоретическая часть

Аминокислоты

Аминокислоты по строению являются органическими карбоновыми кислотами, у которых, как минимум, один атом водорода замещен на аминогруппу

Все аминокислоты содержат: 1) карбоксильную группу ($-\text{COOH}$), 2) аминогруппу ($-\text{NH}_2$), 3) радикал или R-группу (остальная часть молекулы). Строение радикала у разных видов аминокислот — различное. В зависимости от количества аминогрупп и карбоксильных групп, входящих в состав аминокислот, различают: *нейтральные аминокислоты*, имеющие одну карбоксильную группу и одну аминогруппу; *основные аминокислоты*, имеющие более одной аминогруппы; *кислые аминокислоты*, имеющие более одной карбоксильной группы.

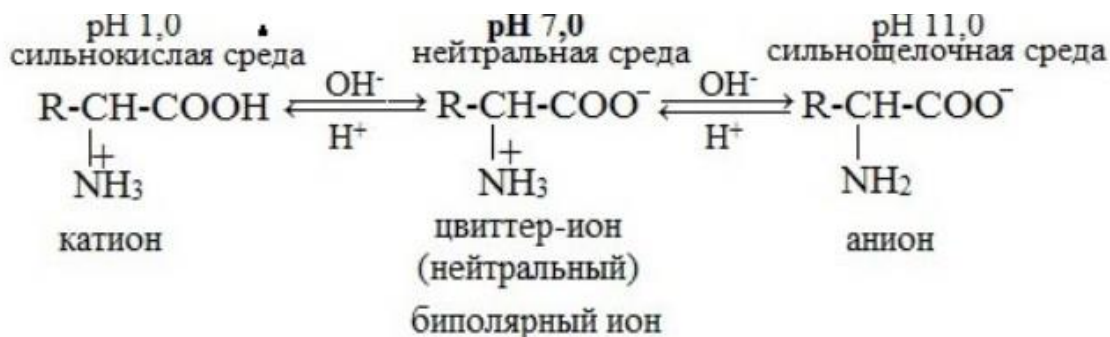
Аминокислоты являются *амфотерными соединениями*, так как в растворе они могут выступать как в роли кислот, так и оснований. В водных растворах аминокислоты существуют в разных ионных формах.



Химические свойства аминокислот

1. Кислотно-основное равновесие в водных растворах

В водных растворах и твердом состоянии аминокислоты существуют в виде внутренних солей. Ионизация молекул аминокислот в водных растворах зависит от кислотного или щелочного характера среды:

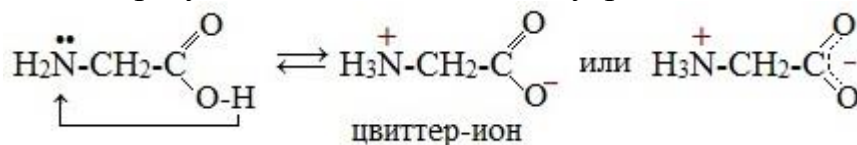


Аминокислоты в твердом состоянии всегда существуют в виде биполярного, двухзарядного иона — **цвиттер-иона**. Водные растворы аминокислот в кислой и щелочной среде проводят электрический ток.

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

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

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

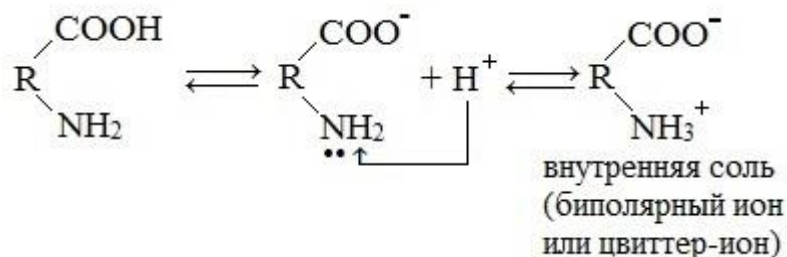


Водные растворы аминокислот в зависимости от количества функциональных групп имеют нейтральную, кислую или щелочную среду.

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

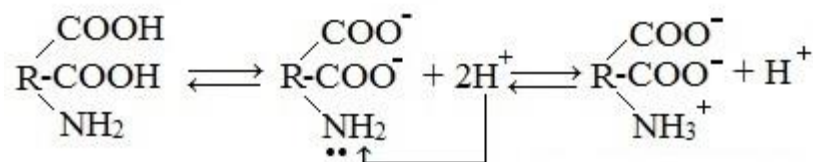
а) моноаминомонокарбоновые кислоты (нейтральные кислоты).

Внутримолекулярная нейтрализация — образуется биполярный цвиттер-ион.



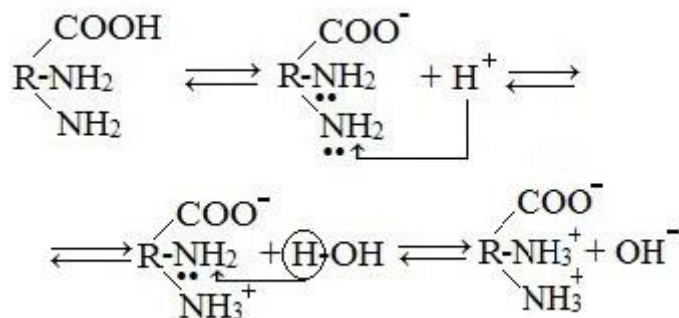
Водные растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (pH ≈ 7).

б) моноаминодикарбоновые кислоты (кислые аминокислоты)



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

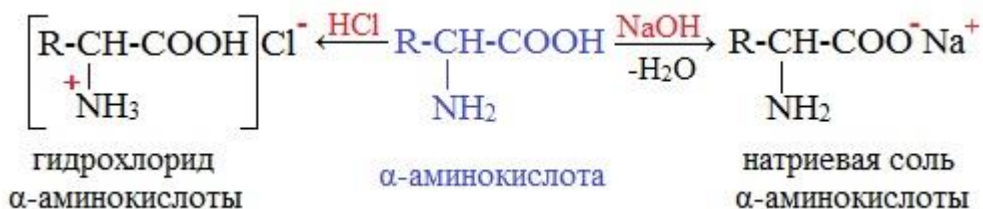
в) диаминомонокарбоновые кислоты (основные аминокислоты)



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

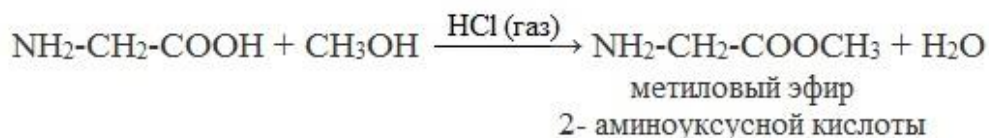
3. Взаимодействие с основаниями и кислотами

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

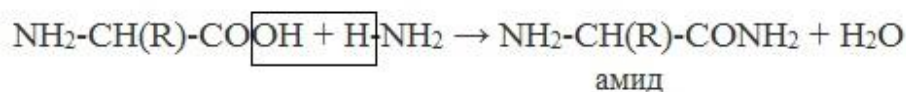


4. Аминокислоты как карбоновые кислоты также образуют функциональные производные: сложные эфиры, амиды.

а). Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир. Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры и являются летучими соединениями.

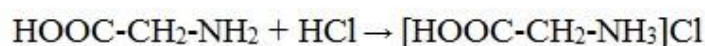
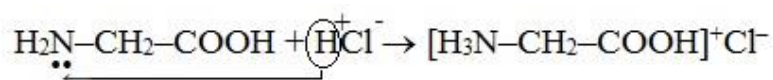


б). Взаимодействие с аммиаком с образованием амидов

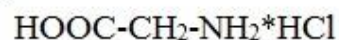


5. Аминокислоты как основания также подобно аминам реагируют

а). сильными кислотами с образованием солей аммония:



или

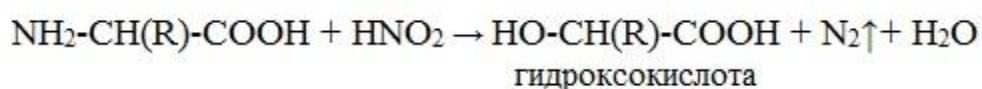


хлороводородная соль глицина

(солянокислый глицин)

