

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ (Темы 2–9)

Любую химическую реакцию можно рассматривать с **двух позиций**:

- Для **исходного вещества** – это демонстрация конкретного химического свойства исходного вещества;

- Для **продукта** – это конкретный способ получения данного продукта.

Соответственно вопрос о химических превращениях может быть сформулирован в двух вариантах.

- «Какой продукт получится, если на исходное вещество подействовать данным реагентом в данных условиях реагирования?»

- «Что нужно сделать (виды реагентов, условия проведения реакций), чтобы из исходного вещества получился заданный продукт?»

Виды заданий по темам 2–9 однотипны:

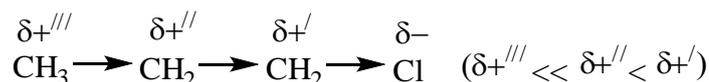
- цепочки последовательных превращений;
- синтез продукта из заданного набора реагентов;
- предложить серию реакций (вариант) превращения одного вещества в другое;
- установить структуру вещества по элементному составу (по Б.ф.) и заявленному набору его химических свойств;
- различить изомеры;
- разделить смесь органических веществ.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЗАДАНИЙ В ТЕМАХ 2–9

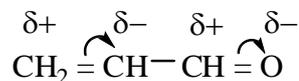
При выполнении заданий предполагается использование знаний о типах органических реакций (табл. 4) и об общих правилах реагирования органических веществ (в том числе «именных» реакций).

Большинство правил реагирования базируются на положениях теории А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов (ВВА) в органической молекуле. ВВА обусловлено различием относительных электроотрицательностей (Δ ОЭО) связанных между собой атомов молекулы и возникающими вследствие этого искажениями равномерности распределения электронной плотности в молекулах:

(а) индуктивным эффектом (I-эффект; передается по σ -связи и быстро затухает):



(б) мезомерным эффектом сопряжения двойных связей (M-эффект; передается по π -связям практически без затухания):



Величины относительных электроотрицательностей (ОЭО) для некоторых элементов (по Л. Полингу)

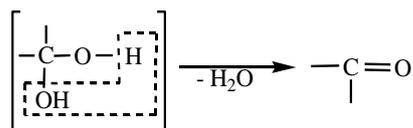
Элемент	C	H	O	N	S	P	F	Cl	Br	I
ОЭО	2,55	2,20	3,44	3,04	2,58	2,19	3,98	3,16	2,96	2,66

Таблица 4

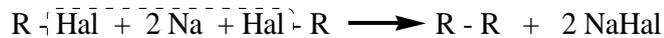
10 типов (*) органических реакций (по изменению состава и структуры исходного органического вещества в сравнении с продуктом)

1. Замещение	2. Изомеризация (перегруппировка)
--------------	-----------------------------------

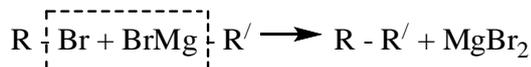
8) **Эрленмейера** (неустойчивость геминальных полиолов)



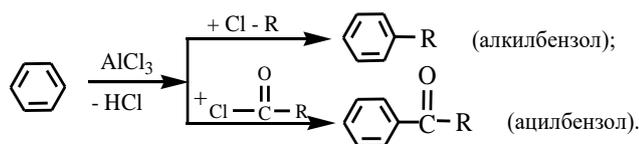
9) **Вюрца синтез** (и **Вюрца-Фиттига** с ароматическими углеводородами)



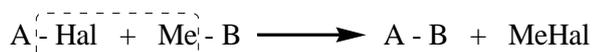
10) **Гриньяра синтез** несимметричных углеводородов



11) **Фриделя-Крафтса синтез** (алкилирование и ацилирование аренов с катализатором)

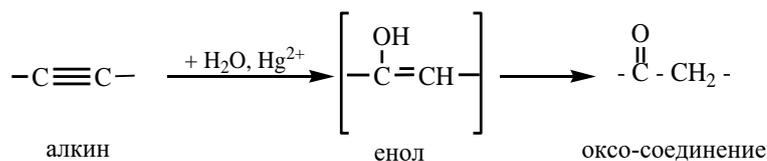


12) **Вильямсона синтез** (взаимодействие галоген- и металлпроизводных)

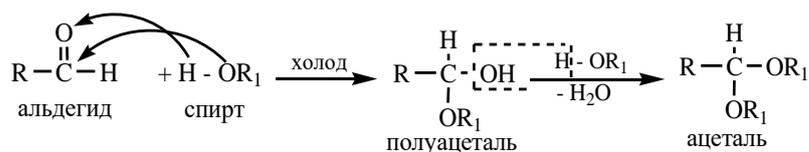


I/ Некоторые именные реакции

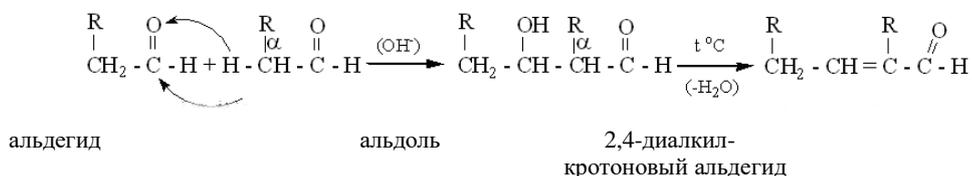
1) **Кучерова** (реакция гидратации алкинов)



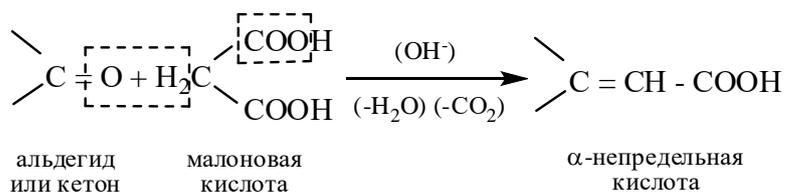
2) **Бородина** (с образованием ацеталей)



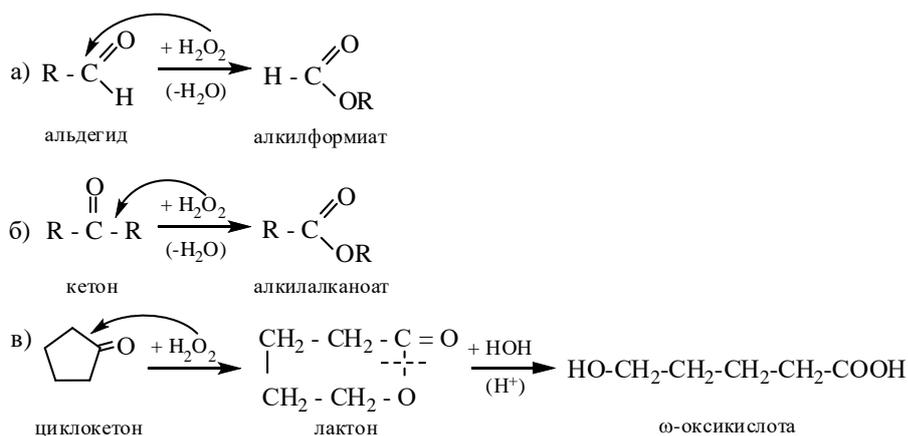
3) **Бутлерова** – альдольно-кетоновая конденсация альдегидов (за счет α-Н)



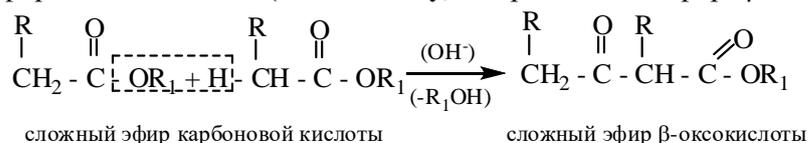
4) **Кневенагеля синтез** – конденсация малоновой кислоты с альдегидами с образованием α-непредельных кислот



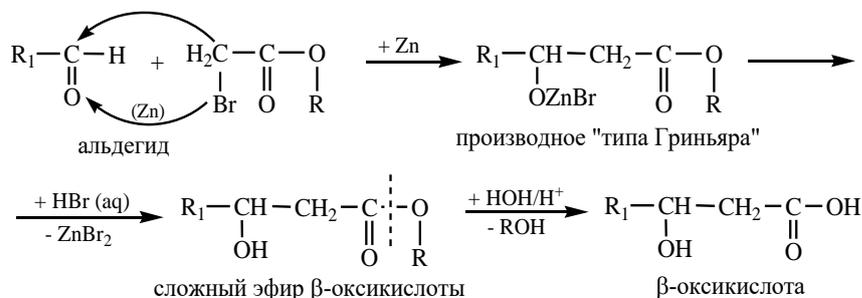
5) Реакции диспропорционирования альдегидов (окисление до кислоты и восстановление до спирта)



9) Сложно-эфирная конденсация (по Кляйзену) с образованием эфира β-оксокислоты



10) Реформатского реакция получения эфиров β-оксикарбоновых кислот взаимодействием альдегидов или кетонов с эфирами α-Br-замещенных кислот в присутствии Zn:



II. Стандартные приемы получения функциональных групп различных классов органических соединений

1. Получение кратных (C=C) и (C≡C) связей

1) вицинальное отщепление H-Hal действием спиртового раствора щелочи на галогениды углеводов;

2) внутримолекулярная дегидратация спиртов действием H₂SO₄ (конц.) при t °C;

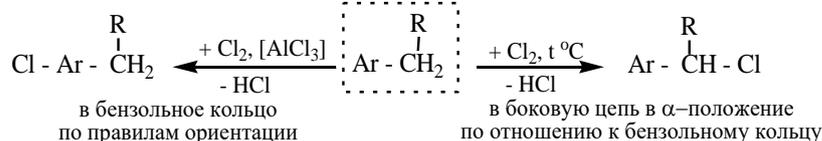
3) дегалогенирование вицинальных дигалогенидов (Zn или Mg).

2. Галогенирование (внедрение атома Hal в органическую молекулу)

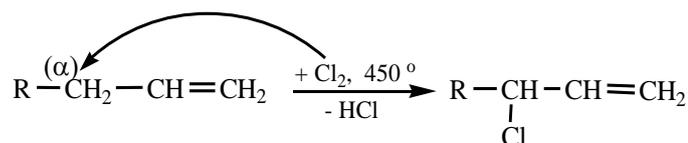
1) замещение α-H в углеводородной части молекул:

(а) алифатический УВ + Cl₂ (по правилу Зайцева)

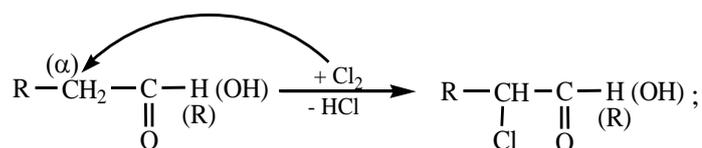
(б) галогенирование ароматических УВ в разных условиях:



(в) высокотемпературное замещение α-H в алкенах:

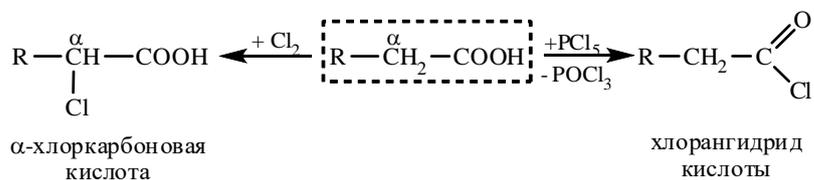


(г) замещение α-H в карбонильных соединениях и карбоновых кислотах:



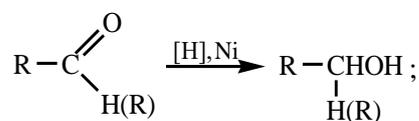
2) присоединение HBr (по C=C или C≡C) по Марковникову или по Карашу (с H₂O₂) и молекул Hal₂;

3) замещение на Hal кислород-содержащих групп действием SOCl₂ или PCl₅ (галоген реагирует только с углеводородной частью таких молекул).

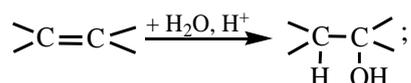


3. Получение группы (-OH) спиртов

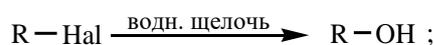
1) восстановление оксосоединений:



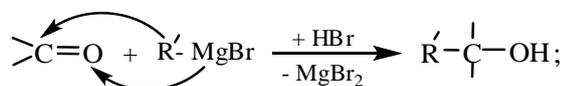
2) гидратация алкенов:



3) щелочной гидролиз галогенидов:



4) методом Гриньяра:

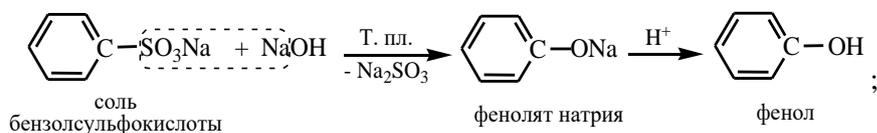


5) восстановление карбоксилов

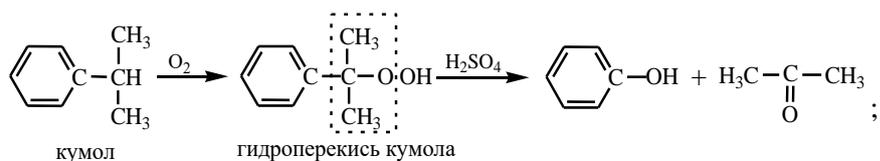


4. Получение фенолов

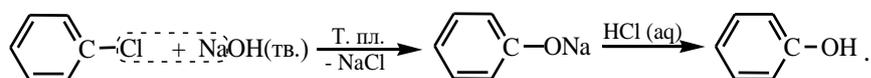
а) сплавление со щелочами солей сульфокислот



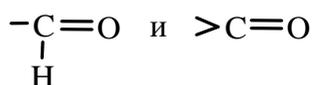
б) кумольный способ



в) способ Рашига

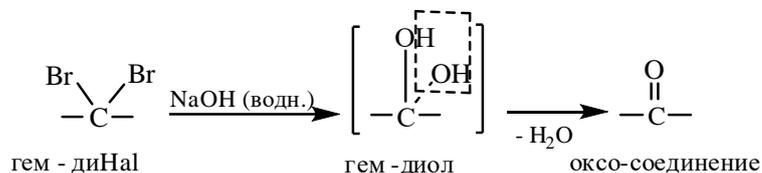


5. Получение оксогрупп



1) окисление спиртов (первичного и вторичного соответственно).

2) щелочной гидролиз гем-дигалогенидов:

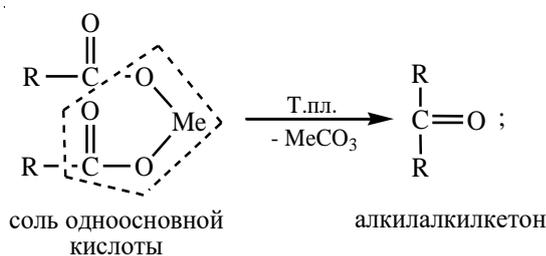


3) гидратация ацетиленовых У.В. по Кучерову (см. тема 2, задание);

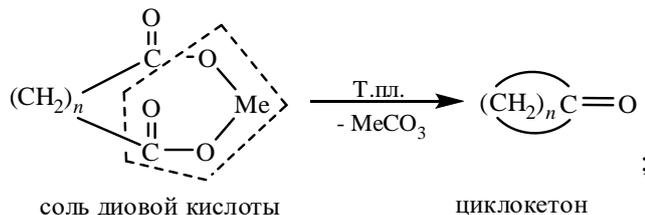
4) ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу (см. методич. указание I-11, с. 14);

5) плавление солей двухвалентных металлов (без щелочи):

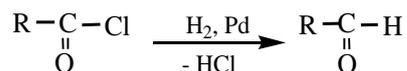
(а) одноосновных кислот → (алифатический алкилалкилкетон)



(б) диовых кислот → (циклокетон):

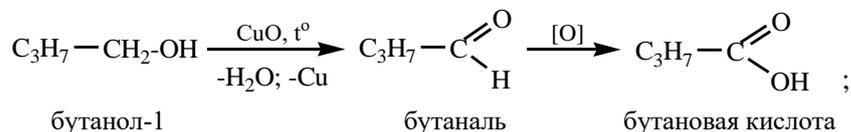


6) Восстановление хлорангидридов:

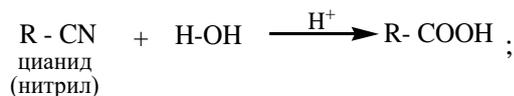


6. Получение карбоксилов (COOH)

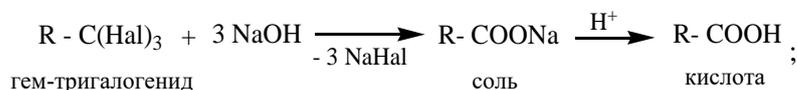
1) окисление первичных спиртов и альдегидов



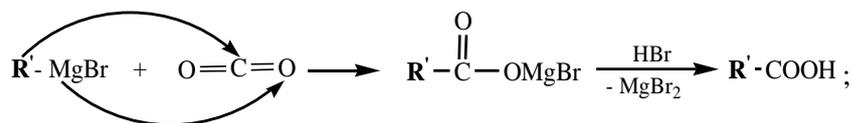
2) гидролиз цианидов



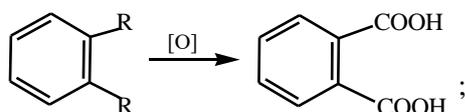
3) щелочной гидролиз гемм- тригалогенидов



4) по В.Гриньяру из CO₂

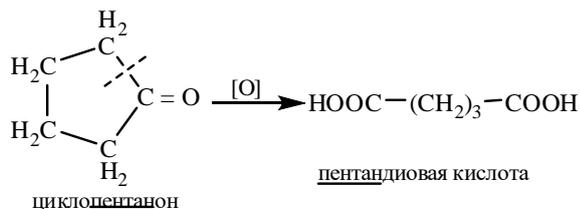


5) окисление гомологов бензола (получение ароматических кислот)



(на месте каждого радикала - карбоксил)

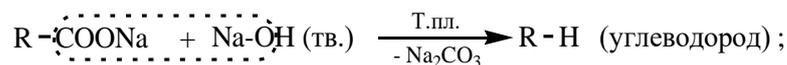
6) окисление циклокетонов (получение диовых кислот)



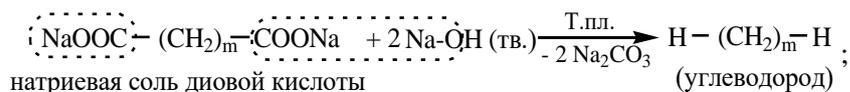
7. Варианты декарбосилирования (укорачивание C-цепи или сужение C-цикла):

1) сплавление солей со щелочами

(a)

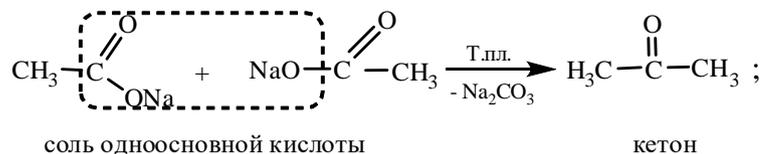


(б)

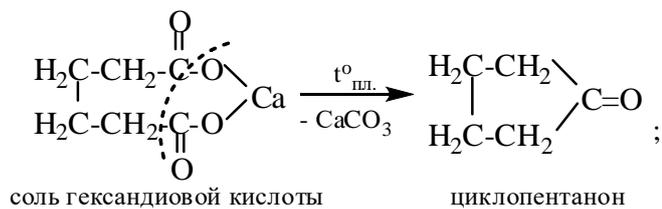


2) плавление солей без щелочи

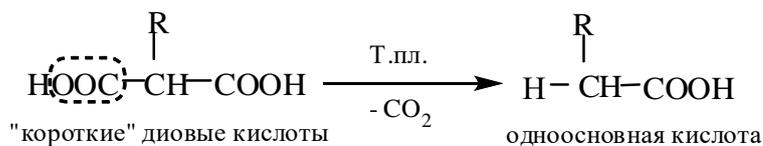
(a)



(б)

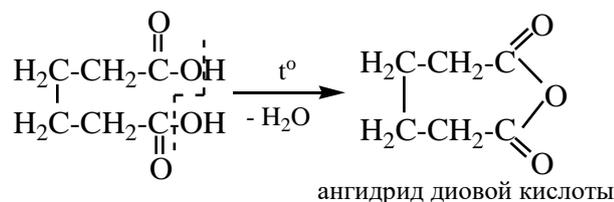


3) плавление кислот с электроакцепторными группами (C₆H₅; COOH и др.) в α-положении:



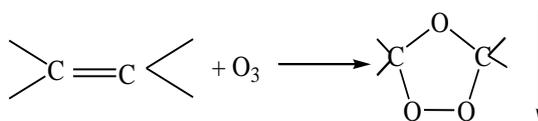
8. Дегидратация "длинных" диовых кислот

«Длинные» (-1,4- и более) диовые кислоты при нагреве дегидратируются и образуют ангидриды:



III. Принадлежность соединения к определённому классу – качественная реакция на функциональную группу

- Тесты на непредельность: (C=C) и (C≡C)
 - обесцвечивание раствора Br₂;
 - обесцвечивание раствора KMnO₄ (окисление)
- Тесты на малые циклы (ц-C₃ и ц-C₄):
 - обесцвечивают раствор Br₂;
 - не обесцвечивают раствор KMnO₄ (устойчивы к окислению).
- Наличие связи (C=C) – образование осадка озонида:



4. Наличие ацетиленидного водорода в алкин-1 (R – C ≡ CH): появление осадка ацетиленида (R–C≡CMe↓) с [Ag(NH₃)₂]OH, [Cu(NH₃)₂]Cl или NaNH₂ (качественная реакция на ацетиленидный водород).

Алкин-2 (R – C ≡ C – R) такого осадка не даёт.

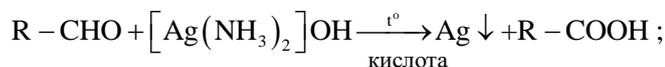
5. Обнаружение карбонильного кислорода (в альдегидах и в кетонах):

(а) осадки с H₂N-X (оксимы с H₂N – OH, гидразоны с H₂N-NH₂ или – фенилгидразоны) с H₂N – NH – C₆H₅;

(б) осадки с NaHSO₃ (бисульфитные производные).

6. Обнаружение альдегидной группы:

(а) реакция «серебряного зеркала»:



(б) реакция «медного зеркала»:



альдегид (голубой) (жёлтый) (красный) кислота

Кетоны этих реакций не дают.

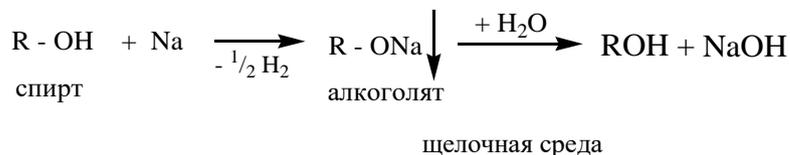
7. Обнаружение фенолов:

(а) яркое окрашивание с раствором FeCl₃;

(б) растворяются в щелочах (реагируют);

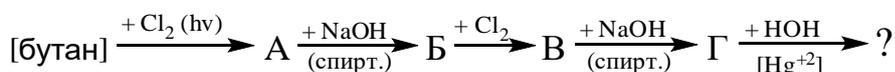
Спирты (в том числе и ароматические) со щелочами не реагируют.

8. Обнаружение спиртов (две последовательные реакции):

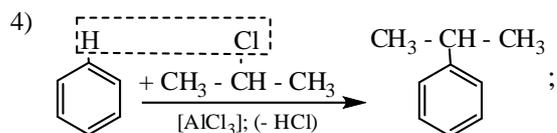
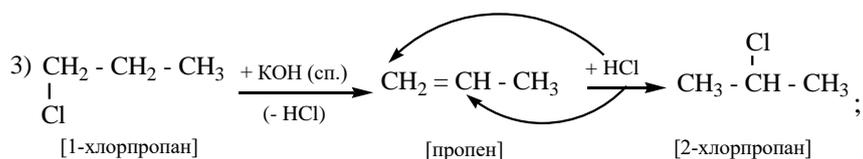


IV. Цепь химических превращений с определением типов реакций

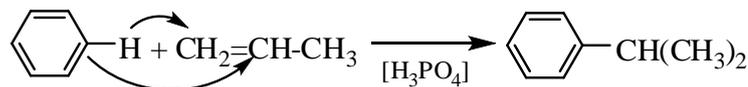
Пример



Для каждого превращения *сначала определить тип реакции* и «рвущиеся» связи. *Затем* определить «места» замещения, отщепления или присоединения атомов реагирующих молекул,



5) Второго варианта выхода на «нужный» изопробилбензол – реакция фенилирования алкена:



VI. Установление структуры органического вещества по его Б.ф. и заявленному набору химических свойств

1. Сначала – **изомерный прогноз** – построить *все возможные изомеры* заданного состава.
2. В соответствии с химическими свойствами исключать те изомеры, которые таких свойств проявлять не могут.
3. Ответом является тот изомер, который имеет все декларированные химические свойства.

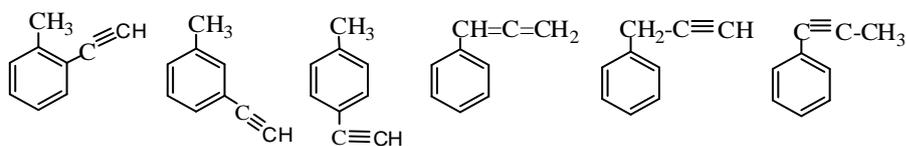
Пример

Арен состава C_9H_8 :

- 1) присоединяет 2 Br_2 ;
- 2) реагирует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- 3) при окислении дает бензойную кислоту.

Решение

1. По составу (в сравнении с $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, т. е. C_9H_{12}) данный арен имеет в боковых заместителях три С и две дополнительные связи:



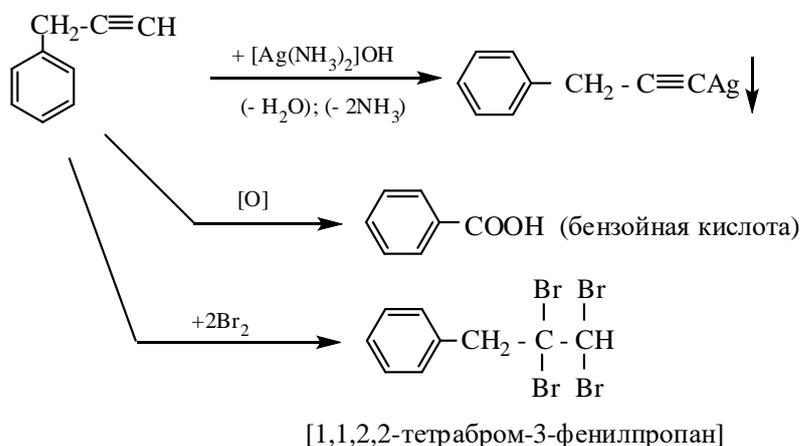
(1) (2) (3) (4) (5) (6)

(структуры и маловероятны из-за большого внутреннего напряжения в циклопропиленовых радикалах)

2. Поскольку при окислении арен образует бензойную кислоту, а не фталевую, у него в структуре – один заместитель, следовательно, изомеры (1), (2) и (3) исключаются, хотя все три реагируют с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (имеют ацетиленидный водород).

Ответ [3-фенилпропин-1] (5).

Подтверждение

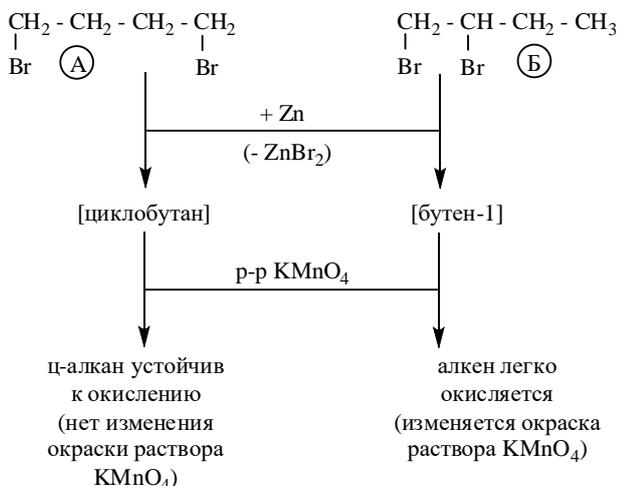


VII. Различить изомеры

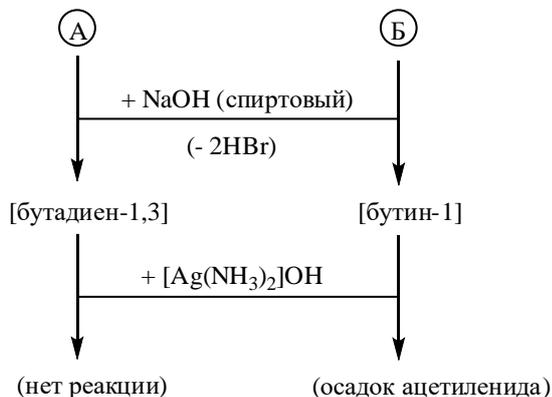
Здесь необходимо подобрать и провести **серию одинаковых реакций** с данными соединениями до проявления различных внешних эффектов. Вещество, которое дает внешний эффект в результате такой серии реакций, и будет ответом на вопрос.

Пример Различить [1,4-дибромбутан] и [1,2-дибромбутан].

1-й способ:



2-й способ:



VIII. Разделение смеси органических веществ

Разделить можно:

(а) твердое вещество и жидкость;

(б) газ и жидкость.

Решение проблемы разделения смеси двух веществ (А + Б) сводится к подбору реагента В, который реагирует с одним компонентом смеси (с веществом А) и не реагирует с другим (Б):

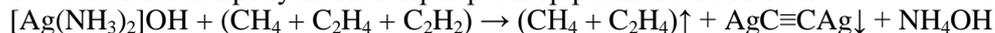
(а) $(\text{A} + \text{B}) + \text{p-p B} \rightarrow \text{AB}\downarrow + \text{p-p B}$;

(б) $(\text{A} + \text{B}) + \text{p-p B} \rightarrow \text{p-p AB} + \text{B}\uparrow$.

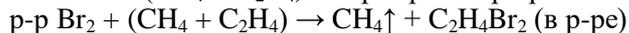
Если нужно выделить компоненты смеси в чистом виде, реагент В должен «позволять» регенерировать вещество А.

Пример. Разделить смесь (CH₄ + C₂H₄ + C₂H₂).

1. Смесь газов пропускается через раствор реактива Толленса:



2. Смесь (CH₄ + C₂H₄) – через раствор бромной воды:



Впоследствии (при необходимости) можно регенерировать компоненты исходной смеси:

