

О.В. Шухто, Д.Б. Березин

Строение и свойства углеводов

*Методические указания (руководство) по выполнению контрольных работ
по органической химии студентами заочного отделения*

Иваново – 2008

УДК 547.542.95

Строение и свойства углеводов: Метод. указания. /Д.Б. Березин, О.В. Шухто; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2008. 76 с.

Методические указания разработаны как курс лекций по дисциплине «Органическая химия и основы биохимии» (часть I, углеводороды) для студентов заочного отделения ИГХТУ, обучающихся по специальностям 240202 – Химическая технология и оборудование отделочного производства, 240201 - Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе и 240501 – Химическая технология высокомолекулярных соединений (ХТПМ), включают задания для контрольной работы №1 и рекомендации по ее выполнению.

Рецензент:

кандидат химических наук Т.А. Агеева (Ивановский государственный
химико-технологический университет)

Контрольная работа №1

СТРОЕНИЕ, НОМЕНКЛАТУРА, ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
В МОЛЕКУЛАХ УГЛЕВОДОРОДОВ. ПОЛУЧЕНИЕ
И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

Для выполнения контрольной работы студенту предлагается список органических соединений – углеводородов (алкан, алкен, алкин и 3 ароматических углеводорода), одно из которых отмечено в задании звездочкой (*).

ВОПРОСЫ

1. Приведите структурную формулу соединения, отмеченного в задании *. Укажите форму углеродного скелета молекулы (нормальная или разветвленная углеродная цепь, моноциклическое соединение, полициклическое соединение с неконденсированными или конденсированными кольцами). В алканах и циклоалканах, а также в алкильных и циклоалкильных заместителях укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

2. Запишите *брутто*-формулу соединения, отмеченного *. К какому гомологическому ряду оно относится? Запишите структурную формулу и название первого члена этого гомологического ряда. Назовите другие гомологические ряды, имеющие такую же общую *брутто*-формулу, структурные формулы первых членов этих гомологических рядов; назовите все записанные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

3. Выпишите формулы и назовите как можно большее число простых фрагментов (заместителей), которые можно мысленно выделить в молекуле.

4. Напишите структурные формулы 3 изомеров исходного соединения, относящихся к тому же гомологическому ряду. Дайте им названия, пользуясь номенклатурой ИЮПАК. Сделайте то же самое для 3 изомеров в каждом из других гомологических рядов.

5. Укажите тип гибридного состояния каждого углеродного атома в исходном углеводороде. Изобразите схему перекрывания АО при образовании всех σ -связей в молекуле предложенного углеводорода. Укажите теоретические величины углов между связями, образованными с участием sp^3 -, sp^2 -, sp -АО.

6. Изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании всех π -связей в предложенном соединении. Если имеется несколько кратных связей, то укажите их взаимное расположение (изолированная, кумулированная или сопряженная система кратных связей, циклическое сопряжение). Выделите ароматическую систему в молекуле (если она присутствует).

7. Укажите вид пространственной изомерии, который характерен для предложенного углеводорода (*цис-транс*-изомерия, оптическая изомерия). Изобразите проекционные формулы геометрических и зеркальных стереоизомеров. Если исходный углеводород не может существовать в виде пространственных изомеров, то найдите стереоизомеры (геометрические и зеркальные) среди структурно-изомерных ему соединений (пункт 4) и изобразите их проекционные формулы.

8. Напишите структурную формулу алкана, молекула которого содержит

такое же число углеродных атомов и имеет тот же углеродный скелет, как и отмеченный в задании * углеводород (если он не алкан). Изобразите проекционные формулы Ньюмена для заслоненной, заторможенной и скошенной конформации этого алкана. Расположите конформации в ряд по уменьшению их потенциальной энергии.

9. Если исходный углеводород не циклоалкан, напишите структурную формулу любого алкилциклогексана, содержащего такое же число углеродных атомов, как и исходный углеводород. Изобразите проекционные формулы конформаций "кресло" и "ванна", указывая положение аксиальных и экваториальных атомов водорода в цикле.

10. Получите предложенный в задании алкан из различных органических соединений, содержащих такое же число атомов углерода и имеющих такой же углеродный скелет (из соответствующих ненасыщенных углеводородов, галогенпроизводных, спиртов, альдегидов и кетонов и т.д.). Указывайте катализаторы и условия реакции.