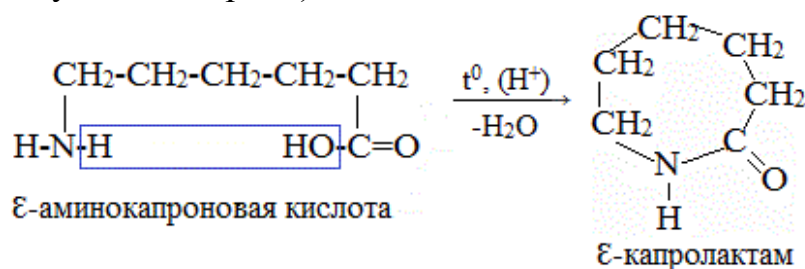
б) взаимодействуют с азотистой кислотой (реакция дезаминирования)

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



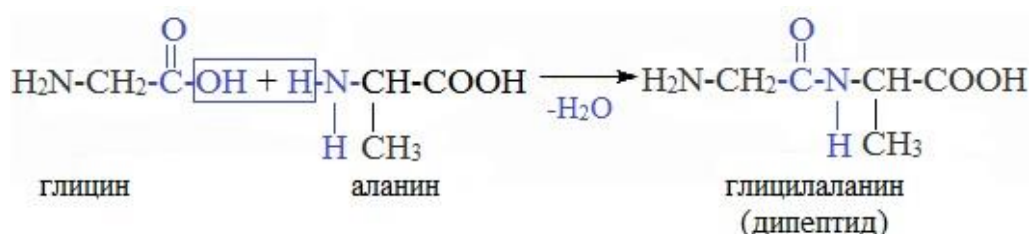
Измерение объёма выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

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

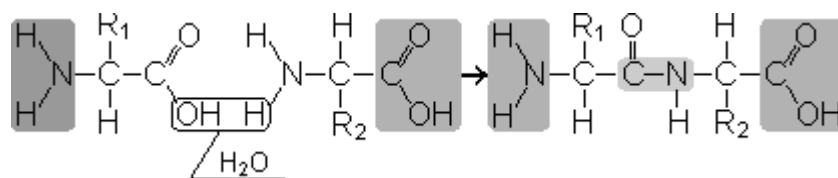


7. Межмолекулярное взаимодействие α-аминокислот – образование пептидов (реакция поликонденсации)

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



Межмолекулярная реакция с участием трех α-аминокислот приводит к образованию **трипептида** и т.д. Образование пептидной связи может повторяться многократно. Это приводит к образованию полипептидов. На одном конце пептида находится свободная аминогруппа (его называют N-концом), а на другом — свободная карбоксильная группа (его называют C-концом).

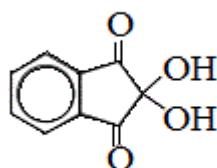


Важнейшие природные полимеры – **белки** (протеины) – относятся к полипептидам, т.е. представляют собой продукт поликонденсации α-аминокислот.

8. Основные качественные реакции

а) нингидриновая реакция

Все аминокислоты окисляются нингидрином с образованием продуктов **сине-фиолетового цвета**:

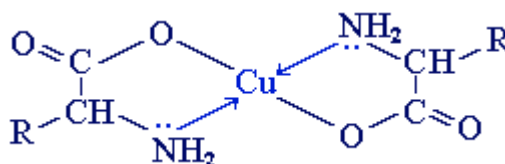


Нингидрин



Иминокислота пролин дает с нингидрином желтое окрашивание.

б) с ионами тяжелых металлов α-аминокислоты образуют внутримолекулярные соли. Комплексы меди (II), имеющие **глубокую синюю окраску**, используются для обнаружения α-аминокислот (биуретовая реакция).



Белки

Строение белков

Белки — высокомолекулярные органические соединения, состоящие из остатков α-аминокислот.

В состав белков входят углерод, водород, азот, кислород, сера. Часть белков образует комплексы с другими молекулами, содержащими фосфор, железо, цинк и медь.

Белки обладают большой молекулярной массой: яичный альбумин — 36 000, гемоглобин — 152 000, миозин — 500 000. Для сравнения: молекулярная масса спирта — 46, уксусной кислоты — 60, бензола — 78.

Аминокислотный состав белков

Белки — неперiodические полимеры, мономерами которых являются α-аминокислоты. Обычно в качестве мономеров белков называют 20 видов α-аминокислот, хотя в клетках и тканях их обнаружено свыше 170.

В зависимости от аминокислотного состава, белки бывают: полноценными — содержат весь набор аминокислот; неполноценными — какие-то аминокислоты в их составе отсутствуют. Если белки состоят только из аминокислот, их называют

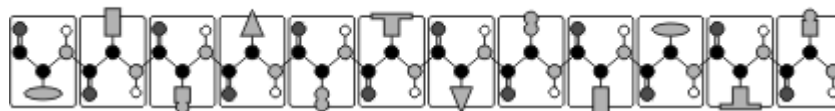
простыми. Если белки содержат помимо аминокислот еще и неаминокислотный компонент (простетическую группу), их называют сложными. Простетическая группа может быть представлена металлами (металлопротеины), углеводами (гликопротеины), липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины).

Пространственная организация белковых молекул

Выполнение белками определенных специфических функций зависит от пространственной конфигурации их молекул, кроме того, клетке энергетически невыгодно держать белки в развернутой форме, в виде цепочки, поэтому полипептидные цепи подвергаются укладке, приобретая определенную трехмерную структуру, или конформацию. Выделяют 4 уровня пространственной организации белков.

Первичная структура белка — последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи, составляющей молекулу белка. Связь между аминокислотами — пептидная.

Первичная структура белка



Если молекула белка состоит всего из 10 аминокислотных остатков, то число теоретически возможных вариантов белковых молекул, отличающихся порядком чередования аминокислот, — 10^{20} . Имея 20 аминокислот, можно составить из них еще большее количество разнообразных комбинаций. Именно первичная структура белковой молекулы определяет свойства молекул белка и ее пространственную конфигурацию. Замена всего лишь одной аминокислоты на другую в полипептидной цепочке приводит к изменению свойств и функций белка. Например, замена в β -субъединице гемоглобина шестой глутаминовой аминокислоты на валин приводит к тому, что молекула гемоглобина в целом не может выполнять свою основную функцию — транспорт кислорода; в таких случаях у человека развивается заболевание — серповидноклеточная анемия.

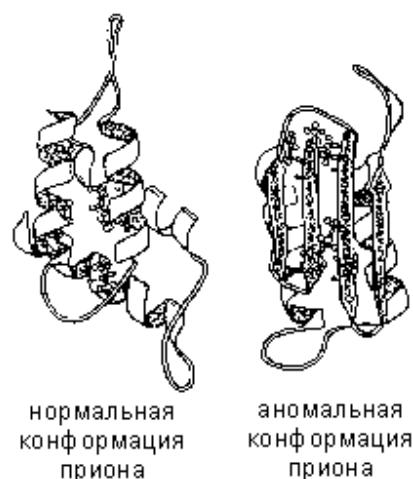
Вторичная структура — упорядоченное свертывание полипептидной цепи в спираль (имеет вид растянутой пружины). Витки спирали укрепляются водородными связями, возникающими между карбоксильными группами и аминогруппами. Практически все CO- и NH-группы принимают участие в образовании водородных связей. Они слабее пептидных, но, повторяясь многократно, придают данной конфигурации устойчивость и жесткость. На уровне вторичной структуры существуют белки: фиброин (шелк, паутина), кератин (волосы, ногти), коллаген (сухожилия).



Третичная структура — укладка полипептидных цепей в глобулы, возникающая в результате возникновения химических связей (водородных, ионных, дисульфидных) и установления гидрофобных взаимодействий между радикалами аминокислотных остатков. Основную роль в образовании третичной структуры играют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. В водных растворах гидрофобные радикалы стремятся спрятаться от воды, группируясь внутри глобулы, в то время как гидрофильные радикалы в результате гидратации (взаимодействия с диполями воды) стремятся оказаться на поверхности молекулы. У некоторых белков третичная структура стабилизируется дисульфидными ковалентными связями, возникающими между атомами серы двух остатков цистеина. На уровне третичной структуры существуют ферменты, антитела, некоторые гормоны.

Четвертичная структура характерна для сложных белков, молекулы которых образованы двумя и более глобулами. Субъединицы удерживаются в молекуле благодаря ионным, гидрофобным и электростатическим взаимодействиям. Иногда при образовании четвертичной структуры между субъединицами возникают дисульфидные связи. Наиболее изученным белком, имеющим четвертичную структуру, является гемоглобин. Он образован двумя α -субъединицами (141 аминокислотный остаток) и двумя β -субъединицами (146 аминокислотных остатков). С каждой субъединицей связана молекула гема, содержащая железо.

Если по каким-либо причинам пространственная конформация белков отклоняется от нормальной, белок не может выполнять свои функции. Например, причиной «коровьего бешенства» (губкообразной энцефалопатии) является аномальная конформация прионов — поверхностных белков нервных клеток.



Свойства белков

Аминокислотный состав, структура белковой молекулы определяют его свойства. Белки сочетают в себе основные и кислотные свойства, определяемые радикалами аминокислот: чем больше кислых аминокислот в белке, тем ярче выражены его кислотные свойства. Способность отдавать и присоединять H^+ определяют буферные свойства белков; один из самых мощных буферов — гемоглобин в эритроцитах, поддерживающий pH крови на постоянном уровне. Есть белки растворимые (фибриноген), есть нерастворимые, выполняющие механические функции (фиброин, кератин, коллаген). Есть белки активные в химическом отношении (ферменты), есть химически неактивные, устойчивые к воздействию различных условий внешней среды и крайне неустойчивые.

Внешние факторы (нагревание, ультрафиолетовое излучение, тяжелые металлы и их соли, изменения pH, радиация, обезвоживание) могут вызывать нарушение структурной организации молекулы белка. Процесс утраты трехмерной конформации, присущей данной молекуле белка, называют *денатурацией*. Причиной денатурации является разрыв связей, стабилизирующих определенную структуру белка. Первоначально рвутся наиболее слабые связи, а при ужесточении условий и более сильные. Поэтому сначала утрачивается четвертичная, затем третичная и вторичная структуры. Изменение пространственной конфигурации приводит к изменению свойств белка и, как следствие, делает невозможным выполнение белком свойственных ему биологических функций. Если денатурация не сопровождается разрушением первичной структуры, то она может быть обратимой, в этом случае происходит самовосстановление свойственной белку конформации. Такой денатурации подвергаются, например, рецепторные белки мембраны. Процесс восстановления структуры белка после денатурации называется ренатурацией. Если восстановление пространственной конфигурации белка невозможно, то денатурация называется необратимой.

Вопросы для самоконтроля

1. Классификация аминокислот.
2. Номенклатура аминокислот и биохимические названия.
3. Способы получения: гидролиз белков, действие аммиака на галогенкарбоновые кислоты, метод Зелинского-Стадника, присоединение аммиака к непредельным карбоновым кислотам, восстановление нитробензойных кислот.
4. Химические свойства аминокислот по амино- и карбоксильной группам: амфотерность, поликонденсация.
5. Специфические свойства (отношение к нагреванию, образование медных комплексных соединений).
6. Отдельные представители. Гликокол, аланин, γ -аминомасляная кислота.
7. Полипептиды. Белки. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры белка.

8. Денатурация белка.
9. Цветные реакции белков.
10. Биологическое значение белков и аминокислот.

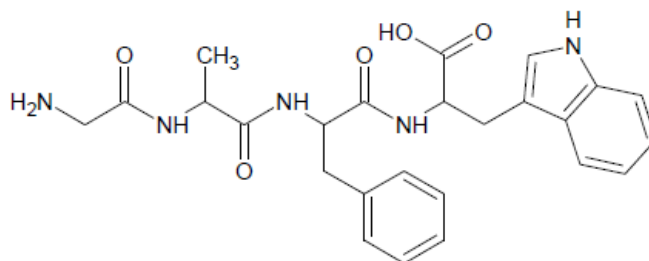
Задания

1. Нарисуйте структурную формулу и назовите соединение по систематической номенклатуре: а) глицин; б) серин; в) цистеин; г) глутаминовая кислота; д) аспарагин; е) γ -аминомасляная кислота; ж) капролактан.

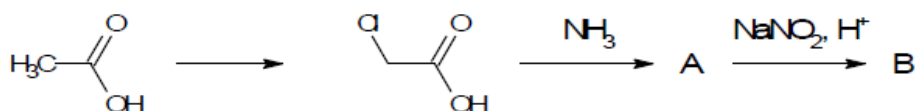
2. Назовите основные свойства проекционных формул Фишера. Нарисуйте следующие соединения при помощи этих проекций и назовите их по систематической номенклатуре: а) R-аланин; б) D-триптофан; в) L-метионин; г) S-пролин; д) S-лизин;

3. Напишите реакции аланина и аспарагиновой кислоты со следующими веществами: а) HCl; б) KOH; в) NaNO₂, H⁺; г) CH₃I; д) C₂H₅OH, H⁺; е) CH₃COCl; ж) нагревание; з) 2,4-динитрофторбензол; и) CuSO₄

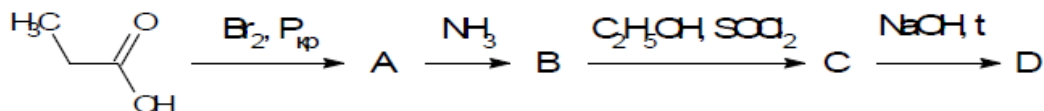
4. Назовите пептид. Сколько аминокислот образуется при его гидролизе?



5. Осуществите превращения:



6. Осуществите превращения:



7. Аминокислота с брутто-формулой C₅H₉NO₂ реагирует с подкисленным раствором NaNO₂ без выделения азота, а также вступает в реакцию только с 1 молем хлористого бензоила. Назовите аминокислоту, ответ подтвердите уравнениями реакций.

8. Проведите синтез глицидилаланина, используя подходящие защитные группы.

9. Какая из аминокислот проявляет более кислые свойства: глутаминовая или глутамин? Ответ поясните.

10. Какие соединения образуются при нагревании каждой из следующих аминокислот: α -, β - и γ -аминомасляной кислоты, глицина, ϵ -аминокапроновой кислоты?

11. Дайте определения первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуры белка. Объясните, что такое денатурация белка и чем отличается обратимая денатурация от необратимой. Под действием каких реагентов может протекать денатурация?

Занятия 30-34. УГЛЕВОДЫ (САХАРА). МОНОСАХАРИДЫ. ДИ- И ПОЛИСАХАРИДЫ. ТЕРПЕНЫ.

Цель: изучить номенклатуру, физические и химические свойства, биологическое значение моно-, ди-, полисахаридов и терпенов.

Теоретическая часть

Углеводы - это природные органические вещества, имеющие общую формулу $C_m(H_2O)_n$ (где $m, n \geq 3$), содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. По способности к гидролизу углеводы подразделяются на *моно-, ди-, олиго-* (от греческого *oliges* – немного) и *полисахариды*. Ди-, олиго- и полисахариды при гидролизе расщепляются до моносахаридов.

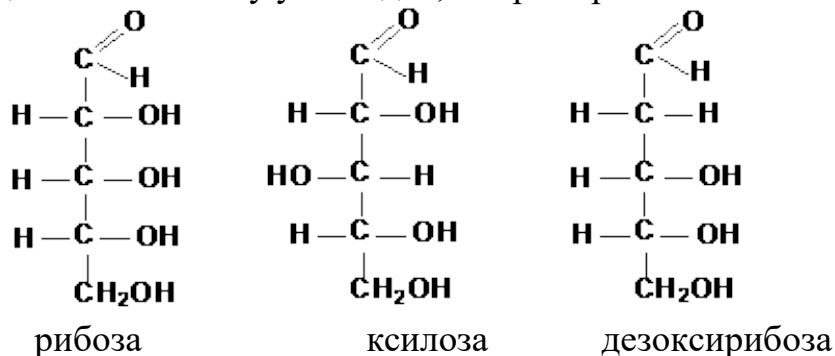
Моносахариды

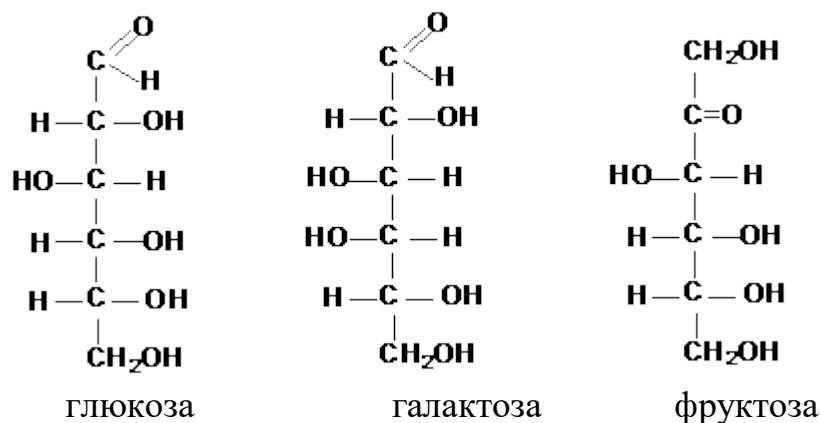
Строение и изомерия

Моносахаридами, или простыми углеводами, называются углеводы, которые не подвергаются гидролизу. Моносахаридами являются рибоза, глюкоза, фруктоза, галактоза и другие. Они представляют собой сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде белые кристаллические вещества.

Моносахариды, содержащие альдегидную группу называются *альдозами*, содержащие кетоногруппу – *кетозами*, например:

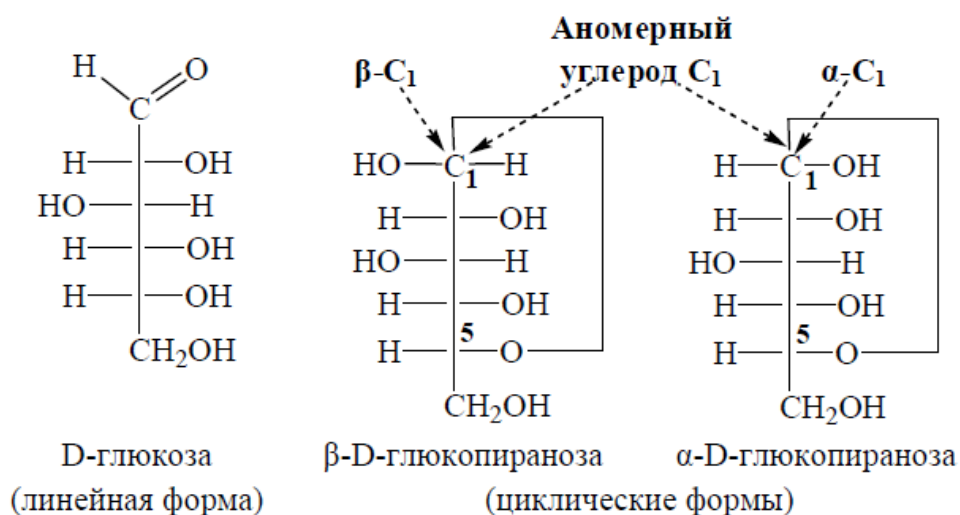
По числу атомов углерода в цепи моносахариды делятся на тетразы (четыре атома углерода $C_4H_8O_4$), пентозы (пять атомов углерода $C_5H_{10}O_5$), гексозы (шесть атомов углерода $C_6H_{12}O_6$), гептозы (семь атомов углерода $C_7H_{14}O_7$) и т. д. В природе чаще всего встречаются пентозы и гексозы. Окончание *-оза* указывает на принадлежность соединения к классу углеводов, например:



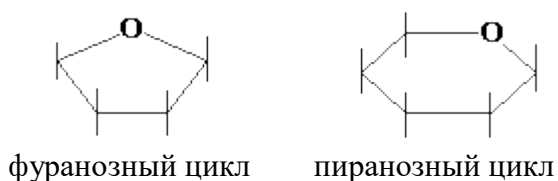


Изображенные структуры получили название проекционных формул Фишера.

Для моносахаридов характерно явление *цикло-цепной таутомерии*. Молекулы моносахаридов в водных растворах могут существовать не только в виде открытых форм, но и в виде циклических форм. Циклическая форма образуется при переходе атома водорода от гидроксильной группы при 4-ом или 5-ом углероде к кислороду карбонильной группы, например:

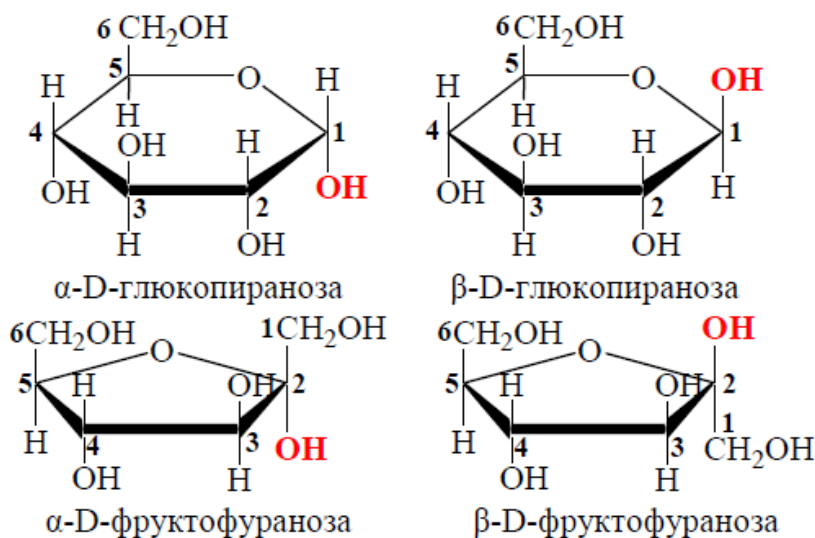


В результате образуются термодинамически более устойчивые пяти- или шестичленные таутомеры данного моносахарида. Пятичленные циклические таутомеры называются *фуранозами*, а шестичленные – *пиранозами*. Для изображения циклических форм моносахаридов используют формулы Хеуорса.

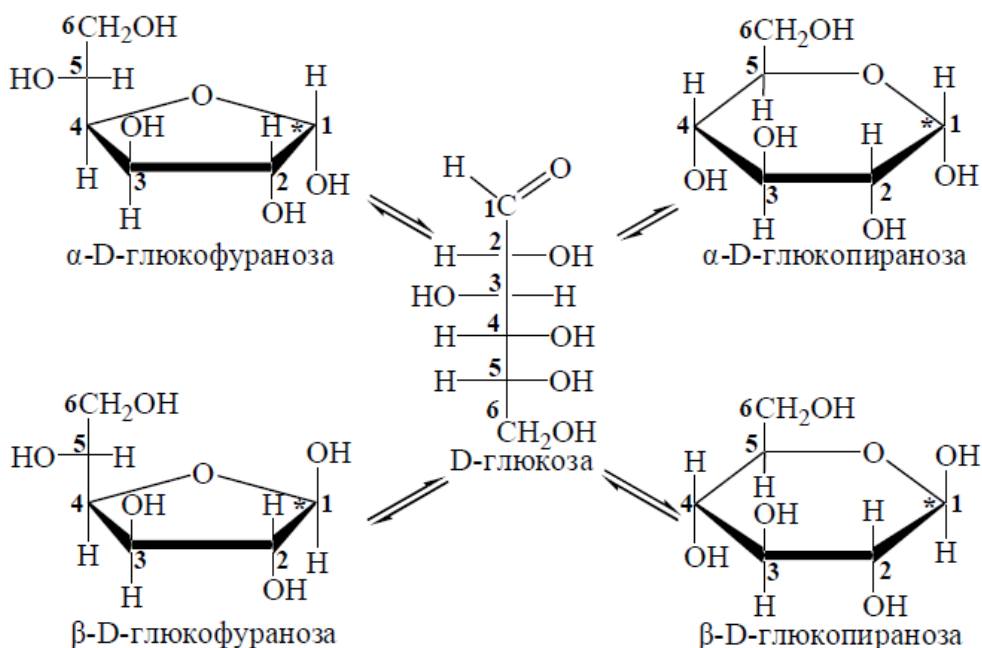


В циклических формах моносахаридов нет карбонильной группы. Атом углерода C-1 в циклическом таутомере называют аномерным, а гидроксильную

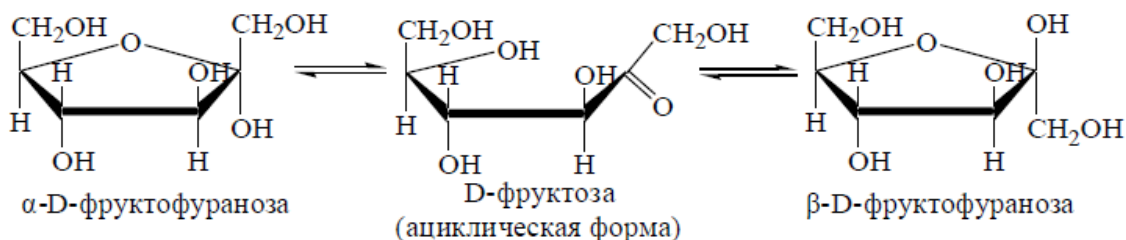
группу связанный с первым углеродным атомом – *полуацетальной* или *гликозидной*. В зависимости от расположения гликозидной гидроксильной группы в пространстве различают α - и β -аномеры. В α -аномерах гликозидный гидроксил расположен под плоскостью цикла, а в β -аномерах – над плоскостью цикла.



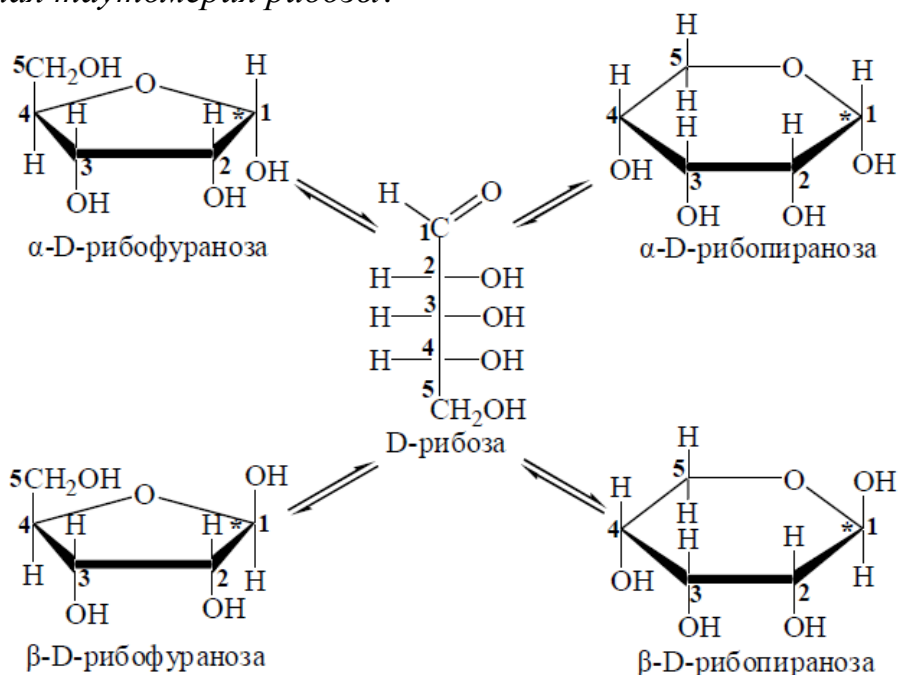
Ниже представлены цикло-цепная таутомерии некоторых моносахаридов.
Цикло-цепная таутомерия глюкозы:



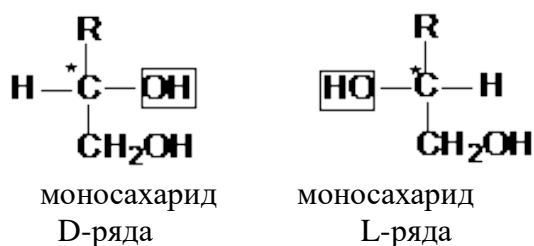
Цикло-цепная таутомерия фруктозы:



Цикло-цепная таутомерия рибозы:



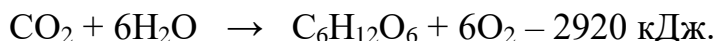
Молекула моносахарида содержит несколько асимметрических (хиральных) атомов углерода, поэтому для моносахаридов характерно явление оптической изомерии. Например, в открытой форме молекулы глюкозы имеется 4 асимметричных атома углерода. Исходя из правила $N = 2n$, число стереоизомеров для нее равно 16, т. е. 8 пар оптических изомеров (энантиомеров). Энантиомеры отличаются друг от друга, относя их к D - или L-ряду. Принадлежность к D - или L-ряду для моносахаридов определяется по пространственному расположению атома H и OH-группы у последнего асимметрического атома углерода, сравнивая его с глицериновым альдегидом:



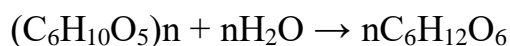
Углеводы D - и L-ряда являются зеркальными отражениями друг друга. Большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду.

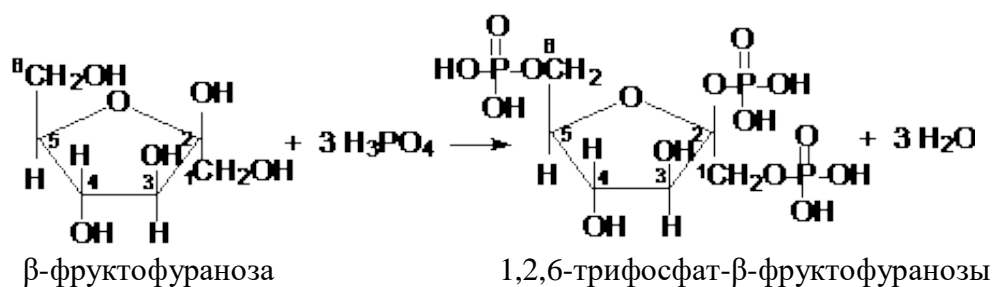
Получение моносахаридов

1. Глюкоза в растениях образуется в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды:



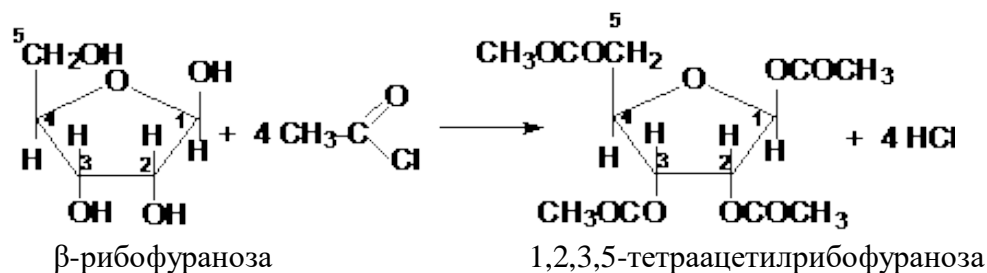
2. При гидролизе ди - и полисахаридов в кислой или щелочной среде (в зависимости от строения дисахарида) могут быть получены два одинаковых или два разных моносахарида. Например, в промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала или целлюлозы:





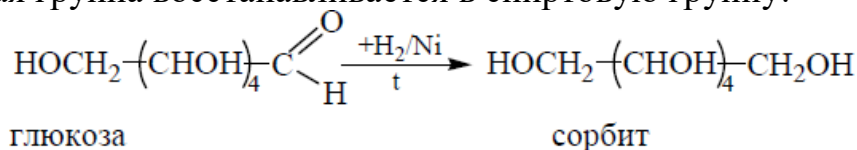
4. Реакции с галогенангидридами карбоновых кислот

Такие реакции протекают по всем гидроксильным группам моносахаридов:



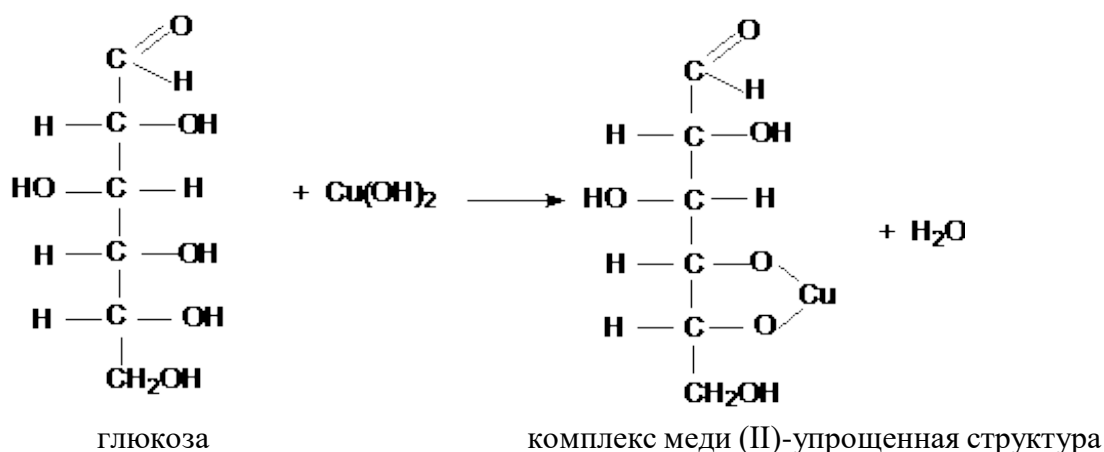
5. Реакции восстановления

Реакции восстановления протекают у моносахаридов в открытой форме, при этом альдегидная группа восстанавливается в спиртовую группу:



6. Реакции с гидроксидом меди (II)

В состав молекул моносахаридов входят несколько гидроксильных групп, поэтому без нагревания они реагируют с гидроксидом меди (II) как многоатомные спирты, образуя комплексное соединение ярко-синего цвета:



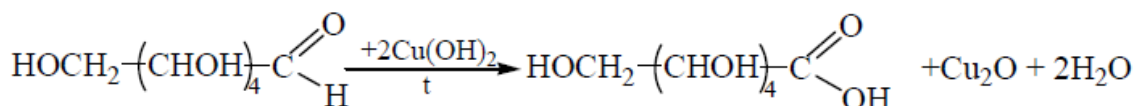
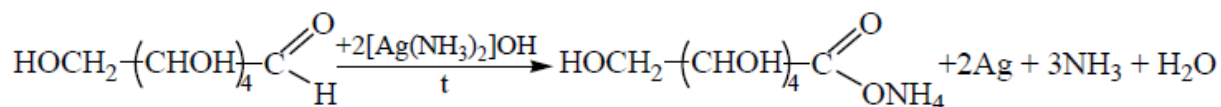
7. Реакции окисления (на примере глюкозы)

В зависимости от окислителя и условий реакции, окислению подвергаются как альдегидная группа моносахаридов, так и спиртовые гидроксильные группы.

