

## ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №11

**Тема: Химия биологически активных соединений. Галогенуглеводороды.**

**Учебно-целевые задачи:** Изучить свойства галогенуглеводородов.

### **Перечень практических навыков.**

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

### **Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.**

1. Гомологический ряд галогенуглеводородов, строение, номенклатура и изомерия.
2. Физические свойства галогенуглеводородов
3. Способы получения галогенуглеводородов
4. Химические свойства галогенуглеводородов.
5. Применение галогенуглеводородов.

## **§1. Строение, классификация, физические свойства галогенуглеводородов**

**Галогенопроизводные углеводороды-** соединения, образующиеся при замещении одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами галогена.

1. В основу классификации галогенпроизводных положена гибридизация углеродного атома:

Галогенпроизводные со связью  $C(sp^3) - Г$   $(R)_3C-Г$

Галогенпроизводные со связью  $C(sp^2) - Г$   $(R)_2C=CR-Г$  или  $Ar - Г$

Галогенпроизводные со связью  $C(sp) - Г$   $(R)_3C\equiv C-Г$

Таким образом, в зависимости от строения радикала различают галогеналканы ( $CHCl_3$  хлороформ или трихлорметан), галогенциклоалканы (хлорциклопропан), галогеналкены ( $H_2C=CH-CH_2-Cl$  хлористый аллил или 3-хлорпропен-1), галогеналкины ( $HC\equiv C-Cl$  этинилхлорид или хлорэтин или хлорацетилен), галогенарены ( $C_6H_5-Cl$  хлорбензол).

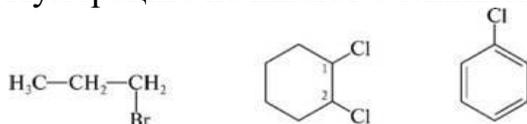
2. По количеству и качеству атомов галогенов

3. По типу атома углерода, к которому присоединён атом галогена: первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные.



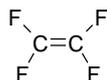
Для названия галогенуглеводородов используются различные виды номенклатуры. По заместительной номенклатуре ИЮПАК названия галогенопроизводных углеводородов составляют аналогично названиям соответствующих углеводородов. Вначале цифрой указывают положение замещения (если это необходимо), затем называют галоген (если нужно — перед ним количество атомов) и прибавляют название родоначальной структуры (в алифатических галогенопроизводных это главная углеродная цепь, в алициклических и ароматических — цикл).

Нумерацию начинают с ближнего к галогену конца углеродной цепи.



1 - бромпропан 1,2 - дихлорциклогексан хлорбензол

Простейшие галогенопроизводные называют также по радикально-функциональной номенклатуре. Тогда названия составляют из названия углеводородного радикала, связанного с галогеном, и суффикса -фторид, -хлорид, -бромид или -йодид или прибавлением слов: фтористый, [лористый, бромистый, йодистый. Если все водородные атомы замещены на галоген, то добавляется приставка «пер». Например: перфторэтилен



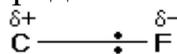
Энергия связи С–Г в большей мере зависит от типа галогена:

(самая прочная)  $\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$  (самая слабая)

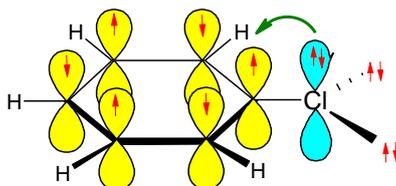
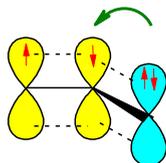
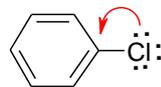
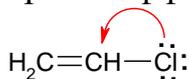
Энергия связи между атомами С – Н в молекуле соединений галогенов гораздо больше, чем энергия связи между атомами С – Галоген. (Искл. С – F). Атомы галогенов, обладающие более высокой электроотрицательностью, чем атом углерода, могут проявлять индуктивный эффект, поэтому электронная плотность в молекуле галогенопроизводных углеводородов смещается в сторону атома галогена. В результате этого атомы галогена приобретают частичный отрицательный заряд, атомы углерода – частично положительный заряд.

Т.к. связь С – Галоген более полярная, чем связь между атомами углерода и водорода С – Н, галогеноалкилы легче углеводородов вступают в химические реакции. Атом галогена влияет не только на атомы углерода, но и на атомы водорода, связанные с углеродом. Электронная плотность между С – Н смещается в сторону атома углерода. Связь между атомами С и Н в молекуле

хлорметана слабее, чем в молекуле метана: с увеличением числа атомов галогенов в молекуле замещение водорода облегчается.



При наличии р,π-сопряжения атомы галогена проявляют также и мезомерный эффект:



*хлорэтен (винилхлорид)*

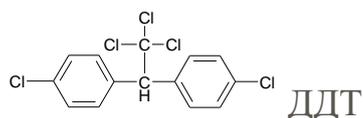
*хлорбензол*

Как видно из рисунка, атом галогена подаёт электроны по системе сопряжения, проявляя положительный мезомерный эффект (+M). Таким образом, атомы галогенов проявляют и –I-эффект, и +M-эффект, причём индуктивный эффект в данном случае более выражен, чем мезомерный (–I > +M), поэтому атомы галогена всегда являются электроноакцепторными заместителями.

При обычной температуре галогеналканы являются бесцветными газами или жидкостями со специфическим сладковатым запахом. В воде нерастворяются и в большинстве случаев тяжелее ее. Некоторые полигалогенпроизводные образуют бесцветные кристаллы, полийодпроизводные – имеют желтую окраску. Температуры плавления и кипения повышаются в ряду: R-Cl, R-Br, R-I, а также при увеличении количества атомов углерода в радикале. Перфторалканы (полностью фторированные алканы, “пер” означает полностью) обладают аномально высокой способностью растворять газы, например кислород, поэтому на основе перфторуглеводородов был разработан препарат перфторан (флуозол), применяющийся в качестве заменителя крови. Галогенопроизводные алканов, как правило, обладают выраженным наркотическим эффектом, поэтому, например, хлороформ раньше очень широко использовался для ингаляционного наркоза. В настоящее время очень широко используется для этой цели фторотан – 1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан.

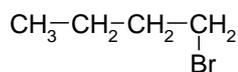
Многие галогенопроизводные очень ядовиты; так, очень токсичен четырёххлористый углерод CCl<sub>4</sub>.

ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан) используется как мощный инсектицид. В природе ДДТ очень стабилен и поэтому накапливается в окружающей среде, жировых тканях животных и молоке. Применение его в сельском хозяйстве во многих странах давно прекращено (в СССР с 1970 года). Тем не менее, в своё время ДДТ сыграл очень важную роль в борьбе с малярией.

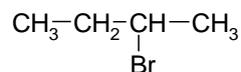


## Структурная изомерия

### 1. Изомерия положения заместителей

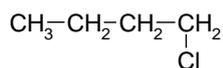


*1-бромбутан*

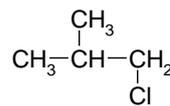


*2-бромбутан*

### 2. Изомерия углеродного скелета



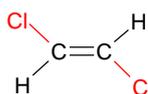
*1-хлорбутан*



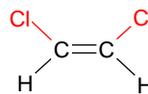
*2-метил-1-хлорпропан*

## Пространственная изомерия

Стереои́зомерия может проявляться при наличии четырёх разных заместителей у одного атома углерода (энантиомерия), конформационная изомерия у насыщенных галогенуглеводородов или при наличии разных заместителей при двойной связи – геометрическая цис- и транс-изомерия, например:



*транс-1,2-дихлорэтен*



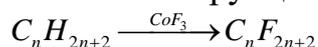
*цис-1,2-дихлорэтен*

## §2. Получение галогенпроизводных

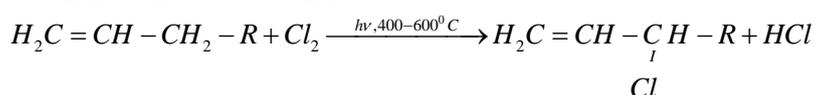
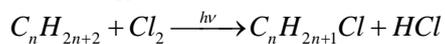
Существует множество способов синтеза галогенпроизводных:

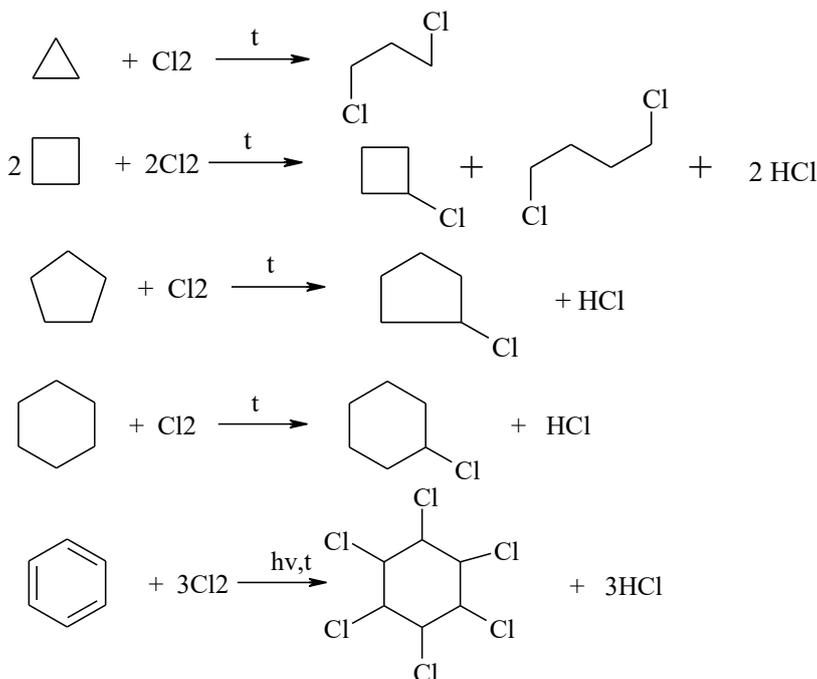
### 1. Прямое галогенирование.

1.1. Фторирование. Фтор с алканами реагирует со взрывом, поэтому для фторирования необходимы специальные условия: разбавление фтора азотом, специальные конструкции реакторов с медными стенками для отвода теплоты.

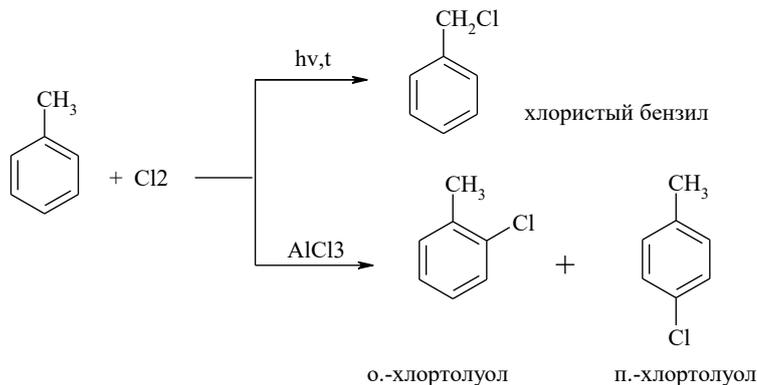


1.2. Хлорирование. Хлорирование осуществляют в избытке алкана под действием УФ-излучения. Реакция идет ступенчато по механизму радикального замещения  $S_R$ . Наиболее легко замещается водород у третичного атома углерода.

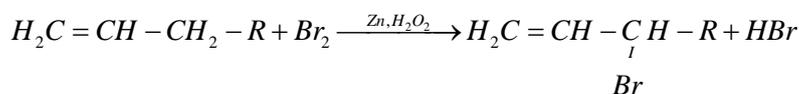
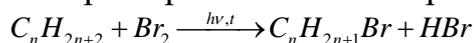




Хлорирование (так же как и бромирование) аренов непосредственно в ароматическое кольцо происходит в условиях электрофильного замещения в присутствии катализаторов – кислот Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  и т.д.). В случае галогенирования радикала (алкилбензолы), то условия радикальные – УФ-излучение.

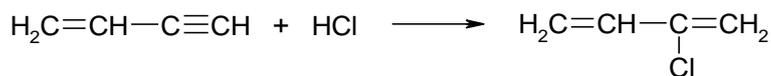


### 1.3. Бромирование мало характерно для простейших алканов.

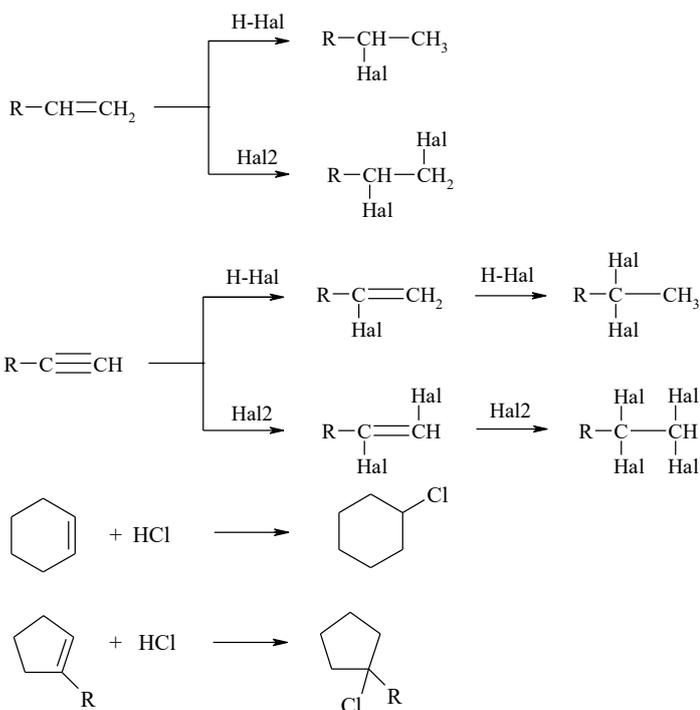


## 2. Реакции присоединения к алкенам и алкинам

Винилацетилен (бутенин) присоединяет  $\text{HCl}$ , образуя при этом хлоропрен, из которого далее получают хлоропреновый каучук (неопрен, подробнее см. свойства диенов:

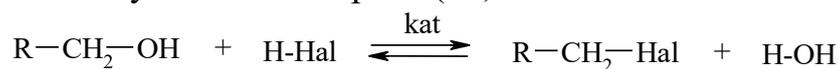


*Хлоропрен*



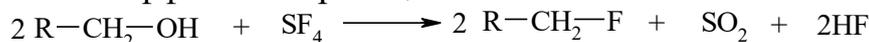
### 3. Реакции замещения.

#### 3.1. Получение из спиртов (S<sub>N</sub>)

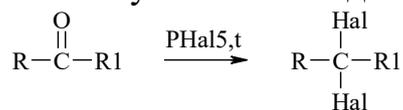


В качестве катализаторов используют: PCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>, PI<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>.

Очень эффективна реакция:

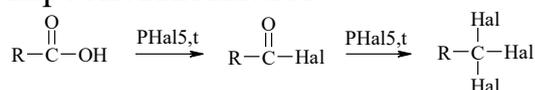


#### 3.2. Получение из альдегидов и кетонов

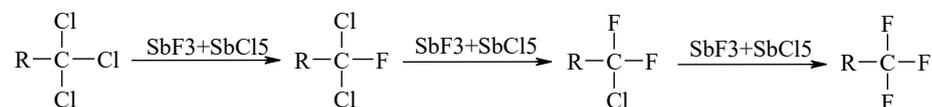
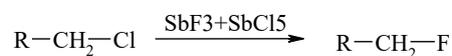
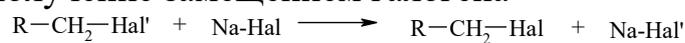


R1 = H, Alk, Ar

#### 3.3. Получение из карбоновых кислот

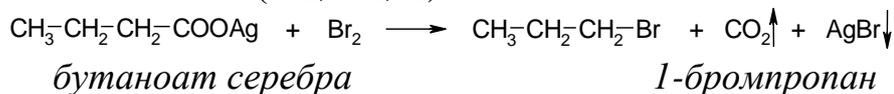


#### 3.4. Получение замещением галогена



#### 4. Реакция Бородина-Хундиккера

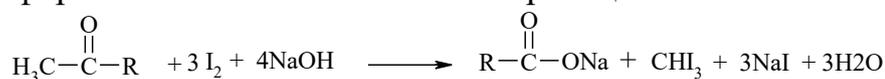
Реакция Бородина-Хундиккера была открыта русским химиком и композитором А. П. Бородиным и подробно изучена немецким химиком Х. Хундиккером. Реакция Бородина-Хундиккера представляет собой окислительное декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот под действием галогенов (Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>).



Существуют разновидности этой реакции, например реакция Кочи: окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот в присутствии хлорида лития, приводящее к алкилхлоридам. В качестве окислителя используется ацетат свинца (IV):



5. **Галоформная реакция** – для получения хлороформа, йодоформа, бромформа – является качественной реакцией на метилкетоны:

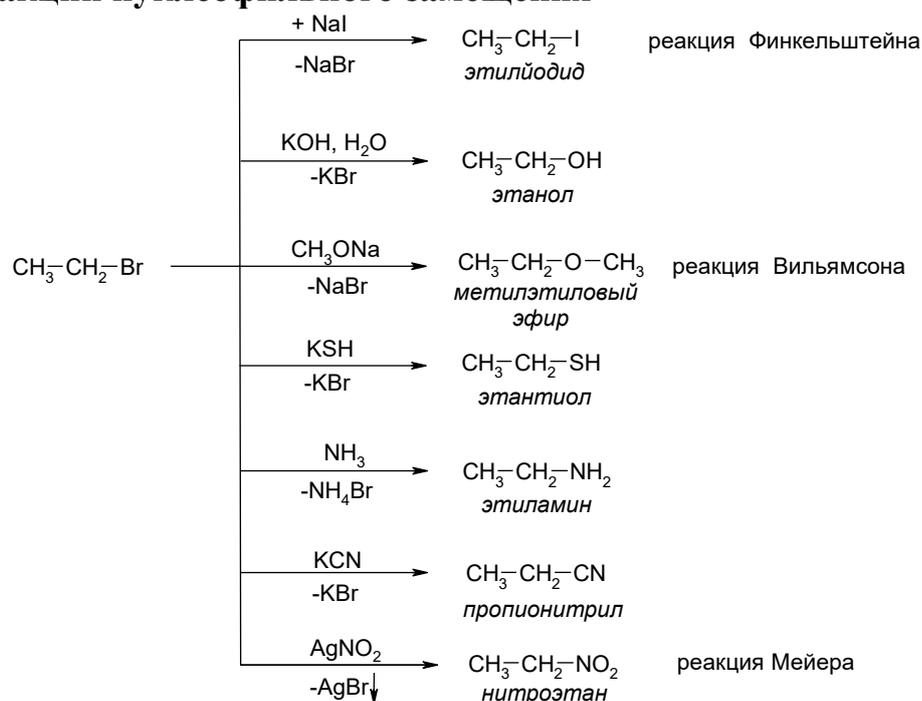


R = Alk, Ar

### §3. Химические свойства

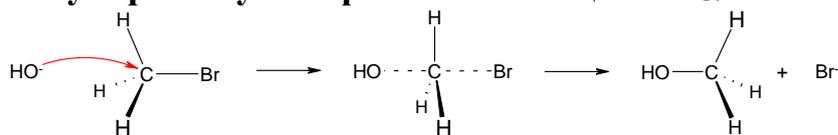
Атомы галогенов довольно подвижны и могут замещаться под действием разнообразных нуклеофилов, что используется для синтеза разнообразных производных.

#### 1. Реакции нуклеофильного замещения



**Механизм реакций нуклеофильного замещения**

В случае вторичных и первичных алкилгалогенидов, как правило, реакция идёт как **бимолекулярное нуклеофильное замещение S<sub>N</sub>2**:



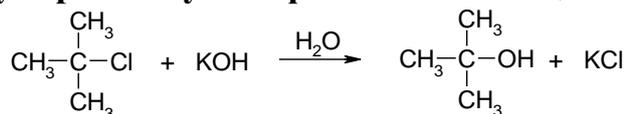
S<sub>N</sub>2 реакции являются синхронными процессами – **нуклеофил** (в данном случае OH<sup>-</sup>) атакует атом углерода, постепенно образуя с ним связь; одновременно с этим постепенно разрывается связь C-Br. Уходящий из молекулы субстрата бромид-ион называется **уходящей группой** или **нуклеофугом**.

В случае S<sub>N</sub>2 реакций скорость реакции зависит от концентрации и нуклеофила, и субстрата:

$$v = k [\text{S}] [\text{Nu}]$$

$v$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости реакции,  $[\text{S}]$  – концентрация субстрата (т.е. в данном случае алкилгалогенида),  $[\text{Nu}]$  – концентрация нуклеофила

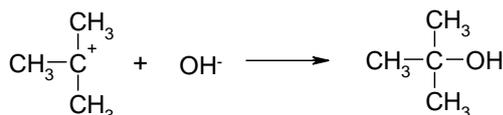
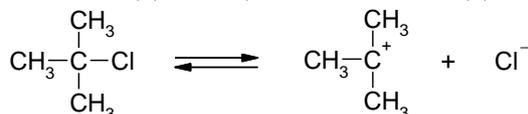
В случае третичных алкилгалогенидов нуклеофильное замещение идёт по механизму **мономолекулярного нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>1**:



*трет-бутилхлорид*

*трет-бутанол*

Механизм этой реакции очень напоминает механизм реакций обмена в неорганической химии, является диссоциативным и идёт в две стадии:



*карбокатион нуклеофил продукт*

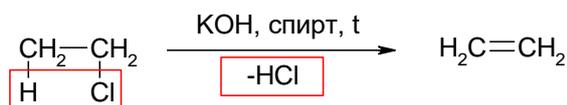
В случае S<sub>N</sub>1 реакций скорость реакции зависит от концентрации субстрата и не зависит от концентрации нуклеофила:  $v = k [\text{S}]$

По таким же механизмам идут реакции нуклеофильного замещения и в случае спиртов и во многих других случаях. Кроме реакций S<sub>N</sub>1 и S<sub>N</sub>2 замещение может идти по механизму S<sub>N</sub>. Нуклеофильное замещение у винильного атома углерода может осуществляться по 10 различным механизмам, а нуклеофильное замещение в ароматических системах может идти по 4 различным механизмам.

## 2. Реакции элиминирования (отщепления) – дегидрогалогенирования

В результате реакций элиминирования в случае алкилгалогенидов образуется алкены и галогеноводороды.

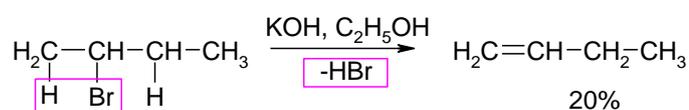
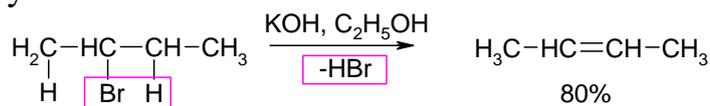
Например, при нагревании этилхлорида с щёлочью в спирте происходит элиминирование HCl и идёт образование этилена:



Следует обратить внимание на то, что если проводить эту реакцию в воде, а не в спирте, то основным продуктом будет спирт, а не алкен.

В случае несимметричных алкилгалогенидов реакции дегидрогалогенирования идут в соответствии с **правилом Зайцева**: **Отщепление атома водорода в реакциях отщепления HX происходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.**

Например, отщепление бромоводорода от 2-бромбутана может происходить двумя путями:



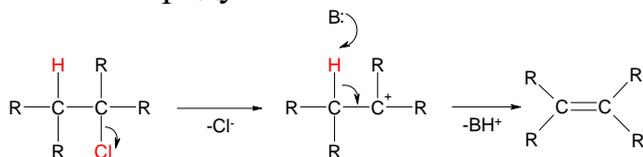
Действительно, реализуются оба пути, но преимущественно образуется бутен-2 (80%), в то время как бутен-1 образуется в малом количестве (20%).

### **Механизмы реакций элиминирования**

Элиминирование галогеноводородов может осуществляться по 3 основным механизмам: E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>

#### **Механизм E<sub>1</sub>**

Алкилгалогенид диссоциирует с образованием карбокатиона и галогенид-иона. Основание (B:) отрывает от образующегося карбокатиона протон с образованием продукта – алкена:

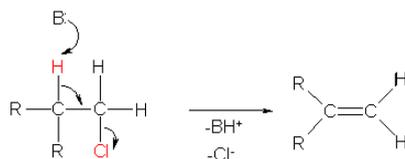


*субстрат      карбокатион      продукт*

Такой механизм характерен для третичных алкилгалогенидов.

