

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебно -методические указания по изучению
дисциплины и выполнению контрольных работ**

Новосибирск 2022

УДК 547 (075)
ББК 24.2

Кафедра химии

Составители:

Т.И. Бокова, д-р биол. наук, проф.

Ю.И. Коваль, канд. биол. наук, доц.

Рецензент: канд. хим. наук, доцент А.С. Хомченко (НГПУ)

Органическая химия: уч. -метод. указания по изучению дисциплины и выполнению контрольных работ / Новосибир. гос. аграр. ун-т; Агроном. фак.; сост.: Т.И. Бокова, Ю.И. Коваль. – Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2022. – 62 с.

Учебно- методические указания содержат теоретические основы и задания для выполнения контрольных работ по основным разделам дисциплины «Органическая химия».

Предназначены для студентов биолого-технологического факультета *заочной* формы обучения, обучающихся по направлению подготовки:

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Утверждены и рекомендованы к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 6 от 21 июня 2022 г.)

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия – одна из важнейших естественных наук, теоретические исследования и практические результаты которой проникли во все сферы деятельности человека.

Органическая химия представлена в нашей жизни веществами, являющимися и продуктами питания, и источниками энергии, и материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений: липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины, ферменты, которые находятся постоянно во взаимных превращениях, обуславливая жизнедеятельность живых организмов.

Знание органической химии необходимо для лучшего усвоения последующих дисциплин, а также для понимания возможностей, предоставляемых химией при решении конкретных задач в будущей профессии.

Изучение органической химии, как общеобразовательной дисциплины, способствует формированию научного мировоззрения студентов, расширению их кругозора, развитию абстрактного, логического мышления.

Составители благодарят рецензента канд. хим. наук А.С. Хомченко (НГПУ) за ценные замечания по усовершенствованию данного пособия.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Настоящие учебно- методические указания составлены в соответствии с программой курса «Органическая химия» для направления подготовки:

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Предварительно студенты-заочники должны самостоятельно проработать теоретический материал по соответствующим темам в соответствии с программой, используя учебники и другие методические пособия.

При изучении материала необходимо законспектировать основные положения, записать и запомнить формулы основных веществ, разобрать основные химические реакции, характерные для определенных функциональных групп.

После полного усвоения учебного материала дисциплины можно приступить к написанию контрольной работы.

В соответствии с учебным планом до вызова на сессию студенты выполняют **одну** контрольную работу по дисциплине «**Органическая химия**» во втором семестре.

В период сессии учебный процесс складывается из лекций, лабораторных занятий, семинаров, консультаций, экзамена. Следует иметь в виду, что лекции, читаемые во время сессии, так же, как и лабораторные занятия, рассчитаны на то, что материал курса уже усвоен студентами, приехавшими на сессию.

Студенты, получившие зачет по контрольной работе, посетившие все лекции и лабораторные занятия, допускаются к экзамену.

Контрольные работы выполняются в рукописном варианте в отдельной тетради с обозначением ФИО, шифра зачетной книжки, семестра, направления обучения.

Номера вопросов для контрольной работы по органической химии

Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	6,18,26, 40,41, 55,65, 75,81	3,15,29 37,48, 58,67, 78,82	10,11,22 31,45, 51,70, 71,83	1,13,21 35,46 59,69, 80,84	5,17,27 39,50, 56,65, 76,85	7,19,25 34,42 54,63, 74,86	9,12,23 32,44, 52,61, 72,87	4,16,28 38,49, 57,66, 77,88	2,14,30 36,47, 60,68, 79,89	8,20,24 33,43, 53,62, 73,90
1	7,17,24 35,47, 53,65, 74,91	4,14,27 38,44, 60,68, 77,92	1,11,30 33,41, 55,61, 80,93	2,12,29 40,42, 58,70, 79,94	6,16,25 36,46, 52,66, 75,95	8,18,23 34,48, 52,64, 73,96	10,20,21 31,50, 51,62, 71,97	5,15,26 37,45, 51,67, 76,98	3,13,28 39,43, 59,69, 78,99	9,19,22 32,49 54,63, 72,100
2	8,16,25 34,50, 52,64, 73,101	5,13,28 37,47, 59,70, 76,102	2,20,21 32,44, 56,62, 79,103	3,11,30 39,45, 57,68, 78,104	7,15,26 35,49, 51,67, 74,105	9,17,24 33,44, 53,65, 72,106	1,19,22 33,43, 54,63, 80,107	6,14,27 36,48, 60,66, 75,108	4,12,29 38,46, 58,69, 77,109	10,18, 23,31, 42,55, 61,71, 110
3	9,20,28 33,46, 51,70,72, 111	6,17,23 36,42, 58,65, 75,112	3,12,27 32,50, 54,64, 78,113	4,15,22 38,44, 56,67, 77,114	8,18,29 34,45, 60,69, 73,115	10,14, 24,31, 47,55, 61,71, 116	2,11,26 40,49, 53,63, 79,117	7,18,30 35,41, 59,68, 74,118	5,16,21 37,43, 57,66, 76,119	1,13,25 39,48, 52,62, 80,120
4	10,17, 25,31, 35,60, 61,71, 121	7,14,21 35,41, 57,64, 74,122	4,20,29 40,49, 53,70, 71,123	5,18,23 37,43, 55,66, 76,124	9,16,30 33,47, 56,62, 72,125	1,12,26 32,46, 54,67, 80,126	3,11,28 39,48, 52,69, 78,127	8,15,24 34,44, 58,63, 73,128	6,13,22 36,42, 56,65, 75,129	2,19,27 38,50, 51,68, 79,130
5	1,14,21 32,48, 59,69, 80,131	8,17,30 34,43, 56,63, 73,132	5,11,25 39,48, 58,67, 76,133	6,20,28 36,42, 54,65, 75,134	10,15, 26,31, 44,58, 61,75, 135	2,13,22 40,45, 60,68, 79,136	4,12,24 38,49, 53,66, 77,137	9,18,29 33,46, 57,62, 72,138	7,16,27 35,41, 55,64, 74,139	3,19,23 37,47, 53,70, 78,140
6	2,14,27 39,49, 58,69, 79,141	9,13,22 33,50, 55,62, 72,142	6,20,28 38,47, 57,66, 75,143	7,11,24 35,41, 53,64, 74,144	1,15,21 32,48, 57,70, 80,145	3,17,25 36,44, 59,69, 78,146	5,19,29 37,46, 58,65, 76,147	10,16, 27,31, 43,56, 61,71, 148	8,12,23 34,42, 54,63, 73,149	4,18,26 40,45, 60,67, 77,150
7	3,13,23 36,42, 57,62, 78,151	10,19, 28,39, 49,54, 61,71, 152	7,11,26 31,46, 58,65, 74,153	8,14,30 34,47, 52,63, 73,154	2,12,22 37,43, 56,61, 79,155	4,16,27 35,41, 58,63, 77,156	6,18,25 32,44, 60,66, 75,157	1,20,21 38,50, 55,70, 80,158	9,15,29 40,48, 53,62, 72,159	5,17,24 33,45, 59,64, 76,160
8	4,15,26 37,45, 56,67, 77,161	1,18,24 39,50, 53,66, 80,162	8,19,30 36,41, 60,68, 73,163	9,12,25 33,48, 51,62, 72,164	3,14,23 38,46, 55,63, 78,165	5,20,21 39,44, 57,70, 76,166	7,13,27 35,42, 59,64, 74,167	2,17,22 32,47, 54,64, 79,168	10,11, 29,31, 49,52, 61,71, 169	6,16,28 34,43, 58,65, 75,170
9	5,18,22 38,45, 55,66, 76,171	2,16,25 40,48, 58,69, 79,172	9,15,23 33,44, 51,62, 72,173	10,13, 30,32, 49,60, 61,71, 174	4,11,28 40,47, 56,67, 77,175	6,19,29 37,41, 54,65, 75,176	8,14,30 36,43, 52,63, 73,177	3,20,28 39,46, 57,68, 78,178	1,17,24 31,50, 59,70, 80,179	7,12,21 35,42, 53,64, 74,180

МЕТОДИЧЕСКИЕ СОВЕТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И ВОПРОСЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Общая часть

Теоретические основы органической химии

Органическая химия – химия соединений углерода. Поэтому необходимо вспомнить из курса неорганической химии строение атома углерода и его валентные состояния с различными типами гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp), особенности π - и σ -связей, которые встречаются в органических соединениях. Уяснить основные понятия органической химии: гомологический ряд, гомолог, углеродно-водородный радикал, функциональная группа, изомерия.

Основательно разобраться в номенклатуре органических соединений (тривиальной, рациональной, систематической) и научиться давать названия различным веществам по систематической номенклатуре.

В молекулах органических соединений встречаются различные типы связей (ковалентная, электровалентная, семиполярная). Необходимо вспомнить способ образования указанных связей.

В целях глубокого изучения курса органической химии следует обратить серьезное внимание на основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова.

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.

2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.

4. Химический характер атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных атомов. В настоящее время различают две основные формы такого влияния: индуктивный эффект и эффект сопряжения.

В органической химии различают следующие типы реакций: замещение, присоединение и отщепление.

Следует учесть, что по механизму разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле различают гомолитический (радикальный) и гетеролитический (полный) способы. Замещение по ионному механизму может протекать как нуклеофильное или как электрофильное. Каждый из двух основных механизмов замещения (радикальный и ионный) характеризуется своими особенностями.

Тема 1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Изучение органической химии необходимо начинать с углеводородов. Это объясняется не только тем, что они имеют простой состав, но главным образом тем, что углеводороды являются как бы родоначальниками всех других классов органических соединений. Кроме того, на углеводородах показаны понятия о гомологических рядах, об изомерии и номенклатуре.

Углеводороды – простейшие органические соединения, состоящие из углерода и водорода. Путем замещения атомов водорода различными группами или радикалами из углеводородов можно получить самые разнообразные соединения. В зависимости от характера строения углеродного скелета и связи между атомами углерода углеводороды делятся на предельные, непредельные и ароматические.

В свою очередь, соединения этих углеводородов группируются в гомологические ряды, в которых каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на группу $-\text{CH}_2-$,

называемую гомологической разностью. Каждый гомологический ряд объединяет большое количество соединений. Нужно изучить несколько представителей гомологического ряда данного класса соединений, чтобы иметь представление о химических свойствах всего ряда. Каждый гомологический ряд имеет свою общую формулу.

Следует обратить внимание на закономерность в изменении физических свойств углеводов в пределах гомологического ряда и убедиться в том, что эти изменения являются общими для всех гомологических рядов не только углеводов, но и соединений других классов.

Предельные углеводороды (алканы)

Характерной особенностью предельных углеводов является то, что атомы углерода в молекуле соединены одной валентной связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Общая формула предельных углеводов C_nH_{2n+2} . Представители предельных углеводов – метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} и т. д. – составляют гомологический ряд.

При изучении предельных углеводов необходимо научиться составлять структурные формулы для того, чтобы разобраться в расположении валентных связей элементов. При составлении структурных формул необходимо иметь в виду, что углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен.

При выведении структурной формулы углеводов следует обратить внимание на то обстоятельство, что молекулы углеводов могут быть не только с прямой цепью углеродных атомов, но и с разветвленной. *Органические соединения, имеющие одинаковый химический состав, но различную структурную формулу, называются изомерами.* При этом, если в молекуле углеродная цепь прямая, то соединение называется нормальным, а вещества с разветвленной цепью

углеродных атомов (углеродным скелетом) называются изо-соединениями.

Углеродные атомы, составляющие цепь в молекулах углеводородов и их производных, могут быть **первичными**, когда они соединены с одним атомом углерода, **вторичными** – с двумя атомами углерода, **третичными** – с тремя атомами углерода и **четвертичными** – с четырьмя. Очень часто в различных реакциях одни и те же группы атомов переходят в конечные продукты реакции без изменения. Эти группы атомов содержат неспаренные электроны и называются радикалами. Радикалы называют по тем углеводородам, из которых они образованы, но при этом окончание названий углеводородов – *ан* меняют на – *ил* (табл. 1).

Таблица 1

Название углеводородов и радикалов

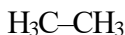
Углеводород		Радикал	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	Метан	$-\text{CH}_3$	Метил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	Этан	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Этил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	Н-пропил Изопропил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутан	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3	Бутил Вторбутил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	Изобутан	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3 CH_3 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-$ CH_3	Изобутил Третбутил

Этиленовые углеводороды (алкены)

Углеводороды, содержащие одну σ -связь и одну π -связь (т. е. двойную связь), называются алкенами, или этиленовыми углеводородами.

Общая формула этиленовых углеводородов C_nH_{2n} .

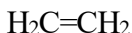
Следует обратить внимание на то, что название каждого члена гомологического ряда этиленовых углеводородов соответствует названию предельного углеводорода с тем же числом атомов углерода, но только окончание — *ан* замещается на — *ен*.



этан



пропан



этен



пропен

У этиленовых углеводородов встречаются три формы изомерии: а) изомерия положения двойной связи, б) изомерия цепи, в) геометрическая (цис- и трансизомерия).

При названии этиленовых углеводородов с разветвленной цепью углеродных атомов в качестве главной цепи выбирают цепь, включающую двойную связь, даже если эта цепь и не является самой длинной. Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер, этим номером и указывают положение двойной связи.

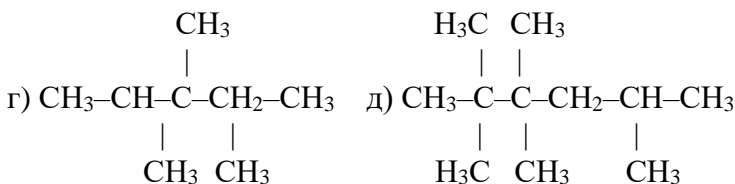
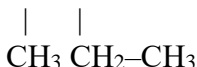
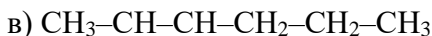
Пространственная (геометрическая) изомерия зависит от расположения заместителей по отношению к плоскости двойной связи и наблюдается в тех случаях, когда у атомов углерода, связанных двойной связью, остальные валентности затронуто разными заместителями.

Уяснить, что существуют две разновидности пространственной изомерии: цис- и транс-. Расположение пары одинаковых заместителей по одну сторону плоскости двойной связи дает цис-изомер, а по разные стороны — транс-изомер.

Прежде чем приступить к изучению химических свойств этиленовых углеводов, необходимо разобраться в свойствах двойной связи, которая состоит из σ - и π -связи: π -связь менее прочная и легче деформируется, чем и объясняется реакционная способность этиленовых углеводов. Для алкенов характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



2. Изобразите образование σ -связей (C—C и C—H) в молекуле этана.

3. Напишите структурные формулы:

а) 2, 5 - диметилгексана; б) 3 - метил - 3 - этилпентана;

в) 2, 2, 3, 3 - тетраметилпентана; г) 2-метил-3-изопропилгексана.

4. Напишите структурные формулы изомерных углеводов состава C_8H_{18} , имеющих в главной цепи 6 углеродных атомов. Назвать их по международной номенклатуре. Укажите в изомерах первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

5. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь:

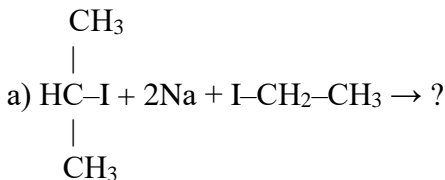
- а) бромистого метила и бромистого этила;
 - б) йодистого пропила и йодистого метила;
 - в) йодистого этила и йодистого трет-бутила?
6. Из каких галогенопроизводных можно получить:
- а) бутан; б) 2-метилпропан; в) 2-метилбутан реакцией Вюрца?

7. Напишите реакцию прокаливания следующей соли органической кислоты: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COONa}$ с твердым гидроксидом натрия. Назовите полученное соединение.

8. Какие галогенопроизводные могут быть получены замещением двух атомов водорода на хлор в углеводороде 2-метилбутан. Назовите образующиеся соединения.

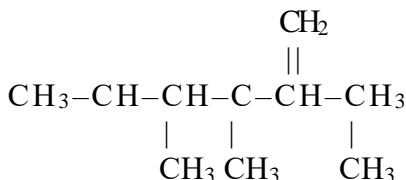
9. Реакция нитрования (по Коновалову) углеводорода 3-этилпентана.

10. Напишите схемы следующего превращения:



11. Объясните электронное строение (σ) связей и (π) связей в молекуле пропена.

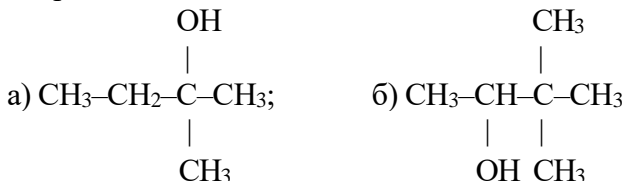
12. Назовите данный углеводород по международной номенклатуре:



13. Напишите реакцию получения углеводорода действием спиртового раствора щелочи (KOH) на 2-бром-2-метилпентан. Назовите полученное соединение.

14. Какими способами можно получить бутен-1?

15. Какой углеводород образуется при дегидратации спиртов:



16. Какой углеводород получается при дегидрировании:

а) 2-метилбутана; б) бутана; в) 2,2-диметилпентана?

17. Напишите реакцию осторожного окисления KMnO_4 (реакция Вагнера) следующих углеводов: а) бутен-1; б) 2-метилбутен-2; в) пентен-2.

18. Напишите реакцию гидратации углеводов: а) 2-метилгексена-1; б) бутена-2; в) 3-метилпентена-2.

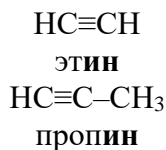
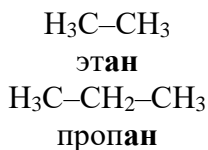
19. Напишите реакцию присоединения к следующим углеводородам: а) 2-метилбутен-1; б) 2-метилбутен-2. В какой из этих реакций не имеет значение правило Марковникова?

20. Дихлорэтан применяется в сельском хозяйстве для обеззараживания зернохранилищ. Рассчитайте, сколько молей дихлорэтана потребуется для обеззараживания помещения объёмом 500 м^3 , если на каждый кубометр расходуется 300 г этого вещества.

Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Ацетиленовые углеводороды содержат в молекуле одну тройную связь между атомами углерода. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Для ацетиленовых углеводородов характерна структурная изомерия, т.е. изомерия углеродной цепи и изомерия положения тройной связи.

По международной номенклатуре ацетиленовые углеводороды называют алкинами. Каждый член гомологического ряда ацетиленовых углеводородов называют в соответствии с числом углеродных атомов и добавляют окончание *–ин*.



Принцип построения названий изомеров тот же, что и у алкенов. При составлении названия выбор главной цепи и начало нумерации определяет тройная связь.

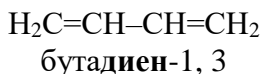
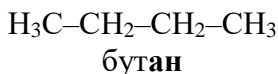
При изучении химических свойств алкинов обратить внимание, что типы реакций для них характерны те же, что и у алкенов: присоединение, окисление и полимеризация.

У алкинов следует обратить внимание на своеобразие реакции присоединения воды (гидратация), которая впервые была проведена М.Г. Кучеровым, поэтому называется реакцией Кучерова. Студенты должны разобраться в механизме этой реакции. Большое значение имеют реакции присоединения к ацетилену синильной кислоты, спиртов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов, т.к. продукты этих реакций используются в народном хозяйстве.

В отличие от алкенов, для алкинов характерна реакция замещения атома водорода, находящегося у тройной связи, на металлы.

Ди- и полиеновые углеводороды

Диеновыми углеводородами называются углеводороды с двумя двойными связями. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Название диеновых углеводородов по систематической номенклатуре образуется от названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением окончания *-диен*. Цифрами указывают положение двойных связей.



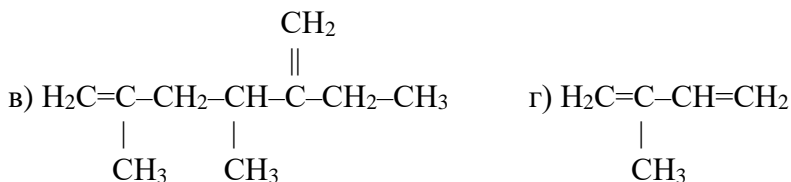
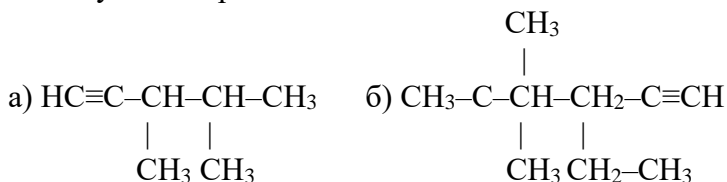
При изучении диеновых углеводородов следует обратить внимание на изомерию ненасыщенных связей. В зависимости от местоположения двойных связей, диеновые углеводороды подразделяются на углеводороды с кумулированными связями (две двойные связи расположены у одного атома углерода), сопряженными (две двойные связи разделены одной одинарной), изолированными (двойные связи разделены двумя и более одинарными связями). Кроме изомерии положения ненасыщенных связей у диеновых углеводородов имеет место и изомерия углеродной цепи.

При изучении химических свойств диеновых углеводородов студенты должны обратить внимание на свойства сопряженных диенов, т.к. эти соединения широко используются в народном хозяйстве для получения каучука.

Вопросы для самостоятельной работы

21. Укажите тип гибридизации орбиталей в ацетиленовых углеводородах. Чем образованы σ -связи и сколько их в пропине?

22. Назовите по международной номенклатуре следующие углеводороды:



23. Какая реакция лежит в основе промышленного способа получения ацетилена?

24. Напишите уравнения реакции между 1,1-дибром-3-метилбутаном и избытком спиртового раствора щелочи. Назовите полученное соединение.

25. Какой ацетиленовый углеводород может быть получен из 3,4-диметилпентена-1?

26. Получите любым способом 3-метилпентин-1 и написать для него уравнения реакций с:

а) водой (в условиях реакции Кучерова);

б) аммиачным раствором оксида серебра.

27. Напишите химические реакции пропина со следующими веществами: а) HBr ; б) Na . Назовите полученные соединения.

28. Укажите, какими реакциями можно отличить друг от друга 3 углеводорода (пропан, пропен, пропин). Напишите схемы реакций.

29. Напишите реакции гидратации для этина и бутина-1.

30. Получите из соответствующего дигалогенпроизводного изопропилацетилен. Напишите для него уравнения реакции с избытком бромистого водорода. Назовите полученное соединение.

31. Классификация диеновых углеводородов. Электронное строение бутадиена-1,3.

32. Как отражаются особенности строения соединений с сопряженными двойными связями на химических свойствах соединений? Приведите пример.

33. Напишите уравнения реакции для 3-метилпентадиена-1,3 и 3-метилпентина-1 со следующими веществами: а) HCl ; б) Br_2 . Назовите полученные соединения.

34. Напишите реакцию полимеризации изопрена (2-метилбутадиен-1,3). Назовите полученный полимер.

35. Реакция получения бутадиенового синтетического каучука по способу Лебедева.

36. Реакция синтетического хлорпренового каучука.

37. Напишите реакцию бромирования 2-метилпентадиена-1,4. Назовите полученное соединение.

38. Получите дивинил по способу Лебедева. Напишите для дивинила реакции гидрирования, бромирования и гидратации.

39. Напишите уравнение реакции сополимеризации бутадиена – 1,3 со стиролом.

40. Вулканизация каучука связана с взаимодействием серы с молекулами каучука. Приведите схему реакции. Чем отличается каучук от резины?

Ароматические углеводороды (арены)

Из углеводородов с замкнутой цепью углеродных атомов следует обратить внимание на ароматические углеводороды, представителем которых является бензол C_6H_6 . По составу и строению бензол является непредельным углеводородом и логически должен проявлять все свойства непредельных соединений, например, легко вступать в реакцию присоединения и легко окисляться.

Однако в действительности бензол не проявляет в обычных условиях этих свойств. Кроме того, он вступает в ряд специфических реакций: например, в отличие от углеводородов жирного ряда он легче реагирует с азотной кислотой (нитруется) и серной (сульфируется).

При реакциях замещения у гомологов бензола необходимо обращать внимание на то, что каждый заместитель в бензольном ядре обладает определенными направляющими или ориентирующими действиями. **Все заместители по характеру своего направляющего действия делятся на две группы:**

- заместители первого рода в реакциях электрофильного замещения направляют последующие вводимые группы в орто- и паразположения, так как эти заместители повышают электронную плотность бензольного кольца, особенно электронная плотность повышается у атомов углерода в орто- и паразположениях к заместителю. К заместителям этой группы

относятся $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ и другие алкилы, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$;

- заместители второго рода обычно вообще затрудняют реакции замещения. Особенно затруднено замещение в орто- и параположениях и относительно легче происходит замещение в метаположении. Заместители второго рода являются электроноакцепторами, т.е. электронные облака бензольного кольца смещаются в сторону этих групп, что приводит к меньшей активности атомов водорода. К заместителям этого рода относятся: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$.



Многоядерными ароматическими соединениями называют вещества, содержащие в молекуле два или несколько бензольных ядер, связанных между собой углерод – углеродной связью. Различают соединения с *изолированными и конденсированными* бензольными ядрами.

Простейшим представителем соединений с изолированными бензольными циклами является бифенил, а соединения с конденсированными – нафталин, антрацен, фенантрен. Особый интерес представляют производные фенантрена, имеющие физиологическое значение, – это стероиды, половые гормоны, витамин D и т. д.

Вопросы для самостоятельной работы

41. Классификация ароматических углеводородов.
42. Напишите формулы изомеров ксилола.
43. Какие типы реакций характерны для ароматических углеводородов?
44. На какие группы делятся заместители по характеру своего направляющего действия?
45. Напишите уравнения реакций нитрования и бромирования бензола.
46. Что такое гексахлоран, как он получается и где применяется?

47. Получите бензол из циклогексана, из бензойной кислоты.

48. Какие ароматические углеводороды образуются при пропускании через раскаленные трубки: а) ацетилена, б) метилацетилена, в) диметилацетилена?

49. Напишите уравнения реакций каталитической ароматизации гексана, гептана, октана.

50. Какой гомолог бензола получится при нагревании ацетона с концентрированной H_2SO_4 ?

51. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензола (в присутствии AlCl_3) со следующими веществами: хлористым метилом, хлористым этилом, первичным хлористым пропилом, вторичным хлористым пропилом, хлористым бензилом.

52. Какие соединения образуются при нагревании толуола, этилбензола в присутствии AlCl_3 и HCl ?

53. Напишите реакции получения пропилбензола, бутилбензола по реакции Вюрца-Фиттига.

54. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензола с хлором в присутствии катализатора (FeCl_3), при нагревании или облучении ультрафиолетовым светом (в отсутствие кислорода).

55. Сравните отношение бензола, циклогексана, циклогексена и циклогексадиена к действию брома, к действию окислителей.

56. Получите этилбензол из бензола: а) используя реакцию Вюрца-Фиттига; б) по реакции Фриделя-Крафтса.

57. Напишите структурную формулу углеводорода C_8H_{10} , который при окислении образует бензойную кислоту.

58. Напишите структурные формулы углеводородов состава C_9H_{12} , которые при окислении дают бензойную кислоту. Синтезируйте эти углеводороды из бензола.

59. Какие вещества получатся при монохлорировании на свету: 1) толуола, 2) этилбензола, 3) изопропилбензола? Напишите уравнения реакций и назовите полученные соединения.

60. Гексахлорциклогексан (гексахлоран) используется в сельском хозяйстве как гербицид. Составьте схему реакции его получения из бензола. Укажите условия её протекания.

Тема 2. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К числу кислородосодержащих органических соединений, состоящих из атомов углерода, водорода и кислорода, относятся спирты, фенолы, альдегиды, простые и сложные эфиры, карбоновые кислоты и др. Их химические свойства определяются наличием функциональных групп.

Для каждого класса соединений необходимо знать функциональную группу, номенклатуру, изомерию, основные способы получения, химические свойства. Понимать взаимное влияние атомов в молекуле, генетическую связь между органическими соединениями.

Спирты. Простые эфиры. Сложные эфиры

Спирты являются производными углеводов, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами –ОН.

По систематической номенклатуре название спиртов складывается из названия соответствующих углеводов, и окончания –*ол*. Цифрой указано местоположение гидроксила.

При изучении спиртов следует обратить внимание на изомерию, которая зависит от разветвления углеродной цепи и от положения гидроксила. В зависимости от положения гидроксила различают первичные, вторичные и третичные спирты, а по количеству спиртовых групп они подразделяются на одноатомные (алкоголи), двухатомные (гликоли), трех-, четырех-, пяти-, шестиатомные и т. д.

Некоторые свойства спиртов зависят от положения гидроксильной группы (например, их отношения к окисле-

нию) и от числа гидроксильных групп в молекуле спирта (например, взаимодействие с гидроксидом меди).

Спирты не обладают ярко выраженными кислотными или основными свойствами, но алкильный радикал в молекуле спирта вызывает смещение электронной плотности к атому кислорода. Диссоциация связи С–ОН проходит в большей степени, чем диссоциация связи О–Н, поэтому легче идут реакции замещения гидроксила.

При изучении химических свойств необходимо обратить серьезное внимание на реакцию окисления первичных и вторичных спиртов, реакцию образования алкоголятов, гликолятов, глицератов, сахаратов, также на получение простых и сложных эфиров.

Наряду с этим надо иметь в виду, что химический характер соединения определяется не только реакциями той группы, которая характеризует данный класс органических веществ, но и реакциями связанного с ней радикала. Этим объясняется различие в химических свойствах предельных и непредельных спиртов жирного ряда.

Эфиры можно рассматривать как ангидриды спиртов. Нужно изучить способы получения, номенклатуру и химические свойства их. Уяснить, что простые эфиры - довольно устойчивые соединения и в отличие от сложных эфиров они в обычных условиях не омыляются. Из отдельных представителей наибольшее значение имеет диэтиловый эфир.

Сложные эфиры. Большое значение при изучении эфиров необходимо уделить также сложным эфирам и в первую очередь эфиру, образованному трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами (нейтральный жир).

Вопросы для самостоятельной работы

61. Какие вещества называются спиртами? Укажите их классификацию в зависимости от количества гидроксильных групп; приведите примеры и дайте им названия.

62. Напишите формулы первых пяти представителей гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, назвать их и указать, с какого представителя начинается изомерия.

63. Приведите примеры первичных, вторичных, третичных спиртов и объясните, чем они отличаются друг от друга.

64. Напишите структурные формулы бутанола-1, бутанола-2.

65. Напишите уравнения реакций окисления первичного и вторичного спиртов.

66. Напишите уравнение реакции образования эфира из пропанола-2 и бутанола-1.

67. Напишите уравнения реакций получения алкоголята, гликолята, глицерата.

68. Напишите уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с этиловым спиртом. Дайте название образующемуся веществу.

69. Какие соединения называются тиоспиртами (меркаптанами)?

70. Написать уравнение реакции взаимодействия метантиола с NaOH.

71. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза 2-бромпропана; йодистого изопропила; хлористого изобутила; этиленхлоргидрина; 1,4-дибромбутана? Назовите полученные соединения.

72. Как получить 2-метилбутанол-2 из 2-метилбутена-2?

73. Гидратацией каких этиленовых углеводов можно получить следующие спирты: изопропиловый, третбутиловый, 2-метилбутанол-3? Напишите уравнения реакций гидратации в присутствии серной кислоты.

74. Напишите структурные формулы простых эфиров общей формулы $C_4H_{10}O$. Назовите их.

75. Напишите уравнения реакций получения этилпропилового эфира всеми известными способами.

76. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения диэтилового (серного) эфира методом дегидратации этилового спирта при помощи серной кислоты.

77. Представьте схему реакции этиленгликоля с гидроксидом меди (II).

78. Напишите структурные формулы изомерных вторичных спиртов: 1) $C_6H_{13}OH$, 2) $C_5H_{11}OH$ и назовите их по международной номенклатуре.

79. Приведите структурные формулы первичного, вторичного и третичного спиртов, имеющих формулу $C_6H_{13}OH$, дайте им названия.

80. Метиловый (древесный) спирт, попадая в организм окисляется до формальдегида. Составьте уравнение реакции.

Фенолы

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в молекуле которых один или несколько атомов водорода в ароматическом кольце замещены гидроксильными группами. В зависимости от количества гидроксильных групп различают фенолы: одноатомные, двухатомные и трехатомные.

Необходимо уяснить различие между ароматическими спиртами и фенолами. Для них характерна одна и та же функциональная группа $-OH$, но в ароматических спиртах она находится в боковой цепи углеродных атомов, а в фенолах - в ядре. Кроме различия в строении следует уяснить различие спиртов и фенолов в характере химических реакций. Различие это, с одной стороны, обусловлено электроотрицательным характером фенильного радикала, который придает фенолу кислые свойства. Поэтому фенолы взаимодействуют с щелочами, а ароматические спирты этой реакции не дают, так как являются нейтральными соединениями.

С другой стороны, характерным для фенолов является то, что под влиянием гидроксильной группы атомы водорода в бензольном ядре в орто- и параположениях приобретают боль-

шую подвижность и большую способность к реакциям замещения. Бензол при обычных условиях с бромом не реагирует, но в фенолах при тех же условиях под влиянием гидроксильной группы водородные атомы легко замещаются на галогены.

Наряду с одноатомным фенолом нужно также разобраться в строении двух- и трехатомных фенолов. Следует уяснить изомерию двухатомных (орто-, мета-, параизомер) и трехатомных фенолов (рядовой, несимметричный, симметричный), знать их свойства.

Вопросы для самостоятельной работы

81. В чем различие в строении и химических свойствах фенолов и ароматических спиртов?

82. Напишите все изомеры двухатомного фенола и уравнение реакции восстановления хинона в гидрохинон.

83. Напишите все изомеры трехатомного фенола.

84. Какие химические реакции свойственны одноатомным фенолам? Какие производные фенола применяются в сельском хозяйстве?

85. В чем выражается взаимное влияние гидроксила и бензольного ядра в молекуле фенола?

86. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических соединений общей формулы C_7H_8O и назовите их.

87. Напишите уравнения реакций, на которых основаны технические методы получения фенола.

88. Напишите структурные формулы следующих соединений: *м*-крезола; 2,4,6-трибромфенола; *о*-нитрофенола; фенол-2,4-дисульфокислоты; пикриновой кислоты.

89. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими веществами: едким натром (в водном растворе), уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой, серной кислотой, азотистой кислотой.

90. Какие соединения образуются при действии на фенолят натрия йодистым метилом; диметилсульфатом? Напишите уравнения этих реакций.

Альдегиды. Кетоны

Альдегидами называются производные углеводов, в молекуле которых атом водорода замещен альдегидной группой —CHO . Общая формула альдегидов R—CHO .

Кетоны — это соединения, в молекуле которых карбонильная группа —CO— связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула R—C—R .



Таким образом, как альдегиды, так и кетоны характеризуются наличием карбонильной группы, но отличаются различным ее местоположением. Надо знать, что электронное строение двойной связи карбонильной группы характеризуется наличием одной σ -связи и одной π -связи, эта двойная связь соединяет атом углерода с электроотрицательным атомом кислорода, сильно притягивающим электроны, поэтому эта связь сильно поляризована. Наличие в карбонильной группе альдегидов и кетонов сильно поляризованной двойной связи является причиной реакционной способности этих соединений.

Наиболее характерны для альдегидов и кетонов реакции присоединения, которые нужно уметь написать. Следует сопоставить химические свойства альдегидов и кетонов, указать реакции, отличающие эти два вида соединений, знать, какие реакции свойственны альдегидам, какие кетонам: как протекают у них реакции полимеризации и конденсации, как и какие продукты получаются при окислении. Обратит внимание на подвижность водорода при углеродном атоме, т. е. углероде, непосредственно связанном с карбонильной группой.

Вопросы для самостоятельной работы

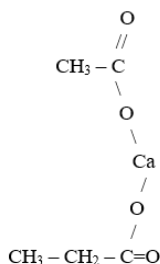
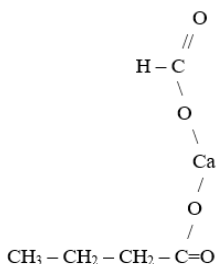
91. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изоамиловый альдегид; б) метилизопропилкетон; в) 2-метилпенталь; г) 2,2,6-триметилгептанон-4.

92. В чем основное отличие электронной структуры двойной связи в карбонильной группе от двойной углерод-углеродной связи в этилене?

93. Напишите реакции гидролиза следующих дигалогенпроизводных: а) 1,1-дибром-3-метилпентан; б) 3,3-дихлор-2-метилпентан. Назовите полученные соединения.

94. Какие соединения получатся при сухой перегонке кальциевых солей смесей следующих кислот:

а) муравьиной и масляной; б) уксусной и пропионовой.



95. Какое соединение получится при каталитическом дегидрировании вторичного бутилового спирта?

96. Напишите реакцию гидратации следующих ацетиленовых углеводородов: ацетилен, пропина, бутин-2.

97. Какие карбонильные соединения получатся при окислении следующих спиртов: бутанола-1, бутанола-2, 2-метилбутанола-1?

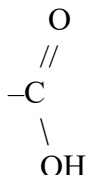
98. Напишите реакции ацетона со следующими веществами: а) хлором; б) гидроксиламином; в) метиловым спиртом.

99. Чем отличаются альдегиды от кетонов?

100. Напишите реакции «серебряного» и «медного» зеркала для масляного альдегида.

Карбоновые кислоты

К классу карбоновых кислот относятся соединения, содержащие карбоксильную группу



Соединения, содержащие одну карбоксильную группу, называются одноосновными карбоновыми кислотами, две – двухосновными и т.д.

Гомологический ряд одноосновных предельных кислот начинается с



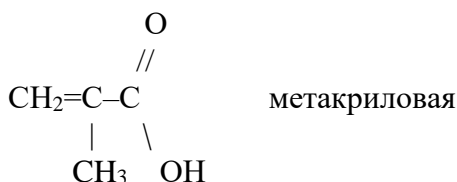
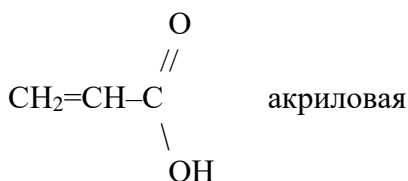
Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Химические свойства карбоновых кислот: диссоциация, образование солей, сложных эфиров, ангидридов, амидов, хлорангидридов, нитрилов. Важнейшие представители: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая, пальмитиновая, стеариновая.

Одноосновные непредельные карбоновые кислоты содержат в своем составе одну карбоксильную группу, а в радикале имеется одна или несколько кратных (ненасыщенных) связей.

По карбоксильной группе эти кислоты проявляют те же свойства, что и предельные одноосновные карбоновые кислоты: диссоциируют, образуют соли, амиды, галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

В радикале у непредельных карбоновых кислот имеются кратные связи, они могут участвовать в реакциях: гидрирования, присоединения галогенов, галогенводородов, воды, полимеризации. У непредельных одноосновных карбоновых кислот кислотные свойства выражены сильнее, чем у соответствующих предельных кислот. Это объясняется влиянием непредельного радикала на карбоксильную группу.

Важнейшими представителями этой группы кислот являются:



$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновая,
 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолевая,
 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – линоленовая.

Молекулы кислот, содержащие две карбоксильные группы, называются двухосновными карбоновыми кислотами. Различают предельные двухосновные кислоты, важнейшими представителями которых являются:

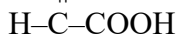
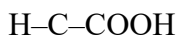
$\text{HOOC}-\text{COOH}$ – щавелевая;
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – малоновая;
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – янтарная;
 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ – глутаровая и др.

Химические свойства кислоты проявляют по карбоксильной группе, но они могут давать два вида соединений – кислые, когда в реакцию вступает только одна карбоксильная группа, полные, когда обе группы – COOH вступают в реакцию.

Двухосновными непредельными карбоновыми кислотами называются соединения, в молекуле которых имеются две карбоксильные группы, а в радикале – одна или несколько ненасыщенных связей.

Основным представителем этой группы кислот является бутендиовая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$.

Для нее возможны две пространственные конфигурации:



цис-форма

малеиновая кислота



транс-форма

фумаровая кислота

Для этой кислоты характерны все реакции карбоксильной группы, наличие пространственной изомерии влияет на способность к образованию ангидрида у малеиновой кислоты, в отличие от фумаровой. По месту разрыва двойной связи для этих кислот характерны реакции восстановления, присоединения галогенов, воды, окисления и т.д.

Особую группу карбоновых кислот составляют производные бензола, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с углеродными атомами бензольного кольца. Такие кислоты называются ароматическими карбоновыми кислотами. Важнейшими представителями являются: бензойная и фталевые кислоты, которые содержат три изомера, в зависимости от положения карбоксильных групп.

Ароматические кислоты вступают во все те реакции, которые свойственны и кислотам жирного ряда: диссоциация,

образование солей, ангидридов, амидов, галогенангидридов, сложных эфиров, декарбоксилирование. Но у ароматических кислот большая степень диссоциации, т.к. бензольное кольцо обладает электрофильным характером и оттягивая электронную плотность на себя, ослабляет связь водорода с карбоксильной группой.

Вопросы для самостоятельной работы

111. Дайте названия (тривиальные) по р.н. и м.н. следующим кислотам:

а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$; б) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{—COOH}$;

в) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$; г) $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{—COOH}$;

д) $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{—CH—C} \end{array}$ е) $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$

ж) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}_3\text{—CH—C} \end{array}$ з) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$

и) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C—COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

к) HOOC—CH=CH—COOH

л) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COOH}$

Назовите геометрические изомеры.

112. Напишите структурные формулы соединений: изомасляной, изовалериановой, 2,3-диметилбутановой, диметилуксусной, метилизопропилуксусной, изокапроновой, глутаровой, диметилалановой, α,α -диметилянтарной, 2,3-диметилбутановой, гексадионовой кислот.

113. Назовите соединения, которые получаются при окислении: масляного, изомасляного, метилуксусного альдегидов; гексанона-2, метилэтилкетона, этилизопропилкетона.

114. Напишите схемы реакций нитрильного синтеза, взяв в качестве исходных 1-бромпропан; бромистый этил; 2-бром-2-метилпропан.

115. Получите янтарную и глутаровую кислоты окислением двух первичных гликолей или гидролизом динитрилов.

116. Напишите реакции взаимодействия:

- а) пропионовой, диметилуксусной, щавелевой, малоновой, бензойной, ортотерефталевой кислот с $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- б) масляной и изомасляной кислот с CaCO_3 и NH_3 ;
- в) щавелевой и малоновой кислот с одной и двумя молекулами NaOH ;
- г) пропионовой кислоты и пропанола; уксусной кислоты и метилэтилкарбинола; изомасляной кислоты и этанола; щавелевой и малоновой кислот с одной и двумя молекулами изопропилового спирта;
- д) терефталевой кислоты с одной и двумя молекулами $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.

117. Реакции получения амидов кислот из аммонийных солей уксусной, пропионовой, изомасляной кислот. Назовите их.

118. Напишите реакции галогенирования в присутствии PCl_5 кислот: масляной, изомасляной, метилэтилуксусной.

119. Реакции окисления муравьиной, масляной, изомасляной, метилэтилуксусной кислот: перманганатом калия и перекисью водорода.

Оксикислоты

Оксикислотами (или гидрокислотами) называют соединения, которые содержат в молекуле и спиртовый гидроксил ($-\text{OH}$), и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$), например:



оксиуксусная, гликолевая кислота



α – оксипропионовая, молочная кислота

По международной номенклатуре названия оксикислот образуются путем введения префикса гидрокси- *окси-*. Например, гликолевая кислота – оксиэтановая; α - и β - оксипропионовые кислоты – соответственно 2- и 3- оксипропановые кислоты.

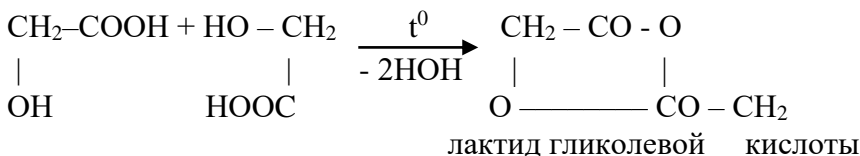
В составе молекул оксикислот имеются спиртовая и карбоксильная группы, поэтому введены понятия основности и атомности. *Основность* оксикислоты определяется числом карбоксильных групп, *атомность* – общим числом гидроксильных, то есть свободных и входящих в карбоксил.

Например: $\text{CH}_3\text{--CHON--COOH}$ – молочная кислота является одноосновной и двухатомной кислотой.

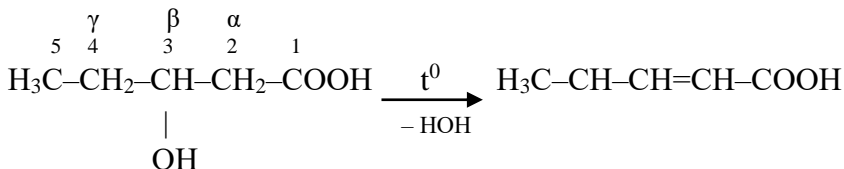
Изучение оксикислот тесно связано со спиртами и с карбоновыми кислотами. При этом необходимо запомнить определение, классификацию, номенклатуру, способы получения и химические свойства.

У оксикислот отмечается структурная изомерия, т.е. по положению гидроксильной группы относительно карбоксильной (α -, β -, γ - и т.д. оксикислоты), а также у многих оксикислот наблюдается пространственная (зеркальная) изомерия, т.к. они содержат асимметрический атом углерода (у которого все четыре валентности связаны с различными атомами или группами атомов). Являясь одновременно кислотами и спиртами, оксикислоты дают реакции, как по карбоксильной, так и по спиртовой группе.

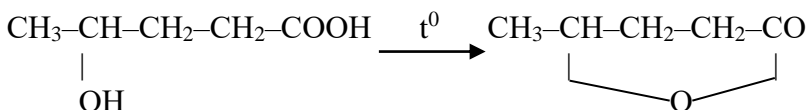
Оксикислоты можно считать соединениями с бифункциональными свойствами, при этом учитывать взаимное влияние групп друг на друга. Для разделения смеси оксикислот учитывают их отношение к нагреванию при отщеплении воды от α -, β -, γ - и т.д. оксикислот. При нагревании α -оксикислот из двух молекул образуется лактид:



При нагревании β-оксикислот образуются непредельные кислоты:



При нагревании γ-оксикислот образуется лактон:



γ-оксвалериановая кислота

лактон валериановой кислоты

Основными представителями оксикислот являются: гликолевая, молочная, оксимасляные, яблочная, винные, лимонная.

Надо уметь дифференцировать строение оксикислот **ароматического ряда и фенолокислоты**, имея в виду, что гидроксильная группа в ароматических оксикислотах находится в боковой цепи, а у фенолокислот присоединяется к углеродному атому бензольного кольца. У фенолокислот отмечается изомерия положения гидроксила относительно карбоксила (орто-, мета-, пара-).

Необходимо уяснить общие химические реакции, свойственные как ароматическим оксикислотам, так и фенолокислотам, а также знать реакции, характерные только для тех или иных оксикислот.

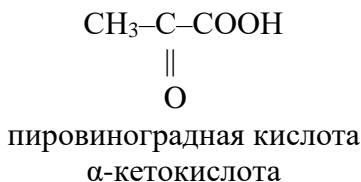
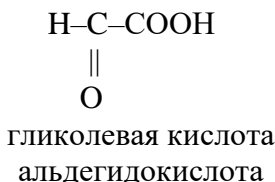
Основными представителями фенолокислот являются салициловая и галловая кислоты.

Оксокислоты

Альдегидо- и кетокислотами называются соединения, молекула которых содержит карбоксильную ($-\text{COOH}$) и

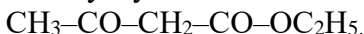
альдегидную ($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$) или кето- ($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$) группы.

Например:



Необходимо усвоить номенклатуру оксокислот и знать формулы основных представителей: гликолевая (глиоксалева) кислота, пировиноградная, щавелево-уксусная, ацетоуксусная и др.

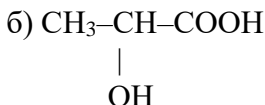
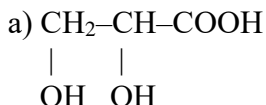
Из производных кетокислот большое значение имеет этиловый эфир ацетоуксусной кислоты:

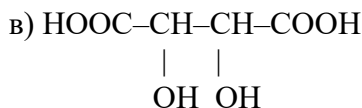


Следует разобраться с механизмом химических реакций, кетенольной таутомерией.

Вопросы для самостоятельной работы

120. Какой атом углерода называется асимметрическим? Обозначить звездочкой асимметрический атом углерода в следующих соединениях:





121. Чем определяется основность, атомность оксикислот? Напишите формулу трехатомной кислоты, содержащей 4 атома углерода.

122. Напишите реакцию взаимодействия формальдегида с синильной кислотой с последующим гидролизом полученного соединения.

123. Напишите структурные формулы оксикислот состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ и назвать их.

124. В чем заключается оксинитрильный синтез α -оксикислот? Напишите последовательные реакции получения оксикислоты, взять в качестве исходного этаналь.

125. Какие функциональные группы содержат оксикислоты? Напишите уравнения реакций образования простого и сложного эфиров из оксиуксусной кислоты и пропанола-2.

126. Напишите реакцию этерификации молочной кислоты с этиловым спиртом. Получите все возможные эфиры.

127. Напишите реакции α -оксипропионовой кислоты со следующими реагентами:

а) NaOH ; б) HBr .

128. Реакции окисления α - и β -оксопропионовых кислот.

129. Напишите реакции оксиуксусной кислоты со следующими реагентами:

а) PCl_5 (избыток); б) Ca(OH)_2 .

130. Напишите схему реакции окисления яблочной кислоты.

131. Реакция получения сложного эфира яблочной кислоты с метиловым спиртом.

132. Напишите схемы реакций, используя которые можно получить яблочную кислоту из янтарной.

133. Реакция гидратации акриловой кислоты. Назовите продукт реакции.

134. При нагревании каких оксикислот (α -, β - или γ -) образуются лактоны? Приведите пример.

135. Напишите схему реакции, происходящей при нагревании β - оксикапроновой кислоты (3-оксигексановой).

Тема 3. УГЛЕВОДЫ

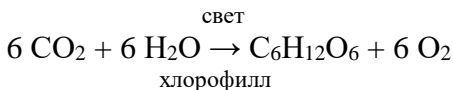
Распространение в природе и биологическая роль

Углеводы – вещества, широко распространенные в природе и играющие очень большую роль в процессах жизнедеятельности живых организмов. Углеводы являются важными питательными веществами для человека и животных. Из углеводов, входящих в состав оболочек растительных клеток, путем химической переработки изготавливают различные ткани, бумагу, искусственные волокна, взрывчатые вещества и т.д. К углеводам относятся сахара: виноградный, плодовый и т.д., а также крахмал, целлюлоза и др.

Название углеводы возникло в связи с тем, что сначала были известны лишь те представители этого класса, которые по составу как бы являются соединениями углерода с водой, отвечающие общей формуле $C_n(H_2O)_m$, (где $n = 3, 4, 5$ и т.д.)

Понятие о фотосинтезе

Первоначальный синтез углеводов происходит за счет световой энергии из углекислого газа и воды в зеленом листе растений при активном участии зеленого пигмента хлорофилла. Процесс этот, названный **фотосинтезом**, является основным источником образования органических соединений на земле, а также единственным источником кислорода на нашей планете:



В дальнейшем молекулы глюкозы, выделяя воду, переходят в крахмал:



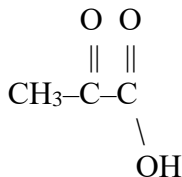
Крахмал легко открывать в листьях с помощью йодной пробы.

Великий русский ученый-физиолог К.А. Тимирязев много сделал в разъяснении сущности фотосинтеза и роли хлорофилла в этом процессе, от которого зависят все проявления жизни на нашей планете.

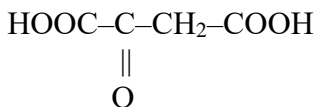
В дальнейшем образовавшийся в листе крахмал под влиянием ферментов снова распадается до простейшего сахара – глюкозы, а глюкоза как растворимый в воде углевод разносится растительным соком по всему растению и служит тем основным материалом, из которого растение синтезирует все, что необходимо для жизни (жиры, белки и т.д.) В то же время является и источником энергии, необходимой для поддержания жизни. Растение дышит, при этом глюкоза снова окисляется до CO_2 и H_2O . В растении непрерывно совершаются два процесса: ассимиляция и диссимиляция углеводов.

Опыты академика А.Л.Курсанова с меченым углеродом показали, что в углеродном питании растений большое участие принимают не только листья, но и корни, поглощающие углекислоту из почвы и передающие ее в листья и другие зеленые части растений.

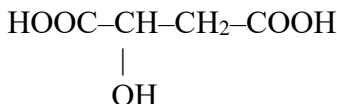
Сахар, образовавшийся в листьях при ассимиляции CO_2 из атмосферы, движется к корням, в корнях растений он подвергается распаду до пировиноградной кислоты,



которая под влиянием фермента улавливает почвенную углекислоту, превращаясь в щавелево-уксусную кислоту



и она легко восстанавливается до яблочной кислоты.



Образовавшиеся в корнях органические кислоты, несущие почвенную углекислоту, поднимаются вверх, здесь под действием декарбоксилирующих ферментов почвенная углекислота освобождается и служит добавочным источником для синтеза углеводов. Часть образовавшихся сахаров вновь направляется в корни, чтобы заново совершить круговорот и доставить в листья новые порции углекислоты.

Классификация углеводов

По числу углеводных остатков, атомов углерода, по характеру карбонильной группы, по типу циклической связи атомов, по степени сложности и способности к реакции гидролиза (расщеплению под действием воды) **углеводы подразделяются на две большие группы.**

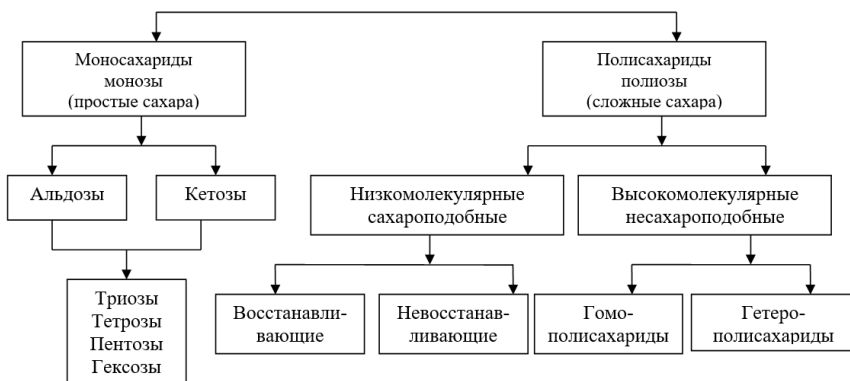


Рис. 1. Классификация сахаров (углеводов)

1. Простые углеводы (моносахариды или монозы) не способны к реакции гидролиза. Они при кипячении с разбавленными кислотами не гидролизуются, т.е. не распадаются на более простые соединения. К этой группе относятся: глюкоза, фруктоза, галактоза и другие.

2. Сложные углеводы (полисахариды или полиозы) – гидролизуются до простых сахаров. Они состоят из нескольких остатков молекул моносахаридов, связанных между собой. Сложные сахара при кипячении с разбавленными кислотами присоединяют воду и расщепляются на простые сахара. В зависимости от числа моносахаридов, образующихся при гидролизе одной молекулы сложного сахара, различают: дисахариды (сахароза, мальтоза, трегалоза, лактоза, целлобиоза), трисахариды (раффиноза), полисахариды (крахмал, клетчатка, гликоген).

Полисахариды, в свою очередь, разделяются на две группы:

а) низкомолекулярные, представителем которых является свекловичный сахар;

б) высокомолекулярные, например, крахмал и целлюлоза.

Простые углеводы (моносахариды, монозы)

По числу атомов углерода, находящихся в молекуле моносахарида, различают: биозы ($C_2H_4O_3$), тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$), гексозы ($C_6H_{12}O_6$) и гептозы ($C_7H_{14}O_7$).

Наибольшее значение и распространение в природе имеют **гексозы** (глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза) и **пентозы** (рибоза, рибулоза, дезоксирибоза, ксилоза, арабиноза).

Физические свойства моносахаридов

Моносахариды представляют собой твердые вещества, способные кристаллизоваться, хорошо растворимы в воде, плохо – в спирте и не растворяются в эфире.

Растворы моносахаридов, способных переходить в циклическую форму, имеют одну интересную особенность: они обладают оптической активностью, которая по мере стояния этих растворов изменяется до тех пор, пока не достигнет определенной (для каждого моносахарида) величины. **Это явление изменения оптической активности свежеприготовленного раствора моносахарида до постоянного угла вращения носит название мутаротации.**

Мутаротация объясняется тем, что в растворе одна форма моносахарида постепенно переходит в другую. В результате в растворе будут находиться обе формы моносахарида (α и β) и между ними установится определенное равновесие.

Химические свойства моносахаридов

Химические свойства моносахаридов обусловлены разнообразием форм моносахаридов и функциональных групп в них (табл. 2).

Таблица 2

Химические свойства моноз (моносахаридов)

По альдегидной группе	По кетогруппе	По спиртовым группам
1. Окисление (мягкими и сильными окислителями): качественные реакции с Ag_2O или $\text{Cu}(\text{OH})_2$. 2. Присоединение: а) H_2 ; б) HCN .	1. Присоединение: а) H_2 ; б) HCN .	1. Качественная реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 2. Окисление; 3. Образование эфиров: а) простых – со спиртами; б) сложных – с кислотами.

Важнейшие понятия

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ атом углерода – атом, связанный с четырьмя различными атомами или группами атомов.

ГЛЮКОЗА – Д(+) – виноградный сахар, в большом количестве содержится в растениях и животных. Она находится в соке винограда, в других сладких плодах, а также семенах, листьях, корнях, цветах. В животных организмах она содержится в крови, лимфе, жидкости спинного мозга. В ничтожных количествах глюкоза имеется в человеческой моче. Содержание глюкозы в моче резко увеличивается при так называемой сахарной болезни, достигает иногда 12%.

ГАЛАКТОЗА (альдогексоза) – встречается в природе в виде дисахарида (молочного сахара, лактозы). Кристаллическое вещество сладкого вкуса. Хорошо растворима в воде.

ГЛИКОЗИДЫ – являются производными углеводов, полученными замещением атомов водорода в гликозидном гидроксиле.

ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРЫ – пара стереоизомеров, характеризующихся у одних асимметрических атомов углерода одинаковым пространственным расположением атомных групп и взаимно расположенным – других. Например: глюкоза – диастереоизомер маннозы. Свойства диастереоизомеров различны.

МУТАРОТАЦИЯ – изменение оптической активности свежеприготовленного водного раствора сахара, связана с тем, что в растворе сахаров постепенно устанавливается равновесие между таутомерами – циклическими, гидратной и ациклическими формами, каждая из которых имеет свое удельное вращение.

МОНОСАХАРИДЫ – углеводы, которые не способны гидролизироваться с образованием более простых углеводов.

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ – молекулы, отличающиеся друг от друга только тем, что они являются несовместимыми зеркальными отражениями друг друга. Растворы их вращают плоскость поляризации пропускаемого через них

линейно поляризованного света в разные стороны (влево, вправо).

ПОЛУАЦЕТАЛЬНЫЙ ГИДРОКСИЛ – гидроксил, возникающий при образовании циклической (полуацетальной) формы сахара из альдо- или кето- групп. Он называется еще гликозидным гидроксилом. **ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ** – электромагнитное излучение, волны которого распространяются в одной плоскости.

ПИРАНОЗА – молекула сахара в форме шестичленного цикла.

РАЦЕМАТ – оптически не деятельный раствор, состоящий из равного количества молекул оптических антиподов.

РИБОЗА – альдопентоза. Входит в состав нуклеиновых кислот.

ТАУТОМЕРИЯ – явление самопроизвольной (собственной) изомеризации веществ.

ФРУКТОЗА – плодовой сахар. Находится вместе с Д-глюкозой во многих сладких плодах. Смесь равных количеств Д-фруктозы и Д-глюкозы составляет главную часть (80%) меда. Они входят в состав тростникового сахара и инулина. Фруктоза значительно слаще сахара.

ФУРАНОЗА – молекула сахара в форме пятичленного цикла.

Дисахариды

Дисахариды – это сложные углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков простых сахаров. К ним относят широко распространенные вещества: сахарозу, мальтозу, лактозу, трегалозу и другие. По структуре они являются простыми эфирами, образованными отнятием молекулы воды от двух молекул простых сахаров.

Схема образования дисахаров

α -глюкоза + α -глюкоза, связь α -1,4 ---мальтоза	восстанавливающие дисахариды
β -глюкоза + β -глюкоза, связь β -1,4 ---целлобиоза	
α -глюкоза + β -галактоза, связь β -1,4 ---лактоза	
α -глюкоза + β -фруктоза, связь α -1,2 ---сахароза	невосстанавливающие дисахариды

Дисахариды можно рассматривать как гликозиды, образованные замещением атомов водорода гликозидного гидроксила остатком моносахарида. Ниже приводятся формулы наиболее часто встречающихся дисахаридов.

Мальтоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), или **солодовый сахар**. Название произошло от латинского *maltum* – солод.

При образовании мальтозы за счет двух гидроксильных групп (в формулах подчеркнуты) выделяется молекула воды. Остатки моносахарида соединяются за счет освободившихся валентностей.

Лактоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), или **молочный сахар**. Название произошло от латинского *laktum* – молоко. Лактоза содержится в молоке (4–5%), отсюда название молочный сахар. Он является питательным продуктом для детей. По структуре лактоза представляет собой 1,4-галактозидоглюкозу, т.е. гликозидный гидроксил галактозы участвует в выделении воды, а у глюкозы участвует гидроксил, расположенный у четвертого атома углерода.

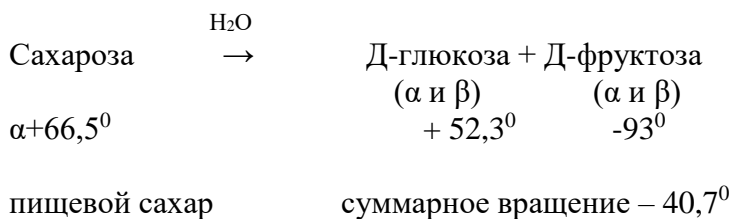
При образовании мальтозы и лактозы в реакции выделения воды участвует гликозидный гидроксил одной молекулы моносахарида, а у другой он сохраняется. Такой тип связи называется мальтозным. Дисахариды, построенные по мальтозному типу, в водных растворах находятся в динамическом равновесии с открытой формой.

Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), или **тростниковый и свекловичный сахар**. Сахароза содержится в листьях, соке и плодах многих растений. Особенно богаты ею сахарный тростник (14–16%) и сахарная свекла (16–20%), из которых обычно и

получают сахарозу. Молекула ее состоит из остатков α -глюкозы и β -фруктозы. По структуре она является 1,2-глюкозидофруктозидом.

Трегалоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), **грибной сахар**. Он содержится в грибах (отсюда его название), спорынье и некоторых бактериях (бациллах проказы), обладает сладким вкусом. По структуре является 1,1-глюкозидоглюкозидом.

При образовании трегалозы молекула воды выделяется за счет гликозидных гидроксильных групп двух молекул глюкозы, а при образовании сахарозы – за счет гликозидного гидроксильного остатка глюкозы и гидроксильной группы фруктозы. Такой тип связи называют **трегалозным**. В дисахаридах, построенных по данному типу, гликозидные и фруктозидные гидроксильные группы не сохраняются. В связи с этим в водных растворах они не образуют открытых (альдегидных или кетонных) форм и, следовательно, не проявляют свойства, характерные для альдо- и кетогексоз. При гидролизе сахарозы образуются молекулы D-глюкозы и D-фруктозы, что сопровождается изменением направления угла вращения – инверсией:



Полисахариды

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные вещества (молекулярная масса от 20000 до 1000000 и выше). Молекулы полисахаридов можно рассматривать как продукт поликонденсации моносахаридов. При полном гидролизе в кислой среде они образуют монозы. Те из них, которые образуют одну монозу (моносахарид), называются **гомополисахаридными**. Если образуется смесь двух или более моносахаридов – это **гетерополисахариды**.

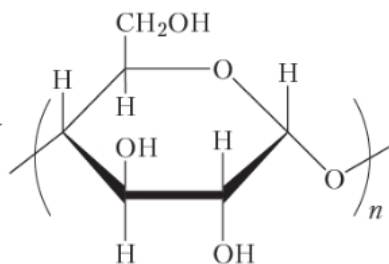
К гомополисахаридам относятся крахмал (амилоза, амилопектин), гликоген, целлюлоза, инулин; к гетерополисахаридам – гемицеллюлозы, камеди, многочисленные полисахариды микроорганизмов и другие. Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Крахмал

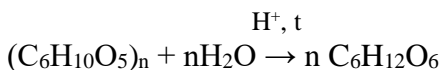
Крахмал представляет собой белый порошок, не растворимый в холодной воде и образующий коллоидный раствор – в горячей.

Строение. Крахмал – природный полимер. Он состоит из полисахаридов двух типов: амилозы (15–25%) и амилопектина (75–85%). Амилоза представляет собой длинную линейную цепь остатков α -Д-глюкозы, соединенных через кислородные атомы в положении 1,4 (растворимый крахмал). Амилопектин состоит также из остатков α -Д-глюкозы, но имеет разветвленное строение. Общее число глюкозных остатков в молекуле крахмала может достигать более 6000.

Фрагмент линейной структуры крахмала выглядит следующим образом:



Химические свойства. При нагревании в кислой среде крахмал гидролизуется с разрывом связей между остатками Д-глюкозы. При этом образуется ряд промежуточных продуктов (декстрины, мальтоза). Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



Амилоза дает с йодом синее окрашивание, амилопектин окрашивается йодом в красновато-фиолетовый цвет. Это качественная реакция на крахмал и йод.

Гликоген

Гликоген – это «животный крахмал». Он откладывается в печени и частично в мышцах. Печень может содержать до 20 весовых процентов гликогена. Много гликогена в устрицах. Гликоген представляет собой аморфный белый порошок. В горячей воде растворяется, образуя коллоидный раствор, с йодом дает красновато-бурое окрашивание. При гидролизе дает Д-глюкозу.

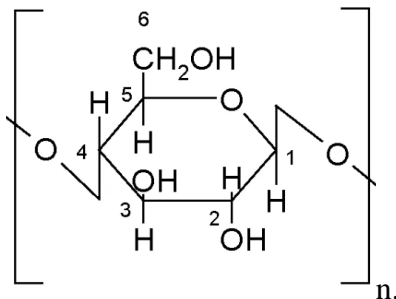
Инулин

Полисахарид земляной груши (топинамбура) и клубней георгина – аналог крахмала, построенный из остатков Д-фруктозы. Он гидролизуется в фруктозу. В отличие от обыкновенного крахмала, в горячей воде вполне растворим, с йодом инулин не дает окрашивания.

Целлюлоза

Целлюлоза (клетчатка) – основное вещество растительных клеток. Она представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворимое в воде, но растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактив Швейцера).

Строение. Целлюлоза – природный полимер. В отличие от крахмала, ее молекулы состоят только из линейных цепей, содержащих остатки β -глюкозы, которые связаны через 1 и 4 углеродные атомы. Число глюкозных остатков в молекуле может достигать 12000. Фрагмент линейной структуры целлюлозы выглядит следующим образом:



Вопросы для самостоятельной работы

136. Оптическая изомерия. Какой атом углерода называется асимметрическим?

137. Классификация моносахаридов.

138. Что обозначают символы D и L, а также знаки (+) и (-) перед названием моносахаридов?

139. Напишите названия шести таутомерных форм D-глюкозы. В чем заключается явление таутомерии?

140. Отличие глюкозидного гидроксила от других спиртовых гидроксильных.

141. Напишите структурные (проекционные) формулы α - и β -D-рибозы. Отметьте в этих формулах асимметрические углеродные атомы.

142. Что такое мутаротация и чем она объясняется?

143. Что такое эпимеры? Приведите пример.
144. Напишите структурные формулы таутомерных форм Д-фруктозы (открытую и пиранозные), назовите их.
145. Схема промышленного способа получения глюкозы.
146. Осуществите переход и напишите в виде проекционных и перспективных формул:
 α -Д-глюкопиранозы \rightleftharpoons Д-глюкоза \rightleftharpoons β -Д-глюкопиранозы.
147. Спиртовые свойства сахаров. Напишите уравнения реакций образования фруктозо-6-фосфата и фруктозо – 1,6-дифосфата.
148. Какие химические свойства глюкозы подтверждают ее: а) альдегидную; б) спиртовую природу? Дайте ответ, сопровождая его уравнениями соответствующих реакций.
149. Чем отличаются восстанавливающие дисахариды от невосстанавливающих? Приведите пример.
150. Уравнение синтеза дисахарида –лактозы (молочного сахара). Какая связь между моносахаридами в лактозе?
151. В чем заключается инверсия сахара? Что такое инвертный сахар?
152. Уравнение синтеза мальтозы (солодового сахара). Какая связь между моносахаридами в мальтозе?
153. Полисахариды. Чем отличается по строению клетчатка от крахмала? Напишите циклические формулы участков молекул клетчатки и крахмала.
154. Какие продукты образуются при гидролизе клетчатки. Напишите уравнения реакции постепенного гидролиза трисахарида.
155. Опишите состав и свойства гликогена. Напишите уравнение реакции образования мальтозы из глюкозо-1-фосфата и α -Д-глюкозы (при этой реакции выделяется свободная фосфорная кислота).

Тема 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К ним относятся амины, амиды кислот, аминокислоты, белки.

Амины – органические соединения, которые образуются при замещении атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородный радикал. По количеству замещенных атомов водорода в аммиаке амины делят на первичные, вторичные и третичные. Необходимо уяснить классификацию аминов в зависимости от характера углеводородного радикала (амины жирного и ароматического ряда).

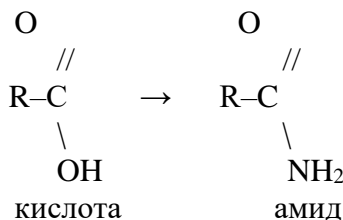
При изучении химических свойств аминов надо знать, как реагируют амины с водой и кислотами, изучить реакции образования кислых и средних солей.

Амины, так же, как и аммиак, обладают основными свойствами, которые обусловлены наличием у азота свободной электронной пары, притягивающей протон.

Амины жирного ряда более сильные основания, чем аммиак. Более сильная щелочная реакция водных растворов аминов объясняется положительным индукционным влиянием алкильных радикалов, за счет чего повышается электронная плотность у атома азота. Нужно знать, как ведут себя амины с азотистой кислотой, так как эта реакция является характерной для них и дает возможность отличить первичные, вторичные и третичные амины. У ароматических аминов основные свойства выражены слабее, чем у аминов жирного ряда, так как сказывается влияние бензольного кольца.

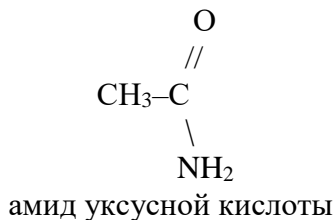
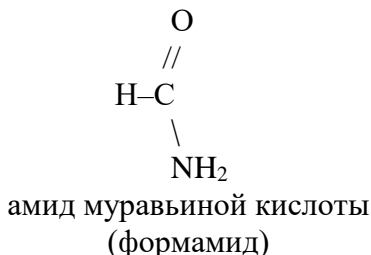
Амиды кислот

Амидами называют производные кислот, которые получают из них в результате замещения гидроксила в карбоксильной группе на аминогруппу – NH_2 .

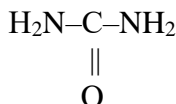


Амиды кислот называются обычно по тем кислотам, от которых они производятся.

Например:



Мочевина или полный амид угольной кислоты или карбамид.



Мочевина является основным продуктом дезассимиляции азотсодержащих веществ в животных организмах.

В течение суток организм человека выделяет с мочой 28–30 г мочевины.

Мочевина находит широкое применение в качестве пролонгирующего азотного удобрения и добавок к кормам жвачных животных как дополнительный источник небелкового азота. Мочевина также служит исходным сырьем для синтеза пластмасс и некоторых лекарственных веществ, ис-

пользуется при производстве гербицидов. Поэтому ее производят в больших количествах.

Аминокислоты, полипептиды, белки

Аминокислоты

Приступая к изучению аминокислот, следует обратить внимание на то, что их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в углеводородном радикале которых атомы водорода замещены на одну или более аминок групп ($-\text{NH}_2$).

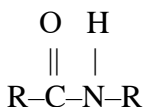
При изучении аминокислот следует уяснить их номенклатуру, классификацию и способы получения, нужно уметь писать формулы важнейших аминокислот.

При изучении изомерии аминокислот необходимо знать изомерию, связанную с положением аминок группы (α - β - и γ -аминокислоты), и оптическую изомерию (природные аминокислоты относятся к L-ряду).

Аминокислоты, которые не синтезируются в организме животных, называются **незаменимыми**. Аминокислоты в белках связаны пептидной связью.

Нужно обратить внимание на то, что в молекуле аминокислоты имеются две функциональные группы: карбоксильная и аминная. Карбоксил – носитель кислотных свойств, аминок группа – основных свойств, поэтому аминокислоты являются в одно и то же время кислотами и основаниями, т.е. обладают амфотерными свойствами. Нужно уметь писать диссоциацию аминокислоты как амфотерного соединения. Следует знать характерные для аминокислот химические свойства: образование а) внутренних солей, б) солей с кислотами и основаниями, в) эфиров, г) пептидов.

Аминокислоты соединяются друг с другом пептидной связью:



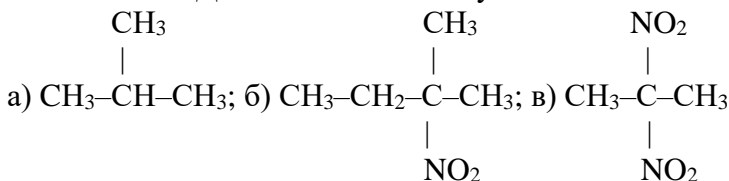
Соединение, образованное двумя аминокислотами, называют дипептидом. Увеличивая число аминокислот, получают трипептид, тетрапептид и т.д. Если число аминокислот свыше 10 и до 5000, то соединения именуются **полипептидами**.

Полипептиды называют по тем аминокислотам, которые его образуют, только у названия аминокислоты, карбоксильная группа которой участвует в образовании пептидной связи, суффикс *-ин* меняют на *-ил*.

Белки входят в состав всех живых организмов и представляют собой биополимеры α -аминокислот. Необходимо разобраться в строении белков, классификации (простые и сложные) и в физических и химических свойствах. Основные качественные реакции на белки (биуретовая, ксантопротеиновая, нингидриновая и т.д.).

Вопросы для самостоятельной работы

156. Дайте названия следующим соединениям:



157. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 2-нитробутан;
- б) 2-нитро-4,4-диметилпентан; 4-нитро-2-пентен;
- в) 2-нитро-3,5-диметилгексан.

158. Получите из:

- а) 1-хлорпропана \rightarrow 2-нитропропан;
- б) нитроэтан из бромистого этила;
- в) из соответствующего галогенопроизводного 2-нитро-3-метилбутан.

159. Какое соединение легче нитруется в условиях реакции Коновалова Н-бутан или 2-метилпропан? Напишите уравнения реакций, назовите полученные вещества.

160. Что такое амиды кислот? Напишите уравнения реакций образования амидов уксусной, пропионовой, масляной кислот.

161. С помощью каких реакций можно получить мочевины?

162. Напишите реакцию гидролиза мочевины.

163. Что такое биурет? Какие условия необходимы для реакции его получения?

164. Напишите реакцию образования циануровой кислоты при нагревании трех молекул мочевины.

165. Какие соединения называются аминокислотами? Приведите примеры кислот.

166. Напишите структурные формулы следующих соединений: аланина, 2-аминобутановой кислоты, 3-амино-2-метилпропановой кислоты.

167. Из 2-оксибутановой кислоты получите 2-аминобутановую.

168. Исходя из ацетилену получить уксусную кислоту, обработать ее аммиаком и полученное соединение нагреть. Назвать все полученные вещества.

169. Подвергните нагреванию α -, β -, δ -аминовалериановую кислоту.

170. Напишите реакцию образования дикетопиперазина при нагревании аминопропионовой кислоты.

171. Напишите уравнение реакции получения 2-аминопропановой кислоты используя в качестве исходного вещества пропаналь.

172. Какие вещества образуются при нагревании аминокислот аланина и валина? Напишите уравнения реакций.

173. Напишите уравнения реакций получения дипептидов: 1) глицил-глицин, 2) аланил-глицин.

174. Как взаимодействуют изомерные аминокислоты состава $C_3H_7NO_2$ с азотистой кислотой? Напишите уравнения реакций.

175. Приведите уравнения реакций, происходящих при нагревании изомерных аминокислот состава $C_4H_9NO_2$.

Тема 5. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения – это соединения, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода, принимают участие и атомы других элементов (N, O, S и др.).

Гетероциклические соединения широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Наиболее важными для живой природы являются гетероциклы, которые входят в состав нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов, хлорофилла, гемоглобина и других соединений. Изучение гетероциклов нужно начинать с пиррола. Обратить внимание на усиление основных свойств пирролидина, полученного при восстановлении пиррола водородом.

Важное значение имеет шестичленный гетероцикл пиридин, производным которого является витамин PP (амид никотиновой кислоты).

Необходимо знать строение гетероциклов с двумя атомами азота в кольце пиримидина и пурина, и их производных. Усвоить структурные формулы цитозина (2-окси-6-аминопиримидин), урацила (2,6-диоксипиримидин), тимина (2,6-диокси-5-метилпиримидин), аденина (6-аминопурин) и гуанина (2-амино-6-оксипурин). Перечисленные соединения называются азотистыми основаниями и имеют очень важное биологическое значение, так как с рибозой (или дезоксирибозой) и остатком фосфорной кислоты они составляют нуклеотиды. Последние входят в состав окислительно-восстановительных ферментов, контролирующих процессы дыхания и фотосинтеза. Из моонуклеотидов построены мо-

лекулы нуклеиновых кислот: РНК, которые осуществляют биосинтез белка, и ДНК, обуславливающая передачу наследственных признаков.

Следует разобраться в строении, видах нуклеиновых кислот и их роли в жизнедеятельности животных. Знать, чем отличаются по строению ДНК от РНК (табл. 3).

Таблица 3

Строение ДНК и РНК

Нуклеиновая кислота	Сахар	Основания				Неорганическая кислота
ДНК	Дезоксирибоза	Аденин (А)	Гуанин (Г)	Цитозин (Ц)	Тимин (Т)	H_3PO_4
РНК	Рибоза	Аденин (А)	Гуанин (Г)	Цитозин (Ц)	Урацил (У)	H_3PO_4

Вопросы для самостоятельной работы

176. Напишите структурные формулы соединений:

- а) 2,5-диметилфурана; б) 2-бромтиофена;
- в) 2,2-диметилпиррола; г) 2-аминопиридина;
- д) β -пиридинсульфокислоты;
- е) 4-индолкарбоновой кислоты.



177. Напишите таутомерные формулы: а) 2-аминопиридина; б) 4-оксипиридина.

178. Напишите уравнение реакции сульфинирования 2-метилфурана.


179. Напишите уравнение реакции гидролиза витамина РР (никотиномед), применяемого, как противоаллергическое средство.

180. Напишите структурную формулу 2,6-диоксипурина (ксантина), который является сильнодействующим возбуждателем центральной нервной системы.

Название важнейших радикалов

Структура базового соединения	Название	Структура радикала	Название
1	2	3	4
<i>Одновалентные радикалы</i>			
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил (втор пропил ¹)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	втор-Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изо- бутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
		$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-Бутил ²
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	Пентил (н амил ³)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изо- пентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Нео- пентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил
	Бензол		Фенил
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
		$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	Пропенил
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил

Названия некоторых кислот и их радикалов

Название кислоты		Название радикала	Формула радикала
систематическое	тривиальное		
Предельные алифатические монокрбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	Формил	HCO-
Этановая	Уксусная	Ацетил	CH ₃ -CO-
Пропановая	Пропионовая	Пропионил	CH ₃ -CH ₂ -CO-
Бутановая	Масляная	Бутирил	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CO-
Пентановая	Валериановая	Валерил	CH ₃ (CH ₂) ₃ -CO-
Гептановая	Энантовая	Энантил	CH ₃ (CH ₂) ₅ -CO-
Октадекановая	Стеариновая	Стеарил	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -CO-
Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитил	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -CO-
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая	Щавелевая	Оксалил	-OC-CO—
Пропандиовая	Малоновая	Малонил	-OC-CH ₂ -CO-
Бутандиовая	Янтарная	Сукцинил	-OC-(CH ₂) ₂ -CO-
Пентандиовая	Глутаровая	Глутарил	-OC-(CH ₂) ₃ -CO-
Гександиовая	Адипионовая	Адипил	-OC-(CH ₂) ₄ -CO-
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	Акрилоил	CH ₂ =CH-CO-
2-Метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилоил	CH ₂ =C(CH ₃)-CO-
транс-Бутен-2-овая	Кротоновая	Кротоноил	CH ₃ CH=CHCO-
цис-Октадецен-2-овая	Олеиновая	Олеил	C ₁₅ H ₂₉ CO-
цис-Бутен-2-диовая	Малеиновая	Малеил	OC-CH=CH-CO-
трас-Бутен-2-диовая	Фумаровая	Фумарил	
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензоил	C ₆ H ₅ -CO-
Метилбензолкарбоновая	Толуидовая	Толуил (о-, м-, п-)	CH ₃ -C ₆ H ₄ -CO-
1,2-Бензол-дикарбоновая	Фталевая	Фталил	

Приложение 3

Основные классы органических соединений

1	Углеводороды				
	Предельные	Непредельные			
		этиленовые	ацетиленовые	диеновые	ароматические
Общая формула	2	3	4	5	6
	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-2}	C_nH_n
Тип связи	$\diagup \text{C} - \text{C} \diagdown$	$\diagup \text{C} = \text{C} \diagdown$	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$	
окончание	-АН	-ЕН	-ИН	-ДИЕН	
Основные типы реакций	1. Замещение водорода а) на галогены б) на нитрогруппу (реакция Коновалова)	1. Присоединение а) водорода б) галогенов в) галогеноводородов г) воды (для ацетиленовых это реакция Кучерова) 2. Окисление в присутствии H_2O 3. Полимеризация			1. Замещение водорода а) на галоген б) на нитрогруппу 2. Присоединение а) водорода б) галогена

	Спирты	Альдегиды	Кетоны	Карбоновые кислоты	Амины
	7	8	9	10	11
Общая формула	$R - (OH)_n$	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$	$R - COOH$	$R - NH_2$
Окончание	-ОЛ	-АЛЬ	-ОН	-ОВАЯ	-АМИН
Основные типы реакций	1. Замещение а) водорода гидроксидом на щелочной металл (алкоголята) б) всего гидроксидов на галоген (с PCl_3) в) всего гидроксидов на аминогруппу (с NH_3) 2. Окисление а) первичные спирты в альдегиды б) вторичные спирты в кетоны 3. Образование эфиров а) простых б) сложных 4. Для многоатомных спиртов с $Ca(OH)_2$ 5. Фенолы с $NaOH$	1. Окисление а) кислородом воздуха б) Ag_2O (реакция серебряного зеркала) в) $Ca(OH)_2$ <i>качественные реакции на альдегиды</i> 2. Замещение кислорода на галоген (с PCl_3) 3. Присоединение а) водорода б) HCN в) $NaHSO_3$ г) спирта <i>к кислороду присоединяется всегда водород, а вся остальная часть молекулы к углероду</i> 4. Полимеризация 5. Поликонденсация	1. Диссоциация 2. Замещение а) водорода карбоксидом на металл (соли) б) гидроксидов карбоксидов на галоген (с PCl_3) в) гидроксидов карбоксидов на аминогруппу (амиды) 3. Образование ангидридов 4. Образование сложных эфиров	1. С H_2O (гидроксиды) 2. С кислотами (соли)	

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

основной

1. Щербина А.Э. Органическая химия. Основной курс.: Учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. – Москва: НИЦ ИНФРА-М; Минск: Нов. знание, 2013. – 808 с.

<https://znanium.com/catalog/product/415732>

2. Иванов В.Г. Органическая химия. Краткий курс: Учебное пособие / Иванов В.Г., Гева О.Н. – Москва: КУРС, НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 222 с.

<https://znanium.com/catalog/product/912392>

дополнительный

1. Твердохлебов В.П. Органическая химия: учебник / В.П. Твердохлебов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. – 492 с.

<https://znanium.com/catalog/product/1032163>

2. Блохин Ю.И. Органическая химия в пищевых биотехнологиях: учебник / Ю.И. Блохин, Т.А. Яркова, О.А. Соколова; под ред. Ю.И. Блохина. – Москва: ИНФРА-М, 2022. – 252 с.

<https://znanium.com/catalog/product/1854796>

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Общие методические рекомендации по изучению дисциплины «Органическая химия».....	4
Методические советы по изучению отдельных разделов и тем дисциплины и вопросы для выполнения контрольной работы.....	6
Теоретические основы органической химии.....	6
Тема 1. Углеводы.....	7
Тема 2. Кислородсодержащие органические соединения.....	20
Тема 3. Углеводы.....	37
Тема 4. Азотсодержащие органические соединения...	50
Тема 5. Гетероциклические соединения.....	55
Приложение.....	57
Библиографический список.....	60

Коваль Юлия Ивановна
Бокова Татьяна Ивановна

Органическая химия

**Учебно -методические указания по изучению
дисциплины и выполнению контрольных работ**

Издается в авторской редакции

Формат 60 x 84 1/16.
Объем 2,0 уч.- изд. л., 3,875 усл. печ. л.

Издательский центр НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106
Тел. (383) 267-09-10, 2134539@mail.ru