а) окисление в щелочной среде

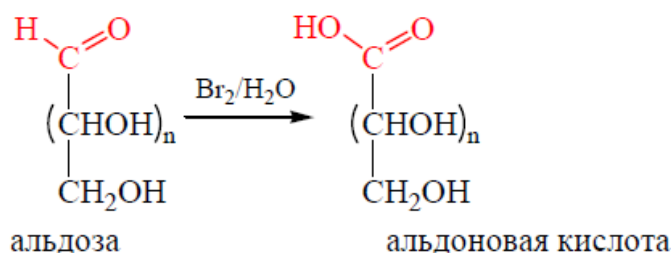
Окисление глюкозы в щелочной среде приводит к образованию солей глюконовой кислоты. Глюконовая кислота в щелочной среде неустойчива и подвергается деструкции углеродного скелета.

В качестве окислителей в реакцию вступают аммиачный раствор оксида серебра или гидроксид меди (II), реакции протекают при нагревании:



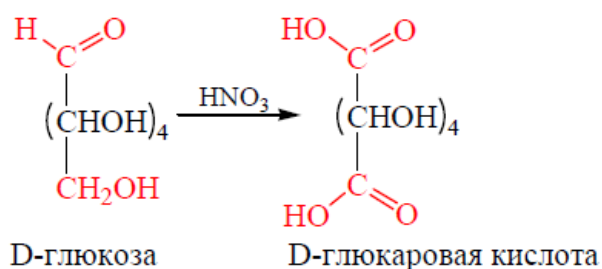
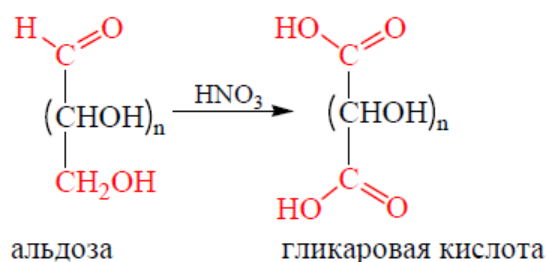
б) окисление в нейтральной среде

Мягкие окислители, такие как бромная вода, окисляют глюкозу до глюконовой кислоты (рибозу до рибоновой кислоты, а галактозу до галактоновой кислоты):

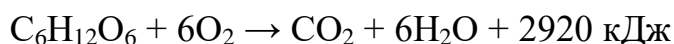


в) Окисление в кислой среде

Сильный окислитель – разбавленная азотная кислота окисляет моносахариды до двухосновных кислот. Глюкоза окисляется в глюкаровую (сахарную) кислоту, рибоза окисляется в рибаровую кислоту, галактоза окисляется в галактаровую кислоту:



г) в живых организмах происходит окисление глюкозы по действием кислорода воздуха по реакции:

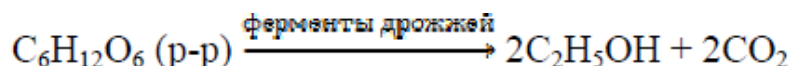


Поэтому глюкоза является основным источником энергии организма.

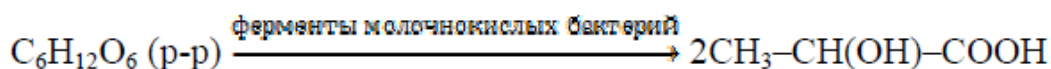
8. Реакции брожения глюкозы

Брожение – процесс разложения глюкозы под действием микроорганизмов или ферментов. Различают следующие виды брожения глюкозы.

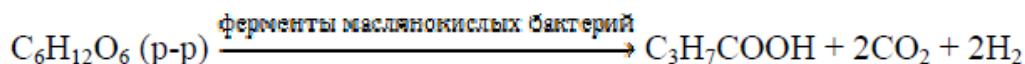
а) спиртовое брожение глюкозы:



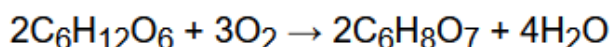
б) молочнокислое брожение глюкозы:



в) маслянокислое брожение глюкозы:



г) лимоннокислое брожение глюкозы:

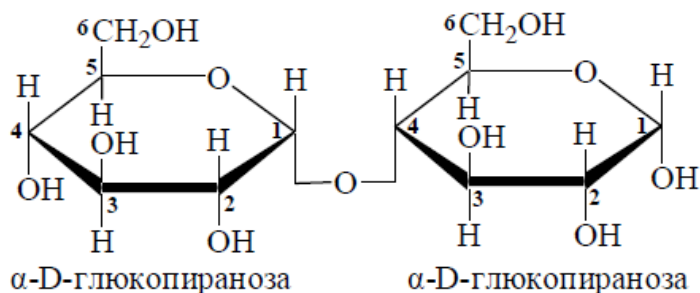


Фруктоза (кетонспирт), являясь изомером глюкозы, вступает во все реакции многоатомных спиртов, но в отличие от глюкозы (альдегидоспирта), не обладает восстанавливающими свойствами: не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, не окисляется $Cu(OH)_2$.

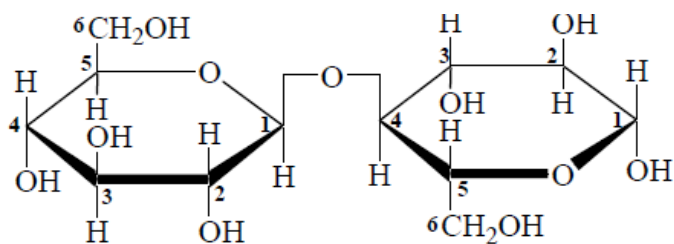
Дисахариды

Дисахариды состоят из остатков двух моносахаридов одинаковой или разной природы и имеют формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$. К ним относят сахарозу, мальтозу, целлобиозу и лактозу. Все эти вещества представляют собой хорошо растворимые в воде бесцветные кристаллы сладкого вкуса.

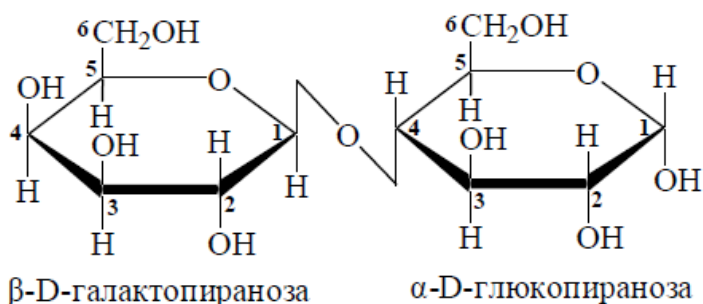
Мальтоза состоит из двух остатков молекул глюкопиранозы, связанных между собой α -1,4-гликозидной связью (через 1-ый и 4-ый атомы углерода):



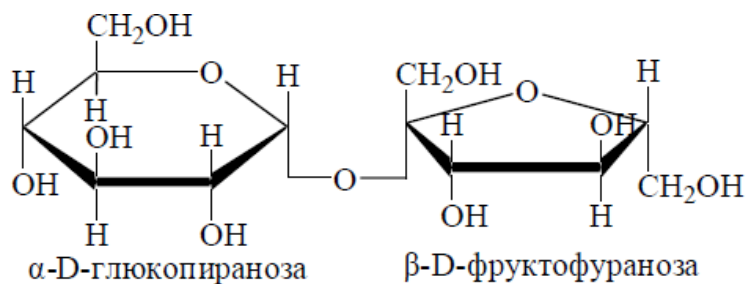
Целлобиоза состоит из двух остатков молекул глюкопиранозы, связанных между собой β -1,4-гликозидной связью (один остаток фиксировано находится в β -форме):



Лактоза образована из остатков β -галактопиранозы и α -глюкопиранозы, связанных между собой β -1,4-гликозидной связью:



Сахароза образована из остатка α -глюкопиранозы и остатка β -фруктофуранозы, связанных между собой α -1,2-гликозидной связью:



Получение дисахаридов

Наиболее распространенным дисахаридом является сахароза (тростниковый сахар). Его получают экстракцией сахарной свеклы или сахарного тростника. Сахароза является важным источником углеводов в пище человека.