#### **Механизм E<sub>2</sub>**

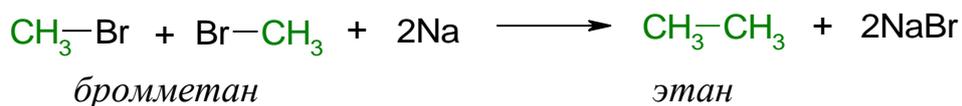
В этом случае отрыв протона и галогенид-иона происходит синхронно, т. е. одновременно:



Механизм E<sub>2</sub> характерен в основном для первичных и вторичных алкилгалогенидов. Аналогичные механизмы наблюдаются в случае элиминирования воды от спиртов и в других случаях.

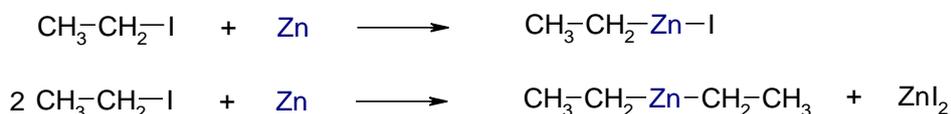
### **3. Взаимодействие с металлами**

3.1. При взаимодействии алкилгалогенидов с **щелочными металлами** происходит реакция Вюрца с образованием алканов:

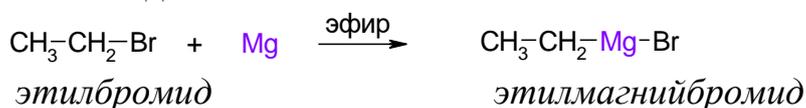


Реакция протекает через образование натрийорганических соединений и не идёт с третичными алкилгалогенидами.

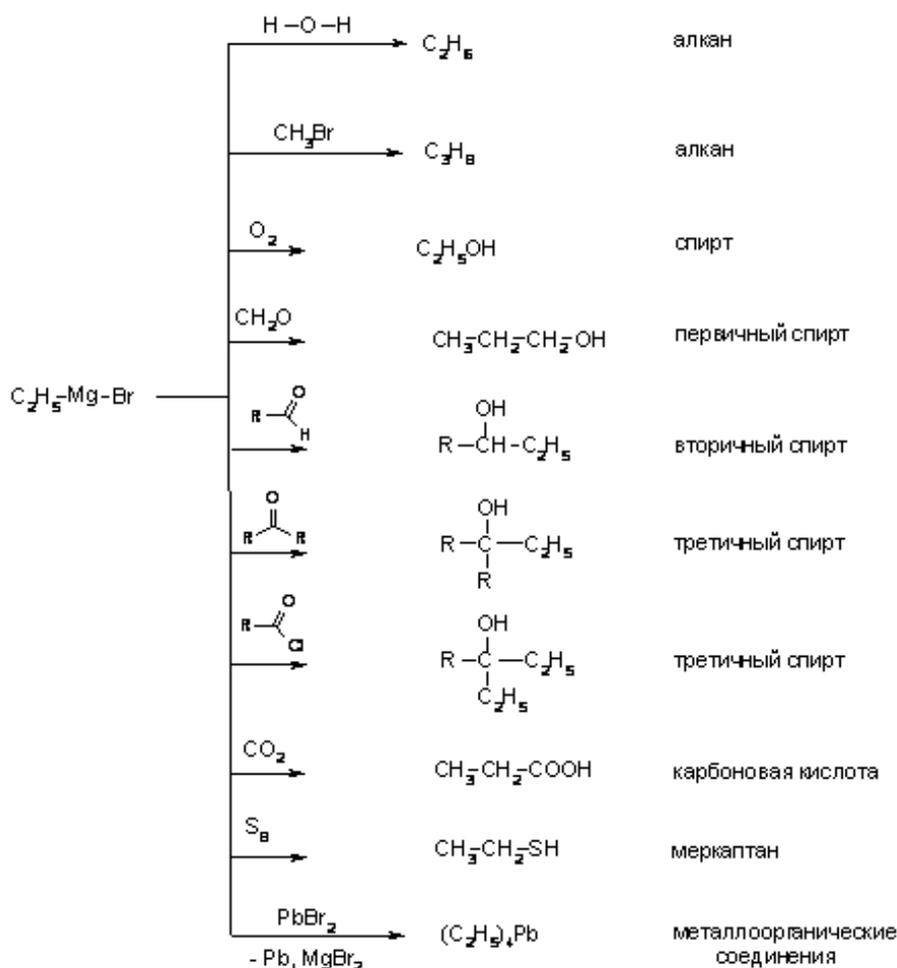
3.2. При взаимодействии с активными **двухвалентными металлами** образуются очень полезные в синтетическом плане металлоорганические соединения:



Zn-Органические соединения используются или образуются в реакциях Бутлерова, Зайцева, Вагнера и Реформатского. Бóльшее значение имеют Mg-органические соединения – реактивы Гриньяра. Они образуются при выдерживании металлического магния в эфирном растворе, содержащем алкилгалогенид:



Реактивы Гриньяра в отличие от цинкорганических соединений не воспламеняются на воздухе и являются очень удобными для органического синтеза. Используя реактивы Гриньяра, можно получить самые разнообразные производные: алканы, спирты, карбоновые кислоты, меркаптаны, металлоорганические соединения:



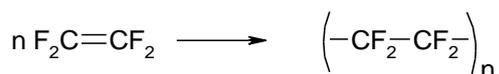
#### 4. Реакции окисления

Галогенопроизводные горят, образуя углекислый газ, воду и галогеноводороды, например:



При нагревании галогенопроизводного с медью, атомы галогена отщепляются с образованием летучих хлоридов меди, окрашивающих пламя в красивый зелёный или сине-зелёный цвет, – эта качественная реакция на галогенопроизводные называется **пробой Бейльштейна**.

Галогенопроизводные, содержащие большое количество атомов галогена, практически не горят. Например, фторопласт (тефлон) является материалом чрезвычайно устойчивым к действию кислот, щелочей, окислителей и воздуха, поэтому он применяется в производстве изделий электротехнической, радиотехнической и химической промышленности. Фторопласт получают полимеризацией перфторэтилена:



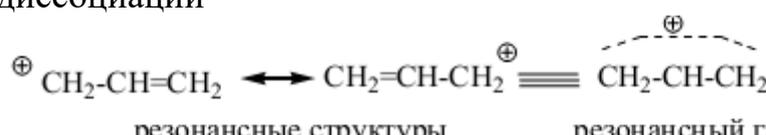
В холодильных установках для отнятия теплоты от охлаждаемого объекта используются особые вещества – **хладагенты**. В основном для этой цели используются аммиак, элегаз ( $SF_6$ ), некоторые углеводороды (изобутан) и **фреоны** – фторсодержащие галогенопроизводные метана и этана. Известно

около 40 различных фреонов. Примерами фреонов являются: фреон-11  $\text{CCl}_3\text{F}$ , фреон-12  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , фреон-13  $\text{CClF}_3$ ,

В отличие от аммиака, фреоны очень инертны в химическом отношении и не ядовиты, а в отличие от изобутана – пожаро- и взрывобезопасны. Кроме того, они устойчивы к действию кислот и щелочей. Поэтому благодаря такой инертности и безопасности фреоны и используются не только как хладагенты в холодильниках, но и как выталкивающая основа в баллончиках и для тушения пожаров.

Однако, у фреонов есть один крупный недостаток: так как они очень инертны, они плохо разрушаются. В верхних слоях атмосферы, поглощая УФ-свет, они гомолитически диссоциируют, образуя атомы хлора (или брома), которые катализируют разрушение озона, защищающего Землю от действия жёсткого УФ-излучения Солнца, губительного для живых организмов и вызывающего мутации и рак кожи.

## 5. Особенности химического поведения галогеналкенов

Галогеналкен	Особенности строения и химического поведения
Атом галогена связан с углеродом двойной связью $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Hal}$	<p>Характерна малая реакционная способность атома галогена и двойной связи: здесь галоген далеко не всегда можно заместить на другой атом, а реакции <math>\text{A}_\text{E}</math> идут очень медленно.</p> <p>Взаимное влияние галогена и двойной связи объясняется сопряжением в результате чего связь <math>\text{Hal}-\text{двойная}</math> связь объясняется <math>\text{p},\pi</math>-сопряжением в результате чего связь <math>\text{C}-\text{Hal}</math> укорачивается.</p>  <p><math>\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\ddot{\text{C}}\text{Hal}</math></p> <p>Индуктивный эффект атома <math>\text{Hal}</math> сильно уменьшает электронную плотность двойной связи, благодаря чему затрудняются реакции <math>\text{A}_\text{E}</math> (их протекание по правилу Марковникова).</p>
Галоген находится в $\alpha$ -положении к двойной связи $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$	<p>В этом случае атом галогена легко замещается. Это объясняется большой устойчивостью вследствие сопряжения карбиона, возникающего при диссоциации</p>  <p>резонансные структуры                      резонансный гибрид</p> <p>Несмотря на то, что в молекуле атом галогена сильно оттягивает электронную плотность, электрофильные реагенты присоединяются по правилу Марковникова. Только в случае накопления галогенов – против:</p> <p><math>\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \Rightarrow \text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}</math></p>

Галоген удален от двойной связи $H_2C=CH-(CH_2)_n-Hal$	Свойства существенно не отличаются от предельных галогенпроизводных с одной стороны, и алкенов – с другой.
---	--

### §3. Лабораторная работа «Получение и свойства галогенуглеводородов»

#### Опыт 1. Получение и свойства йодоформа

При встряхивании растворяют в пробирке 0.5 г йода (обязательно кристаллический) в 1 мл спирта. К спиртовому раствору йода добавляют 5 мл воды (йод при этом выпадает в осадок), затем при встряхивании по каплям приливают 10 % раствор гидроксида натрия до тех пор, пока не исчезнет бурый цвет йода, и реакционная смесь не приобретет светло-жёлтую окраску. Для ускорения реакции пробирку осторожно подогревают на водяной бане (температура воды в бане 70-80°C). При охлаждении выпадает обильный осадок йодоформа в виде светло-жёлтых кристаллов со специфическим запахом. Осадок йодоформа отфильтровывают и промывают небольшим количеством дистиллированной воды.



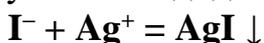
Каплю водной взвеси кристаллов йодоформа переносят на предметное стекло и рассматривают кристаллы под микроскопом. Они имеют форму правильных шестиугольников или звездочек. Реакция получения йодоформа описанным способом очень чувствительна, она дает возможность обнаружить даже следы этилового спирта в водном растворе.

Напишите уравнение реакции получения йодоформа из этилового спирта, йода и гидроксида натрия. Проведите гидролиз полученного йодоформа 10 % раствором гидроксида натрия и качественные реакции с гидролизатом. Напишите уравнения реакций:

а) гидролиза йодоформа щелочью



обнаружения йодид-иона (нитратом серебра)



б) определение в гидролизате формиата натрия (реакция «серебряного зеркала», окислением перманганата калия)



Какой из галоформов (хлороформ, бромформ, йодоформ) наиболее легко гидролизуется в щелочной среде? **йодоформ**

Опыт 2. Цветная реакция на галоформы

В три пробирки наливают по 1 мл 10 % раствора резорцина и по 5 капель 10 % раствора гидроксида натрия. В первую пробирку добавляют 5 капель хлороформа, во вторую – столько же бромформа, в третью – очень немного йодоформа. Смеси нагревают. Появляется окрашивание. Наблюдаемые явления запишите и сделайте вывод.

## ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №12

**Тема: Химия биологически активных соединений. Спирты и фенолы.**

**Учебно-целевые задачи:** Изучить гидроксилсодержащие органические соединения (спирты и фенолы).

### **Перечень практических навыков.**

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

### **Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.**

1. Определение. Классификация гидроксипроизводных (спиртов и фенолов)
2. Номенклатура и изомерия. Основные представители спиртов и фенолов
3. Получение спиртов и фенолов. Физические свойства
4. Химические свойства спиртов и фенолов
5. Применение спиртов и фенолов. Влияние на здоровье человека.

### **§1. Классификация, номенклатура, изомерия и физические свойства спиртов**

**Спиртами** называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом. Они могут рассматриваться поэтому как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы. В зависимости от числа гидроксильных групп спирты подразделяются на одно-, двух-, трехатомные и т. д. Двухатомные спирты часто называют гликолями по названию простейшего представителя этой группы – этиленгликоля (или просто гликоля). Спирты, содержащие большее количество гидроксильных групп, обычно объединяют общим названием многоатомные спирты.

#### **Основные принципы номенклатуры спиртов:**

1. Выбирают самую длинную углеродную цепь и нумеруют с того конца цепи, к которому ближе находится гидроксо-группа.
2. Называют заместители в основной углеродной цепи и цифрами указывают их положения.
3. Называют основную цепь как алкан и добавляют суффикс –ол.
4. Цифрой указывают положение ОН-группы.

## **Классификация спиртов:**

1. В зависимости от валентности спиртовой группировки спирты бывают:
  - первичные – содержат одновалентную спиртовую группировку  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ;
  - вторичные – содержат двухвалентную спиртовую группировку  $=\text{CHOH}$  ;
  - третичные – содержат трехвалентную спиртовую группировку  $\equiv\text{C-OH}$
2. По характеру углеводородного радикала спирты бывают:
  - предельные – углеводородный радикал содержит только одинарные связи;
  - непредельные – содержат ненасыщенный углеводородный радикал;
  - ароматические – содержат ароматический углеводородный радикал.
3. По количеству гидроксильных групп различают спирты:
  - одноатомные – содержат одну OH-группу
  - двухатомные – содержат две OH-группы);
  - трехатомные – содержат три OH-группы
4. По количеству атомов углерода в молекуле спирта:
  - низшие – содержат от 1 до 10 атомов углерода в молекуле;
  - высшие – содержат более 11 атомов углерода.

## **Изомерия спиртов**

- Изомерия углеродного скелета
- Изомерия положения функциональной группы
- Межклассовая изомерия: спирты изомерны простым эфирам

**Физические свойства спиртов.** Физические свойства спиртов существенно зависят от строения углеводородного радикала и положения гидроксильной группы. Первые представители гомологического ряда спиртов – жидкости, высшие спирты – твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой во всех соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде резко падает, так, начиная с гексилового, одноатомные спирты практически нерастворимы. Высшие спирты не растворимы в воде. Растворимость спиртов с разветвленной структурой выше, чем у спиртов, имеющих неразветвленное, нормальное строение. Низшие спирты обладают характерным алкогольным запахом, запах средних гомологов сильный и часто неприятный. Высшие спирты практически не имеют запаха. Третичные спирты обладают особым характерным запахом плесени. Низшие гликоли – вязкие бесцветные жидкости, не имеющие запаха; хорошо растворимы в воде и этаноле, обладают сладким вкусом. С введением в молекулу второй гидроксильной группы происходит повышение относительной плотности и температуры кипения спиртов. Например, плотность этиленгликоля при  $0^\circ\text{C}$  – 1,13, а этилового спирта – 0,81. Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению со многими классами органических соединений и чем можно ожидать на основании их молекулярных весов

## **§3. Методы получения спиртов.**

В свободном виде многие спирты содержатся в летучих эфирных маслах растений и вместе с тем с другими соединениями обуславливают запах многих цветочных эссенций, например, розового масла и др. Кроме того, спирты

находятся в виде сложных эфиров во многих природных соединениях – в воске, эфирных и жирных маслах, в животных жирах. Наиболее распространенным и из спиртов, находящихся в природных продуктах, является глицерин – обязательная составная часть всех жиров, которые до сих пор служат главным источником его получения. К числу весьма распространенных в природе соединений относятся многоатомные альдегидо- и кетонспирты, объединяемые под общим названием сахаров. Синтез важнейших в техническом отношении спиртов рассмотрен ниже.

**1. Производство этилового спирта.** Процессы гидратации – это взаимодействие с водой. Присоединение воды в ходе проведения технологических процессов может вестись двумя методами:

1.1. Прямой метод гидратации осуществляется при непосредственном взаимодействии воды и сырья, используемого для производства. Этот процесс ведется в присутствии катализаторов. Чем больше атомов углерода находится в цепи, тем быстрее идет процесс гидратации.

1.2. Косвенный метод гидратации осуществляется при помощи образования промежуточных продуктов реакции в присутствии серной кислоты. А затем реакции гидролиза подвергаются создаваемые промежуточные продукты. При современном производстве этилового спирта используют метод прямой гидратации этилена:



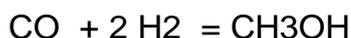
Получение ведется в контактных аппаратах полочного типа. Спирт отделяется из побочных продуктов реакции в сепараторе, а для окончательной очистки используется ректификация. Реакция начинается с атаки ионом водорода того углеродного атома, который связан с большим числом водородных атомов и является поэтому более электроотрицательным, чем соседний углерод. После этого к соседнему углероду присоединяется вода с выбросом  $\text{H}^+$ . Этим методом в промышленном масштабе готовят этиловый, втор-пропиловый и трет-бутиловый спирты.

1.3. Для получения этилового спирта издавна пользуются различными сахаристыми веществами, например, виноградным сахаром, или глюкозой, которая путем "брожения", вызываемого действием ферментов (энзимов), вырабатываемых дрожжевыми грибами, превращается в этиловый спирт:



Глюкоза в свободном виде содержится, например, в виноградном соке, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием спирта от 8 до 16%. Исходным продуктом для получения спирта может служить полисахарид крахмал, содержащийся, например, в клубнях картофеля, зернах ржи, пшеницы, кукурузы.

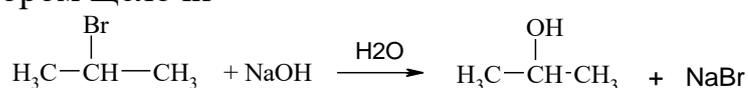
**2. Процесс получения метилового спирта.** Важнейшей реакцией этого типа является взаимодействие окиси углерода и водорода при  $400^\circ\text{C}$  под давлением 20 – 30 МПа в присутствии смешанного катализатора, состоящего из окиси меди, хрома, алюминия и др.



Получение метилового спирта ведется в контактных аппаратах полочного типа. Наряду с образованием метилового спирта идут процессы образования побочных продуктов реакции, поэтому после проведения процесса продукты реакции необходимо разделить. Для выделения метанола используется холодильник – конденсатор, а затем доочистку спирта осуществляют, используя многократную ректификацию. Практически весь метанол (CH<sub>3</sub>OH) получают в промышленности этим способом; кроме него, при других условиях, так могут быть получены смеси более сложных спиртов. Метиловый спирт образуется и при сухой перегонке дерева, поэтому его называют также древесным спиртом.

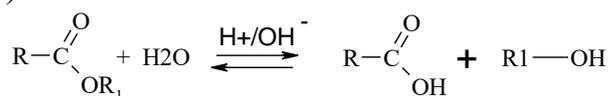
### 3. Методы получения других спиртов.

3.1 Гидролизом галогенпроизводных при нагревании с водой или водным раствором щелочи

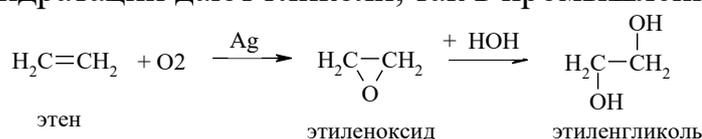


Получают первичные и вторичные спирты, третичные галогеналкилы образуют при этой реакции олефины;

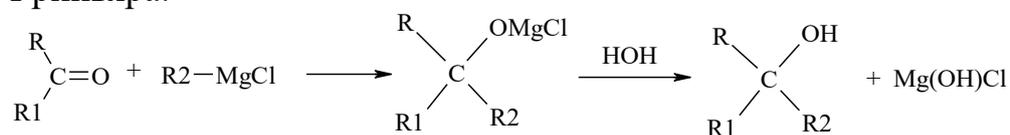
3.2 Гидролизом сложных эфиров, главным образом, природных (жиры, воски)



3.3 окислением насыщенных углеводородов при 100<sup>0</sup>C- 300<sup>0</sup>C и давлении 15 – 50 атм. Олефины окислением превращают в циклические окиси, которые при гидратации дают гликоли, так в промышленности получают этиленгликоль:

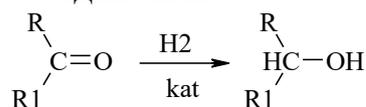


3.4 Существуют способы, имеющие главным образом лабораторное применение; некоторые из них практикуются в тонком промышленном синтезе, например, при производстве небольших количеств ценных спиртов, используемых в парфюмерии. К числу таких методов относится реакция Гриньяра.



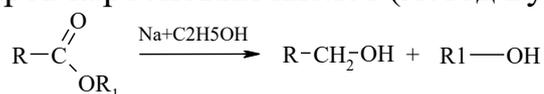
3.5.

Гидрирование карбонильных соединений



kat = Pt, Ni, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>

и эфиров карбоновых кислот (метод Буво-Блана)

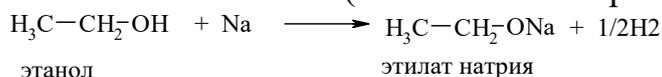


### §3. Химические свойства спиртов.

Как у всех кислородосодержащих соединений, химические свойства спиртов определяются, в первую очередь, функциональными группами и, в известной степени, строением радикала. Характерной особенностью гидроксильной группы спиртов является подвижность атома водорода, что объясняется электронным строением гидроксильной группы. Отсюда способность спиртов к некоторым реакциям замещения, например, щелочными металлами. С другой стороны, имеет значение и характер связи углерода с кислородом. Вследствие большой электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом, связь углерод-кислород также в некоторой степени поляризована с частичным положительным зарядом у атома углерода и отрицательным – у кислорода. Однако, эта поляризация не приводит к диссоциации на ионы, спирты не являются электролитами, а представляют собой нейтральные соединения, не изменяющие окраску индикаторов, но они имеют определенный электрический момент диполя.

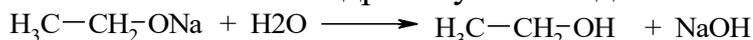
Спирты являются амфотерными соединениями, то есть могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований.

**1. Взаимодействие спиртов с щелочными металлами.** Спирты как кислоты взаимодействуют с активными металлами (K, Na, Ca). При замещении атома водорода гидроксильной группы металлом образуются соединения, называемые алкоголятами (от названия спиртов – алкоголи):



Названия алкоголятов производят от названий соответствующих спиртов. Низшие спирты бурно реагируют с натрием. С ослаблением кислотных свойств у средних гомологов реакция замедляется. Высшие спирты образуют алкоголяты лишь при нагревании.

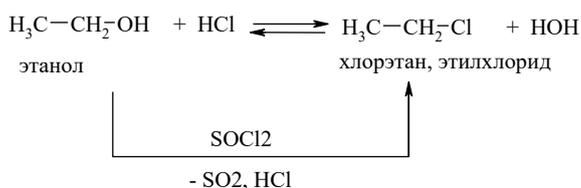
Алкоголяты легко гидролизуются водой:



В отличие от спиртов, алкоголяты – твердые вещества, хорошо растворимые в соответствующих спиртах.

Известны алкоголяты и других металлов, кроме щелочных, но они образуются косвенными путями. Так, щелочноземельные металлы непосредственно со спиртами не реагируют. Но алкоголяты щелочноземельных металлов, а также Mg, Zn, Cd, Al и других металлов, образующих реакционноспособные металлоорганические соединения, можно получить действием спирта на такие металлоорганические соединения.

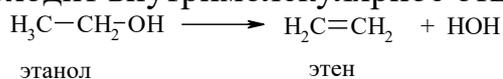
**2. Замещение гидроксильной группы спирта галогеном (Sn).** Гидроксильная группа спиртов может быть замещена на галоген действием на них галогенводородных кислот, галогенных соединений фосфора или тионилхлорида:



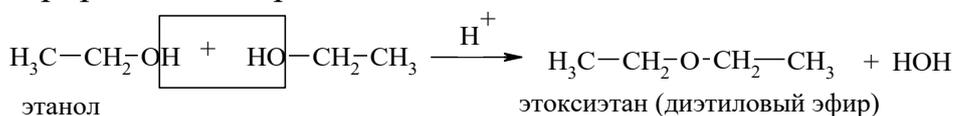
Наиболее удобно для замещения гидроксильной группы использовать тионилхлорид; применение галогенных соединений фосфора осложняется образованием побочных продуктов. Образующаяся при такой реакции вода разлагает галогеналкил на спирт и галогенводород, поэтому реакция обратима. Для ее успешного проведения необходимо, чтобы исходные продукты содержали минимальное количество воды. В качестве водоотнимающих средств применяют хлорид цинка, хлорид кальция, серную кислоту.

Скорость этой реакции возрастает от первичных к третичным спиртам, причем она также зависит от галогена: наибольшей она является для иода, наименьшей – для хлора.

**3. Дегидратация спиртов (отщепление воды, E).** В зависимости от условий дегидратации образуются олефины или простые эфиры. Олефины (этиленовые углеводороды) образуются при нагревании спирта (кроме метилового) с избытком концентрированной серной кислоты, а также при пропускании паров спирта над окисью алюминия при 350<sup>0</sup> С- 450<sup>0</sup> С. При этом происходит внутримолекулярное отщепление воды:



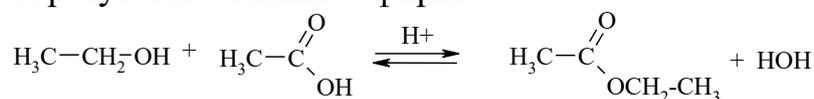
Простые эфиры образуются при осторожном нагревании избытка спирта с концентрированной серной кислотой.



В этом случае происходит межмолекулярное отщепление воды.

Первичные спирты дегидратируются труднее вторичных, легче отнимается молекула воды от третичных спиртов.

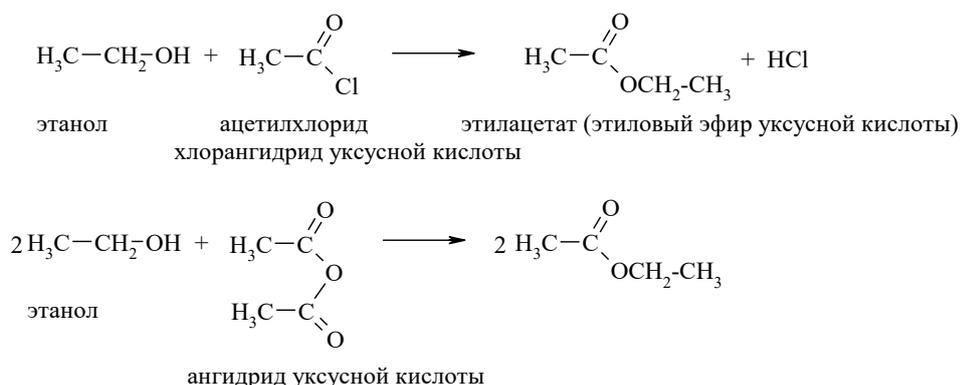
**4. Образование сложных эфиров спиртов – этерификация.** При действии кислородных минеральных и органических кислот на спирты образуются сложные эфиры:



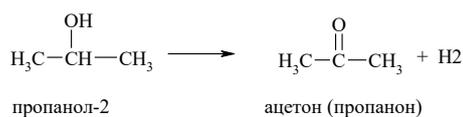
этанол      уксусная (этановая) кислота      этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)      Скорость

этерификации зависит от силы кислоты и природы спирта: с увеличением силы кислоты она возрастает, первичные спирты реагируют быстрее вторичных, вторичные спирты – быстрее третичных. Этерификация спиртов карбоновыми кислотами ускоряется при добавлении сильных минеральных кислот. Реакция обратима, обратная реакция называется гидролизом или омылением если проводить ее действием щелочей.

Сложные эфиры получают также при действии на спирты галогенангидридов и ангидридов кислот.

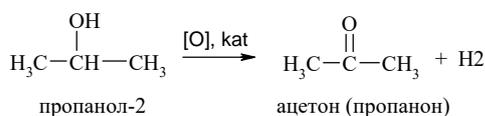
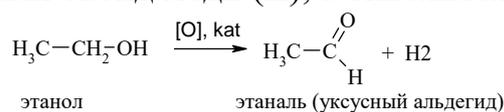


**5. Дегидрогенизация спиртов и окисление.** Образование разных продуктов в реакциях дегидрогенизации и окисления является важнейшим свойством, позволяющим отличить первичные, вторичные и третичные спирты. При пропускании паров первичного или вторичного, но не третичного спирта над металлической медью при повышенной температуре происходит выделение двух атомов водорода и первичный спирт превращается в альдегид, вторичные спирты дают в этих условиях кетоны.



Третичные спирты в тех же условиях не дегидрируются.

Такое же различие проявляют первичные и вторичные спирты при окислении, которое можно проводить "мокрым" путем, например, действием хромовой кислоты, или каталитически, причем катализатором окисления служит также металлическая медь или оксид меди (II), а окислителем кислород воздуха:

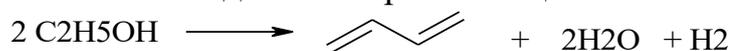


#### §4. Применение спиртов. Биологическая активность.

Ввиду разнообразия свойств спиртов различной структуры область их применения очень обширна. Спирты – древесный, винный и сивушные масла – долгое время служили главным сырьевым источником для производства ациклических (жирных) соединений. В настоящее время большую часть органического сырья поставляет нефтехимическая промышленность, в частности в виде олефинов и парафиновых углеводородов. Простейшие спирты (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый) в больших количествах расходуются как таковые, а также в форме эфиров уксусной кислоты, как растворители в лакокрасочном производстве, а высшие спирты, начиная с

бутилового, - в виде эфиров фталевой, себаценовой и других двухосновных кислот – как пластификаторы. Метанол служит сырьем для получения формальдегида, из которого готовятся синтетические смолы, используемые в огромных количествах в производстве феноло-формальдегидных пластических материалов, метанол служит полупродуктом для производства метилацетата, метил- и диметиланилина, метиламинов и многих красителей, фармацевтических препаратов, душистых и др. веществ. Метанол – хороший растворитель, им широко пользуются в лакокрасочной промышленности. В нефтеперерабатывающей промышленности его применяют в качестве растворителя щелочи при очистке бензинов, а также при выделении толуола путем азеотропной ректификации. Этанол находит применение в составе этиловой жидкости как добавка к топливам для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания. Этиловый спирт в больших количествах потребляется в производстве дивинила, для производства одного из важнейших инсектицидов ДДТ. В качестве растворителя широко применяется при производстве фармацевтических, душистых, красящих и других веществ. Этиловый спирт – хорошее антисептическое средство. Этиленгликоль с успехом применяют для приготовления антифриза. Он гигроскопичен, поэтому применяется при изготовлении печатных красок (текстильных, типографских и штемпельных). Азотнокислый эфир этиленгликоля – сильное взрывчатое вещество, заменяющее в известной мере нитроглицерин. Диэтиленгликоль – применяется как растворитель и для заполнения тормозных гидравлических приспособлений; в текстильной промышленности его используют при отделке и крашении тканей. Глицерин – применяется в больших количествах в химической, пищевой (для изготовления кондитерских изделий, ликеров, прохладительных напитков и др.), текстильной и полиграфической промышленности (добавляется в печатную краску для предохранения от высыхания), а также в других отраслях производства – производстве пластических масс и лаков, взрывчатых веществ и порохов, косметических и лекарственных препаратов, а также в качестве антифриза.

Большое практическое значение имеет реакция каталитической дегидрогенизации и дегидратации винного спирта, разработанная русским химиком С.В. Лебедевым и протекающая по схеме:



получающийся таким образом 1,3-бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -является сырьем для производства синтетического каучука. Некоторые спирты ароматического ряда, имеющие длинные боковые цепи в форме их сульфированных производных, служат моющими и эмульгирующими средствами. Многие спирты, например, линалоол, терпинеол и др. являются ценными душистыми веществами и широко используются в парфюмерии. Так называемые нитроглицерин и нитрогликоли, а также некоторые другие сложные эфиры азотной кислоты двух-, трех- и многоатомных спиртов применяются в горном и дорожностроительном деле в качестве взрывчатых веществ. Спирты

необходимы в производстве лекарственных препаратов, в пищевой промышленности, парфюмерии и т. д.

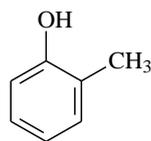
Спирты могут оказывать негативное воздействие на организм. Особенно ядовит метиловый спирт: 5 –10 мл спирта вызывают слепоту и сильное отравление организма, а 30 мл могут привести к смертельному исходу. Этиловый спирт – наркотик. При приеме внутрь он вследствие высокой растворимости быстро всасывается в кровь и возбуждающе действует на организм. Под влиянием спиртного у человека ослабевает внимание, затормаживается реакция, нарушается координация, появляется развязность, грубость в поведении и т. д. Все это делает его неприятным и неприемлемым для общества. Но следствия употребления алкоголя могут быть и более глубокими. При частом потреблении появляется привыкание, пагубное пристрастие к нему и в конце концов тяжелое заболевание – алкоголизм. Спиртом поражаются слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта, что может вести к возникновению гастрита, язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки. Печень, где должно происходить разрушение спирта, не справляясь с нагрузкой, начинает перерождаться, в результате возникает цирроз. Проникая в головной мозг, спирт отравляюще действует на нервные клетки, что проявляется в нарушении сознания, речи, умственных способностей, в появлении психических расстройств и ведет к деградации личности. Особенно опасен алкоголь для молодых людей, так как в растущем организме интенсивно протекают процессы обмена веществ, а они особенно чувствительны к токсическому воздействию. Поэтому у молодежи быстрее, чем у взрослых, может появиться алкоголизм.

## **§5. Фенолы: классификация, номенклатура, изомерия и физические свойства**

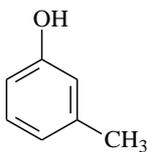
**Фенолы** – это производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами.

В зависимости *от числа гидроксигрупп* фенолы разделяются по атомности на: одно-, двух- и трехатомные.

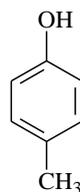
По *степени летучести веществ* их принято делить на две группы — летучие с паром фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол) и нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы). Строение и номенклатуру отдельных представителей рассмотрим ниже.



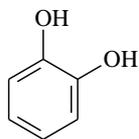
о-метилфенол  
(о-крезол)



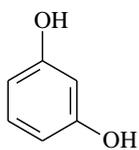
м-метилфенол  
(м-крезол)



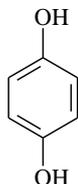
п-метилфенол  
(п-крезол)



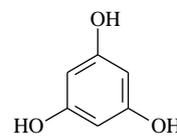
1,2-дигидроксибензол  
(пирокатехин)



1,3-дигидроксибензол  
(резорцин)

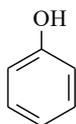


1,4-дигидроксибензол  
(гидрохинон)



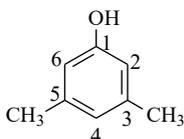
1,3,5-тригидроксибензол  
(флороглюцин)

**Номенклатура и изомерия. Основные представители.** Первого представителя, как правило, называют по тривиальной номенклатуре, фенол (оксибензол, устар. карболовая кислота).

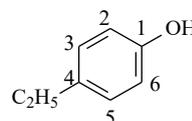


При построении названий фенолов атомы углерода в бензольном кольце принято обозначать от 1 до 6, начиная с углерода, связанного с ОН-группой (номенклатура схожа с ароматическими углеводородами). Цифрами и приставками указывают положение и число заместителей, с добавлением основы – фенол.

Например:



3,5-диметилфенол



4-этилфенол

Часто для фенолов разной степени замещенности употребляют тривиальные названия.

**Фенóл** представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, приводящего к окрашенным продуктам. Обладают специфическим запахом гуаши. Растворим в воде (6 г на 100 г воды), в растворах щелочей, в спирте, в бензоле, в ацетоне.

Является сильным антисептиком, за счет денатурирующих белки свойств (образования межмолекулярных водородных связей).

При работе с фенолом необходимо соблюдать технику безопасности: работать под вытяжкой, использовать средства индивидуальной защиты, т.к. при попадании на кожу вызывает ожоги.

## §6. Получение фенола

1) Выделение из продуктов сухой каменноугольной смолы, а также из продуктов пиролиза бурых углей и древесины (деготь).

2) Через бензолсульфокислоту. Сначала бензол обрабатывают при нагревании концентрированной серной кислотой



Полученную бензолсульфокислоту сплавляют со щёлочью

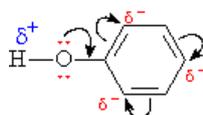


После обработки фенолята сильной кислотой получают фенол.

3) Кумольный способ (основан на окислении ароматического углеводорода кумола (изопропилбензол) кислородом воздуха с последующим разложением получающейся гидроперекиси, разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Реакция проходит с высоким выходом и привлекательна тем, что позволяет получить сразу два технически ценных продукта – фенол и ацетон (нужно рассмотреть самостоятельно).

## §7. Химические свойства фенолов

Бензольное кольцо и ОН-группа, объединенные в молекуле фенола, влияют друг на друга, взаимно повышая реакционную способность друг друга. Фенильная группа оттягивает на себя неподеленную электронную пару от атома кислорода в ОН-группе.



В результате на атоме Н этой группы увеличивается частичный положительный заряд ( $\delta^+$ ), полярность связи О–Н возрастает, что проявляется в увеличении кислотных свойств этой группы. Таким образом, в сравнении со спиртами, фенолы представляют собой более сильные кислоты.

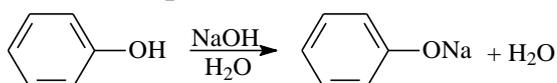
Частичный отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), переходя на фенильную группу, сосредотачивается в положениях *орто*- и *пара*- (по отношению к ОН-группе). Эти реакционные точки могут атаковаться реагентами, тяготеющими к электроотрицательным центрам, так называемыми электрофильными («любящими электроны») реагентами (см. лекцию по правилам ориентации в бензольном кольце).

Пара электронов атома кислорода, оттянутая к бензольному кольцу, увеличивает прочность связи С–О, поэтому реакции, протекающие с разрывом этой связи, характерные для спиртов, для фенолов возможны, но не типичны.

Можно сделать вывод, что для фенолов возможны два типа превращений:  
 замещение атома водорода в ОН-группе  
 замещение водородных атомов бензольного кольца  
 замещение ОН-группы не совсем типично

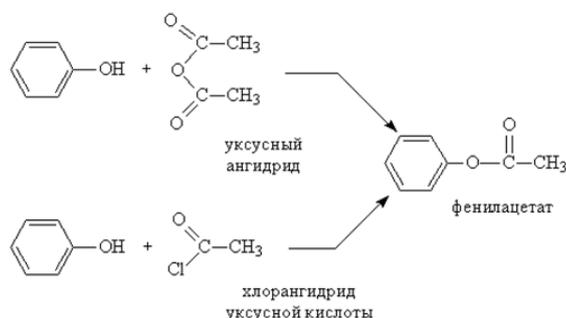
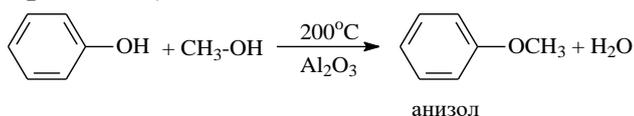
1. Реакции замещения атома водорода в ОН-группе (СН-кислотность).

1) При действии на фенолы щелочей образуются феноляты, аналогичные алкоголятам спиртов.



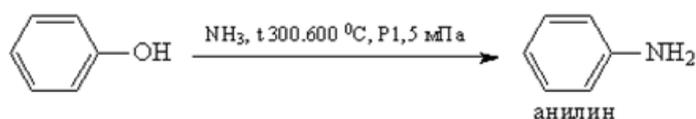
Каталитическое взаимодействие со спиртами приводит к простым эфирам, а в результате реакции с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот образуются сложные эфиры. Это реакции, аналогичные реакциям спиртов,

которые были изучены на прошлой лекции (еще их называют *о*-алкилирование и *о*-ацилирование).



### 2. Реакции с отрывом *ОН*-группы

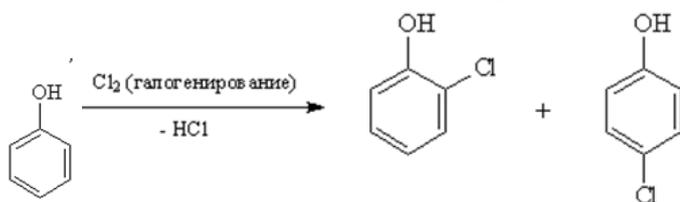
При взаимодействии с аммиаком (при повышенной температуре и давлении) происходит замена *ОН*-группы на  $\text{NH}_2$ , образуется анилин.



### 3. Реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце (реакции электрофильного замещения).

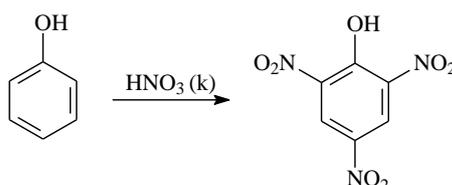
*ОН*-группа является активирующим ориентантом I рода. поэтому при галогенировании, нитровании, сульфировании и алкилировании фенола атакуются центры с повышенной электронной плотностью, т.е. замещение проходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Подробно такие реакции были изучены в лекции о правилах ориентации в бензольном кольце.

Реакции фенолов с галогенами протекают быстро, без катализаторов.

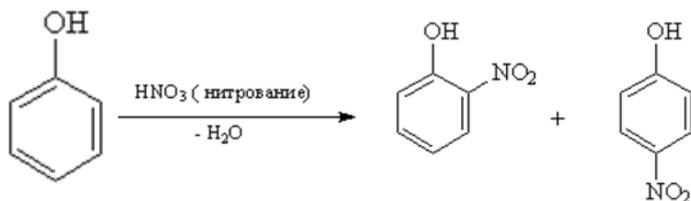


*о*-хлор- и *п*-хлорфенол

Фенол при действии конц.  $\text{HNO}_3$  превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Нитрование сопровождается окислением, поэтому выход продукта невысок.

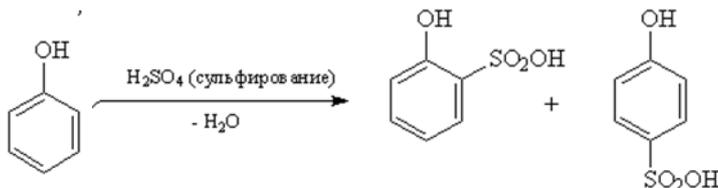


Мононитрофенолы образуются при нитровании фенола разбавленной азотной кислотой (при комнатной температуре).



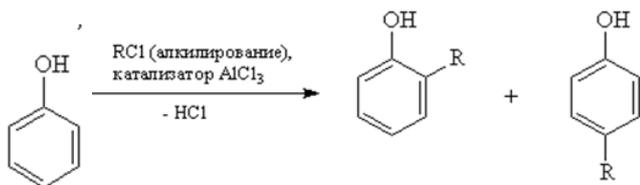
o-нитро- и p-нитрофенол

Фенол легко сульфируется концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при этом при температуре 15-20°C преимущественно получается o-изомер, а при 100°C – p-изомер.



o-фенол- и p-фенолсульфокислоты

Фенолы также легко подвергаются алкилированию и ацилированию в ядро.



Одна из наиболее ярких реакций – это нагревание фенолов с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты, которая ведет к получению триарилметиленовых красителей, называемых фенолфталеинами.

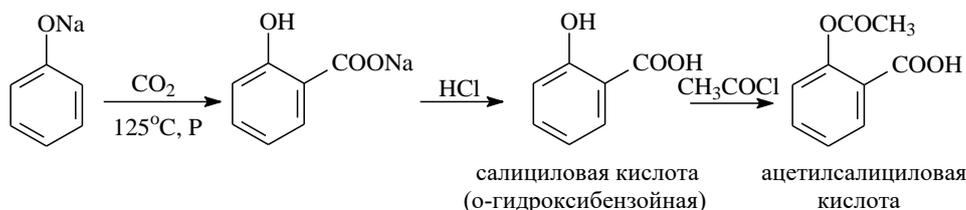


Это свойство фенолфталеина позволяет использовать его в качестве одного из самых надежных индикаторов щелочной среды.

Фенолфталеин также называют пургеном – это известное слабительное средство.

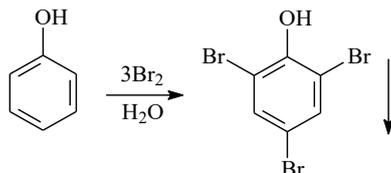
*Особой реакцией фенолов считается реакция Кольте*

Это промышленный способ получения аспирина. Феноляты натрия и калия взаимодействуют с CO<sub>2</sub>. При температуре 125°C получается o-изомер фенолкарбоновой кислоты, который ацилируется по OH-группе, с образованием аспирина.



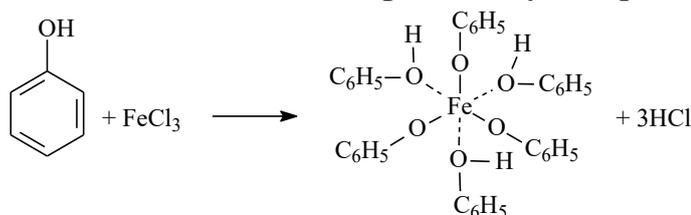
*Важно отметить еще две качественные реакции фенолов:*

1) Реакция фенолов с бромом: она протекает очень быстро и остановить ее на стадии монобромирования весьма затруднительно. В результате образуется 2.4.6-трибромфенол – осадок белого цвета.



Реакция применяется для обнаружения фенола в воде: помутнение заметно даже при крайне незначительном содержании фенола в воде (1:100000).

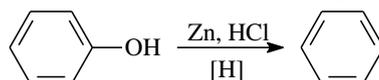
2) Реакция с солями Fe (III). Реакция основана на образовании комплексов фенолятов железа, имеющих фиолетовую окраску.



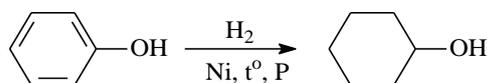
Крезолы с хлоридом железа образуют голубую окраску.

### 3. Восстановление фенолов

Восстанавливающие реагенты, такие как атомарный водород и LiAlH<sub>4</sub> превращают фенол в бензол (восстанавливая OH-группу).

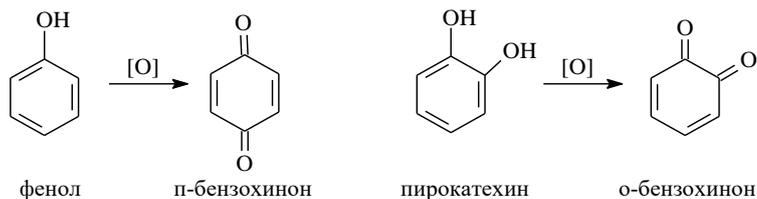


Гидрирование водородом в присутствии никелевого катализатора оказывает действие на ароматическое кольцо, восстанавливая именно его.



### 4. Окисление фенолов

Фенолы чувствительны к действию окислителей. Под действием хромовой кислоты фенол и гидрохинон окисляются до п-бензохинона, а пирокатехин – до о-бензохинона. Метапроизводные фенола окисляются достаточно сложно.



## §8. Применение фенолов

На основе фенола получают многочисленные лекарственные препараты, например, аспирин, салол, фенолфталеин, кроме того, красители, парфюмерные продукты, пластификаторы для полимеров и средства защиты растений. Раствор фенола используют в качестве дезинфицирующего средства (карболовая кислота).

Двухатомные фенолы – пирокатехин, резорцин, а также гидрохинон (*пара*-дигидроксибензол) применяют как антисептики (антибактериальные обеззараживающие вещества), вводят в состав дубителей для кожи и меха, как стабилизаторы смазочных масел и резины, а также для обработки фотоматериалов и как реагенты в аналитической химии.

В виде отдельных соединений фенолы используются ограниченно, зато их различные производные применяют широко. Фенолы служат исходными соединениями для получения разнообразных полимерных продуктов – феноло-альдегидных смол, полиамидов, полиэпоксидов.

