

О.В. Шухто, Д.Б. Березин, С.А. Сырбу

Строение и свойства
функциональных производных
углеводородов

Учебное пособие

ИВАНОВО

2009

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Шухто, Д.Б. Березин, С.А. Сырбу

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

Иваново 2009

УДК 547.542.95

Шухто О.В., Березин Д.Б., Сырбу С.А.

Строение и свойства функциональных производных углеводов:
учебное пособие / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2009 - 92 с. ISBN

Учебное пособие содержит основные теоретические положения курса лекций по дисциплине «Органическая химия и основы биохимии, функциональные производные углеводов», задания для контрольной работы по теме «Функциональные производные углеводов» и рекомендации по ее выполнению. Предназначено для студентов заочного отделения.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

кафедра органической химии Ивановского государственного университета;

кандидат химических наук С.А. Зданович (Институт химии растворов РАН)

Контрольная работа №2

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для выполнения контрольной работы студенту предлагается органическое соединение – первичное галогенопроизводное – общей формулы $R-CH_2-X$, где X – атом галогена, R – углеводородный заместитель, имеющий ароматическую или алифатическую природу.

ВОПРОСЫ

Из первичного галогенопроизводного $R-CH_2-X$ синтезировать следующие соединения:

1. Спирты: а) $R-CH_2OH$; б) $(R-CH_2)_2CHON$; в) $(R-CH_2)_3CON$.

Написать реакции спирта а) со следующими веществами:

$HBr^{\#}$, NH_3 , PCl_5 , H_2SO_4 на холоду, $KMnO_4$ (водный раствор). Привести механизм отмеченной[#] реакции.

2. Альдегид $R-CH_2-CON$.

На полученный альдегид подействовать следующими веществами: аммиачным раствором Ag_2O , водородом на катализаторе, реактивом Гриньяра (любой по выбору), $HCN^{\#}$, $NaHSO_3$, написать реакции с аммиаком, анилином. Привести механизм отмеченной[#] реакции.

3. Альдоль из альдегида $R-CH_2-CON$.

4. Продукт кротоновой конденсации $R-CH_2-CON$.

5. Из альдегида (п. 2) ацеталь $R-CH_2-CH(OCH_2R)_2$.

6. Карбоновую кислоту $RCOON$.

7. Карбоновую кислоту с числом атомов углерода $(n+1)$, т.е. $R-CH_2COON$.

Получить из карбоновой кислоты $R-CH_2COON$:

1) кальциевую соль кислоты $R-CH_2COON$;

2) хлорангидрид кислоты $R-CH_2COON$;

3) [#] сложный эфир кислоты (п. 7) и спирта $R-CH_2OH$;

4) ангидрид карбоновой кислоты $R-CH_2COON$;

5) амид кислоты $R-CH_2COON$.

Из выше полученных функциональных производных карбоновой кислоты получить исходную карбоновую кислоту $R-CH_2COON$. Привести механизм отмеченной[#] реакции.

8. Карбоновую кислоту $R-CH_2CH_2COON$ с использованием ацетоуксусного эфира, а также с использованием малонового эфира.

9. Кетон $(R-CH_2)_2CO$ из кальциевой соли $R-CH_2COON$, а также из самой кислоты $R-CH_2COON$.

10. Кетон $R-CH_2COCH_3$ (с использованием ацетоуксусного эфира). Из этого кетона получить оксим. Изобразить проекционные формулы анти- и син-изомеров этого оксима.

11. Галогенопроизводные $(R-CH_2)_2CH-X$, где $X=Cl, Br, I$.

12. Нитросоединение $R-CH_2NO_2$.

Написать реакции нитросоединения $R-CH_2NO_2$ со следующими веществами:

1) водородом на катализаторе;

2) раствором гидроксида натрия.

13. Первичный амин $R-CH_2NH_2$ без примесей вторичного и третичного аминов.

Написать реакции амина $R-CH_2NH_2$ со следующими веществами:

1) соляной или серной кислотой;

2) хлорангидридом уксусной кислоты;

3) азотистой кислотой.

14. Первичный амин с числом атомов углерода $(n+1)$, т.е. $R-CH_2CH_2NH_2$.

Из амина $R-CH_2CH_2NH_2$ получить вторичный $RCH_2CH_2-NH-CH_2R$ и третичный $RCH_2CH_2-N-(CH_2R)_2$ амины.

15. α -Гидроксикарбоновую кислоту с числом атомов углерода $(n+1)$, т.е. $RCH_2CH(OH)COOH$. Написать реакцию синтеза лактида полученной гидроксикислоты.

16. α -Аминокислоту с числом атомов углерода $(n+1)$, т.е. $RCH_2CH(NH_2)COOH$. Изобразить проекционные формулы L- и D-энантиомеров этой кислоты. Получить ацильное производное α -аминокислоты по аминогруппе (ацил – остаток кислоты $RCOOH$) и сложный эфир α -аминокислоты и спирта $R-CH_2OH$.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

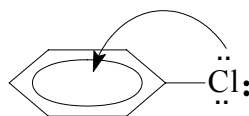
Производные углеводородов, содержащие в своем составе один или несколько атомов галогена, имеющих ковалентную связь $C-X$, где $X = F, Cl, Br, I$.

Атомы галогенов (VII группа Периодической системы элементов) имеют на внешнем электронном уровне (n) 7 электронов, 6 из которых образуют три неподеленные электронные пары. За счет седьмого, неспаренного электрона эти элементы могут образовывать ковалентную связь с sp^3 , sp^2 или sp – гибридным атомом углерода в органических соединениях: $R:\ddot{X}:$

Строение функциональной группы

Ковалентная связь углерод-галоген поляризована $C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$, т.к. электроотрицательность атомов галогенов выше электроотрицательности атома углерода. Полярность связи уменьшается в ряду $F > Cl \geq Br > I$. Т.о. галогены проявляют относительно углеводородного фрагмента молекулы (R)

отрицательный индукционный ($-I$) эффект (электроноакцепторное действие). За счет наличия неподеленной электронной пары на несвязывающей орбитали атома галогены могут вступать в сопряжение с π -системой углеводородного заместителя, проявляя $+C$ -эффект:



Поскольку в случае производных бензола $|-I| > |+C|$, то суммарное действие атома галогена на ароматическую систему является электроноакцепторным, замедляющим реакции электрофильного замещения (S_E2), но ориентирующим заместитель, тем не менее, в орто- и пара-положения бензольного кольца.

Поляризуемость связи $C-X$ возрастает в противоположном ряду $F < Cl < Br < I$, вызывая снижение ее энергии ($E_{св.}$, кДж/моль: $443 > 328 > 279 > 240$), поэтому йодпроизводные вступают в реакцию замещения галогена максимально легко.

Номенклатура и классификация

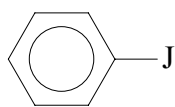
Галогенопроизводные классифицируют по:

- типу атомов галогенов (фтор-, хлор-, бром- и йод-производные),
- их количеству (моно-, ди-, три- и т.д.) и взаимному расположению,
- по строению углеводородного заместителя (насыщенные, ненасыщенные, линейные, циклические, ароматические и т.д.),
 - насыщенные галогенопроизводные в свою очередь классифицируют как первичные, вторичные и третичные (атом галогена связан с первичным, вторичным или третичным атомом углерода).

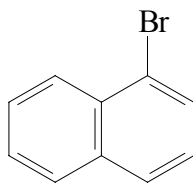
Для построения названий галогенопроизводных по номенклатуре ИЮПАК выбирают главную цепь т.о., чтобы она содержала атом углерода, связанный с галогеном. Указывают номером положение атома галогена в главной цепи, причем он определяет начало ее нумерации. Например, 4-метил-2-бром-пентан:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{Br} & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

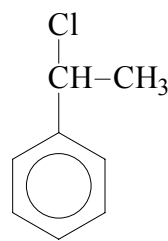
Ароматические галогенопроизводные называют, указывая положение атома галогена в ароматической π -системе, исходя из общих правил номенклатуры:



йодбензол



1-бромнафталин
α-бромнафталин



1-хлор-1-фенилэтан
α-хлорэтилбензол
метилфенилхлорметан

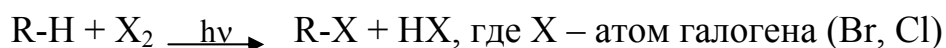
Физические свойства

В зависимости от строения углеводородного заместителя могут быть газообразными веществами (метилбромид CH_3Br ($t_{\text{кип.}}=3,5^\circ\text{C}$), хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ($t_{\text{кип.}}=-13,5^\circ\text{C}$) и т.д.), жидкостями (хлороформ CHCl_3 ($t_{\text{кип.}}=61,3^\circ\text{C}$), дихлорэтан $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($t_{\text{кип.}}=83,7^\circ\text{C}$), бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ($t_{\text{кип.}}=156^\circ\text{C}$)) и твердыми веществами (йодоформ CHI_3 ($t_{\text{пл.}}=119^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}=210^\circ\text{C}$), ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан, поливинилхлорид $-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n-$). Температура их кипения возрастает по мере увеличения размера атома галогена и их числа.

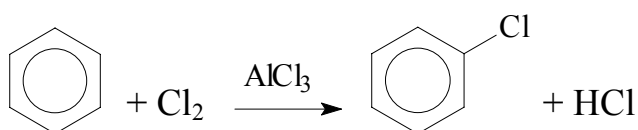
Нерастворимы в воде, растворимы в органических растворителях, жидкости сами являются растворителями (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4), токсичны, обладают сильным запахом, неогнеопасны (с увеличением числа атомов галогенов в молекуле снижается горючесть вещества).

Методы получения

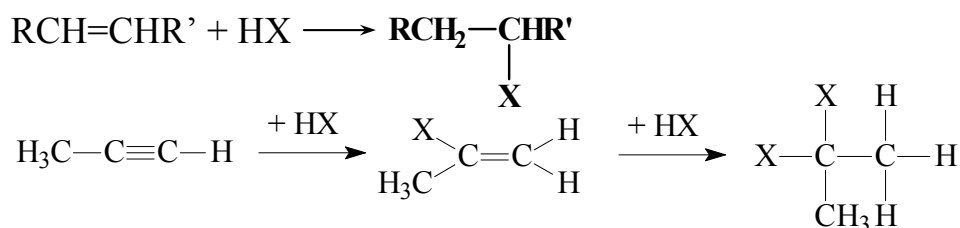
1. Замещение атома водорода в алканах по цепному радикальному механизму, а также галогенирование алкилбензолов на свету с замещением атома водорода при α-углеродном атоме:



2. Галогенирование ароматических углеводородов в присутствии катализатора с образованием ароматических галогенопроизводных:

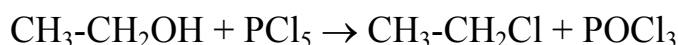
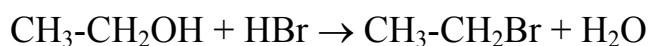


3. Присоединение по кратным связям алкенов или алкинов молекул X_2 или HX . Таким способом могут быть получены не только моно-, но и ди- или тетрагалогенопроизводные:



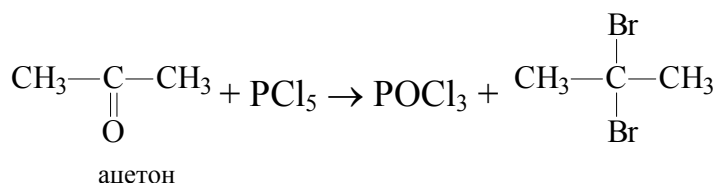
$X = Cl, Br, I$

4. Замещение на галоген групп $-NH_2$, $-OH$ и др. (в основном у несопряженных галогенопроизводных):



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения, который будет рассмотрен позднее.

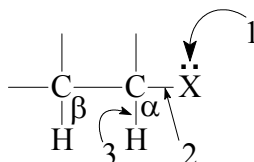
5. Взаимодействие альдегидов и кетонов с PCl_5 или PBr_5 :



Химические свойства

Реакционные центры - это те атомы и химические связи в молекуле, взаимодействие которых с теми или иными реагентами наиболее вероятно.

Реакционные центры в молекулах несопряженных галогенопроизводных:



1 – Реакции с участием неподеленной электронной пары атома галогена

2 – Реакции нуклеофильного замещения (S_N)

3 – Реакции с участием α -углеродного атома (отщепление HX ($E2$), $C-H$ – кислотные свойства)

1. Образование металлоорганических соединений:



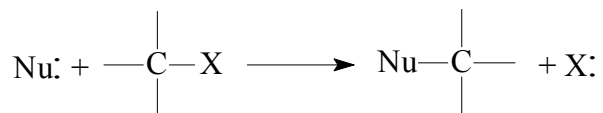
2. Реакции замещения атома галогена на другие функциональные группы.



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N).

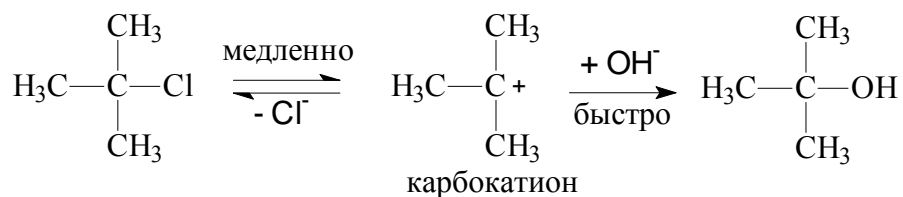
Нуклеофил (Nu) – ненасыщенная частица или молекула, имеющая электроноизбыточные атомы, π -электроны, или несущая отрицательный заряд, способная взаимодействовать с частично положительно заряженным атомом углерода.

В результате таких процессов уходящая группа (нуклеофуг – «подвижный в виде нуклеофила») X в органическом субстрате RX, содержащем связь $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-X}$, замещается нуклеофильным реагентом :Nu таким образом, что неподеленная пара нуклеофила в продукте реакции RNu становится электронной парой σ -связи C-Nu, а электронная пара σ -связи C-X становится неподеленной парой уходящей группы:

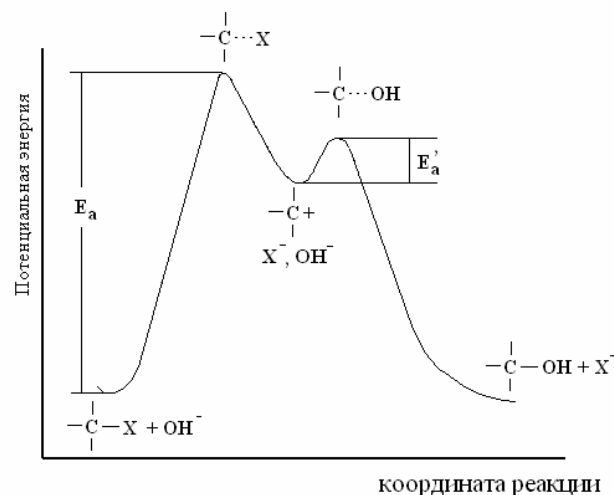


Различают мономолекулярное ($\text{S}_\text{N}1$) и бимолекулярное ($\text{S}_\text{N}2$) нуклеофильное замещение.

Механизм $\text{S}_\text{N}1$ – мономолекулярное нуклеофильное замещение (классический ионизационный механизм Ингольда – Хьюза), протекает, как правило, в растворе:



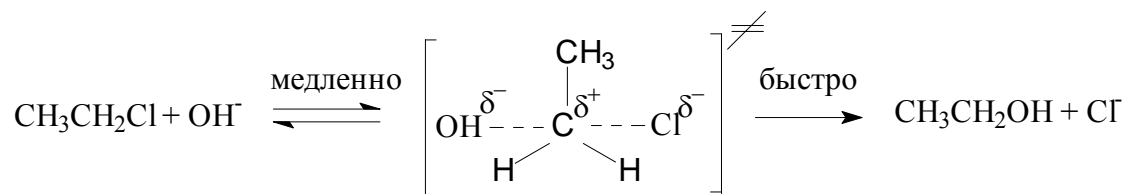
На первой стадии происходит гетеролитическая диссоциация исходного соединения с образованием карбокатиона и аниона X^- . На второй стадии карбокатион быстро взаимодействует с имеющимся в растворе нуклеофилом (либо самим растворителем).



Стадия образования карбокатиона является лимитирующей. По этой причине скорость S_N1 – реакции зависит только от концентрации алкилгалогенида (кинетическое уравнение первого порядка):

$$v = -\frac{dC_{RCl}}{d\tau} = k_v[RCl]$$

Механизм S_N2 – бимолекулярное нуклеофильное замещение:



Поскольку образование связи с нуклеофилом и разрыв связи с уходящей группой происходит одновременно, эту реакцию называют *согласованным*, или *бимолекулярным* процессом.

Нуклеофил участвует в образовании переходного состояния, поэтому скорость S_N2 – реакции зависит от концентрации как субстрата RX , так и нуклеофила $:Nu$ (кинетическое уравнение второго порядка):

$$v = -\frac{dC_{RCl}}{d\tau} = k_v[OH^-][RCl]$$