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке и получается из молочной сыворотки.

Мальтоза (солодовый сахар) содержится в пророщенных семенах хлебных злаков и образуется при неполном гидролизе крахмала под действием ферментов.

Целлобиоза получается при неполном гидролизе целлюлозы.

Химические свойства дисахаридов

Дисахариды подразделяются на два типа: восстанавливающие и невосстанавливающие. К *восстанавливающим дисахаридам* относят мальтозу, лактозу и целлобиозу. В молекулах мальтозы, лактозы, целлобиозы один полуацетальный (гликозидный) гидроксил остается свободным и поэтому

дисахариды существуют в двух таутомерных формах, одна из которых – альдегидная. Эти дисахариды могут участвовать в реакции серебряного зеркала и восстанавливать свежеосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O

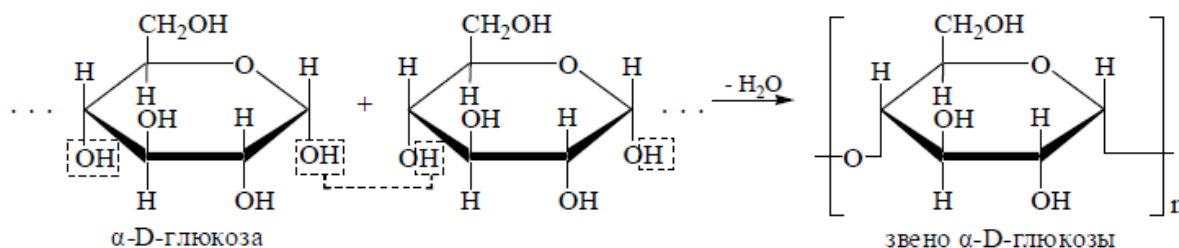
В молекуле сахарозы свободный гликозидный гидроксил отсутствует. В связи с этим сахароза не может раскрываться и переходить в альдегидную форму и поэтому она не обладает восстанавливающими свойствами. Поэтому сахароза *невосстанавливающий дисахарид*.

Дисахариды вступают во многие реакции, характерные для моносахаридов: реакции со спиртами, алкилгалогенидами, фосфорной кислотой, с галогенангидридами кислот.

Полисахариды

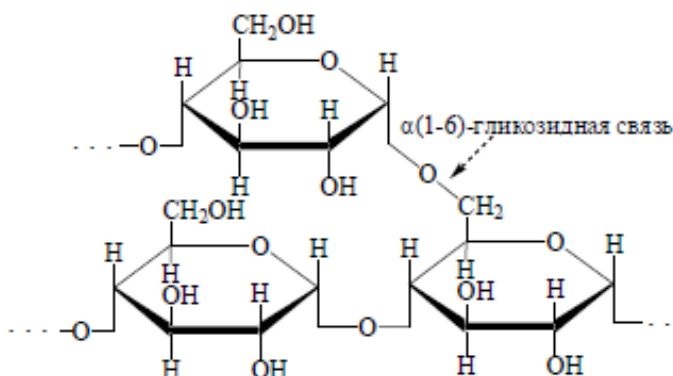
Углеводы, содержащие в молекуле более 10 остатков моносахаридов, называются полисахаридами. Общая формула полисахаридов $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Молекулярная масса природных полисахаридов, важнейшими из которых являются крахмал и целлюлоза, может быть от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Крахмал – природный полимер, образованный остатками α -D-глюкозы. Крахмал представляет собой смесь полисахаридов амилопектина и амилозы. Амилоза – растворимый в воде линейный полисахарид, в котором остатки α -D-глюкозы связаны между собой α -1,4-гликозидной связью:



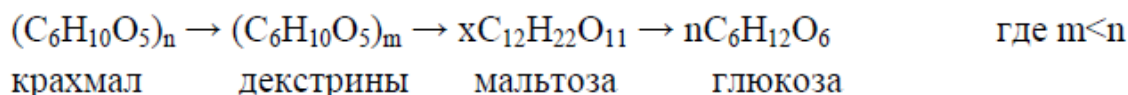
Линейная полимерная цепь амилозы свернута в спираль, внутри которой имеется тонкий (0,5 нм) канал, в который могут проникать некоторые молекулы. Например, при обработке крахмала йодом, туда проникают молекулы йода и окрашивают полимер в синий цвет. Эта реакция с йодом является качественной реакцией на крахмал.

Амилопектин – нерастворимый в воде полимер с разветвленным строением. В его молекуле остатки α -D-глюкозы связаны α -1,4- и α -1,6- гликозидными связями:



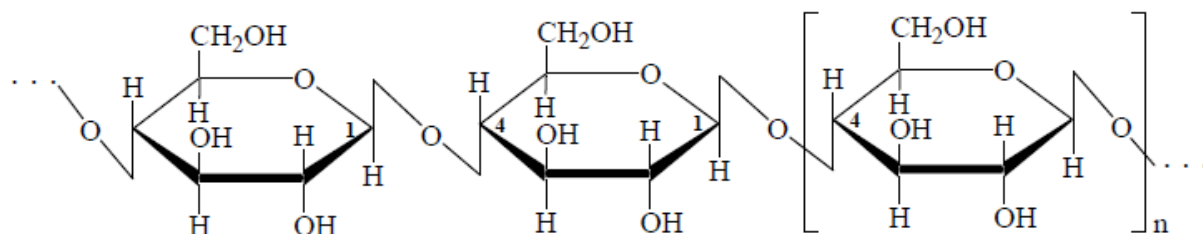
Химические свойства крахмала

Крахмал не растворяется в холодной воде. В горячей воде образует коллоидный раствор (клейстер). При нагревании в кислой среде крахмал гидролизуется с разрывом связей между остатками α -глюкозы. При этом образуется ряд промежуточных продуктов (декстрины, затем мальтоза). Конечным продуктом гидролиза крахмала является α -глюкоза:



Крахмал – ценный питательный продукт. Он входит в состав хлеба (в муке 75-80%), картофеля (25%), круп и является важнейшим источником углеводов в человеческом организме. Используется в производстве глюкозы, этанола, молочной кислоты, в пищевой промышленности, в медицине.

Другим распространенным в природе полисахаридом является *целлюлоза* (или клетчатка). Он представляет собой твердое, нерастворимое в воде волокнистое вещество. Является основным веществом растительных клеток. Например, 50% древесины, 95-98% хлопка и льна состоят из целлюлозы. Строение звена такое же, как у крахмала $-(C_6H_{10}O_5)_n$. В отличие от крахмала молекулы целлюлозы имеют линейное строение, причем цепи расположены параллельно друг к другу и соединены между собой водородными связями в так называемые волокна. Остатки β -глюкозы в целлюлозе соединены между собой β -1,4-гликозидной связью:

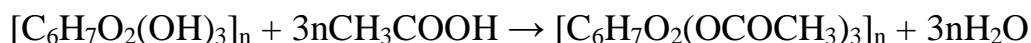
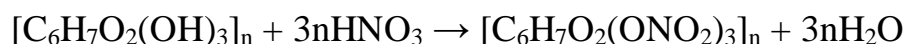


Химические свойства целлюлозы

При нагревании в кислой среде целлюлоза гидролизуется до β -глюкозы по схеме: целлюлоза \rightarrow целлобиоза \rightarrow β -глюкоза.

Целлюлоза растворяется в аммиачном растворе $Cu(OH)_2$ (реактив Швейцера).

Для целлюлозы характерна способность к образованию сложных эфиров. Так, при взаимодействии с азотной или уксусной кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты образуются соответствующие сложные эфиры:



Полный нитрат целлюлозы (пироксилин) – взрывчатое вещество, его используют для приготовления бездымного пороха. Из ацетата целлюлозы изготавливают ацетатное волокно, лаки и киноплёнки.