### **§9. Влияние фенола на организм человека и окружающую среду**

Хроническое отравление фенолом приводит к анорексии – прогрессирующей потере веса; вызывает головокружение, человек может чувствовать боли в мышцах, слабость. Хроническое отравление фенолом вызывает поражения центральной нервной системы, нервные расстройства, а также поражения почек, печени, органов дыхания и сердечно-сосудистой системы.

Недобросовестные изготовители мебели, строительных и отделочных материалов, лакокрасочных изделий, декоративной косметики и даже детских игрушек могут пренебречь требованиями безопасности и выпускать продукцию с недопустимо высоким содержанием таких токсичных веществ, как фенолы и их производные.

Поэтому необходимо проявлять бдительность и при первых же симптомах отравления принять меры. Помните, если вас настораживает неприятный запах недавно приобретенной вещи, если вам кажется, что ваше здоровье после покупки мебели или недавнего ремонта пошатнулось, будет лучше вызвать специалиста-эколога, который проведет все нужные исследования и даст необходимые рекомендации, чем пребывать в тревоге и сомнениях, опасаясь за свое здоровье и здоровье своих близких.

Во Вторую мировую войну фенол применялся в концентрационных лагерях Третьего рейха для умерщвления.

Серьезно фенол влияет и на окружающую среду: в незагрязненных или слабозагрязненных речных водах содержание фенолов обычно не превышает 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Превышение естественного фона может служить указанием на загрязнение водоемов. В загрязненных фенолами природных водах содержание их может достигать десятков и даже сотен микрограммов в 1 л. ПДК фенолов в воде для России составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>

Анализ воды на фенол важен для природных и сточных вод. Необходимо проверять воду на содержание фенола если есть подозрение в загрязнении водотоков промышленными стоками.

Фенолы — соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления.

Однако при обработке хлором воды, содержащей примеси фенола, могут образовываться очень опасные органические токсиканты - диоксины.

Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. В летний период содержание фенолов падает (с ростом температуры увеличивается скорость распада). Спуск в водоемы и водотоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых (0,1 мкг/дм<sup>3</sup>) придают воде характерный привкус.

## **§10. Лабораторная работа «Качественные реакции на спирты и фенолы»**

### **Опыт 1. Исследование горения спиртов.**

В фарфоровые чашечки налейте по 1мл метанола, этанола, пропанола, бутанола. С помощью лучинки подожгите спирты. Пронаблюдайте за процессом горения каждого спирта, сделайте выводы.

### **Опыт 2. Исследование реакций окисления спиртов.**

Общеизвестно, что этиловый спирт, который содержится в алкогольных напитках, вызывает при неумеренном употреблении явление «похмелья»- головную боль, тремор – дрожание конечностей, общую интоксикацию организма. В организме человека спирт окисляется до уксусного альдегида - ядовитого вещества, имеющего запах прелых яблок.

Известно, что для проверки алкоголя в крови используют специальные тестовые трубочки, которые способны изменять окраску в зависимости от количества выпитого алкоголя.

Какая химическая реакция лежит в основе процесса тестирования алкоголя в крови?

Опыт А. Нагрейте медную проволочку в пламени спиртовки, Опустите в пробирку со спиртом. Опыт повторите 2-3 раза, пронаблюдайте изменение окраски медной проволочки, изменение запаха вещества в пробирке.

Опыт Б. Смешайте в пробирке раствор бихромата калия, раствор серной кислоты, добавьте 1 мл этанола. Осторожно смесь нагрейте. Пронаблюдайте ход химической реакции и сделайте вывод.

### **Опыт 3. Исследование кислотных свойств спиртов.**

А. С помощью индикаторов постарайтесь определить кислотные свойства спиртов.

Б. В три пробирки налейте этанол, пропанол, бутанол. Добавьте осторожно пинцетом выданные кусочки натрия, наблюдайте ход реакции. Определите выделяющийся газ.

В. Реакция глицерина с натрием. В пробирку с 1-2 мл глицерина бросают очищенный от корочки кусочек натрия величиной с горошину. Пробирку слегка подогревают. Реакция идет вначале медленно, затем все более энергично. Поджигают выделяющийся водород. Под конец происходит обычно обугливание глицерина. Запишите уравнение реакции.

Г. Получение глицерата и гликолята меди. В пробирку наливают 3-4 капли 2% раствора сульфата меди и 2-3 мл 10% раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения – глицерата меди. Напишите уравнения происходящих реакций, укажите, какие свойства глицерина проявляются в реакции с гидроксидом меди (II). Опыт повторяют, но вместо глицерина вводят этиленгликоль. Напишите уравнение образования гликолята меди.

#### **Опыт 4. Растворимость и кислотный характер фенолов**

Все опыты проводят с различными фенолами (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, нафтолы). К 0.3-0.5 г исследуемого фенола добавляют 4-5 мл воды и встряхивают. Если продукт не растворяется полностью, нагревают смесь до кипения, затем охлаждают, отмечая наблюдаемые изменения. Испытывают реакцию полученных растворов на лакмус, помещая каплю каждого из них на синюю лакмусовую бумажку. Водные растворы фенолов используют для последующих опытов.

#### **Опыт 5. Образование и разложение фенолятов**

Опыты проводят одновременно с фенолом и нафтолом.

А. К 0.3-0.5 г исследуемого вещества добавляют 1 мл воды, а затем разбавленный раствор щелочи до полного растворения. Из полученных прозрачных растворов при подкислении разбавленной серной кислотой выпадает в осадок исходное вещество.

Б. Помещают в две пробирки по 0.2-0.3 г фенола, добавляют при встряхивании в одну из них 1-2 мл водного раствора карбоната натрия, а в другую – такой же объем раствора бикарбоната натрия. Полное растворение фенола в результате образования фенолятов наблюдается лишь в растворе углекислой соли.

#### **Опыт 6. Бромирование фенола**

К 1 мл водного раствора фенола добавляют по каплям бромную воду. Образующаяся сначала муть при встряхивании исчезает; при дальнейшем прибавлении бромной воды (3-4 мл) выделяется обильный осадок трибромфенола с характерным запахом. Продолжают добавлять бромную воду при встряхивании до превращения белого осадка в светло-желтый.

Запишите уравнение реакции бромирования брома

#### **Опыт 7. Реакция фенолов и нафтолов с хлоридом железа (III)**

А. К 5-6 каплям раствора фенола добавляют 1-1.5 мл воды и затем несколько 3-5) капель раствора хлорида железа (III). Раствор фенола дает при этом интенсивное фиолетовое окрашивание.

Уравнения реакций запишите.

Б. Полученный в опыте А окрашенный раствор, делят на три части; к одной из них добавляют равный объем спирта, к другой – несколько капель раствора щелочи. Эти реактивы вызывают исчезновение первоначальной интенсивной окраски растворов.

Объясните причину происходящего явления.

### §11. Задание для самостоятельной работы.

1. Напишите структурные формулы нескольких изомерных фенолов с общей формулой  $C_8H_{10}O$ . Назовите эти соединения.
2. Напишите структурные формулы следующих соединений:  
2-метилфенол; 3-хлорофенол; бензол-1,4-диол; бензол-1,3,5-триол; 2,4,6-тринитрофенол.
3. Напишите уравнения соответствующих реакций:  
 $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow X \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow$  2,4,6-трибромфенол
4. Замените химические названия структурными формулами и напишите уравнения реакций:
  - а) циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  хлорбензол  $\rightarrow$  фенол  $\rightarrow$  2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота);
  - б)  $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow Br_3C_6H_2OH \rightarrow Br_3C_6H_2ONa$ ;
  - в)  $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow (O_2N)_3C_6H_2OH$ .
5. Предложите реакции, которые могут быть использованы для получения:
  - а) фенола из ацетата натрия; б) 2,4,6-трибромфенола из *n*-гексана.
6. Какие из нижеперечисленных веществ будут реагировать с фенолом:  $Br_2$ ;  $KOH$ ;  $ZnSO_4$ ; *n*-бутан; метанол; уксусная кислота? Напишите уравнения реакций, укажите условия.
7. Запишите уравнения реакций с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
  - $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl$
  - $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4$
  - $C_2H_5OH \rightarrow$  этаналь
- 8 С какими из перечисленных веществ будет реагировать метиловый спирт: калий, гидроксид калия, бромоводород, хлорид натрия, этиловый спирт, медь. Напишите уравнения возможных реакций.
9. В трех склянках без этикеток находятся этанол, водный раствор этилена, вода. Как химическим путем распознать, какое вещество находится в каждой из склянок? Напишите уравнения соответствующих реакций.

## ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №13

**Тема: Химия биологически активных соединений. Реакционная способность аминов.**

**Учебно-целевые задачи:** Изучить природу и свойства аминов алифатических и ароматических.

**Перечень практических навыков.**

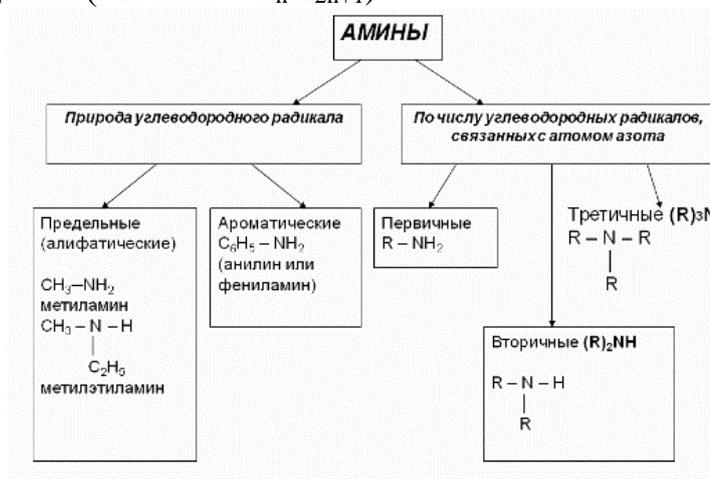
- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

**Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.**

1. Определение. Классификация, номенклатура, изомерия, физические свойства. аминов
2. Получение аминов
3. Химические свойства алифатических и ароматических аминов
4. Применение. Биологически активные амины и их влияние на здоровье человека.

### §1. Строение, классификация, номенклатура, изомерия и физические свойства аминов.

Амины – азотсодержащие органические вещества, производные аммиака ( $\text{NH}_3$ ), в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный радикал ( $-\text{R}$  или  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )



Амины широко распространены в природе, так как образуются при гниении живых организмов. Например, с триметиламином вы встречались неоднократно. Запах селедочного рассола обусловлен именно этим веществом. Обиходное словосочетание “трупный яд”, встречающиеся в художественной литературе, связано с аминами.

Номенклатура аминов:

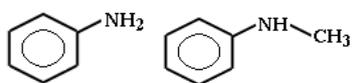
1. Радикально-функциональная номенклатура. В большинстве случаев названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса амин.

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$  Метиламин

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

Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке.

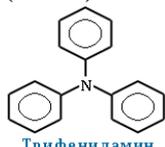
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$  Метилэтиламин



Фениламин (анилин) Метилфениламин

При наличии одинаковых радикалов используют приставки ди и три.

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  Диметиламин



Трифениламин

2. Международная номенклатура ИУРАС. Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы  $-\text{NH}_2$ . В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами амин (одна группа  $-\text{NH}_2$ ), диамин (две группы  $-\text{NH}_2$ ) и т.д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи.

Например:

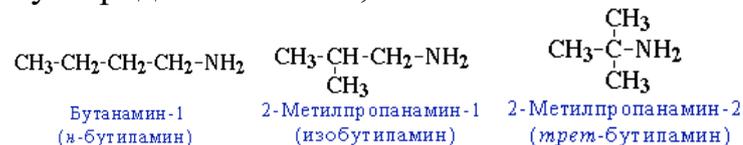
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  пропанамин-1

$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$  бутандиамин-1,3

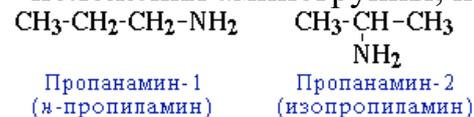
Для аминов характерны следующие виды изомерии:

1. Структурная изомерия

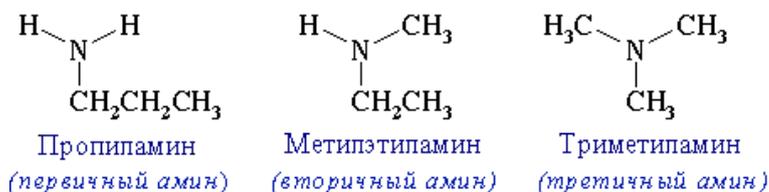
- углеродного скелета, начиная с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ :



- положения аминогруппы, начиная с  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ :



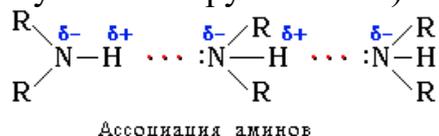
- изомерия аминогруппы, связанная с изменением степени замещенности атомов водорода при азоте, т.е. между типами аминов:



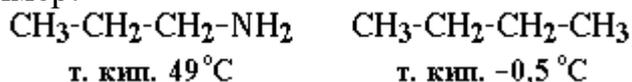
2. Пространственная изомерия. Возможна оптическая изомерия, начиная с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ :

*Физические свойства.* Метиламин, диметиламин и триметиламин — газы, средние члены алифатического ряда - жидкости, высшие — твердые вещества. Низшие амины имеют характерный «рыбный» запах, высшие не имеют запаха.

Связь N—H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем H—связи с участием группы O—H).



Это объясняет относительно высокую температуру кипения аминов по сравнению с неполярными соединениями со сходной молекулярной массой. Например:

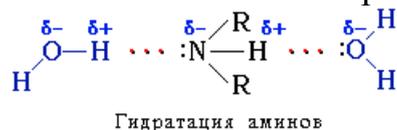


Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей (отсутствует группа N—H). Поэтому их температуры кипения ниже, чем у изомерных первичных и вторичных аминов (триэтиламин кипит при  $89^\circ\text{C}$ , ангексиламин – при  $133^\circ\text{C}$ ).

По сравнению со спиртами алифатические амины имеют более низкие температуры кипения (т. кип. метиламина  $-6^\circ\text{C}$ , т. кип. метанола  $+64,5^\circ\text{C}$ ). Это свидетельствует о том, что амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты, поскольку прочность водородных связей с атомом азота меньше, чем с участием более электроотрицательного кислорода.

При обычной температуре только низшие алифатические амины  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха. Ароматические амины – бесцветные высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины способны к образованию водородных связей с водой:



Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Анилин (фениламин)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  – важнейший из ароматических аминов:

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

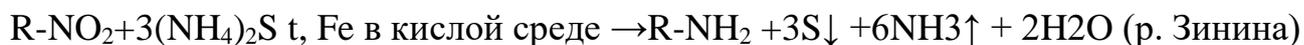
## §2. Получение аминов

Из-за запаха низшие амины долгое время принимали за аммиак, пока в 1849 году французский химик Шарль Вюрц не выяснил, что в отличие от аммиака, они горят на воздухе с образованием углекислого газа. Он же синтезировал метиламин и этиламин. Русский химик Н. Н. Зинин получил анилин восстановлением нитробензола - в промышленности.

1. Восстановление нитросоединений:

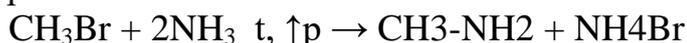


или

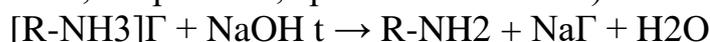


2. Другие способы:

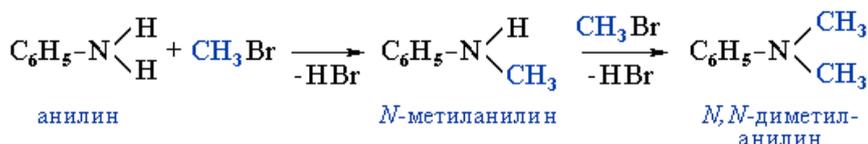
2.1. Промышленный



2.2. Лабораторный - Действие щелочей на соли алкиламмония (получение первичных, вторичных, третичных аминов):



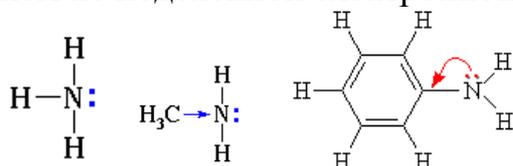
2.3. Действием галогеналканов на первичные алифатические и ароматические амины получают вторичные и третичные амины, в том числе, смешанные.



## §3. Химические свойства аминов

1. Основные свойства

Для аминов характерны основные свойства, которые обусловлены наличием не поделённой электронной пары на атоме азота



Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +I-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

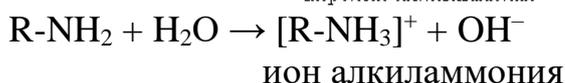
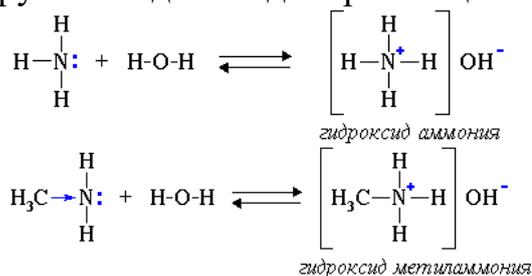
Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π-электронами.

Ряд увеличения основных свойств аминов:



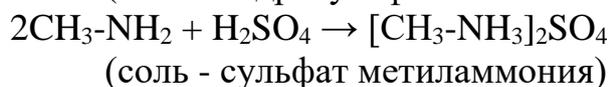
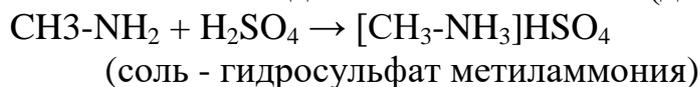
В растворах основные свойства третичных аминов проявляются слабее, чем у вторичных и даже первичных аминов, так как три радикала создают пространственные препятствия для сольватации образующихся аммониевых ионов. По этой же причине основность первичных и вторичных аминов снижается с увеличением размеров и разветвленности радикалов.

1.1 Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию (амины реагируют с водой по донорно-акцепторному механизму):



Анилин с водой не реагирует и не изменяет окраску индикатора!!!

1.2. Взаимодействие с кислотами (донорно-акцепторный механизм):



Соли неустойчивы, разлагаются щелочами:



Способность к образованию растворимых солей с последующим их разложением под действием оснований часто используют для выделения и очистки аминов, не растворимых в воде. Например, анилин, который практически не растворяется в воде, можно растворить в соляной кислоте и отделить нерастворимые примеси, а затем, добавив раствор щелочи (нейтрализация водного раствора), выделить анилин в свободном состоянии.

## 2. Реакции окисления

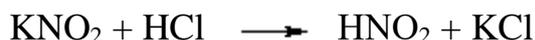
Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:



Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны.

## 3. Взаимодействие с азотистой кислотой

Азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется  $\text{HNO}_2$ , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой:



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

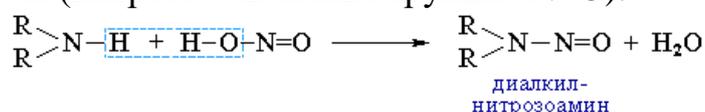
- Первичные алифатические амины с  $\text{HNO}_2$  образуют спирты.

Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



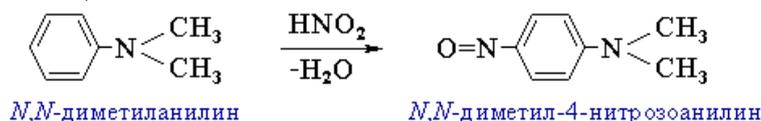
• Первичные ароматические амины при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя фенолы и выделяя азот. При низкой температуре (около  $0^\circ\text{C}$ ) реакция идет иначе (см. ниже, раздел 2.4).

• Вторичные амины (алифатические, ароматические и смешанные) под действием  $\text{HNO}_2$  превращаются в нитрозоамины  $\text{R}_2\text{N-N=O}$  – маслообразные вещества желтого цвета (нитрозо – название группы  $-\text{N=O}$ ):



• Третичные алифатические амины при комнатной температуре и низкой концентрации  $\text{HNO}_2$  с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

• Третичные жирноароматические амины при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в пара-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета):



#### 4. Алкилирование аминов -реакции аминов с галогенуглеводородами.

Этим способом получают из первичных аминов вторичные и третичные, а из вторичных – третичные. Таким образом, в молекулу амина вводится новая алкильная группа и поэтому данные реакции называются реакциями алкилирования аминов. Процесс идет через образование солей алкиламмония, которые при нагревании превращаются амины.

$t^\circ\text{C}$



5. Ацилирование аминов хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных амидов кислот:



### III. Особые свойства анилина

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

$C_6H_5NH_2$  – анилин (аминобензол, фениламин)

структурная формула

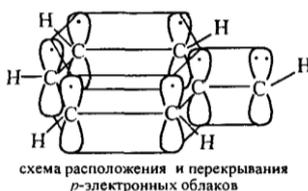
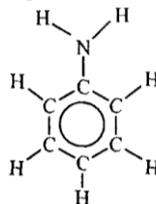
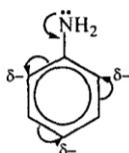


схема расположения и перекрывания p-электронных облаков



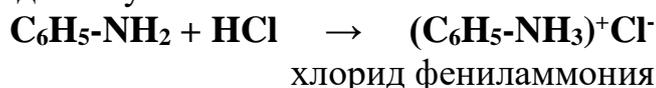
схема образования единого π-электронного облака



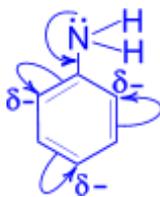
**Влияние заместителя:** атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра замещаются легче, чем в бензоле.

**Влияние бензольного ядра:** основные свойства у анилина слабее, чем у алкиламинов.

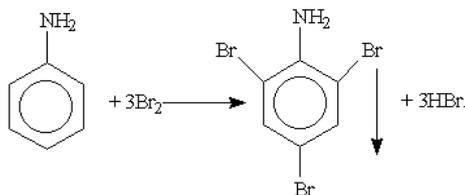
1. Как было сказано выше, его водный раствор не изменяет окраску индикаторов. Со слабыми кислотами и водой анилин почти не взаимодействует:



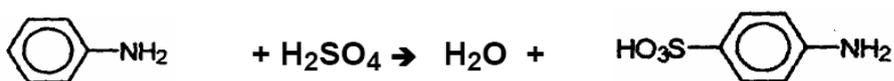
2. Электрофильное замещение  $S_E$ . Для анилина характерны свойства бензольного кольца – действие аминогруппы на бензольное кольцо приводит к увеличению подвижности водорода в кольце в *орто*- и *пара*-положениях:



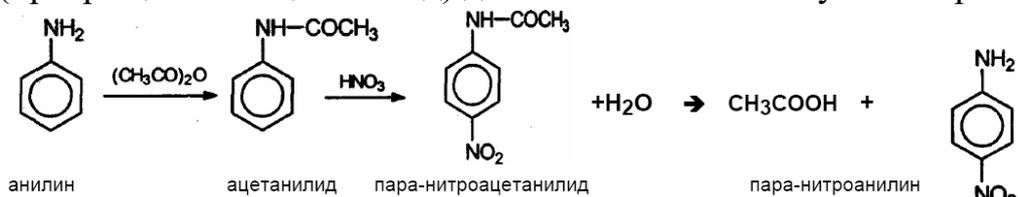
С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком. С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Поэтому анилин легко взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-триброманилина. Это качественная реакция на анилин:



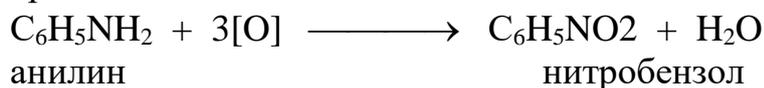
При сульфировании анилина сульфогруппа также ориентируется в *пара*-положение и в результате образуется сульфаниловая кислота.



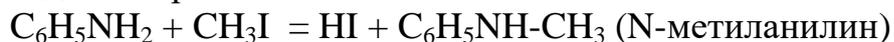
Нитрование анилина азотной кислотой без защиты аминогруппы невозможно - азотная кислота слишком сильный окислитель и взаимодействует с анилином со взрывом. Однако защита аминогруппы путем ее ацилирования (превращения в ацетанилид) дает возможность получить пара-нитроанилин.



3. Окисление. Окисление анилина осуществляется легко и приводит к образованию различных окрашенных продуктов (это качественная реакция на анилин). Под влиянием хлорной извести из анилина образуются продукты, окрашенные в фиолетовый цвет, а хромовая смесь окисляет анилин до черного анилина - соединения сложного строения, применяющегося в качестве красителя



4. Алкилирование аминогруппы анилина спиртами или галогеналканами ведет к образованию алкиламинов:



5. Ацилирование анилина, ангидридами или хлорангидридами кислот ведет к образованию замещенных анилидов:



## §4. Применение

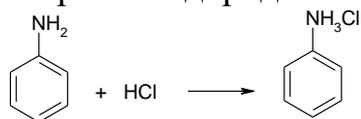
Амины применяются в производстве инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизации, поверхностно-активных веществ (ПАВ), дубильных веществ, лекарств, ракетных топлив, растворителей, красителей, моющих средств, кормовых добавок для сельскохозяйственных животных.

Из ароматических аминов наиболее широко применяется анилин: в производстве красителей, взрывчатых веществ, полимеров, анилино-формальдегидных смол, ускорителей вулканизации каучука. Применяется также в производстве красителя анилиновый черный для хлопчатобумажных тканей

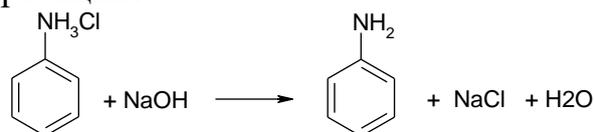
## §5. Лабораторная работа «Свойства анилина»

**Опыт 1.** *Отношение анилина к индикаторам.* К 100 мл воды приливают 1 мл анилина и взбалтывают смесь стеклянной палочкой. Половину раствора отливают в другой стакан. После этого к одной половине раствора приливают раствор фенолфталеина, к другой - фиолетовый раствор лакмуса. Какова окраска индикаторов? Причина?  $\text{pH} > 7$

**Опыт 2.** *Взаимодействие анилина с кислотами.* В пробирку с 5 мл воды приливают примерно 0.3 мл анилина. Смесь взбалтывают. Отмечают растворимость анилина в воде. Добавляют по каплям конц. соляную кислоту. Анилин растворяется. Записывают уравнение реакции образования хлористоводородной соли анилина.

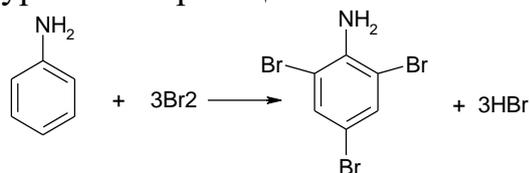


К раствору анилина приливают по каплям конц. раствор гидроксида натрия. Снова выделяется анилин в виде маслянистой жидкости. Составьте уравнение реакций.



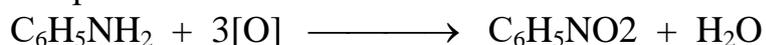
В другую пробирку наливают 5 мл анилина и затем такой же объём 50% серной кислоты. Охлаждают пробирку, при этом выделяются кристаллы соли. Растворяют соль по возможности в небольшом количестве воды (воду приливают небольшими порциями и встряхивают). Если остался анилин (непрореагировавший), то его отфильтровывают, а к раствору соли приливают концентрированный раствор гидроксида натрия. Выделяется свободный анилин.

**Опыт 3.** *Бромирование анилина.* К 5-6 мл воды добавляют небольшую каплю анилина и встряхивают до полного растворения анилина. Полученный сильно разбавленный раствор анилина – анилиновую воду применяют для данного опыта. К 1 мл раствора анилина добавляют по каплям бромную воду. Наблюдается обесцвечивание брома и выделение белой мути. Запишите уравнения реакции.



**Опыт 4.** *Реакции анилина с хлорной известью.* При взаимодействии анилина с хлорной известью даже при очень сильных разбавлениях образуется характерное фиолетовое окрашивание. Хлорная известь служит реактивом на анилин. В пробирку помещают 5 мл воды, растворяют в ней несколько капель 2 – 3 капли) анилина и приливают немного свежеприготовленного раствора хлорной извести. Образуется фиолетовое окрашивание. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 5.** *Окисление анилина.* К 1 мл анилиновой воды добавляют 2-3 капли раствора бихромата калия и 0.5 мл разбавленной серной кислоты. Жидкость окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный.



**Опыт 6.** *Окраска ткани черным анилином.* Для подготовки к крашению полотняную или хлопчатобумажную ткань прокипятить в 1% растворе гидроксида натрия. Затем растворить в 150 мл воды 2 г дихромата калия,

прибавить 1 мл серной ( $p$  1.84), 1 мл соляной ( $p$  1.19) кислот и 1 мл анилина. Смесь перемешивают палочкой, опускают в нее ткань и нагревают до кипения, продолжая помешивание. Затем ткань вынимают и ополаскивают водой (краситель в воде нерастворим).

## **ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №14**

**Тема: Химия биологически активных органических соединений.**

**Альдегиды и кетоны.**

**Учебно-целевые задачи:** Изучить строение и свойства карбонильных соединений (альдегидов и кетонов).

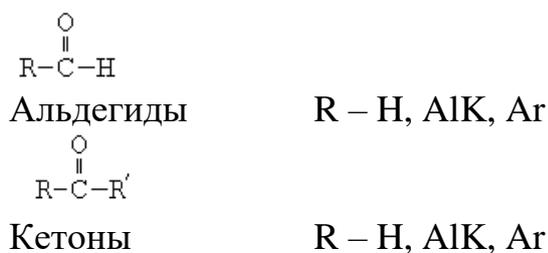
**Перечень практических навыков.**

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

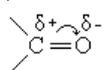
**Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.**

1. Электронное строение  $>C=O$  в оксосоединениях.
2. Влияние заместителей на реакционную способность  $>C=O$  связи в оксосоединениях.
3. Механизм нуклеофильного присоединения по  $>C=O$  связи.
4. Реакции нуклеофильного присоединения (на примере воды, HCN, спиртов, бисульфита натрия).
5. Реакции присоединения-отщепления на примере гидросиламина, гидразина, аминов.
6. Реакция диспропорционирования на примере бензальдегида.
7. Механизм реакций альдольной конденсации.
8. Окисление альдегидов и кетонов.
9. Полимеризация альдегидов.

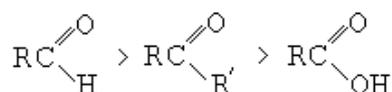
Органические соединения, содержащие группу  $C = O$ , называют карбонильными. К ним относят



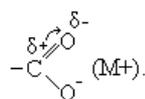
Свойства этих соединений определяются строением карбонильной группы  $> \text{C} = \text{O}$  и влиянием на нее окружающих заместителей. Тригональный атом углерода этой группы находится в  $sp^2$ -гибризованном состоянии. Он образует три связи  $\sigma$ , лежащие в одной плоскости и  $\pi$ -связь с кислородом за счет негибризованных p-орбиталей. Так как кислород более электроотрицательный, то  $\pi$ -связь поляризуется и электронная плотность смещается от углерода к кислороду. В результате на атоме углерода возникает эффективный положительный заряд ( $\delta^+$ ), а на атоме кислорода отрицательный ( $\delta^-$ )



Такой атом углерода легко подвергается нуклеофильной атаке, и электронно-акцепторные заместители облегчают такую атаку, так как увеличивают ( $\delta^+$ ) на атоме углерода, а электродонорные затрудняют атаку. Если сравнить основные группы карбонильных соединений, то величина ( $\delta^+$ ) убывает в следующем порядке



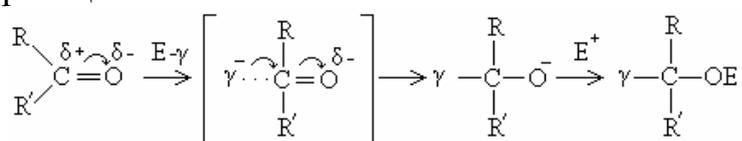
Уменьшение в кетонах ( $\delta^+$ ) происходит в результате действия положительного индуктивного эффекта (+I) двух радикалов, а в карбоновых кислотах за счет положительного мезомерного эффекта (+M) другого атома кислорода



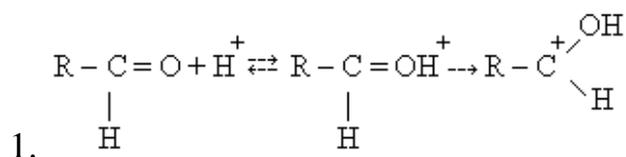
Таким образом, альдегиды являются наиболее активными в реакциях нуклеофильного присоединения (AN). Второе место по активности занимают кетоны. Общая схема реакции нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам заключается в 2-х стадиях:

Первая – атака карбонильного углерода нуклеофильным реагентом с образованием переходного комплекса;

Вторая – атака электрофилом по кислороду с образованием продукта реакции

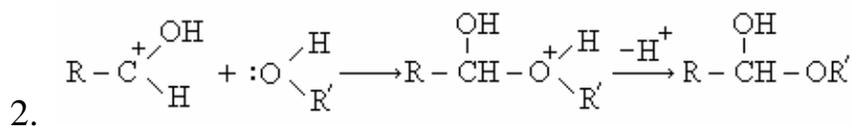


$\gamma^-$  – нуклеофил,  $\text{E}^+$  – электрофил



альдегид протонированная форма карбокатион

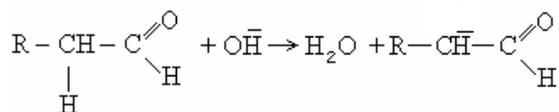
В результате образуется промежуточная частица карбокатион, которая легко вступает в реакцию с нуклеофилом, например со спиртом и образуется еще одна неустойчивая промежуточная частица – оксониевый ион, стабилизирующийся за счет выброса протона (возврат катализатора).



Карбокатион оксониевый ион полуацеталь

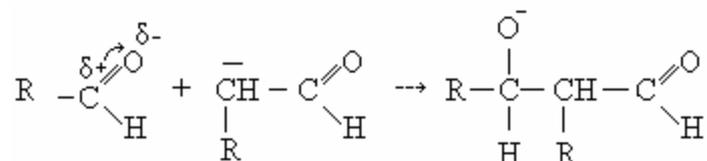
Образование промежуточных заряженных частиц происходит в реакции альдольной конденсации (табл. 1) при щелочном катализе. Реакция также протекает в несколько стадий. Например в реакции альдольной конденсации, альдегидов, имеющих в молекуле α-углеродный атом водорода.

1. стадия – образование нуклеофильной частицы карбаниона.



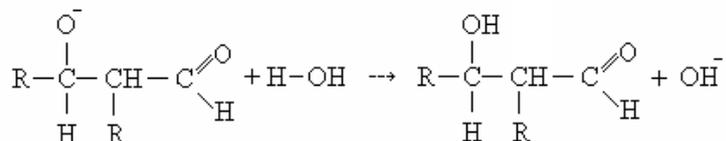
карбанион

2. стадия – нуклеофильная атака образовавшегося карбаниона положительного углерода другой молекулы альдегида с образованием алкоксид-иона.



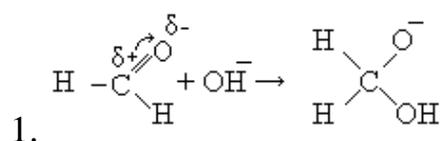
альдегид карбанион алкоксид-ион

3. стадия – образование продукта реакции альдоля в результате взаимодействия алкоксид-иона с водой.

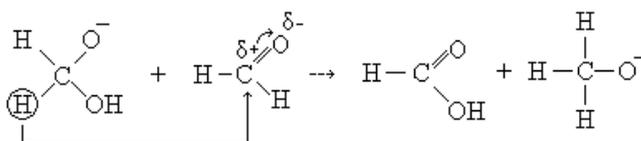


алкоксид-ион альдоль

Если в молекуле отсутствует водород у α-углеродного атома, то при щелочном катализе происходит реакция дисмутации, реакция также протекает в три стадии:



формальдегид анион формальдегида

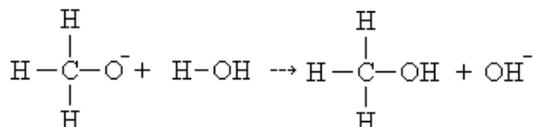


2.

Выброс гидриданиона ( $\text{H}^-$ ) муравьиная  $\text{H}^-$ -анион  
кислота

Выброс гидрид иона ( $\text{H}^-$ ) из аниона на другую молекулу альдегида.

3. Стабилизация  $\text{H}^-$  аниона в результате реакции с водой и регенерация катализатора.  $-\text{OH}^-$

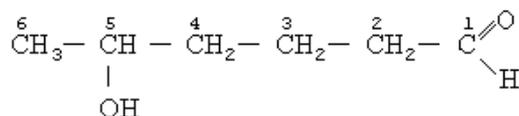


метиловый спирт

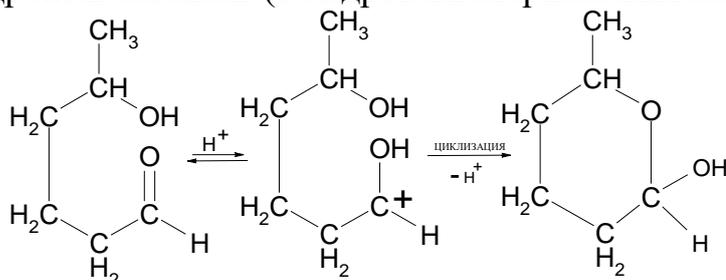
Многие реакции присоединения происходят в живых организмах и имеют большое биологическое значение. Так по типу альдольной конденсации под влиянием ферментов происходит образование: а) лимонной кислоты в цикле трикарбоновых кислот; б) образование гексоз; в) образование нейраминовой кислоты в нервных клетках.

Реакция образования ацеталей происходит в печени, в результате которых обезвреживаются яды и чужеродные вещества, попавшие в организм.

Например,  $\delta$ -гидроксивалериановый альдегид существует только в циклической форме.



5-гидроксигексаналь ( $\delta$ -гидроксивалериановый альдегид)



Циклическая полуацетальная форма альдегида

Образовавшийся продукт является шестичленным полуацеталем. Такие реакции циклизации происходят в химии углеводов, молекулы которых представляют полуацетальные формы.

Для альдегидов с шестью и более углеродными атомами может происходить реакция циклизации. В сокращенном виде все реакции по типу нуклеофильного присоединения представлены в таблице 1.

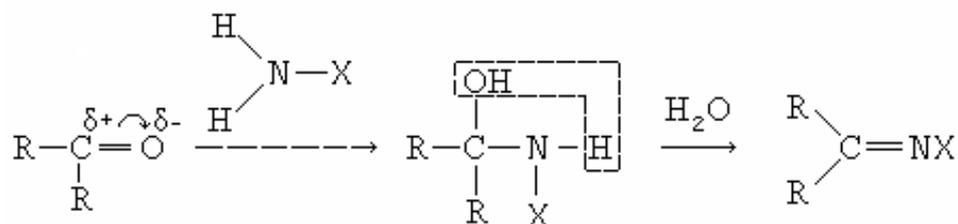
Таблица 1

## Реакции по типу нуклеофильного присоединения

№	Нуклеофильный реагент(катализ)	Альдегид или кетон	Продукт реакции	Продукт гидролиза
1	H-Me гидриды металлов	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OMe} \\   \\ \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OMe} \\   \\ \text{R}' \end{array}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ Первичный спирт  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Вторичный спирт
2	H <sub>2</sub> O	Альдегид-кетоны	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ гидраты	
3	R' - OH Спирты  -    - (кислотный катализ)	Альдегид  полуацеталь	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\   \\ \text{H} \end{array}$ Полуацеталь  $\begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\   \\ \text{H} \end{array}$ ацеталь	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} + \text{R}'-\text{OH}$ альдегид      спирт  → полуацеталь → альдегид + спирт
4	H <sup>+</sup> CN <sup>-</sup>	Альдегид кетон	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{H} \end{array}$ оксинитрил	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ оксикислоты

№	Нуклеофильный реагент(катализ)	Альдегид или кетон	Продукт реакции	Продукт гидролиза
5	<p><u>Реакция</u></p> $R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	<p><u>альдольной</u></p> $R - CH_2 - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ <p>Альдегид имеющий водород у <math>\alpha</math>-углеродного атома</p>	<p><u>конденсации</u></p> $R - \underset{\substack{  \\ OH}}{CH} - \underset{\substack{  \\ H}}{CH} - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ <p>альдоколь</p>	<p>При отщеплении воды происходит образование непредельного альдегида (кетоновая конденсация)</p> $R - \underset{\substack{  \\ OH}}{CH} - \underset{\substack{  \\ H}}{CH} - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} \xrightarrow{H_2O}$ $R - CH = CH - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ <p>непредельный альдегид</p>
6	$R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ <p>Формальдегид или альдегид не имеющий у водорода <math>\alpha</math>-углеродного атома</p>	<p><u>Реакция</u></p> $R - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	<p><u>дисмутации</u></p> $R - COOH + R' - OH$ <p>Кислота      спирт</p>	
7	$R_1 - SN$ <p>тиол</p> <p>-    -</p>	<p>Альдегид, кетон</p> <p>полумеркаптал ь</p>	$R - C \begin{array}{l} \nearrow OH \\   \\ H \\ \searrow SR_1 \end{array}$ <p>Полумеркаптал ь</p> $R - C \begin{array}{l} \nearrow SR_1 \\   \\ H \\ \searrow SR_1 \end{array}$ <p>меркаптал ь</p>	

С аминами и их производными альдегиды и кетоны вступают в реакции присоединения-отщепления (таблица 4.2). При этом в 1-ой стадии происходит нуклеофильное присоединение (AN) реагентов по карбонильной группе, во 2-ой стадии, образующийся нестойкий продукт реакции, стабилизируется за счет отщепления молекул воды.



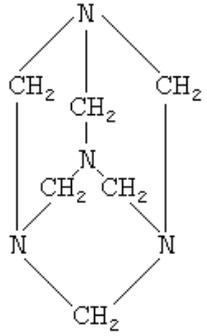
где X – NH<sub>2</sub>; OH R1 (AlK1, Ar) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – NH –

Часто реакции данного типа используются для идентификации альдегидов и кетонов, т.к. в результате образуются кристаллические вещества характерного цвета с четкими константами (табл. 4.2).

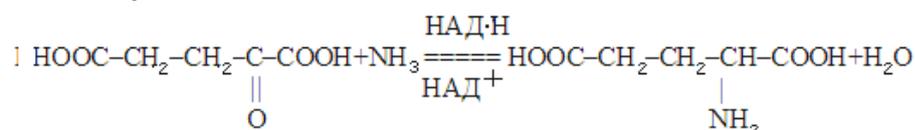
Таблица 4.2

Реакции присоединения - отщепления

№	Реагент: NH <sub>2</sub> -X	Альдегид или кетон	Промежуточное соединение после реакции присоединения	Продукт реакции после отщепления H <sub>2</sub> O
1	:NH <sub>2</sub> - OH  Гидроксил амин	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{NOH} \\   \quad   \\ \boxed{\text{OH}} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ Оксим
2	:NH <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub>  Гидразин	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Где R – H AlK, Ar	$\begin{array}{c} \boxed{\text{OH}} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$ Гидразон
3	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NH-NH <sub>2</sub>  Фенилгидразин	-    -	$\begin{array}{c} \boxed{\text{OH}} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Фенилгидразон
4	R- NH <sub>2</sub>  Первичный амин	-    -	$\begin{array}{c} \boxed{\text{OH}} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R}' \end{array}$ Имин (основание Шиффа)

5	$\text{NH}_3$  аммиак	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$  формаль-дегид	Циклизация отщеплени $\text{H}_2\text{O}$ молекул	с 6   Гексаметилен тетраамин (уро- тропин) дезин- фицирующее средство при воспалении мочевых путей
---	-----------------------------	---	---	---

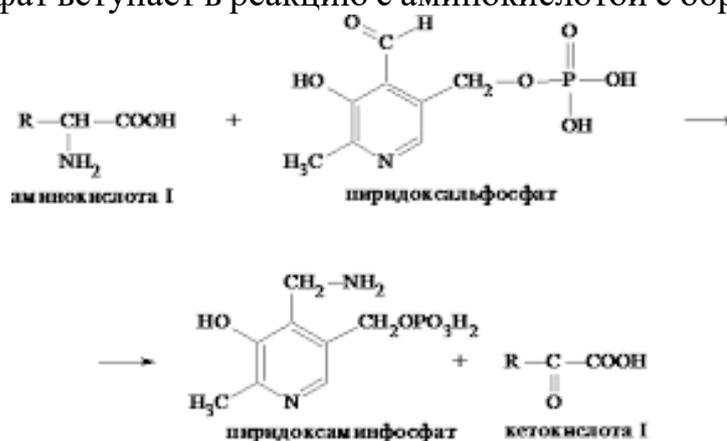
В организме происходят реакции альдегидов и кетонов по типу присоединения-отщепления. Так восстановительное аминирование протекает в организме в ходе синтеза  $\alpha$ -аминокислот. В качестве оксосоединений используются кетокислоты, восстанавливающим агентом является НАД-Н



$\alpha$  – кетоглутаровая к-та

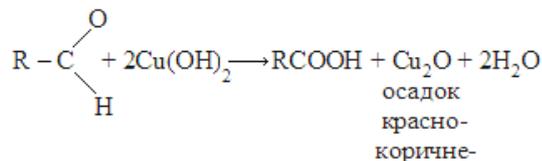
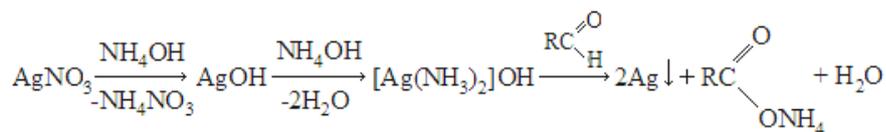
$\alpha$  – глутаминовая к-та

Альдегид пиридоксальфосфат – являющийся важным коферментом – активный участник реакции получения аминокислот. При этом в одной из стадий пиридоксальфосфат вступает в реакцию с аминокислотой с образованием имина.



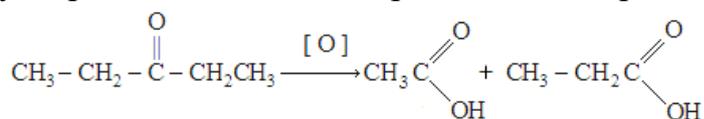
Пиридоксальфосфат  $\alpha$ -аминокислота имин пиридоксальфосфата

**Реакции окисления:** Окисление альдегидов идет значительно легче, чем кетонов. Так альдегиды окисляются даже слабым окислителем, как гидроксид серебра в аммиачном растворе (реактив Толленса), щелочной раствор меди (реакция Троммера)



Обе эти реакции часто используют как качественные на альдегидную группу.

Кетоны окисляются только сильными окислителями, при этом разрывается углеродная цепочка с образованием карбоновых кислот.



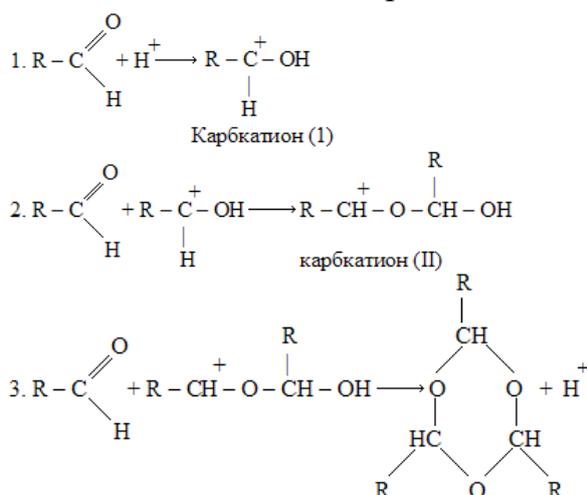
Диэтилкетон  
(3-пентанон)

уксусная  
кислота

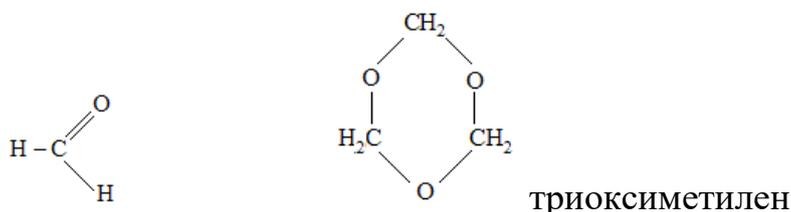
пропионовая  
кислота

**Реакции полимеризации** характерны только для альдегидов и происходят в кислой среде.

Механизм полимеризации подобен механизму реакции присоединения:



Формальдегид при полимеризации дает циклический триоксиметилен

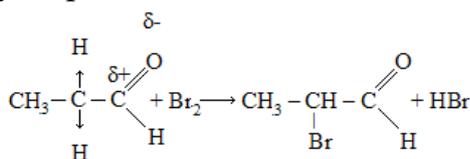


При полимеризация формальдегида в водной среде образуется линейный полимер параформ  $\text{OH}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n$ .

Триоксиметилен и параформ твердые вещества; спрессованные в таблетки они применяются в качестве горючего (сухой спирт). При нагревании полимеры превращаются в газообразный формальдегид.

**Реакции галогенирования.**

Галогенирование альдегидов и кетонов происходят легко по типу реакции замещения. При этом галоген замещает наиболее подвижный водород у  $\alpha$ -углеродного атома.



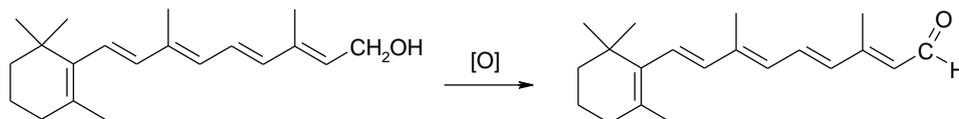
Пропионовый альдегид       $\alpha$ -бромпропионовый альдегид

Галогенпроизводные альдегидов и кетонов ядовиты и являются лакриматорами, раздражающими слизистые оболочки носа и глаз.

## § 2 Биологическая роль карбонильных соединений

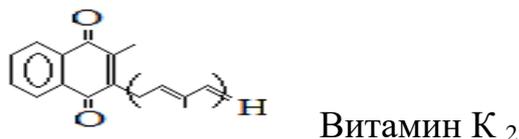
Биологическая роль альдегидов и кетонов в живых организмах значительна. В основном это сложные биологически активные вещества, участвующие в различных процессах. Так, кофермент – пиридоксаль фосфат участвует в реакциях обмена и синтеза  $\alpha$ -аминокислот.

Альдегид ретиналь образуется как промежуточный продукт при окислении витамина А (ретинола) в процессе зрительного восприятия.

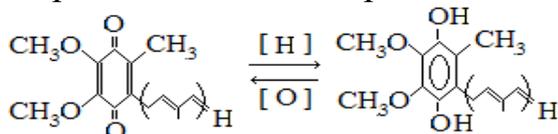


ретинол                                  ретиналь

Непредельные циклические дикетоны (хиноны) входят в состав витаминов К, обеспечивающих нормальную свертываемость крови.

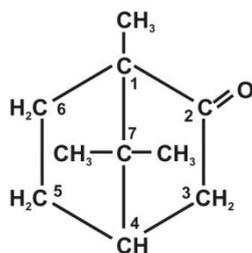


Коферменты Q–убихиноны входят в состав липидов клеточных мембран и играют большую роль в окислительно-восстановительных процессах сопровождающихся переносом электронов.



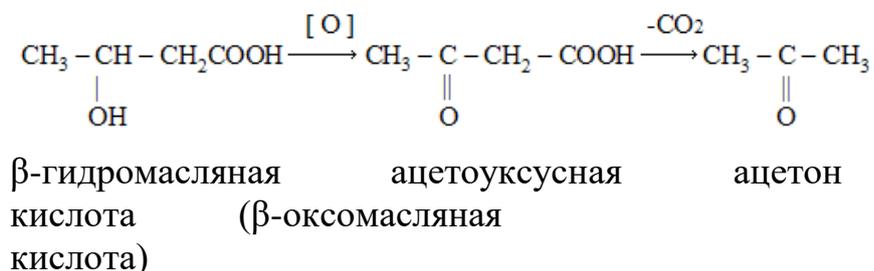
Кроме того, кетоны входят в состав молекул простагландинов, простоциклинов и стероидных гормонов, являющихся очень важными биорегуляторами. Некоторые альдегиды и кетоны встречаются в растениях.

Так, бензальдегид содержится в горьком миндале, в листьях черемухи, а бициклический кетон – камфора, имеющий структурную формулу следующего состава



Содержится в камфорном лавре, камфорном базилике. Применяется камфора в качестве лекарства, при подкожном введении, возбуждающего сердечную деятельность, а в виде мази, как антисептическое и противовоспалительное средство при ревматизме и других воспалительных процессах.

В процессе метаболизма в печени при окислении жирных кислот образуются так называемые «кетонные или ацетоновые тела», представляющие собой смесь нескольких соединений, а именно



В норме концентрация этих тел низка, (в моче -0,7-0,8 мг %), но при сахарном диабете или голодании количество их резко увеличивается, что может привести к коме, а также к другим патологическим процессам.

### § 3 Лабораторная работа ” Альдегиды и кетоны. Качественные реакции ”

#### Инструкция по технике безопасности.

Низшие альдегиды обладают резким раздражающим и удушающим запахом. Поэтому, работать с ними необходимо под вытяжной системой.

#### **Опыт №1. Окисление альдегидов гидратом окиси меди (реакция Троммера)**

Налейте в пробирку 5-10 капель 2% раствора формалина и 2-3 мл 10%-ного раствора щелочи. Перемешивая смесь, прилейте к ней по каплям слабый раствор медного купороса до появления очень слабой мути. Нагрейте содержимое. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.



#### **Опыт №2. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала», реакция Толленса)**

В чистую пробирку поместите 3 капли 0,2 Н AgNO<sub>3</sub>, прибавьте 8-10 капель 2Н NH<sub>4</sub>OH до растворения образующегося осадка гидроксида серебра. К прозрачному раствору добавьте 3 капли 2%-ного формалина или уксусного альдегида. Слабо нагрейте смесь. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.



### Опыт №3. Иодоформная проба на ацетон

К 1 мл раствора ацетона прибавьте около 1 мл раствора йода. Сюда, же перемешивая, прилейте по каплям раствор едкого натра – столько, чтобы жидкость обесцветилась. Что наблюдается? Какой ощущается запах? Запишите результаты и схему образования йодоформа из ацетона.



(иодоформ)

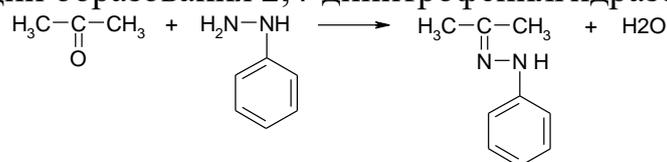
### Опыт №4. Получение оксима ацетона

В пробирку поместите по одной лопаточке солянокислого гидроксил амина, безводной соды и 10–15 капель воды. Подождите пока выделится основная масса  $\text{CO}_2$ , затем охладите и добавьте при хорошем перемешивании 15 капель ацетона. Смесь разогревается и выпадают кристаллы оксима ацетона.



### Опыт №5. Получение динитрофенилгидразона

В пробирку поместите одну лопаточку 2,4-динитрофенилгидразина и такое же количество  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (кристаллы), добавьте 1 мл 2 н раствор  $\text{HCl}$ . Хорошо перемешайте и прибавьте 2-3 капли чистого ацетона. При сильном встряхивании образуется желтый кристаллический осадок гидразона ацетона. Напишите схему реакции образования 2,4-динитрофенилгидразона ацетона.



## ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №15

**Тема: Химия биологически активных соединений. Карбоновые кислоты.**

**Жиры**

**Учебно-целевые задачи:** Изучить строение и химическое поведение карбоновых кислот и их производных. Изучить влияние заместителей на реакционные центры в молекуле.

**Перечень практических навыков.**

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

**Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.**

1. Электронное строение карбоксильной группы.
2. Кислотность и основность карбоновых кислот с точки зрения протолитической теории.
3. Влияние на кислотность карбоновых кислот структуры органического заместителя в молекуле кислоты.
4. Классификация, изомерия и номенклатура карбоновых кислот.
5. Химические свойства карбоновых кислот. Механизм реакции этерификации.
6. Хлорангидриды, ангидриды, амиды и нитрилы производные карбоновых кислот.
7. Ди- и трикарбоновые кислоты и особенности их поведения.
8. Медико-биологическое значение карбоновых кислот. Основные представители фосфолипидов: фосфатидилэтаноламин (кефалин), фосфатидилхолин (лецитин). Серинфосфатиды и инозитолфосфатиды.

**Карбоновыми кислотами** называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных –**COOH**. Кислый вкус плодов и листьев многих растений обусловлен присутствием различных карбоновых кислот – веществами, в состав которых входит одна или несколько карбоксильных групп.

У древних греков представление о кислом вкусе связывалось, прежде всего, с уксусом – раствором уксусной кислоты, образующейся при скисании

вина. Само слово «уксус», или, как говорили жители Эллады, «окис», означало «кислый». Получение уксуса при сухой перегонке – нагревании без доступа воздуха – древесины описано в сочинениях Иоганна Глаубера и Роберта Бойля. Однако природа этого вещества вплоть до XIX в. оставалась неизвестна. Лишь Якоб Берцелиус определил состав уксусной кислоты, а немецкий химик Адольф Вильгельм Герман Кольбе осуществил полный ее синтез из угля. Простейшую из карбоновых кислот – муравьиную кислоту  $\text{HCOOH}$ , впервые получил английский естествоиспытатель Джон Рей, нагревая муравьев в перегонной колбе. Муравьиная кислота обладает сильными бактерицидными свойствами. Поэтому ее водные растворы используют как пищевой консервант, а парами дезинфицируют тару для продовольственных товаров (в том числе винные бочки), уничтожают пчелиных клещей. Слабый водно-спиртовой раствор муравьиной кислоты (муравьиный спирт) применяют в медицине для растираний. В природе широко распространены и более сложные по составу кислоты. Такова, например, масляная кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , которая образуется при прогоркании сливочного масла – это из-за нее испорченное масло так неприятно пахнет и горчит. Она обуславливает и запах пота. Родственная ей капроновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  входит в состав козьего масла. В корнях растения валерианы содержится некоторое количество изовалериановой кислоты  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$  – ее можно выделить, обработав высушенные корни растения перегретым водяным паром.

Высшие кислоты, например стеариновая  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  и пальмитиновая  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , впервые выделенная из пальмового масла, представляют собой бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде. Долгое время основным их источником были природные жиры, например свиное сало или говяжий жир. Сейчас эти кислоты получают и синтетически – каталитическим окислением углеводородов нефти. Практическое значение имеют главным образом натриевые соли этих кислот – стеарат натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ , и пальмитат натрия –  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ : они являются основными компонентами мыла.

В щавеле, а также в ревене, кислице, шпинате содержится щавелевая кислота  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ . Эта простейшая двухосновная кислота – продукт распада некоторых аминокислот, например глицина. При нарушениях обмена веществ (в частности при недостатке витамина  $\text{B}_{12}$ ) в организме человека откладывается ее малорастворимая соль – оксалат кальция, это и есть так называемое оксалатное отложение солей. Янтарная кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  впервые была выделена алхимиками. Еще Агрикола наблюдал при прокаливании янтаря образование похожего на соль белого налета янтарной кислоты (лат. *sal succini volatile* – «летучая янтарная соль»).

## § 1 Классификация карбоновых кислот

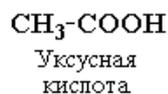
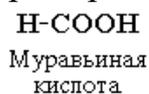
Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам: по числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трех- и полиосновные карбоновые кислоты. Число карбоксильных групп определяет **основность** кислот.

В зависимости от строения углеводородного радикала карбоновые кислоты могут быть **алифатическими** (насыщенные и ненасыщенные), **алициклические** и **ароматические** (карбоциклические и гетероциклические).  
Общая формула предельных одноосновных кислот:  $C_nH_{2n+1}COOH$  (или  $C_nH_{2n}O_2$ ).

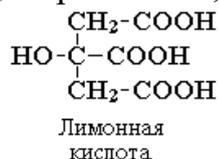
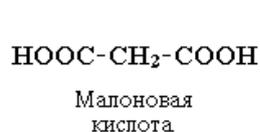
1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые)

Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например,  $CH_3CH_2CH_2COOH$ );
- непредельные ( $CH_2=CHCH_2COOH$ );
- ароматические ( $RC_6H_4COOH$ ).

## § 2 Номенклатура карбоновых кислот

Для составления названий карбоновых кислот применяются различные виды номенклатуры. Используются названия, составленные по номенклатуре ИЮПАК, рационально-функциональная номенклатура, но наиболее распространены тривиальные названия, сложившиеся исторически. Многие из них связаны с наименованием продуктов, из которых они первоначально были выделены или в которых были обнаружены. Например, муравьиную кислоту получили из муравьев, уксусную – из укуса. По номенклатуре ИЮПАК к названию предельного углеводорода, соответствующего главной углеродной цепи, включая углерод карбоксила, добавляется окончание **-овая кислота**. Так, например, муравьиная кислота – метановая кислота, уксусная – этановая, пропионовая – пропановая и т. д. Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают от карбоксильной группы.

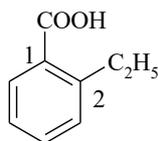
Таблица 1

Основные карбоновые кислоты

Название		её соли (эфиры)	Формула кислоты
кислоты			
муравьиная	метановая	формиат	$HCOOH$
уксусная	этановая	ацетат	$CH_3COOH$
пропионовая	пропановая	пропионат	$CH_3CH_2COOH$
масляная	бутановая	бутират	$CH_3(CH_2)_2COOH$
валериановая	пентановая	валерат	$CH_3(CH_2)_3COOH$
капроновая	гексановая	гексанат	$CH_3(CH_2)_4COOH$

каприловая	октановая	октаноат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
каприновая	декановая	деканоат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
акриловая	пропеновая	акрилат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
бензойная	бензойная	бензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
щавелевая	этандиовая	оксалат	$\text{HOOC}-\text{COOH}$
пальмитиновая	гексадекановая	пальмитат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
стеариновая	октадекановая	стеарат	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

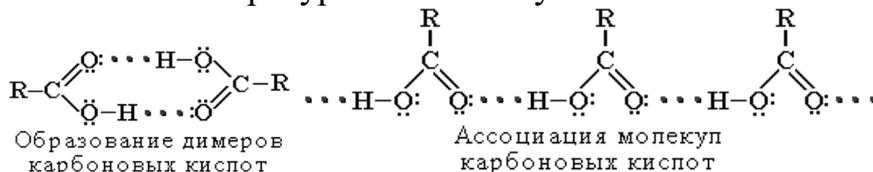
Названия ароматических кислот производят от бензойной кислоты, например:



2-этилбензойная кислота

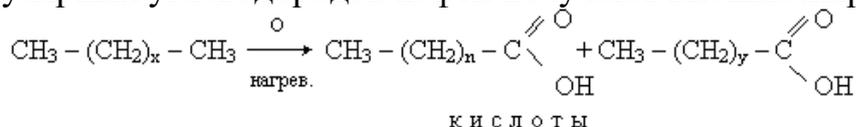
### § 3 Физические свойства карбоновых кислот

Первые три кислоты гомологического ряда (муравьиная, уксусная, пропионовая) – жидкости, хорошо растворимые в воде вследствие образования водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается. Следующие представители – маслянистые жидкости, слабо растворимые в воде. Все жидкие кислоты отличаются своеобразными запахами. Кислоты, начиная с каприновой  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ , – твердые вещества, нерастворимые в воде, но растворимые в спирте, эфире. Высокомолекулярные твердые кислоты запаха не имеют. С увеличением молекулярной массы кислот повышается их температура кипения и уменьшается плотность.

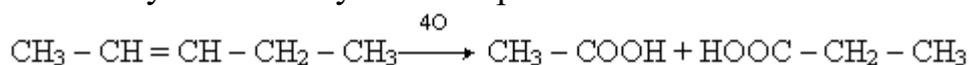


### § 4 Способы получения карбоновых кислот

**1. Окисление предельных и непредельных углеводородов.** В промышленности при каталитическом окислении и невысокой температуре из высокомолекулярных углеводородов нефти получают высшие жирные кислоты:

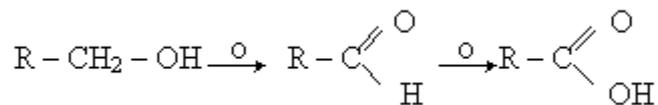


Кислоты могут быть получены энергичным окислением алкенов:

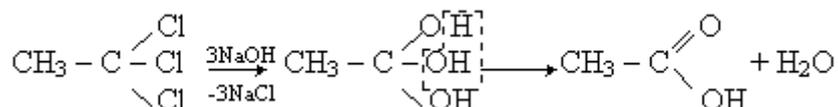


Как видно из уравнений реакций, при окислении углеводородов образуется смесь кислот с разным числом атомов углерода в молекуле.

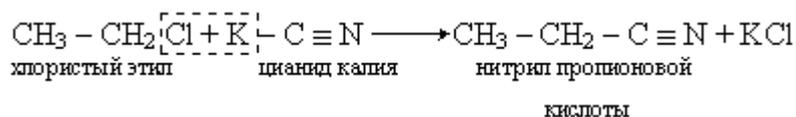
**2. Окисление первичных спиртов и альдегидов.** Карбоновые кислоты, получаемые этим способом, содержат то же число атомов углерода, что и исходные продукты:



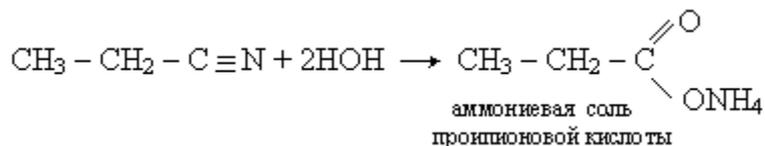
**3. Гидролиз тригалогенопроизводных.** При нагревании галогенопроизводных, содержащих три атома галогена при одном из крайних атомов углерода, с раствором щелочи вначале образуется неустойчивая форма трехатомного спирта (три гидроксильные группы при одном атоме углерода), которая сразу отщепляет воду и превращается в кислоту:



**4. Гидролиз нитрилов.** Нитрилы – производные кислоты, содержащие вместо карбоксила остаток синильной кислоты – нитрильную группу  $-C\equiv N$ . Их получают взаимодействием моногалогенопроизводных с цианидом калия (так называемый нитрильный синтез):



Далее нитрилы подвергают гидролизу (омылению) в присутствии минеральных кислот или щелочей. При этом азот превращается в аммиак и с образовавшейся кислотой дает соль аммония:



При нитрильном способе образуется кислота, содержащая на один атом углерода больше, чем в исходном моногалогенопроизводном соединении.

**5. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения:**

**Муравьиную кислоту** получают нагреванием оксида углерода с порошкообразным оксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



**Уксусную кислоту** получают в промышленных масштабах каталитическим окислением кислорода воздуха:

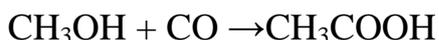


## 6. Взаимодействие реактива Гриньяра с $CO_2$

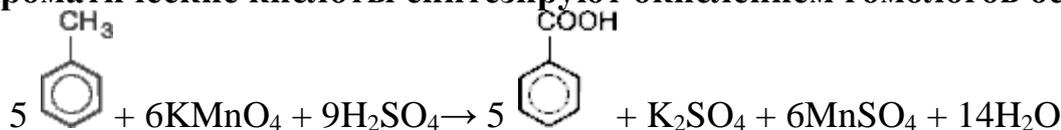
$H_2O$



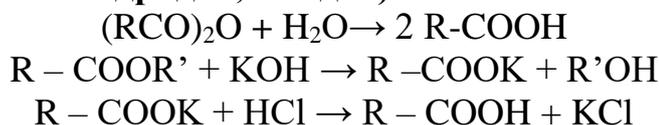
**7. Нагреванием смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе под давлением**



8. Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола:



9. Гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).



## § 5 Изомерия карбоновых кислот

В гомологическом ряду карбоновых кислот возможно наличие следующих видов изомерии:

1. **Изомерия углеводородной цепи.** Этот вид изомерии начинается с бутановой кислоты ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ), которая существует в виде двух изомеров: масляной кислоты и изомасляной (2-метилпропановой) кислоты.

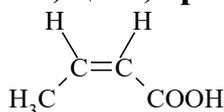
2. **Изомерия положения кратной связи.** Характерна для непредельных карбоновых кислот:



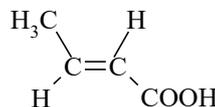
Бутен-3-овая кислота      Бутен-2-овая кислота

(винилуксусная кислота)      (кротоновая кислота)

3. **Геометрическая, цис-, транс- изомерия, например:**



цис-бутен-2-овая кислота

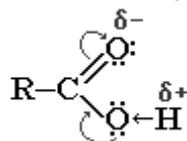


транс-бутен-2-овая кислота

4. **Межклассовая изомерия.** Класс карбоновых кислот по составу изомерен сложным эфирам карбоновых кислот. Например, для масляной кислоты ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) изомерен метиловый эфир пропановой кислоты ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ) и этиловый эфир уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ).

## § 6 Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа представляет собой p,π – сопряженную систему, возникающую в результате взаимодействия p-орбитали атома кислорода гидроксильной группы с p-орбиталью атома углерода карбоксильной группы:



В карбоновых кислотах атом кислорода карбонильной группы смещает к себе электронную плотность от атомов кислорода гидроксильной группы,

увеличивая полярность связи в группе O–H, а следовательно, легкость отрыва атома водорода.

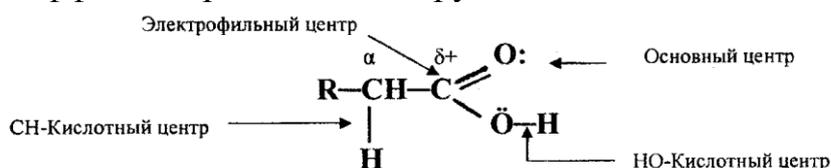
В карбоновых кислотах можно выделить несколько реакционных центров:

–OH – **кислотный центр**, за счет которого карбоновые кислоты проявляют кислотные свойства в реакциях с основаниями;

–**электрофильный центр** – атом углерода карбоксильной группы, при участии которого карбоновые кислоты и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;

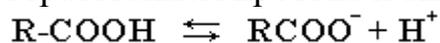
–**основный центр** – оксогруппа с неподеленной парой электронов, которая протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения, чем активирует электрофильный центр молекулы;

–**СН-кислотный центр** – возникающий у α – атома углерода за счет индуктивного эффекта карбоксильной группы.

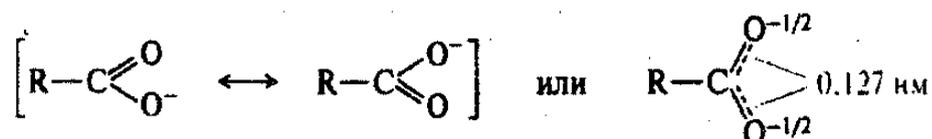


## § 7 Химические свойства

**7.1 Кислотные свойства. Диссоциация кислот.** Карбоновые кислоты, вследствие большой полярности и поляризуемости связи O–H, проявляют кислотные свойства. В водных растворах происходит диссоциация этой связи с образованием протона и аниона (карбоксилат-аниона):



Степень диссоциации карбоновых кислот различна. Самой сильной кислотой является муравьиная, в которой карбоксил не связан с радикалом. Степень диссоциации органических кислот по сравнению с неорганическими значительно меньше. Поэтому они являются слабыми кислотами, но обладают более сильными кислотными свойствами, чем спирты и фенолы. Это объясняется влиянием карбонильной группы. Анион карбоксильной группы более стабилен, чем алкокси-анион, за счет сопряжения. В карбоксилат-анионе происходит полная делокализация π-электронной плотности, вследствие чего отрицательный заряд распределен поровну между двумя атомами кислорода:



На кислотные свойства карбоновых кислот оказывает влияние строение органического радикала. **Электроноакцепторные заместители** оттягивают электронную плотность на себя, способствуя повышению частичного положительного заряда на атоме углерода, и **усиливают** кислотные свойства карбоновых кислот. **Электронодонорные заместители** – **ослабляют** кислотные свойства карбоновых кислот, т.к. снижают заряд на карбоксильном атоме

углерода. Например, в предложенном ряду понижение кислотных свойств происходит следующем порядке:

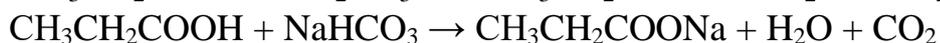
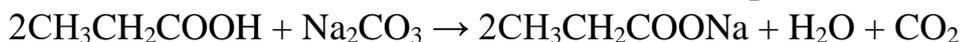
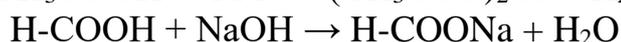
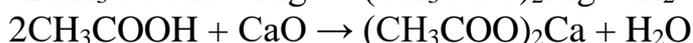
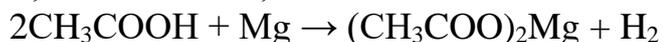


Органические кислоты, так же как и неорганические, дают характерные реакции на индикаторы.

Константы диссоциации карбоновых кислот

Формула кислоты	Ka (при 25°C)
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	$1,64 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$1,54 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	$1,52 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	$1,43 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	$1,28 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	$1,43 \cdot 10^{-5}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$1,43 \cdot 10^{-5}$
HOOC-COOH	K <sub>1</sub> = $5,9 \cdot 10^{-2}$ K <sub>2</sub> = $6,4 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	$3,46 \cdot 10^{-7}$

**2.Образование солей.** Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот.



Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.д.) и поэтому вытесняются ими из солей.

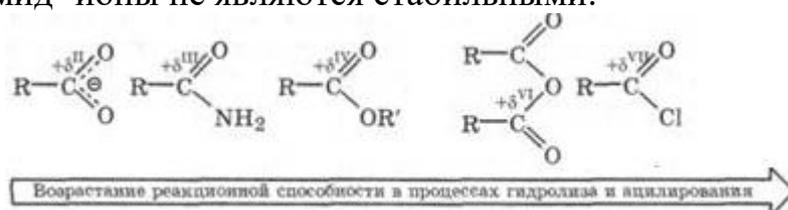
7.2 *Реакции нуклеофильного замещения.* Образование функциональных производных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют **функциональные производные**, т.е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе. Одной из важнейших групп реакций, характерных для карбоновых кислот, являются реакции нуклеофильного замещения у sp<sup>2</sup>-гибридизованного атома углерода карбоксильной группы. В результате этих реакций гидроксильная группа замещается на другой нуклеофил. По отношению к нуклеофилу эти реакции могут рассматриваться как реакции ацилирования, поскольку сопровождаются введением в молекулу нуклеофила

ацильной группы R-CO-. Важнейшими ацильными группами являются HCO- формил, CH<sub>3</sub>CO- ацетил, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO- бензоил.

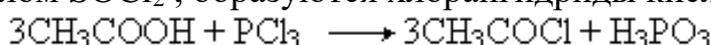
Функциональные производные, подобно карбоновым кислотам, также способны вступать в реакции ацилирования, что приводит к образованию других функциональных производных карбоновых кислот.

Ацилирующая способность функциональных производных зависит от природы нуклеофила и стабильности уходящей группы (чем стабильнее анион, тем выше реакционная способность функционального производного).

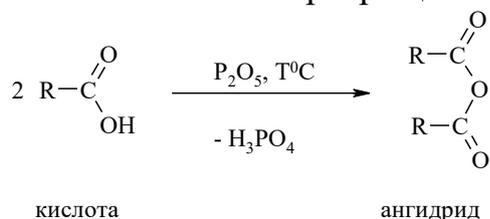
Наибольшей ацилирующей активностью обладают галогенангидриды и ангидриды, т. к. их ацильные остатки соединены со стабильными уходящими группами – галогенид -ионами и анионами карбоновых кислот. Сложные эфиры и амиды проявляют более низкую ацилирующую способность, потому что алкоксид - и амид -ионы не являются стабильными:



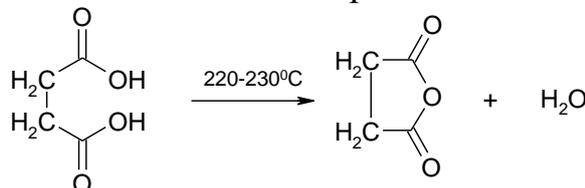
**1. Образование галогенангидридов.** При взаимодействии карбоновых кислот с галогенидами фосфора (III) и (V), с фосфорилхлоридом POCl<sub>3</sub>, с хлористым тионилем SOCl<sub>2</sub>, образуются хлорангидриды кислот:



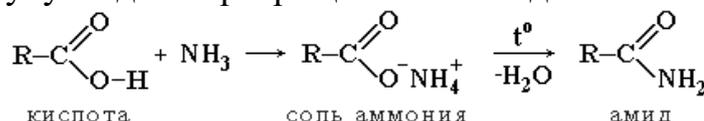
**1. Ангидриды.** Под действием сильных водоотнимающих средств, например, оксида фосфора (V), карбоновые кислоты превращаются в ангидриды:



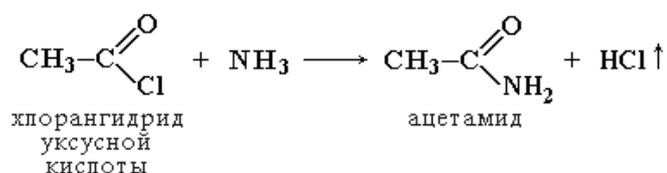
Ангидриды некоторых дикарбоновых кислот могут образовываться при нагревании и в отсутствие водоотнимающих средств:



**3. Образование амидов.** Карбоновые кислоты, реагируя с первичными аминами (R-NH<sub>2</sub>) или вторичными (R<sub>2</sub>NH), вначале образуют аммониевые соли, которые при нагревании выше их температуры плавления внутримолекулярно отщепляют молекулу воды и превращаются в амиды:



Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:

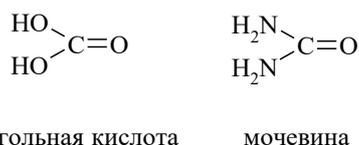


Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака (аминами):



Амиды являются одними из самых устойчивых к гидролизу функциональных производных карбоновых кислот, благодаря чему широко распространены в природе.

К амидам кислот относится мочевины. Это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой. Мочевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:



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



Это первое органическое соединение, полученное синтетическим путем. В промышленности мочевины получают из окиси углерод (IV) и аммиака при нагревании (150°) и высоком давлении:

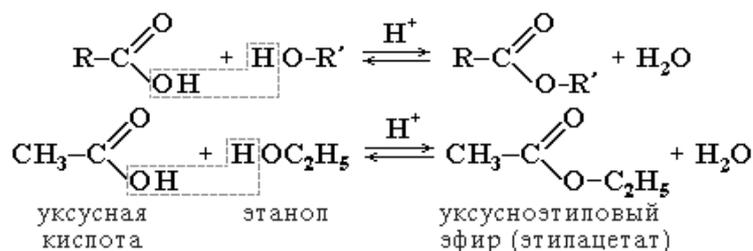


Мочевина – ценное высококонцентрированное азотное удобрение (46,6% азота), широко используется в сельском хозяйстве. Как источник азота, ее добавляют в корм животным. Применяется также как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.)

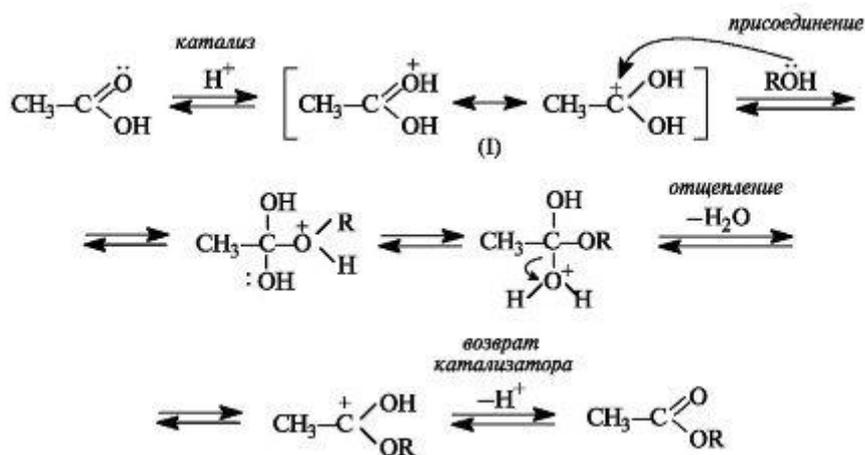
Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α-аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей. Многие амиды применяются в качестве лекарственных средств:



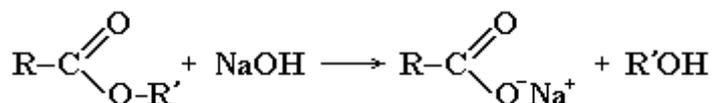
4. **Сложные эфиры.** Сложные эфиры могут быть получены при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Катализаторами являются минеральные кислоты.



Механизм этой реакции можно объяснить следующим образом: спирты – слабые нуклеофилы, поэтому необходим кислотный катализ (для протонирования карбонильного атома кислорода.). Гидроксильная группа не присоединяет протон, т.к. неподеленная пара электронов ее атома кислорода находится в сопряжении с карбонильной группой. Образовавшийся карбокатион (I) обладает более сильными электрофильными свойствами, чем исходная карбоновая кислота, и поэтому может присоединить даже такой слабый нуклеофил, как молекулу спирта. В образовавшемся катионе (II) происходит перенос протона к одной из гидроксильных групп, при этом формируется стабильная уходящая группа – молекула воды. После отщепления воды от оксониевого иона (III) возврата катализатора образуется сложный эфир:



Данная реакция обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют **гидролизом** сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион  $\text{RCOO}^-$  не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом – спиртом).



Эта реакция называется **омылением** сложного эфира.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат). Этилформиат  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  и этилацетат  $\text{H}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  используются как растворители целлюлозных лаков (на основе нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы). Сложные эфиры на основе низших спиртов и кислот

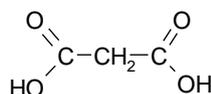
используют в пищевой промышленности при создании фруктовых эссенций, а сложные эфиры на основе ароматических спиртов – в парфюмерной промышленности.

Таблица 4

Некоторые сложные эфиры, обладающие фруктовым или цветочным ароматом (фрагменты исходных спиртов в формуле соединения и в названии выделены жирным шрифтом)

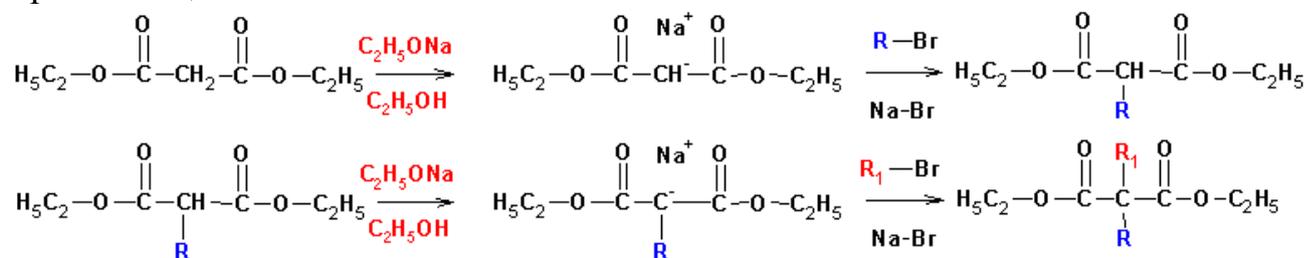
Формула сложного эфира	Название	Аромат
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	<b>Бутилацетат</b>	грушевый
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$	<b>Метил</b> овый эфир масляной кислоты	яблочный
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	<b>Этил</b> овый эфир масляной кислоты	ананасовый
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	<b>Этил</b> овый эфир изовалериановой кислоты	малиновый
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	<b>Изоамиловый</b> эфир изовалериановой кислоты	банановый
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	<b>Бензил</b> ацетат	жасминовый
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	<b>Бензил</b> бензоат	цветочный

Дикарбоновые кислоты также способны к образованию эфиров по карбоксильной группе. Наибольший интерес в химическом отношении представляет малоновая кислота.



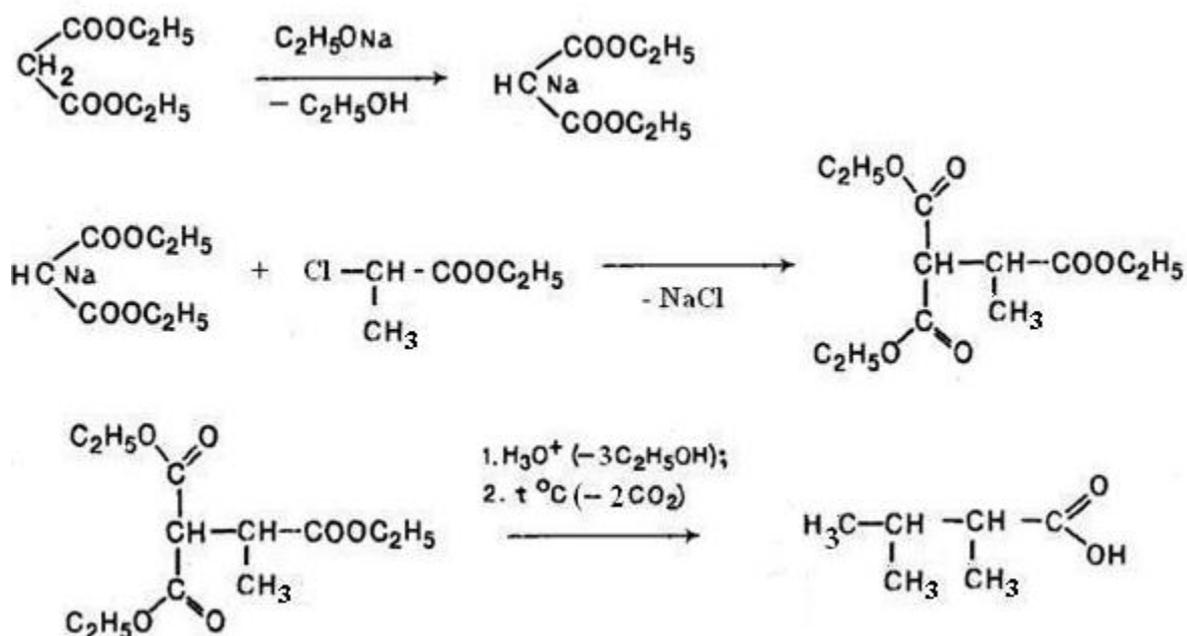
$\alpha$ -Водородные атомы метиленовой группы которой очень подвижны за счет взаимного влияния двух карбонильных групп. Поэтому в данном соединении возникает возможность замещения водородных атомов  $\alpha$ -атома углерода.

Эта особенность легла в основу многочисленных синтезов, в общем случае протекающих по схеме:

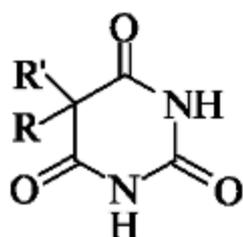
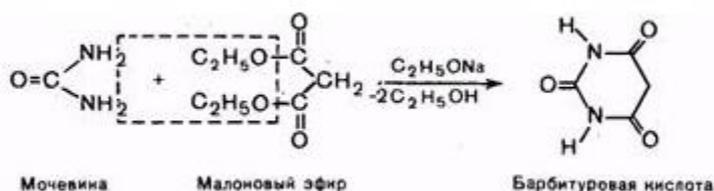


алкилирование малонового эфира

Из малонового эфира также синтезируют дикарбоновые кислоты и барбитуровую кислоту:



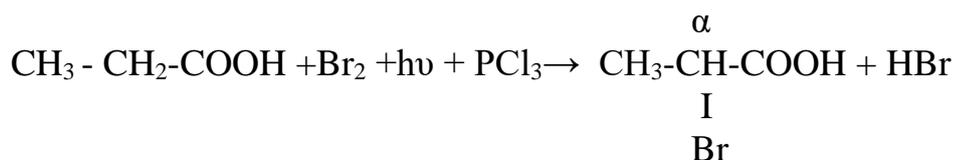
Производные барбитуровой кислоты (барбитураты) используются в качестве снотворных лекарственных препаратов



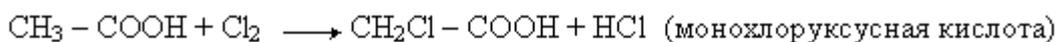
барбитал ( $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ )  
 фенобарбитал ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ )

### 7.3 Реакции галогенирования С-Н кислотного центра радикала

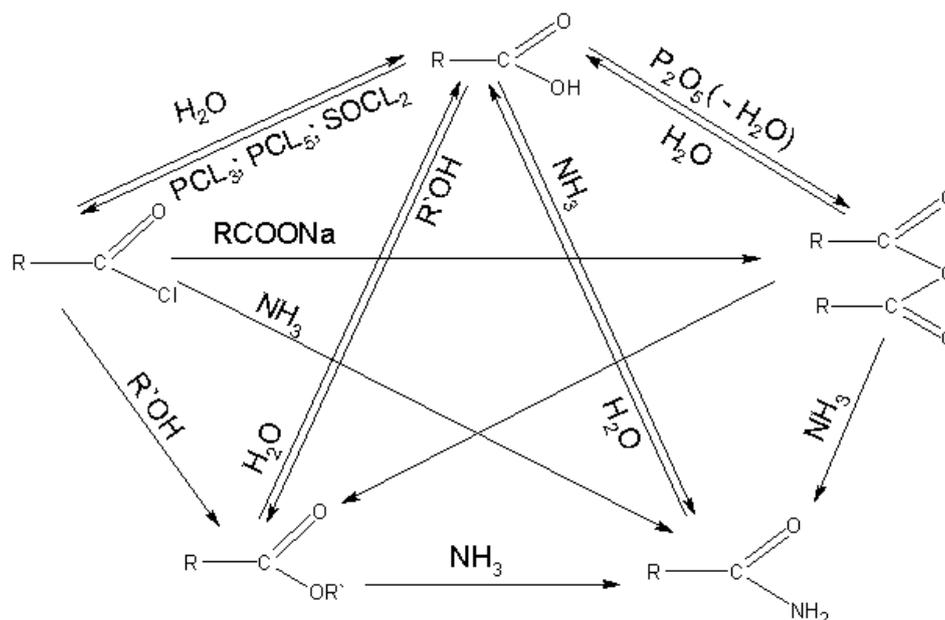
Электроноакцепторный центр карбоксильной группы повышает подвижность атомов водорода, связанных с  $\alpha$ -углеродным атомом, и склонность этого атома углерода к окислительно-восстановительным превращениям. В результате галогенирования карбоновых кислот атомы галогена входят в  $\alpha$ -положение:



Галогенозамещенные кислоты – более сильные кислоты, чем исходные. Например, трихлоруксусная кислота примерно в 10 тыс. раз сильнее уксусной. Они используются для получения оксикислот, аминокислот и других соединений.



Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде – к их солям. Реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот можно показать схемой:



## § 8 Жиры

Жиры вместе с углеводами и белками составляют набор необходимых для питания пищевых продуктов, они входят в состав всех растительных и животных клеток, кроме того, накапливаясь в организме, играют роль энергетического запаса. Из-за низкой теплопроводности жировой слой хорошо предохраняет животных (в особенности, морских – китов или моржей) от переохлаждения. Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (предельных –  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  пальмитиновой,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  – стеариновой; непредельных:  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  – олеиновой;  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  – линолевой;  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$  – линоленовой).



Общее название таких соединений – триглицериды или триацилглицерины, где ацил – остаток карбоновой кислоты  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ .

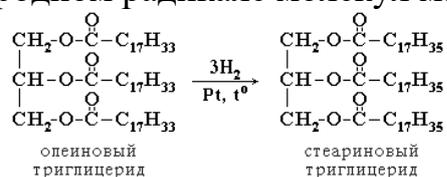
Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение –

рыбий жир). Жиры состоят главным образом из триглицеридов предельных кислот.

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

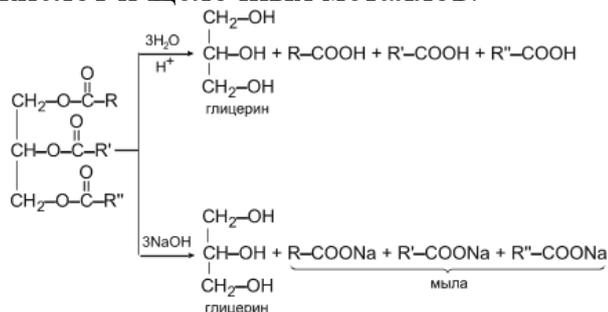
Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число, показывающее, сколько грамм йода может присоединиться по двойным связям к 100 г. жира. При контакте с воздухом происходит прогоркание жиров, в основе которого лежит окисление по двойным связям (образуются альдегиды и кислоты с короткой цепью) и гидролиз под действием микроорганизмов.

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



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

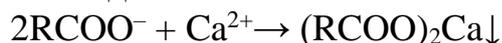
Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются **мыла** – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.



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

Все загрязнения гидрофобны, вода их плохо смачивает, поэтому стирать в чистой воде малоэффективно. Молекула кислотного остатка состоит из двух частей: радикала R, который выталкивается водой, и группы –COO<sup>-</sup>, которая полярна, гидрофильна и легко прилипает к частицам загрязнения. В мыльном растворе вода, выталкивая из своей среды углеводородные радикалы, удаляет вместе с ними и группу –COO<sup>-</sup>, которая адсорбирована на поверхности загрязняющей частицы, и тем самым загрязнение удаляется вместе с кислотным остатком. Обычное мыло плохо стирает в жёсткой воде и совсем не стирает в

морской воде, так как содержащиеся в ней ионы кальция и магния дают с высшими кислотами нерастворимые в воде соли:



В современных моющих средствах часто используют натриевые соли высших алкилсульфо кислот, которые не связываются ионами Са в нерастворимые соли.

Животные и растительные жиры представляют собой сырье для получения высших карбоновых кислот, моющих средств и глицерина, используемого в косметической промышленности и как компонент различных смазок.

**Липиды** – называют сложную смесь органических соединений с близкими физико-химическими свойствами, которые содержатся в растениях, животных и микроорганизмах. Их общими признаками являются: нерастворимость в воде (гидрофобность) и хорошая растворимость в органических растворителях (бензине, диэтиловом эфире, хлороформе и др.). Липиды широко распространены в природе. Вместе с белками и углеводами они составляют основную массу органических веществ всех живых организмов, являясь обязательным компонентом каждой клетки.

Липиды - важнейший компонент пищи, во многом определяет ее пищевую ценность и вкусовое достоинство. В растениях они накапливаются главным образом в семенах и плодах. Содержание в них липидов зависит не только от индивидуальных особенностей растений, но и от сорта, места и условий произрастания. У животных и рыб липиды концентрируются в подкожных жировых тканях, в брюшной полости и тканях, окружающих многие важные органы (сердце, почки), а также в мозговой и нервной тканях. Особенно много липидов в подкожной жировой ткани китов (25-30 % от их массы), тюлений и других морских животных.

У наземных животных содержание липидов сильно колеблется от 33,3% (мясная свинина), 16,0% (говядина) до 3,0% (поросята) и 2,0 % (телятина); в тушке рыб (угорь) может достигать 30 %, сельди - 7,0-19,5, у трески - 0,6 %; в молоке животных: оленя - 17-18 %, козы - 5,0, коровы - 3,5-4,0 %.

Липиды выполняют различные функции:

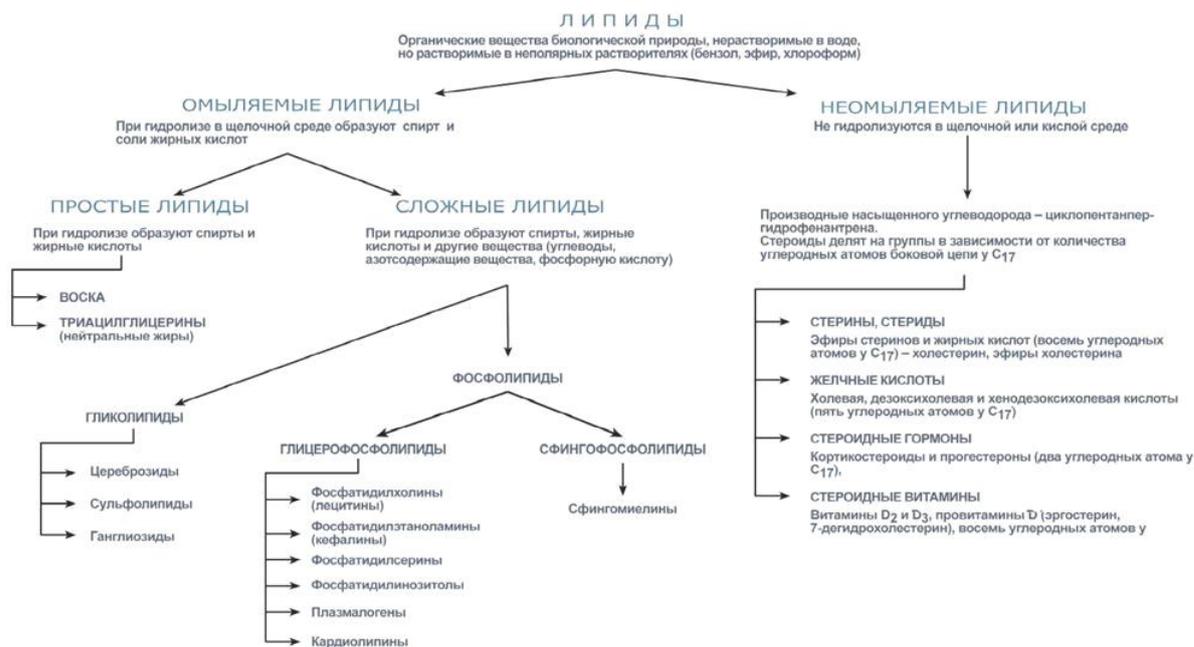
- входят в состав биологических мембран – структурная функция;
- входят в состав мозговой и нервной ткани;
- энергетическая – при окислении пальмитиновой кислоты образуются 130 молекул АТФ;
- при сгорании 1 г. жира освобождается 9ккал теплоты;
- запасующая функция – откладывается жир в подкожной жировой клетке;
- поддерживают постоянную температуру тела;
- ненасыщенные жирные кислоты, такие как олеиновая  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  ( $\Delta 9-10$ ); линолевая  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$  ( $\Delta 9-10; 12-13$  атомами «С»);
- в организме липиды соединяются с белками и в крови-липопротеиды ЛВП (высокой плотности) ЛНП (низкой плотности), хиломикроны.

По химическому строению липиды отличаются большим разнообразием. Молекулы их построены из различных структурных компонентов, в состав которых входят спирты и высокомолекулярные кислоты, а в состав отдельных

групп липидов могут также входить остатки фосфорной кислоты, углеводов, азотистых оснований и другие компоненты, связанные между собой различными связями.

Рисунок 1

### Классификация липидов



Омыляемые липиды часто делят на две группы: простые и сложные.

**Простые липиды.** Молекула простых липидов не содержит атомов азота, фосфора, серы. К ним относят производные одноатомных (высших с 14-22 атомами углерода) карбоновых кислот и одно- и многоатомных спиртов (в первую очередь трехатомного спирта - глицерина). Наиболее важными и распространенными представителями простых липидов являются ацилглицерины. Широко распространены воски.

Ацилглицерины (глицериды) - сложные эфиры глицерина высокомолекулярных карбоновых кислот. Они составляют основную массу липидов (иногда до 95-96 %) и именно их называют маслами и жирами.

В состав жиров входят в основном триацилглицерины (три глицериды), но присутствуют ди- и моноацилглицерины.

Одним, из структурных компонентов всех ацилглицеринов является глицерин, поэтому свойства конкретных масел определяются составом жирных кислот, участвующих в построении их молекул и положением (1, 2, 3), которое занимают остатки (ацилы) этих кислот в молекулах ацилглицеринов.

В жирах и маслах обнаружено до 300 карбоновых кислот различного строения, однако большинство из них присутствует в небольшом количестве. Наиболее распространенные (их 5-6) растений, животных и рыб встречаются, как правило, в незначительном количестве (исключение - рицинолевая кислота в касторовом масле).

Природные жиры содержат главным образом триацилглицерины, в состав которых входят остатки различных кислот: насыщенных и ненасыщенных. В природных растительных триацилглицеринах положения 1 и 3 (см. формулу) заняты предпочтительно остатками насыщенных кислот, 2 - ненасыщенной. В животных жирах картина бывает обратная. Разнообразие триацилглицеринов связано с различным строением и положением (1, 2, 3) остатков жирных кислот в молекулах триацилглицеринов. Положение остатков жирных кислот в ацилглицеринах существенно влияет на их физико-химические свойства.

Ацилглицерины - жидкости или твердые вещества с низкими (до 40 °С) температурами плавления и довольно высокими температурами кипения, с повышенной вязкостью («маслообразные»), без цвета и запаха, легче воды, нелетучие. Относительно высокие температуры кипения жиров позволяют жарить на них пищу, так как жиры не испаряются со сковороды, а низкие температуры плавления создают приятное ощущение во рту. Они как указывалось, хорошо растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде. В твердом состоянии триацилглицерины существуют в нескольких кристаллических формах (поли морфизм).

Жирные кислоты, входящие в состав липидов имеют свои особенности:

- имеют четное число углеродных атомов;
- цепочка длинная неразветвленная;
- ненасыщенные жирные кислоты, находятся в цис-форме;
- первая двойная связь находится между 9-10 атомами «С» ( $\Delta 9-10$ )
- насыщенные–

Лауриновая  $C_{12}$   $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$

Миристиновая  $C_{14}$   $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$

Пальмитиновая  $C_{16}$   $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$

Стеариновая  $C_{18}$   $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$

Арахидиновая  $C_{20}$   $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$

Бегеновая  $C_{22}$   $CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$

Лигноцериновая  $C_{24}$   $CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$

–ненасыщенные–

Олеиновая  $C_{18}$   $C_{17}H_{33}COOH$

Линолевая  $C_{18}$   $C_{17}H_{31}COOH$

Линоленовая  $C_{18}$   $C_{17}H_{29}COOH$

Арахидоновая  $C_{20}$   $C_{19}H_{31}COOH$

Как уже упоминалось выше, нейтральные жиры (глицериды) – производные глицерина и высших жирных кислот. Жиры входят в состав подкожной жировой клетчатки.

Восками называют сложные эфиры высокомолекулярных одно основных карбоновых кислот и одноосновных высокомолекулярных (с 18-30 атомами углерода) спиртов, входящие в состав липидов. Они широко распространены в природе, покрывая тонким слоем листья, стебли, плоды растений, предохраняя их от смачивания водой, высыхания, действия микроорганизмов. Содержание их в зерне и плодах невелико. В оболочках семян подсолнечника содержится 0,2 % восков от массы оболочки, в семена сои - 0,01, риса - 0,05 %.

**Сложные липиды.** Наиболее важная и распространенная группа сложных липидов - фосфолипиды. Молекула их построена из остатков спиртов, высокомолекулярных жирных кислородосфорной кислоты, азотистых оснований.

В молекуле фосфолипидов имеются группировки двух типов: гидрофильные и гидрофобные. В качестве гидрофильных (полярных) группировок выступают остатки фосфорной кислоты и азотистого основания, гидрофобных (неполярных) - углеводородные радикалы («хвосты»).



Фосфолипиды - обязательный компонент клеток. Вместе с белками и углеводами фосфолипиды участвуют в построении мембран (перегородок) клеток и субклеточных структур (органелл), выполняя роль несущих конструкций мембран.

Фосфолипиды, выделенные в качестве побочных продуктов при получении масел, - хорошие эмульгаторы. Они применяются в хлебопекарной и кондитерской промышленности, при производстве маргариновой продукции.

В состав простых и сложных липидов могут входить гликолипиды, содержащие в качестве структурных компонентов углеводные фрагменты (обычно остатки галактозы, глюкозы, маннозы).

По своим функциям, которые выполняют липиды в организме, их часто делят на две группы: запасные и структурные. Это деление условное, но оно широко применяется. Отдельные авторы, подчеркивая защитные функции липидов, выделяют их в особую группу. Запасные липиды, в основном ацилглицерины, обладают высокой калорийностью, являются энергетическим резервом организма и используются им при недостатке питания и заболеваниях. Следовательно, запасные липиды являются защитными веществами, помогающими организму переносить неблагоприятное воздействие внешней среды. Большая часть (до 90 %) растений содержит запасные липиды главным образом в семенах. У животных и рыб они, концентрируясь в подкожной жировой ткани, защищают организм от травм. В растениях и у животных опасные липиды являются основной по массе группой липидов (иногда до 95-96 %) и относительно легко извлекаются из жиросодержащего материала («свободные липиды»).

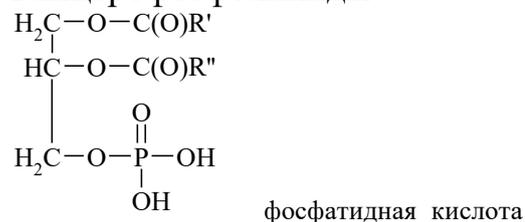
Воски, которые выполняют защитные функции, могут быть условно отнесены к защитным липидам.

Структурные липиды (в первую очередь фосфолипиды) образуют сложные комплексы с белками (липопротеиды), углеводами, из которых построены мембраны клеток и клеточных структур, они участвуют в разнообразных и сложных процессах, протекающих в клетках. По массе структурные липиды составляют значительно меньшую группу липидов (в масличных семенах 3-5 %). Это трудно извлекаемые «связанные» и «прочносвязанные» липиды. Для извлечения липидов необходимо предварительно разрушить их связь с белками, углеводами и другими компонентами клетки. При выделении липидов из

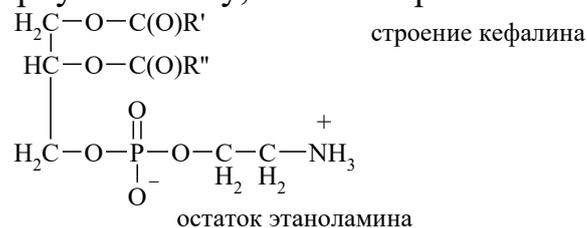
масличного сырья в масло переходит большая группа сопутствующих им жирорастворимых веществ: стероиды, пигменты, жирорастворимые витамины и некоторые другие соединения. Извлекаемая из природных объектов смесь, которая состоит из липидов и растворенных в них соединений, получила название «сырого» жира.

## 1. Фосфолипиды:

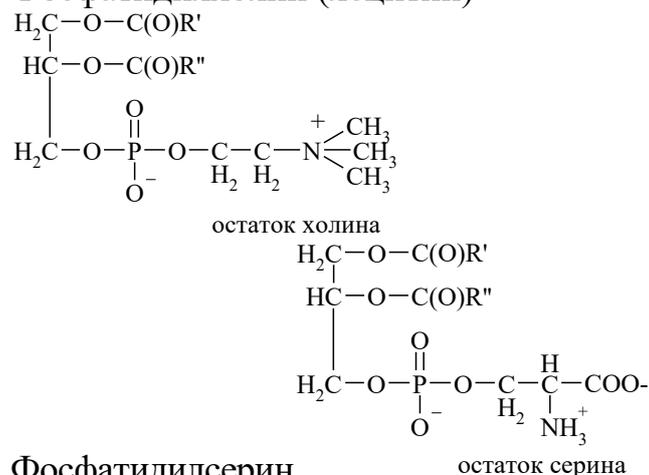
### Глицерофосфолипиды



Фосфатидилэтаноламин при гидролизе дает: глицерин, жирные кислоты, фосфорную кислоту, аминоксирт – этанолами.

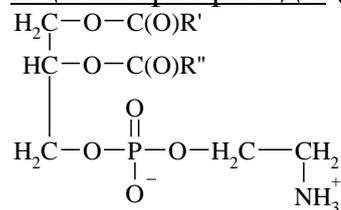


### Фосфатидилхолин (лецитин)

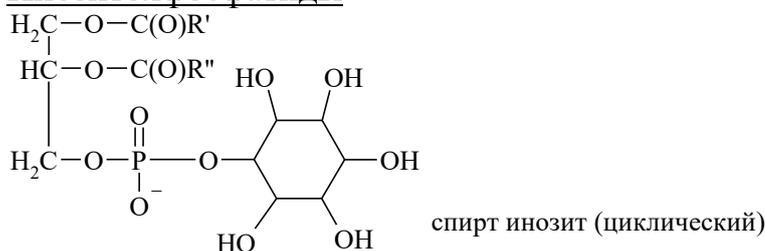


### Фосфатидилсерин

### Ацетальфосфатиды (плазмалогены)



### Инозитолфосфатиды

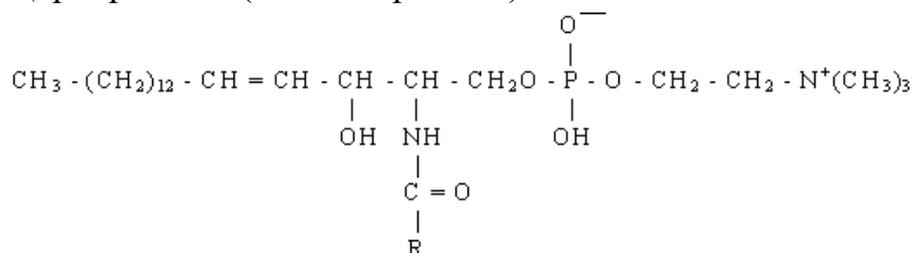


Фосфолипиды входят в состав биологических мембран, липосом.

2. Сфинголипиды в своем составе содержат ненасыщенный двухатомный  

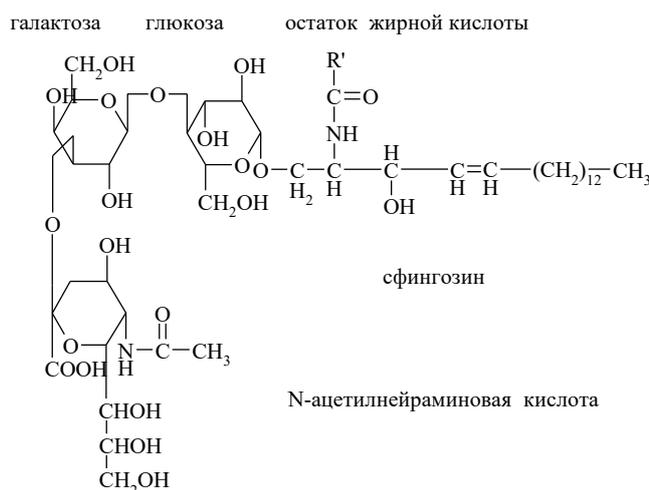
$$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{HC}=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$$
 аминокспирт – сфингозин и углевод (R).

Цереброзиды (схема строения)



Сфингомиелины находятся в мембранах животных и растительных клеток. Особенно богата ими нервная ткань. Сфингомиелины обнаружены в почках и других органах. Цереброзиды в большом количестве содержатся в миелиновой оболочке.

Строение ганглиозидов (гематозида), выделенного из стромы эритроцитов.



Ганглиозиды выстилают серое вещество мозга и сосредоточены в плазматических мембранах нервных и глиальных клеток.

Все рассмотренные липиды – омыляемые, подвергаются гидролизу.

К неомыляемым липидам относятся стероиды и терпены (лабораторное занятие 24).

## § 9 Применение карбоновых кислот

**Муравьиная кислота** – в медицине, в пчеловодстве, в органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

**Уксусная кислота** – в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). Уксусная кислота широко распространена в природе,

содержится в моче, коже животных, в растительных организмах, образуется в процессах брожения при скисании молочнокислых продуктов, прогоркании масел и т. д. Способы получения. Кислоты в природе в основном входят в состав сложных эфиров, откуда их получают путем гидролиза, но встречаются и в свободном состоянии.

**Масляная кислота** – для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

**Щавелевая кислота** – в металлургической промышленности (удаление окалины). **Стеариновая**  $C_{17}H_{35}COOH$  и **пальмитиновая кислота**  $C_{15}H_{31}COOH$  – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

**Олеиновая кислота**  $C_{17}H_{33}COOH$  – флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

## § 10 Лабораторная работа "Карбоновые кислоты"

### Опыт № 1. Диссоциация карбоновых кислот

В три пробирки поместить по 3-4 капли следующих кислот: муравьиную, щавелевую, янтарную. Измерить рН растворов при помощи универсального индикатора. Сравнить рН по универсальной шкале и сделать вывод о силе исследуемых кислот.

### Опыт №2. Получение муравьиной кислоты из хлороформа и ее открытие

В пробирке №1 приготовить аммиачный раствор гидроксида серебра – реактив для открытия альдегидной группы. Для этого к 1 капле 0.2н  $AgNO_3$  прибавьте 1 каплю 2н  $NaOH$ . Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прибавив 2 капли 2н  $NH_4OH$ , 2 капли воды.

В пробирку №2 поместите 1 каплю хлороформа и 3 капли 2н  $NaOH$ . Осторожно нагрейте пробирку на горелке до исчезновения хлороформа. Образовавшийся формиат натрия открывается с помощью реактива, приготовленного в пробирке №1. Для этого содержимое пробирки №1 приливают в пробирку №2. Серебро немедленно восстанавливается в виде черного осадка. Напишите уравнения реакций.

### Опыт №3. Реакция с гидрокарбонатом натрия

Карбоновые кислоты вытесняют из гидрокарбоната натрия двуокись углерода, как обычные кислоты.

В две пробирки наливают по 2 мл 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия и добавляют 2 капли уксусной кислоты в первую пробирку и 2-3 кристаллика щавелевой кислоты во вторую. Наблюдается выделение пузырьков углекислого газа. Напишите уравнения реакций.

### Опыт №4. Свойства непредельных кислот

В пробирку поместите 5 капель концентрированного раствора мыла и добавьте 1 каплю 2н  $H_2SO_4$ . Выпадает белый хлопьевидный маслянистый осадок свободных жирных кислот. Добавьте в пробирку 2-4 капли бромной воды.

Наблюдайте ее обесцвечивание, объясните происходящее. Напишите уравнение реакции присоединения брома к малеиновой и олеиновой кислотам (в цис- и транс-форме).

**Опыт №5. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее кипячением.**

Поместите в пробирку несколько крупинок ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Убедитесь в том, что он не имеет запаха. Добавьте в пробирку 3 капли воды и 2 капли 0.1 м  $\text{FeCl}_3$ . Появляется желто-красное окрашивание от образующейся железной соли уксусной кислоты (ацетата железа).

Запишите схему реакции.

Фактически ацетат железа частично гидролизуется с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. Подогрейте раствор до кипения. Немедленно происходит гидролиз железной соли, выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа.

Получившийся над ним раствор, не содержащий тонов железа, становится бесцветным. Описанную реакцию применяют в качественном анализе для удаления оксида железа (III) из раствора.

Реакцию эту можно провести и со свободной уксусной кислотой, предварительно нейтрализовав ее щелочью (пользуясь лакмусовой бумагой).

## § 11 Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие соединения:

- А)  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{Cl})=\text{CH} - \text{COOH}$
- Б)  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- В)  $\text{CH}_3\text{COO} - \text{CH}=\text{CH}_2$
- Г)  $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$

2. Напишите структурные формулы соединений:

- А) 2-бромпропановая кислота,
- Б)  $\alpha$ -бромизомаляновая кислота,
- В) 3-оксопентановая кислота,
- Г) 2-бromo-4-оксогептановая кислота,
- Д) 2-бутиновая кислота,
- Е) 4,4-диметилциклогексанкарбоновая кислота,
- Ж) *m*-нитробензойная кислота,
- З) бутиндиовая кислота,
- И) малеиновая кислота,
- К) фумаровая кислота,
- Л) 4-гидроксигексановая кислота,
- М) фенилуксусная кислота,
- Н) 2,3-диметил-3-бутеновая кислота,
- О)  $\beta$ -гидроксивалериановая кислота,
- П) адипиновая кислота,
- Р) янтарная кислота.

В тех случаях, когда даны тривиальные названия кислот, назовите их также по номенклатуре IUPAC.

3. В результате каких из указанных реакций можно получить сложный эфир:

- А)  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow$
- Б)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow$
- В)  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow$
- Г)  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
- Д)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow$

4. В результате каких приведенных реакций можно получить пропиламид?

- А)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$
- Б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow$
- В)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow$
- Г)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_2\text{-NH}_2 \rightarrow$
- Д)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3$  (комнатная температура)  $\rightarrow$

5. Какая из указанных пар образуется при гидролизе бутилацетата?

- А)  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
- Б)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow$
- В)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow$
- Г)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow$
- Д)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow$

6. В какой последовательности уменьшается ацилирующая способность бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (1) и ее функциональных производных:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (2),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$  (4),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  (5)

- А)  $2 > 3 > 1 > 4 > 5$
- Б)  $1 > 2 > 5 > 3 > 4$
- В)  $2 > 3 > 1 > 5 > 4$
- Г)  $3 > 2 > 5 > 4 > 1$
- Д)  $3 > 2 > 1 > 5 > 4$

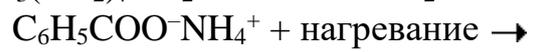
7. Какие высказывания об амидах карбоновых кислот НЕВЕРНЫ ?

- А) образуются при взаимодействии хлорангидрида карбоновой кислоты с аммиаком
- Б) самые неустойчивые к гидролизу функциональные производные карбоновых кислот
- В) являются кристаллическими веществами с относительно высокими температурами плавления
- Г) не вступают в реакции ацилирования
- Д) обладают слабыми кислотно-основными свойствами

8. У какого соединения из каждой пары сильнее выражены кислотные свойства:

- А)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$
- Б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$
- В)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- Г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$

9. Дополните уравнение каждой из следующих реакций:



## ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №16

### Тема: Итоговая работа №6

**Учебно-целевые задачи:** Контроль знаний по части раздела 3

#### Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

#### Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Гомологический ряд галогенуглеводородов, строение, номенклатура и изомерия. Физические свойства галогенуглеводородов
2. Способы получения галогенуглеводородов. Химические свойства галогенуглеводородов. Применение галогенуглеводородов.
3. Определение. Классификация гидроксипроизводных (спиртов и фенолов). Номенклатура и изомерия. Основные представители.
4. Получение спиртов и фенолов. Физические свойства. Химические свойства спиртов и фенолов
5. Применение спиртов и фенолов. Влияние на здоровье человека.
6. Определение. Классификация, номенклатура, изомерия, физические свойства аминов
7. Получение аминов. Химические свойства алифатических и ароматических аминов. Применение. Влияние на здоровье человека.
8. Спирты. Номенклатура. Классификация спиртов. Химические свойства предельных одноатомных спиртов.
9. Многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, инозит. Образование хелатных комплексов как качественная реакция на  $\alpha$ -диольный фрагмент. Полиамины: этилендиамин, путресцин, кадаверин. Их биологическая роль.
10. Фенолы. Общая характеристика. Кислотные свойства. Влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на кислотность фенолов. Реакции SE у фенолов. Окисление фенолов.
11. Электронное строение карбонильной группы. Реакции присоединения воды, синильной кислоты, спиртов, бисульфита натрия. Механизм альдольной конденсации и реакции Канницарро.

12. Реакции присоединения – отщепления (реакции с гидроксиламином, аминами, гидразином и его производными). Реакции окисления, восстановления, полимеризации карбонильных соединений.

13. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Химические превращения карбоновых кислот. Кислотность и основность органических соединений. Влияние заместителей на величину кислотности.

14. Непредельные карбоновые кислоты: акриловая, фумаровая, малеиновая. Характерные свойства. Сравнительная кислотность дикарбоновых кислот на примере щавелевой и малоновой кислоты. Реакции замещения атома водорода в малоновом эфире.

15. Двухосновные карбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая. Угольная кислота и её производные: уретаны, уреиды кислот, мочевины. Гуанидин.