11. Получите заданный алкан по реакции Вюрца из соответствующих галогенопроизводных. Можно ли его получить по этой реакции в качестве единственного органического продукта? Если нет, запишите получение его по реакции Вюрца в смеси с двумя другими алканами. Напишите уравнения реакций и назовите углеводороды.

12. Подействуйте на 1 моль насыщенного углеводорода 1 моль хлора на свету. Напишите и назовите все возможные продукты монозамещения. Укажите, какой из атомов водорода легче всего (с наибольшей скоростью) замещается на хлор. Укажите тип активной частицы, запишите все возможные свободные радикалы, образующиеся в ходе реакции. Отметьте наиболее термодинамически устойчивый. Укажите лимитирующую стадию.

13. Напишите химические реакции, происходящие при термическом крекинге вашего насыщенного углеводорода, а также его каталитической циклизации и дегидроциклизации ("ароматизации"), если число атомов углерода в исходном соединении равно или превышает шесть. С какой целью используются процессы крекинга?

14. Напишите реакции нитрования, сульфохлорирования и сульфоокисления предложенного вам углеводорода с образованием продуктов замещения наиболее легко отщепляющегося гомолитически атома водорода на соответствующие функциональные группы. Назовите продукты реакций и области их применения.

15. Получите заданный алкен или циклоалкен, используя реакции дегидратации соответствующих спиртов, дегидрогалогенирования соответствующих моногалогенпроизводных, синтезируйте его из дигалогенпроизводных.

16. Поясните химические свойства алкена на примерах реакций электрофильного присоединения HBr , H_2SO_4 , H_2O в присутствии сильных кислот, Br_2 , HOCl . Разберите механизм любой из вышеперечисленных реакций. Покажите, как будет проходить присоединение HBr к алкену в присутствии пероксидов.

17. Осуществите гидрирование и полимеризацию алкена. Укажите катализаторы или инициаторы этих процессов и объясните их роль. Напишите реакцию, проходящую при действии на алкен 1 моль Cl_2 при 500°C . В чем особенность та-

кого процесса по сравнению с реакцией при 25°C?

18. Окислите алкен а) водным раствором перманганата калия; б) перманганатом калия в кислой среде; в) озоном с последующим гидролизом полученного озонида. Назовите продукты окисления.

19. Получите предложенный в задании алкин из дигалогенпроизводных с расположением галогенов: а) у соседних атомов углерода, б) у одного атома углерода. Реакцию записывайте по стадиям, отщепляя сначала одну, а затем вторую молекулу галогенводорода. Назовите исходные и промежуточно образующиеся галогенпроизводные.

20. Осуществите: а) последовательное гидрирование алкина сначала одним, а затем вторым моль водорода на катализаторе; б) последовательное действие двух моль HCl на алкин. Назовите в каждом случае продукты, образующиеся на первой и второй стадиях реакции. Возможна ли геометрическая изомерия для продукта первой стадии гидрирования вашего алкина?

Напишите по стадиям реакцию присоединения к алкину воды в присутствии солей ртути (II). Назовите промежуточный ненасыщенный спирт и конечный продукт реакции. Запишите схему (с указанием условий) циклотримеризации Вашего алкина.

21. Запишите для Вашего алкина (или для его изомера с концевой тройной связью) последовательные реакции: а) с натрием в аммиачном растворе, а затем – б) продукта с любым первичным хлорпроизводным вашего насыщенного углеводорода, полученным в ответе на вопрос 12 этого задания. Назовите конечный продукт.

22. На основе углеродного скелета алкана, свойства которого вы разбирали в ответах на вопросы 10-14 этого задания, или его изомера напишите структурные формулы нескольких изомерных диенов. Выделите среди них диены с изолированными, кумулированными и сопряженными двойными связями. Назовите по одному представителю каждого типа диенов.

23. С сопряженным диеном приведите следующие реакции: а) гидрирование 1 моль H_2 на катализаторе, б) гидрирование 1 моль водорода в момент выделения, в) действие одного, а затем второго моль HBr, г) действие 1 моль Br_2 . Назовите продукты всех реакций. Какие особенности в химических свойствах сопряженного диена можно наблюдать при этом? Дайте объяснение на основе механизма реакции присоединения к нему 1 моль HBr. Как отличаются друг от друга составы продуктов реакций а) и б)?

24. Осуществите полимеризацию сопряженного диена. В качестве каких материалов используются полимеры, подобные полученным?

Напишите реакцию диенового синтеза с участием Вашего сопряженного диена и любого (по вашему выбору) диенофила.

25. Напишите реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце предложенных аренов: а) хлорирование, нитрование и сульфирование всех ароматических соединений до соответствующих монозамещенных, б) моно- и диалкилирование гомологов бензола (алкил - по выбору), в) ацилирование гомологов бензола, а затем нитрование полученного соединения (ацил - по выбору). Укажите условия проведения и назовите продукты всех реакций.

26. На примере любого записанного Вами процесса объясните механизм электрофильного замещения и преимущественную ориентацию электрофильной частицы под влиянием заместителя (*орто*-, *пара*- или *мета*-). Расположите предложенные Вам ароматические соединения в порядке уменьшения их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения. Дайте объяснение на основе механизма реакции и электронных эффектов заместителей.

27. Для аренов, имеющих алкильные заместители, проведите реакции: а) хлорирование 1 молем Cl_2 при освещении, б) нитрование разбавленной азотной кислотой при 150°C в запаянной ампуле (под давлением), в) окисление боковых цепей. Какие монозамещенные продукты в реакциях а) и б) образуются преимущественно?

ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – это раздел общей химии, посвященный изучению способов синтеза, а также взаимосвязи строения и химических превращений углеводородов и их функциональных производных.

Кроме углерода и водорода (*углеводороды*), органические соединения могут содержать в своем составе *атомы-органогены*: кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы. Это *функциональные производные углеводородов*. Некоторые простейшие соединения углерода, такие как CO , CO_2 , карбиды, угольная а также циановодородная кислоты и их соли, относятся к неорганическим соединениям.

2. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основой современной органической химии является теория строения органических соединений, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова, а также квантово-химических представлений о строении атома и природе химической связи.

Основные положения *теории химического строения* А.М. Бутлерова:

1. Молекула любого органического вещества характеризуется единственно возможной последовательностью расположения атомов (или строением) и изображается на плоскости *структурной формулой*.
2. Изменение последовательности связывания атомов в молекуле или их положения в пространстве приводит к *изомерии* – появлению соединений с одинаковым

составом, но разным строением и физико-химическими свойствами.

3. Все атомы в молекуле оказывают влияние друг на друга, изменяя свойства друг друга вне зависимости от их местоположения.

4. По строению вещества можно установить его физико-химические свойства; и, напротив, химические и физические свойства могут дать информацию о структуре соединения.

Современная теория строения позволяет предсказывать химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. И наоборот, свойства органических соединений, будучи известными, могут дать информацию о строении молекулы.

Формулы строения

Структурная формула показывает порядок соединения атомов в молекуле,



—



то есть ее химическое строение. Связь между водородом и другими атомами не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными).

полная структур-
ная формула

сокращенная
структурная
формула

брутто-
формула

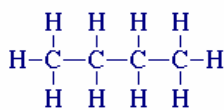
В отличие от молекулярных (*брутто*) формул, которые показывают только качественный и количественный элементный состав вещества, но не отражают порядка связывания атомов, структурные формулы иллюстрируют, как именно атомы в молекуле связаны между собой. Таким образом, различие соединений обусловлено не только разным качественным и количественным элементным составом, но и неодинаковым химическим строением, которое можно отразить структурными формулами.

Понятие об изомерии

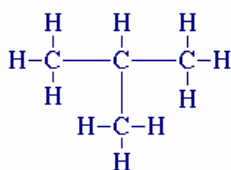
Изомеры - это химические соединения, имеющие одинаковый атомный и изотопный состав, то есть одну брутто-формулу, одну и ту же молекулярную массу, но отличающиеся друг от друга структурной формулой и свойствами.

Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомерных соединений.

Изомеры состава C_4H_{10}

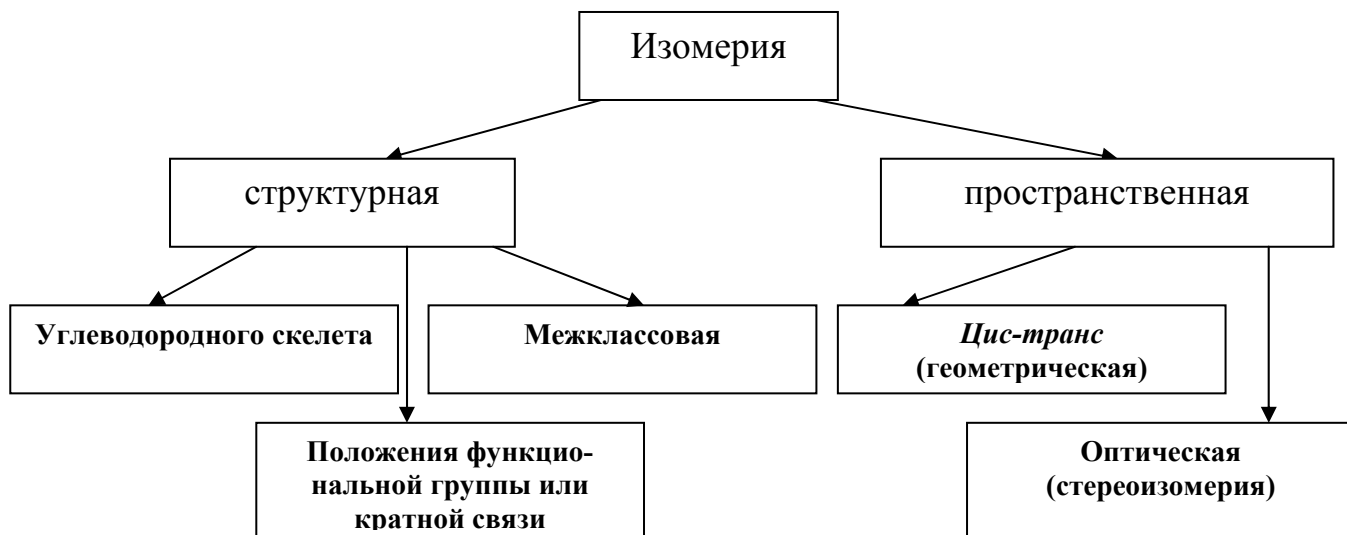


н-Бутан
($t_{кип.} -0.5^{\circ}C$)



Изобутан
($t_{кип.} -11.4^{\circ}C$)

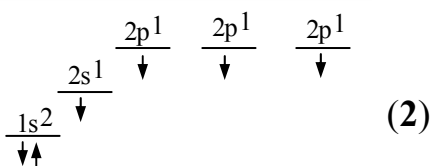
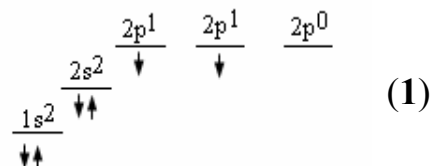
В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.



3. АТОМ УГЛЕРОДА

Атомы углерода способны:

- 1) подвергаться *катенации*, то есть соединяться друг с другом в цепи различного строения: открытые (неразветвленные, разветвленные) и замкнутые;
- 2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи;
- 3) преимущественно образовывать слабополярные ковалентные связи с водородом и атомами-органогенами.



Атом углерода 6C , $A_r = 12.01$, имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ в *основном состоянии* (1). Один электрон с $2s$ орбитали может переходить на $2p$ орбиталь, образуя состояние с электронной конфигурацией (2). Такое состояние атома углерода называется *возбужденным*. Таким

образом углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, то есть образует 4 химические связи с другими атомами: одну за счет $2s$ -электрона и три – за счет $2p$ -электронов.

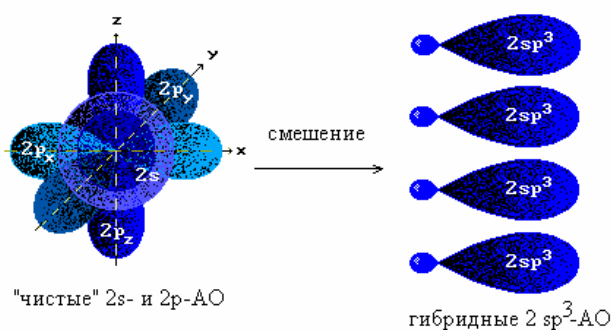
В этом случае связи С-Н и С-С в углеводородах должны были бы различаться. Однако многочисленными исследованиями подтверждено, что четыре связи, образованные С-атомом с другими атомами, одинаковы по длине (энергии) и пространственному расположению. Объяснить этот факт можно разными способами, одним из которых является теория гибридизации.

Теория гибридизации

Гибридизация – это взаимодействие неэквивалентных электронов, происходящее в процессе образования химических σ -связей, в результате которого изменяется энергия и симметрия (форма) исходных атомных орбиталей (АО), а также направления электронных облаков (химических связей), происходит выравнивание АО по форме (энергии), а также

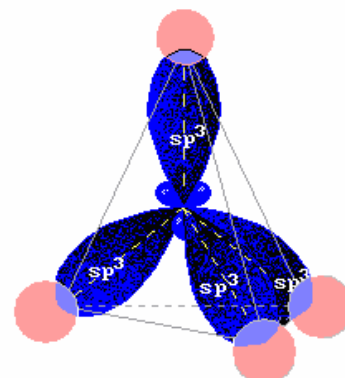
возрастает степень перекрывания взаимодействующих орбиталей.

Так, например, s -орбиталь атома углерода в возбужденном состоянии, имеющая шарообразную форму, и три



p -орбитали гантелевидного строения, каждая из которых заполнена одним электроном, при образовании химических связей могут усредняться по энергии и приобретать форму вытянутой гантели:

При этом четыре гибридные орбитали образуют в пространстве тетраэдр, располагаясь под углом $109^{\circ}28'$ в наибольшем удалении друг от друга (sp^3 -гибридизация). Таким образом, атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии может образовывать четыре σ -связи С-Н и (или) С-С.



4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

При образовании молекулы из атомов происходит обобществление электронов в поле пар ядер. Поскольку электрон – вероятностная частица, можно говорить не о его конкретном расположении в поле двух или нескольких ядер, а о наибольшей вероятности нахождения в той или иной точке пространства. Область пространства, где наиболее вероятно местонахождение электрона, называют *электронным облаком*, или *орбиталью*.

Атомная орбиталь (АО) – это волновая функция, которая описывает движение электрона в поле ядра атома и обозначается буквами φ_1, φ_2 , и т.д.

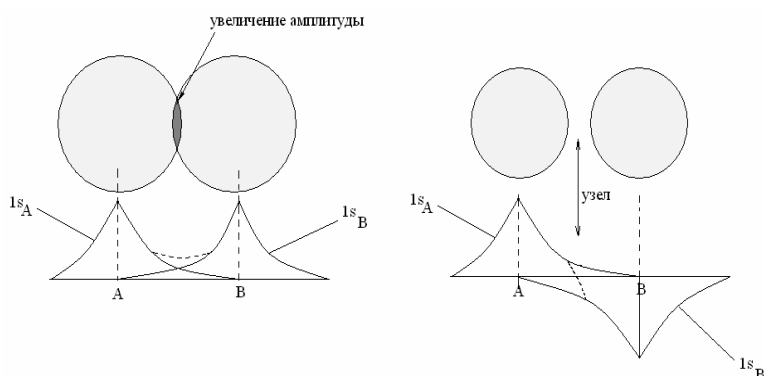
Молекулярная орбиталь (МО) – это волновая функция, которая описывает движение электрона в поле двух или нескольких ядер и окружающих их электронов (обозначается буквой ψ).

При образовании связей атомные орбитали (s -, p -, d -, f -) теряют свою форму (энергию) и превращаются в молекулярные орбитали, имеющие ряд характерных особенностей.

Общее распределение электрона на МО в ходе образования молекулы из двух атомов А и В может быть описано волновой функцией $\psi(1)$, где C_A и C_B – коэффициенты, означающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную

$$\psi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B \quad (1)$$

орбиталь. Такое приближение представляет собой *линейную комбинацию атомных орбиталей (метод ЛКАО)*.



При образовании химической связи перекрывание атомных орбиталей может происходить в фазе ($\varphi_A + \varphi_B$), либо в противофазе ($\varphi_A - \varphi_B$).

В первом случае образуется *связывающая* молекулярная орбиталь ψ^{CB} , во втором случае – *разрыхляющая* (антисвязывающая) ψ^* . Молекулярная