Вопросы для самоконтроля

1. Углеводы. Классификация углеводов.
2. Моносахариды. Классификация и номенклатура. Стереоизомерия моносахаридов.
3. Пентозы. Альдопентозы. Важнейшие представители: L-арабиноза, D-ксилоза, D-рибоза, 2-дезоксид-рибоза. Строение.
4. Гексозы. Важнейшие представители альдо- и кетогексоз: D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза, D-фруктоза, L-сорбоза. Строение.
5. Строение моносахаридов. Таутомерия. Цикло-оксо-таутомерия. Мутаротация. Карбонильно-ендиольная таутомерия. Физические свойства моносахаридов.
6. Способы получения моносахаридов гидролизом полисахаридов и окислением многоатомных спиртов.
7. Химические свойства моносахаридов: реакции при участии открытых и циклических форм.
8. Отдельные представители моносахаридов: витамин С, глюкозамин.
9. Дисахариды. Номенклатура. Важнейшие представители: мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Строение.
10. Физические и химические свойства дисахаридов.
11. Полисахариды. Классификация. Строение. Важнейшие представители: крахмал, клетчатка, инулин.
12. Физические и химические свойства полисахаридов.
13. Терпены. Классификация терпенов.
14. Ациклические терпены. Способы получения и химические свойства.
15. Моноциклические терпены (ментан, лимонен). Способы получения и химические свойства.
16. Ментол. Строение и химические свойства.
17. Бициклические терпены. Химические свойства. Важнейшие представители: борнеол, камфора, α -пинен.

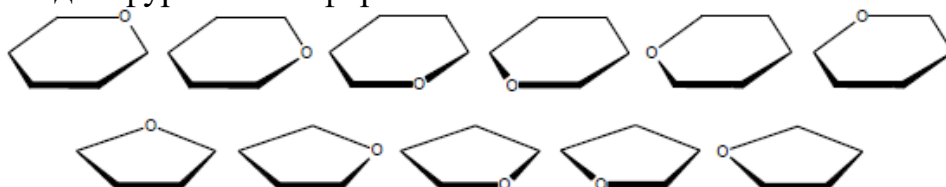
Задания

1. Приведите проекционные формулы Фишера для следующих соединений: D-глюкозы, L-фруктозы, D-маннозы, D-рибозы, L-галактозы, 2-дезоксид-L-рибозы. Укажите количество асимметрических атомов углерода в каждом соединении.
2. Нарисуйте формулы Хеуорса для данных соединений:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| а) α -D-глюкопираноза; | в) β -D-маннофураноза; |
| б) β -D-фруктофураноза; | г) α -D-галактопираноза. |

Укажите количество асимметрических атомов углерода в каждом соединении. Покажите аномерный атом углерода.

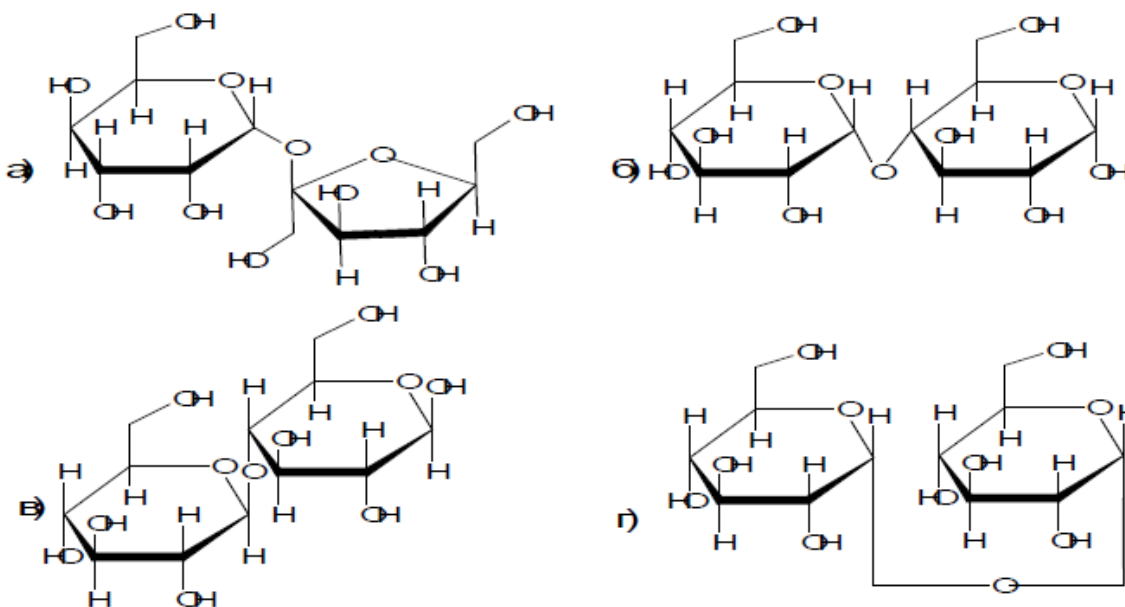
3. Нарисуйте формулы Хеуорса для α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы таким образом, чтобы циклический атом кислорода был поочередно в каждой вершине шестиугольника для пиранозной формы и пятиугольника для фуранозной формы.



4. Напишите реакции D-глюкозы и L-маннозы со следующими реактивами:

а). уксусный ангидрид; б). CH_3OH и H^+ ; в). $\text{Cu}(\text{OH})_2$, тартрат Na-K (реактив Фелинга); г). NaOH (разб.); д). H_2 (катализатор); е). разбавленная азотная кислота; ж). фенилгидразин.

5. Назовите следующие дисахариды. Укажите, какие из них являются восстанавливающими:



6. Приведите уравнения реакций, подтверждающих, что в молекуле глюкозы содержатся: альдегидная группа; гидроксильная группа; гликозидная гидроксильная группа; vicinal hydroxyl groups.

7. Дайте определение понятию «мутаротация». Приведите примеры.

8. Какие полисахариды называют крахмалом и целлюлозой? Объясните различие между ними, ответ подтвердите формулами и уравнениями реакций.

9. Напишите α - и β -аномеры D-фруктофуранозы. С какими видами изомерии связано их образование?

10. Напишите реакцию получения глюкаровой кислоты из D-глюкозы.

11. Напишите реакцию взаимодействия β -D-глюкопиранозы с этиловым спиртом в среде сухого хлороводорода. Назовите полученное соединение. Проведите его гидролиз.

12. Напишите реакцию гидролиза α -мальтозы формулами Хеуорса. Укажите O-гликозидную связь.

13. Напишите реакцию образования β -лактозы из соответствующих моносахаридов формулами Хеуорса. Обладает ли она восстанавливающими свойствами? Поясните.

14. Напишите реакцию окисления β -мальтозы. Поясните возможность ее протекания.

15. Напишите реакцию образования сахарозы из соответствующих моносахаридов формулами Хеуорса. Обладает ли она восстанавливающими свойствами? Поясните.

16. Напишите триозный фрагмент цепи крахмала, покажите и назовите связи между моносахаридами. Из каких фракций состоит крахмал? С какой из этих фракций имеет структурное сходство гликоген?

17. Из каких моносахаридных звеньев построен гликоген? Напишите строение биозного фрагмента основной цепи гликогена и покажите образование бокового ответвления. Назовите и покажите связи, соединяющие моносахариды в гликогене.

18. Напишите строение компонентов гиалуроновой кислоты и укажите характер связи между ними.

19. Напишите схему ступенчатого гидролиза крахмала, назовите промежуточные и конечный продукты гидролиза.

20. Какие полисахариды называются гомо- и гетерополисахаридами? Приведите примеры их структуры, используя формулы Хеуорса.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юровская, М. А. Основы органической химии: учебное пособие / М. А. Юровская, А. В. Куркин. — 4-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 238 с. — ISBN 978-5-00101-757-8. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/4586.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
2. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. — 4-е изд. — Москва: Лаборатория знаний, 2020. — 360 с. — ISBN 978-5-00101-752-3. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/12248.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
3. Орлова, А. М. Органическая химия: учебное пособие / А. М. Орлова. — Москва: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. — 230 с. — ISBN 978-5-7264-1302-0. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/48034.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
4. Ким, А. М. Органическая химия: учебное пособие / А. М. Ким. — Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2017. — 844 с. — ISBN 978-5-379-02004-0. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/65281.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
5. Разин, В. В. Задачи и упражнения по органической химии / В. В. Разин, Р. Р. Костиков. — Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2020. — 336 с. — ISBN 978-5-93808-288-5. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/67348.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
6. Гаршин, А. П. Органическая химия в рисунках, таблицах, схемах : учебное пособие / А. П. Гаршин. — Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2020. — 184 с. — ISBN 978-5-93808-285-4. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/67352.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей
7. Данилов, В. Н. Сборник задач и заданий по органической химии: учебное пособие / В. Н. Данилов. — Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2018. — 148 с. — ISBN 978-5-00032-316-8. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/76437.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К
ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

по дисциплине

«Органическая химия. Дополнительные разделы»

Составители: *Рублева Людмила Ивановна*, к.х.н., доцент;
Зубцова Татьяна Ивановна, к.х.н., доцент

Ответственный за выпуск:

Волкова Елена Ивановна – к.х.н, доцент, заведующая кафедрой общей,
физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ».