

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Новосибирск 2014

УДК 547 (075)
ББК 24.2

Составители: д-р биол. наук, проф. *Т.И. Бокова*;
канд. биол. наук, доц. *Н.А. Кусакина*;
канд. биол. наук, доц. *И.В. Васильцова*

Рецензенты: канд. хим. наук, проф. *Н.В. Кандалинцева* (НГПУ);
канд. биол. наук, доц. *Ю.И. Коваль* (НГАУ)

Органическая химия: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост.: Т. И. Бокова, Н. А. Кусакина, И. В. Васильцова. – Новосибирск: ИЦ «Золотой колос», 2014. – 140 с.

Практикум содержит основные понятия курса органической химии, задания для индивидуальной самостоятельной работы студентов по основным темам курса по циклам: Б2. Б.4; Б2. Б.4.3; Б2. В. ОД.2; Б2. Б6; МЕН.В.0 и описание лабораторных работ.

Предназначен для студентов очной и заочной форм обучения биолого-технологического факультета, обучающихся по направлениям: 260200.62 (19.03.03) – Продукты питания животного происхождения, 221700.62 (27.03.01) – Стандартизация и метрология, 100800.62 (38.03.07) – Товароведение, 260800.62 (19.03.04) – Технология продукции и организация общественного питания, 020400.62 (06.03.01) – Биология.

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическими советами биолого-технологического факультета (протокол № 8 от 20 мая 2014 г.) и агрономического факультета (протокол № 5 от 20 мая 2014 г.).

© Новосибирский государственный
аграрный университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия – большой самостоятельный раздел химии, предметом которого является химия углеводородов и их производных; их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования. Органическая химия играет большую роль в жизни и практической деятельности человека.

Главной задачей настоящего практикума является содействие более глубокому усвоению студентами материала по органической химии, подготовка к успешному изучению последующих специальных дисциплин.

Содержание курса и объем требований, предъявляемых при сдаче экзамена, определяет программа по дисциплине, разработанная с учетом особенностей профессиональной деятельности в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта.

Изучаемые вопросы предмета направлены на формирование следующих компетенций:

- *для направления подготовки 260200.62 (19.03.03):*
 - владеть культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1);
 - владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации (ОК-12);
 - способность применять метрологические принципы инструментальных измерений, характерных для конкретной предметной области (ПК-4);
- *для направления подготовки 221700.62 (27.03.01):*
 - умение применять знания процессов и явлений, происходящих в живой и неживой природе, понимание возможностей современных научных методов познания

природы и владение ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественно-научное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций (ОК-12);

- способность использовать навыки работы с информацией из различных источников для решения профессиональных и социальных задач (ОК-19);

- проводить эксперименты по заданным методикам с обработкой и анализом результатов, составлять описание проводимых исследований и подготавливать данные для составления научных обзоров и публикаций (ПК-20);

- для направления подготовки 100800.62 (38.03.07):

- владеть культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения (ОК-1);

- владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации (ОК-12);

- использовать знание основных законов естественно-научных дисциплин для обеспечения качества и безопасности потребительских товаров (ПК-5);

- для направления подготовки 260800.62 (19.03.04):

- способность самостоятельно применять методы познания, обучения и самоконтроля для приобретения новых знаний и умений, развития социальных и профессиональных компетенций, сохранения своего здоровья, нравственного и физического совершенствования (ОК-9);

- владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации (ОК-12);

- уметь проводить исследования по заданной методике и анализировать результаты экспериментов (ПК-30);

- для направления подготовки 020400.62 (06.03.01):

- приобретать новые знания и формировать суждения по научным, социальным и другим проблемам, используя современные образовательные и информационные технологии (ОК-3);

- способность к письменной и устной коммуникации на родном языке, навыки культуры социального и делового общения (ОК-10);

- понимать, излагать и критически анализировать получаемую информацию и представлять результаты лабораторных исследований (ПК-17).

Практикум студенты могут использовать при выполнении лабораторных работ на практических занятиях по дисциплине, при самостоятельном изучении предмета, коррекции знаний, при повторении и подготовке к экзамену.

Уважаемые студенты, желаем вам успешного освоения этой интересной науки – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Составители благодарят рецензентов: кандидата химических наук, профессора Н. В. Кандалинцеву (НГПУ) и кандидата биологических наук, доцента Ю. И. Коваль (НГАУ) за ценные замечания по усовершенствованию данного практикума. Замечания и пожелания на предмет опечаток и содержания просим направлять по адресу b0k0va@mail.ru (Тема – ОРГАНИКА).

КРАТКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, внимательно прочитайте и полностью осмыслите материал.

Перед непосредственным выполнением лабораторной работы четко сформулируйте цель работы.

Следует работать аккуратно, спокойно, что позволяет получить хорошие результаты, выработать навыки, необходимые для проведения любой экспериментальной работы.

Выполненная лабораторная работа должна быть отражена в тетради: дата, тема, цель, химические реакции, наблюдения за ходом опыта (образование осадка, цвет и т.д.), объяснение наблюдений, результаты работы, выводы.

По окончании работы вымойте посуду, поставьте ее на место, приведите рабочее место в порядок.

Техника безопасности при проведении лабораторных работ

1. Во время работы в химической лаборатории соблюдайте тишину, порядок, чистоту, рационально стройте свою работу, ведите ее точно, аккуратно, быстро, но без спешки.

2. Не приступайте к работе без разрешения преподавателя.

3. Содержите рабочий стол и стол вытяжного шкафа в чистоте, не загромождайте рабочее место.

4. Экономьте электричество, воду, реактивы.

5. В химической лаборатории работайте в халате.

6. Аккуратно и осторожно обращайтесь с химической посудой, реактивами и приборами. Во избежание несчастных случаев из-за возможности выброса реакционной смеси не заглядывайте в пробирку или колбу сверху.

7. Не работайте с грязной посудой, не оставляйте ее немойтой.

8. Перед началом работы производите предварительный осмотр прибора. Не оставляйте действующий прибор без присмотра.

9. При работе следите, чтобы прибор всегда имел свободное сообщение с атмосферой.

10. Не выносите из лаборатории приборы, посуду и реактивы.

11. Работу с токсичными веществами проводите в вытяжном шкафу.

12. Соблюдайте меры предосторожности при работе со взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.

13. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, огнеопасных жидкостей и т.д. Сливайте эти вещества в специальные склянки, помещенные в вытяжной шкаф. Не бросайте в раковину бумагу, песок и другие твердые вещества.

14. Не путайте пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание загрязнения последних.

15. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли нагревательные приборы, вода и электричество.

Запрещается: работать в лаборатории одному, принимать в помещении лаборатории пищу.

Тема 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В основу научной классификации и номенклатуры органических соединений положены принципы теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова: физические и химические свойства органических соединений определяются качественным, количественным составом, а также пространственным и электронным строением молекулы.

Все органические соединения подразделяют в зависимости от характера углеродного скелета на ряды (рис. 1).

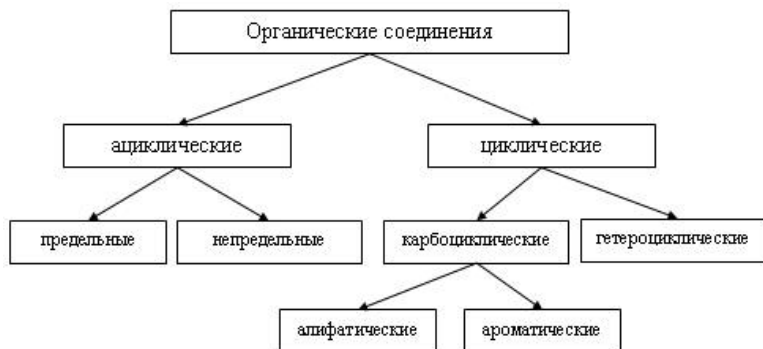


Рис. 1. Классификация органических соединений

Атом или группа атомов, обладающие реакционной способностью и определяющие свойства соединений, называются функциональной группой. В зависимости от функциональной группы органические соединения делят на классы (табл. 1, 2).

Углеводороды различных классов образуют так называемые гомологические ряды – соединения, имеющие одинаковый качественный состав, сходное строение, но различающиеся на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$, ко-

торая называется гомологической разностью. Состав любого члена гомологического ряда выражается общей для данного ряда эмпирической формулой. Например, состав ациклических предельных углеводородов представлен формулой $C_n H_{2n+2}$, непредельных с одной двойной связью (=) – $C_n H_{2n}$, с одной тройной или с двумя двойными связями – $C_n H_{2n-2}$ и т.д.

Для наименования органических соединений применяют три типа номенклатуры: тривиальную, рациональную и систематическую – номенклатуру IUPAC (ИЮПАК) – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международного союза теоретической и прикладной химии).

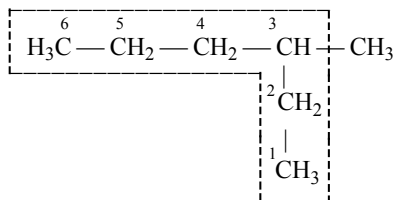
Названия первых четырех предельных углеводородов тривиальные (исторические): метан, этан, пропан, бутан. Начиная с пятого названия образованы греческими числительными, соответствующими количеству атомов углерода в молекуле, с добавлением суффикса *-ан*, за исключением числа «девять», когда корнем служит латинское числительное «нона».

Одновалентные радикалы (алкилы), образованные из насыщенных предельных углеводородов отнятием водорода от углеродного атома, называют, заменяя суффикс *-ан* в названии углеводорода суффиксом *-ил* (прил. 1).

Основные правила номенклатуры ИЮПАК:

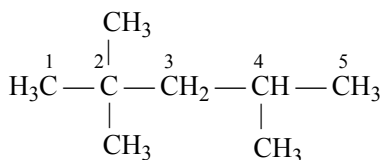
1. Выбирают главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной, во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирают наиболее разветвленную. Не вошедшие в нумерацию радикалы называют заместителями.

2. Нумеруют выбранную цепь арабскими цифрами, начиная с того конца, к которому ближе находится заместитель или функциональная группа.



3-метилгексан

3. Если в углеводородной цепи несколько одинаковых заместителей, то перед их названием ставят приставки *ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т.д., обозначающие число присутствующих групп.

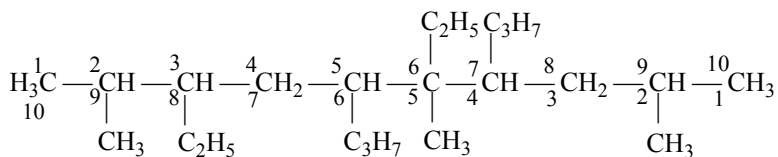


2, 2, 4-триметилпентан

4. При наличии двух и более разных боковых цепей их можно перечислять: а) в алфавитном порядке или б) в порядке возрастания сложности.

5. Отношение углеводорода к какому-либо классу органических соединений обозначают суффиксами.

6. При наличии нескольких заместителей нумерацию начинают с той стороны, где сумма цифр, обозначающих положение заместителей, наименьшая:



2, 3, 5, 6, 7, 9 – ряд цифр наименьший;

2, 4, 5, 6, 8, 9

или

$2+3+5+6+7+9 = 32$ – сумма номеров заместителей наименьшая;

$$2+4+5+6+8+9 = 34,$$

следовательно, углеводородную цепь нумеруют слева направо, тогда название углеводорода будет: 2, 6, 9–триметил–5,7–дипропил–3,6–диэтилдекан.

7. Нумерацию главной цепи проводят в зависимости от старшинства групп:

– $\text{COOH} > \text{CH=O} > \text{R-CO-R} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{NO}_2 > \text{X} > \text{Hal} > \text{R}.$

Таблица 1

Классы углеводородов

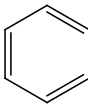
| Класс соединений | Общий вид | Гибридизация | Общая формула гомологического ряда | Суффикс |
|------------------|---|---------------|------------------------------------|---------|
| Алканы | $\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$ | sp^3 | $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ | -ан |
| Алкены | $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$ | sp^2 | $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ | -ен |
| Алкины | $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | sp | $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ | -ин |
| Диены | $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$ | sp^2 | $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ | -диен |
| Арены |  | sp^2 | $\text{C}_n \text{H}_{2n-6}$ | бензол |

Таблица 2

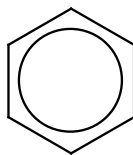
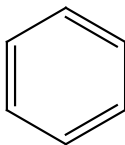
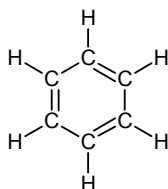
Классы органических соединений и названия характеристических групп

| Класс органического соединения | Общая формула | Префикс (приставка) | Суффикс |
|--------------------------------|-----------------|------------------------------|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Галогенпроизводные | R-Hal | Фтор-, хлор-, бром-, йод- | |
| Нитросоединения | R-NO_2 | Нитро- | |
| Спирты | R-OH | Окси- | -ол |
| Альдегиды | R-CH=O | Оксо- | -аль |

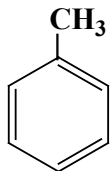
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------|---|--------|---------------|
| Кетоны | $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | Оксо- | -он |
| Карбоновые кислоты | $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | | -овая кислота |
| Амины | $\text{R}-\text{NH}_2$ | Амино- | -амин |

Номенклатура ароматических углеводородов.

Общая формула гомологического ряда ароматических углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Простейший ароматический углеводород C_6H_6 имеет тривиальное название бензол. Для изображения молекулы бензола пользуются следующими структурными формулами:



Ближайшим гомологом бензола является метилбензол. Чаще употребляют его тривиальное название – толуол:



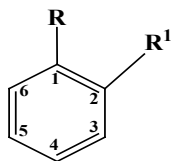
метилбензол, толуол

Начиная с аренов с восемью атомами углерода, появляется возможность изомерии, связанной с составом и взаимным расположением углеводородных радикалов. Если с бензольным кольцом связаны два заместителя, то они могут находиться в трех различных положениях относительно друг друга:

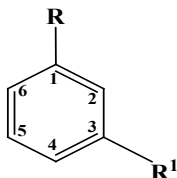
– рядом (такое положение обозначают приставкой *орто-*);

– через один атом углерода (*мета-*);

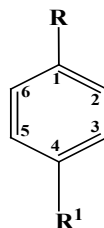
– напротив друг друга (*пара-*).



орто – (о)
или 1, 2 –

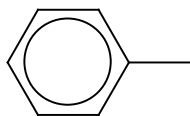


мета – (м)
или 1, 3 –

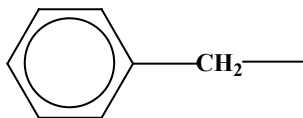


пара – (п)
или 1, 4 –

Следует запомнить названия радикалов, образованных ароматическими углеводородами:



фенил



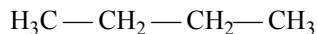
бензил

Изомеры – вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различное химическое строение, поэтому обладающие разными свойствами.

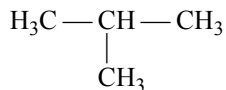
1. Структурные изомеры – изомеры с разным порядком соединения атомов.

Можно выделить три группы структурных изомеров:

1.1. Изомерия углеродного скелета: вещества, отличающиеся порядком соединения атомов углерода:



бутан



метилпропан

1.2. Изомерия положения кратной связи или функциональной группы: углеродный скелет остается прежним, но отдельные группы занимают различное положение:



пентен-1

пентен-2

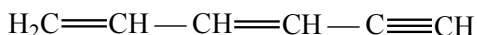
1.3. Межклассовая изомерия: вещества с одинаковой молекулярной формулой, но различным строением молекулы, относящиеся к разным классам органических соединений:



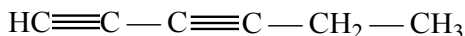
пентин-1

пентадиен-1, 3

Межклассовая изомерия характерна для ароматических изомеров. Так, бензолу C_6H_6 изомерны непредельные нециклические углеводороды, содержащие две тройные или две двойные и одну тройную связи в молекуле, например:



гексадиен-1, 3-ин-5



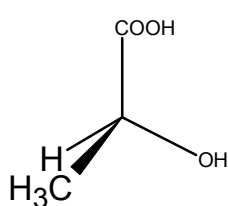
гексадиин-1, 3

2. Пространственные изомеры – вещества с одинаковым порядком соединения атомов в молекуле, но различным взаимным расположением их в пространстве.

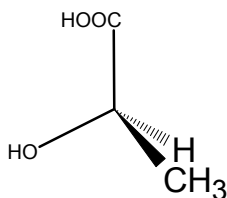
2.1. Геометрическая, или *цис-транс*-изомерия: вещества отличаются различным положением одинаковых групп относительно плоскости, проходящей через кратную связь. Цис-изомеры: одинаковые группы расположены по одну сторону от двойной связи; транс-изомеры – одинаковые группы расположены по разные стороны от двойной связи. Цис-транс-изомеры обладают различными химическими и физическими свойствами.

2.2. Оптические изомеры – это пространственные изомеры, имеющие одинаковый количественный и качественный состав, одинаковое строение, одинаковые физические и химические свойства, но отличающиеся способностью вращать плоскополяризованный свет в противоположных направлениях. Оптические изомеры – молекулы, в которых имеется хотя бы один асимметрический центр – атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Асимметричность (хиральность – от слова «хиро» – рука) – свойство объекта быть несовместимым со своим изображением в зеркале. Соединения, которые содержат асимметрический углеродный атом, называются зеркальными изомерами (синонимы: антиподы, энантиомеры).

Рассмотрим строение молочной кислоты. В этой молекуле присутствует асимметрический атом углерода. Следовательно, эта молекула может существовать в виде двух изомеров:

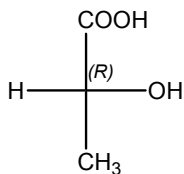


D-молочная кислота

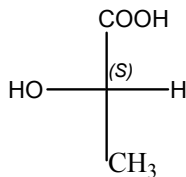


L-молочная кислота

На плоскости зеркальные изомеры удобно изображать в виде проекционных формул Фишера:



D -молочная кислота



L - молочная кислота

Многие биологически важные вещества содержат в молекуле несколько асимметрических атомов. Количество стереоизомеров подсчитывают по формуле $N=2^n$, где n – количество асимметрических атомов углерода. Каждая пара энантиомеров образует рацемат.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1.1. а) 5-метил-3,4-диэтилоктан; б) 5-метил-4-пропилнонан; в) 2,2,4-триметилпентан (изооктан); г) 3,4-диметил-4-этилгептан; д) 2,4,6-триметил-3,5-диэтилгептан.

1.2. а) 1,3-диметилциклобутан; б) 1,1-диэтилциклопропан; в) изопропилциклопентан; г) 1-третбутил-3-этилцилогексан; д) 1,2-диэтилциклопропан.

1.3. а) 2,3-диметилпентен-2; б) 2,3-диметилбутадиен-1,3; в) 2,5-диметилгексин-3; г) 3-метил-4-хлорпентин-1; д) 5-хлор-3-этилпентен-1-ин-3; е) 3-вторбутилоктадиен-1,5-ин-7.

1.4. а) изопропилбензол; б) о-бромтолуол; в) о-ксилол; г) п-метилстирол; д) 3,4-дихлорбензойная кислота.

1.5. а) 2-метилпентанол-3; б) 2-метилпентен-3-ол-2; в) 1,4-дихлорбутандиол-1,4; г) 2,3-диметилбутантриол-1,2,3.

1.6. а) м-крезол; б) п-этилфенол; в) о-, п-динитрофенол; г) 2-изопропил-5-метилфенол.

1.7. а) 2,2-диметилбутаналь; б) 1,3-дифенилпропанон-2; в) пентандион-2,4; г) 4-метилпентен-3-он-2; д) бутен-2-аль.

1.8. а) 2,4-диметилгептановая кислота; б) 1,3,3-трихлорбутановая кислота; в) 2,4-дибром-3-метилпентандиовая кислота; г) α , α -диметилянтарная кислота.

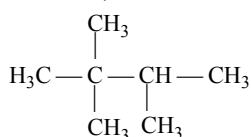
1.9. а) 2,3-дигидробутандиовая кислота; б) гидроксипропановая кислота; в) γ -гидроксимасляная кислота; г) 2-оксипропановая кислота; д) 2-оксобутандиовая кислота.

1.10. а) 2-аминопропановая кислота; б) 2-аминобензойная кислота; в) 3-фенил-3-аминопропановая кислота; г) глицин; д) изолейцин.

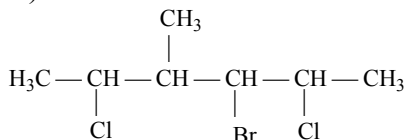
1.11. а) 2-нитробутан; б) нитроциклогексан; в) 2,4-диметил-5-нитрогексан; г) бутилметиламин; д) 2,4,6-тринитротолуол.

2. Дайте название каждому из этих веществ в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК. Приведите также тривиальные названия тех веществ, для которых такие названия употребляются:

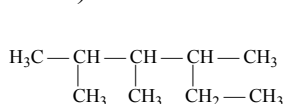
2.1. а)



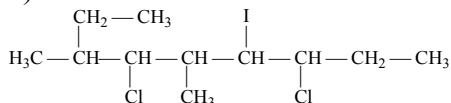
б)



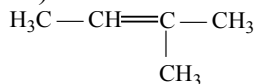
в)



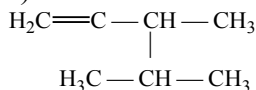
г)



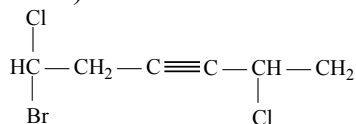
2.2. а)



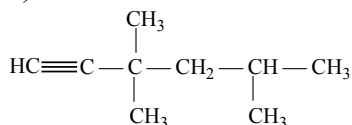
б)



в)

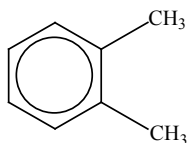


г)

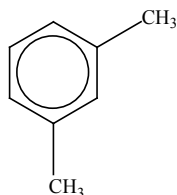


2.3.

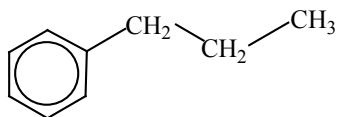
а)



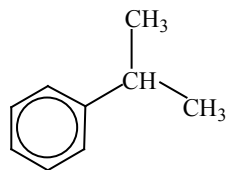
б)



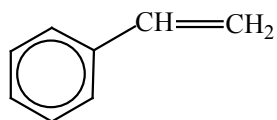
в)



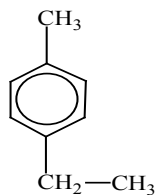
г)



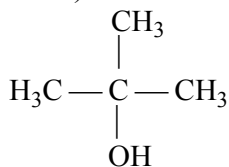
д)



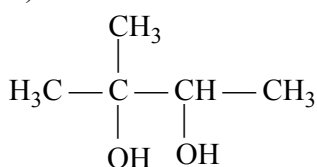
е)



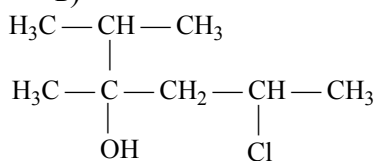
2.4. а)



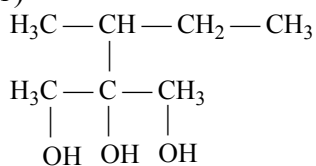
б)



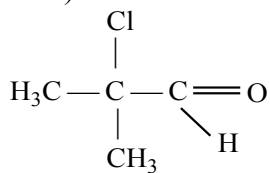
в)



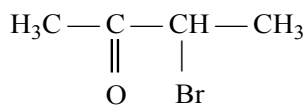
г)



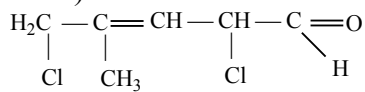
2.5. а)



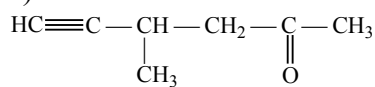
б)



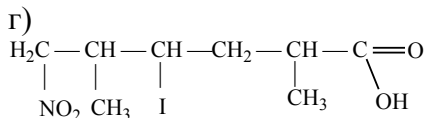
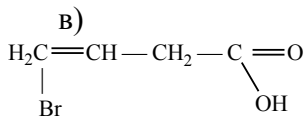
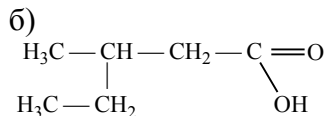
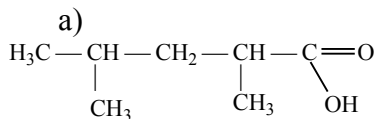
в)



г)



2.6.



3. Напишите структурные формулы изомерных спиртов, отвечающих формуле $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их по систематической номенклатуре. Какой из этих спиртов является первичным, вторичным, третичным?

4. Напишите структурные формулы всех изомеров, отвечающих формуле C_5H_8 . Назовите их по международной номенклатуре.

5. Напишите структурные формулы любых пяти ароматических веществ состава C_9H_{12} . Дайте названия этим веществам.

6. Напишите структурные формулы всех изомеров пентена-1.

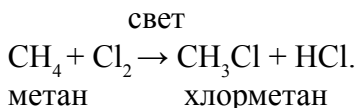
7. Напишите структурные формулы всех изомеров бутанала.

Тема 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

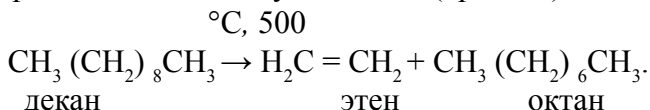
Углеводороды – простейшие органические соединения, в состав молекул которых входят только атомы углерода и водорода.

Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой σ -связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода, называются **предельными**, или **насыщенными (алканами)**.

Алканы в обычных условиях малоактивные соединения, так как σ -связь достаточно прочная. Однако при повышении температуры, облучении, действии активных реагентов они вступают в реакции замещения:

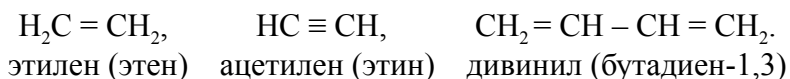


При высоких температурах происходит расщепление углеродной цепи молекулы алкана (крекинг):



При низких температурах алканы устойчивы к действию таких сильных окислителей, как KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (хромовая смесь). В настоящее время из алканов путем каталитического окисления получают кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кислоты), которые используются для получения мыла, СМС и др.

Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины, алкадиены) имеют в молекулах двойные и тройные связи между атомами углерода:

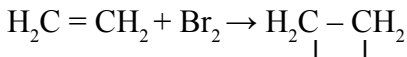


Двойная и тройная связи представляют собой сочетание σ - и π -связей. На разрыв π -связи требуется затратить

меньше энергии, чем на разрыв σ -связи. Этим и объясняется высокая реакционная способность непредельных углеводородов.

Характерными для них являются:

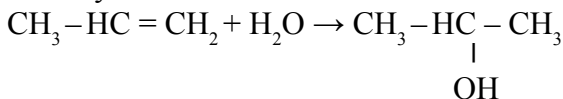
1. Реакции присоединения (H_2 , Hal_2):



этен

Br Br 1,2-дибромэтан

Присоединение к непредельным соединениям веществ, содержащих водород (H_2O , $H-Hal$), идет по **правилу Марковникова**: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому (т.е. связанному с наибольшим числом атомов водорода):

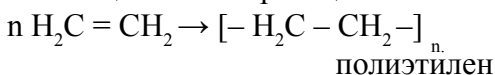


ОН

пропен

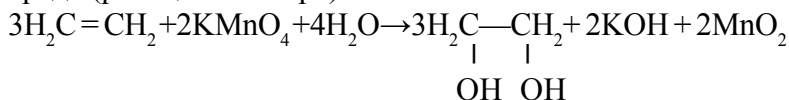
пропанол-2

2. Реакции полимеризации:



полиэтилен

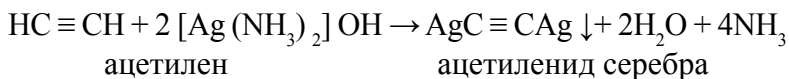
3. Окисление перманганатом калия в нейтральной среде (реакция Вагнера):



ОН ОН

этиленгликоль (этандиол-1,2)

4. Особенностью ацетиленовых углеводородов является подвижность атомов водорода, находящихся при углеродных атомах, связанных тройной связью. Эти атомы водорода могут замещаться на одновалентные металлы.

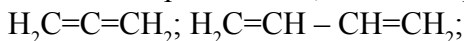


ацетилен

ацетиленид серебра

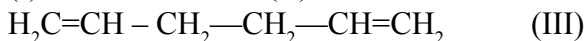
Две двойные связи в алкадиенах могут находиться в различных положениях относительно друг друга. Если

они расположены рядом, то такие связи называются кумулированными (I), если же разделены одной простой связью (II), – сопряженными, или конъюгированными. Двойные связи, разделенные двумя или несколькими простыми, называются изолированными, или несопряженными (III):



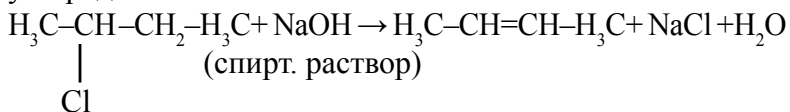
(I)

(II)



Способы получения двойной связи.

Реакция элиминирования подчиняется **правилу Зайцева**: отщепление атома водорода происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода:

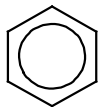


Дегидратация спиртов (внутримолекулярная) также подчиняется правилу Зайцева.

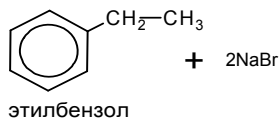
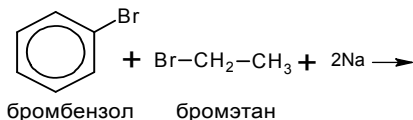
Ненасыщенные углеводороды используются в синтезах, для получения полимеров, спиртов, ацетона и др.

Ароматическими называются углеводороды, в молекулах которых содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным кольцом. Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол – C_6H_6 . Необычное строение молекулы бензола обуславливает его **своеобразные (ароматические) свойства**.

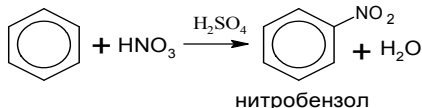
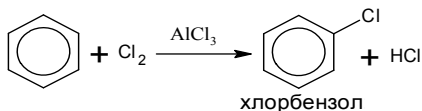
Следует обратить внимание на то, что в молекуле бензола нет простых и двойных связей, все связи C–C равноценны по длине и по энергии образования. Современное изображение молекулы бензола:



Реакция Вюрца–Фиттига. При взаимодействии ароматических галогенпроизводных с галогеналканами образуются гомологи бензола, например:

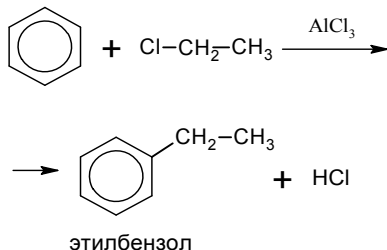


Наиболее характерными реакциями для бензола и его гомологов являются реакции электрофильного замещения: галогенирования, сульфирования, нитрования:

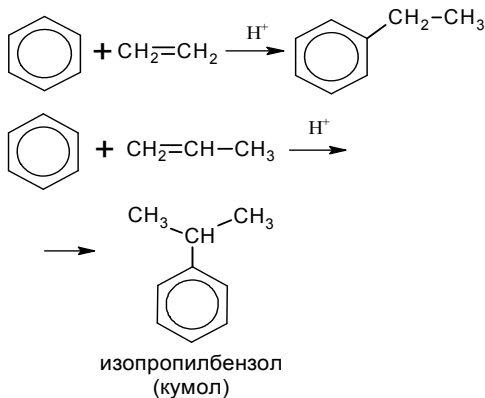


Алкилирование – это введение в молекулу алкильного радикала ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.), в результате чего образуются гомологи бензола.

Алкилирование бензола можно осуществить двумя путями. Во-первых, действием на бензол галогензамещенными алканами в присутствии катализаторов – галогенидов алюминия (алкилирование по Фриделю–Крафтсу):

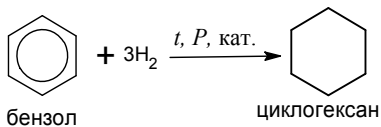


Во-вторых, взаимодействием бензола с этиленовыми углеводородами в присутствии кислотных катализаторов (алкилирование алкенами):

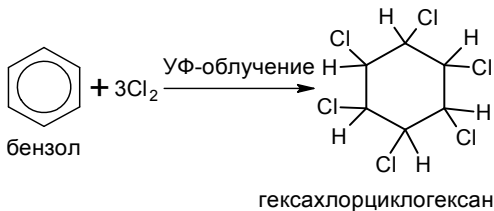


В отдельных случаях бензол способен вступать в реакции присоединения.

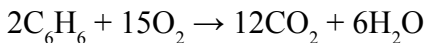
Гидрирование бензола протекает при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd):



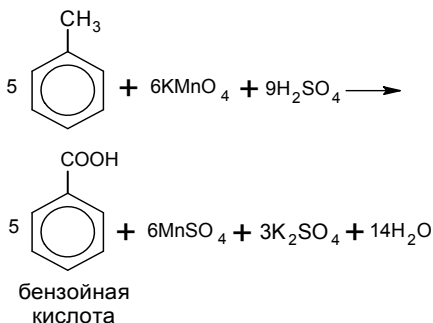
Присоединение хлора происходит при действии солнечного света или ультрафиолетового излучения на раствор хлора в бензоле. Одновременно присоединяются сразу три молекулы хлора и образуется твердый продукт – гексахлорциклогексан:



Бензол устойчив к окислению: он, в отличие от непредельных углеводородов, не обесцвечивает раствор перманганата калия. При поджигании бензол горит ярким коптящим пламенем:



При действии перманганата калия на гомологи бензола окислению подвергаются боковые углеводородные цепи. При проведении реакции в кислой среде продуктом окисления однозамещенных гомологов бензола является бензойная кислота:

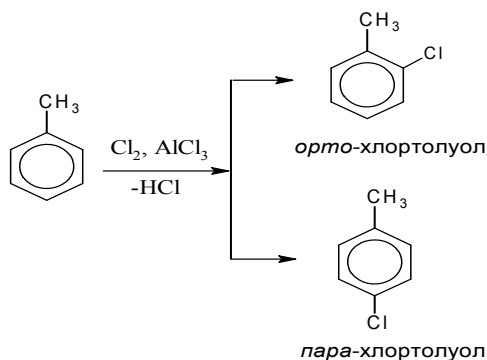


Двухзамещенные гомологи бензола при окислении образуют фталевые кислоты.

Гомологи бензола вступают в реакции замещения с теми же реагентами, что и бензол. Присутствующие уже в бензольном кольце заместители направляют вновь входящий заместитель в определенное положение. По своему ориентирующему действию заместители разделяют на:

1. Заместители первого рода ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) – оказывают *орто*- и *пара*-ориентирующее действие на электрофильные реагенты.

Например, при **хлорировании** толуола образуется смесь *орто*- и *пара*- хлортолуолов:



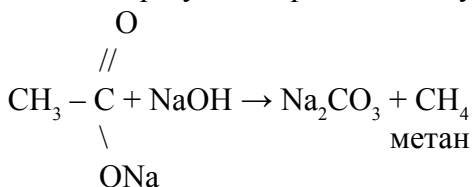
2. Заместители второго рода ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ и др.) – оказывают *мета-ориентирующее действие*.

Лабораторная работа № 1

УГЛЕВОДОРОДЫ

Опыт 1. Получение метана и изучение его химических свойств

В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь безводного ацетата натрия и натронной извести в соотношении 1:2 (высота столбика смеси 6 мм). Натронную известь (смесь гидроксида натрия и оксида кальция) берут в связи с тем, что чистый гидроксид натрия разъедает стекло при нагревании. Смесь прокалите. В результате реакции получается метан:



Выделяющийся метан испытайте:

а) *на окисление*: пропустите газ в пробирку, наполненную раствором марганцово-кислого калия, и наблюдайте (объясните, почему раствор не обесцвечивается);

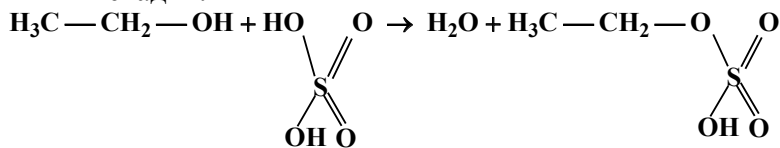
б) *на горение*: выделяющийся газ подожгите у конца газоотводной трубки. Метан горит несветящимся пламенем (составьте уравнение реакции). Иногда оно бывает окрашено в желтый цвет за счет натрия, содержащегося в стекле.

Опыт 2. Получение этилена и изучение его химических свойств

В пробирку налейте 10 капель этилового спирта и 15 капель концентрированной серной кислоты и внесите несколько крупинок песка (для более спокойного кипения смеси). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и опустите ее конец в заранее приготовленную пробирку с раствором перманганата калия (0,05 н. раствор). Содержимое пробирки нагрейте. Сначала нагревание надо вести интенсивно, чтобы быстрее перейти порог образования этилового эфира (140 °С), затем, когда начнет выделяться этилен, нагревайте медленно, поддерживая равномерный ток газа и не допуская вспенивания. Реакция получения этилена обычно проходит при температуре 160 °С.

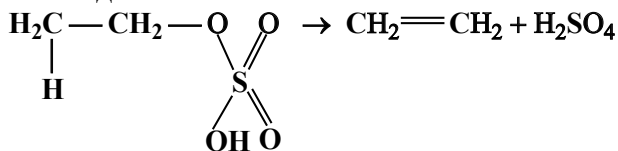
При нагревании смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты реакция образования этилена идет в две стадии:

1-я стадия:

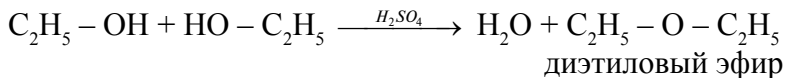


этилсерная кислота

2-я стадия:

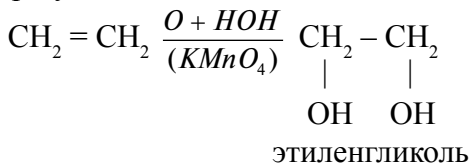


Побочная реакция:



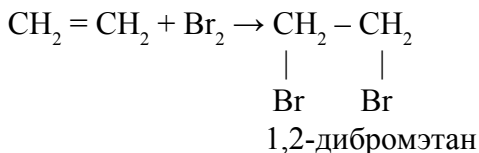
Выделяющийся этилен испытайте:

а) *на окисление*: пропускайте газ в пробирку, содержащую 1 мл слабощелочного раствора перманганата калия. Через некоторое время фиолетовая окраска исчезает и образуется этиленгликоль:



Эта реакция является *качественной на двойную связь* и носит название *реакции Вагнера*;

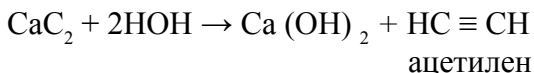
б) *на присоединение галогенов*: пропускайте газ в пробирку, содержащую 1 мл бромной воды. Происходит обесцвечивание бромной воды и образуется 1,2-дибромэтан. Эта реакция также является *качественной на двойную связь*:



в) *на горение*: выделяющийся газ поджигают у конца газоотводной трубки; он горит светящимся пламенем (составьте уравнение реакции).

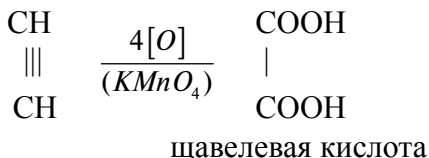
Опыт 3. Получение ацетилена и изучение его химических свойств

В пробирку поместите кусочки карбида кальция CaC_2 , добавьте 5–10 капель воды и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Происходит бурная реакция с выделением ацетилена:

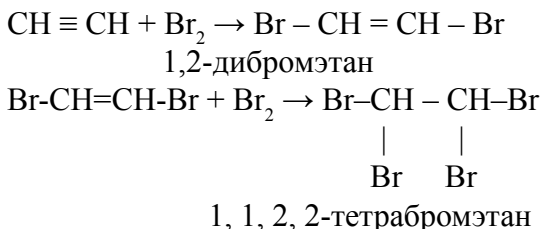


Выделяющийся ацетилен испытайте:

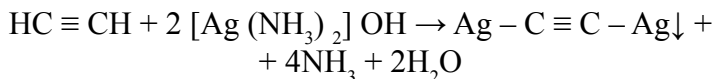
а) *на окисление*: пропускайте газ в пробирку, содержащую 1 мл раствора перманганата калия. Малиновая окраска раствора при этом постепенно исчезает в результате происходящей реакции:



б) *на присоединение галогенов*: пропускайте газ в пробирку, содержащую 1 мл бромной воды. Наблюдайте обесцвечивание бромной воды:



в) *образование ацетиленида серебра*: к 0,5 мл раствора азотно-кислого серебра прилейте по каплям раствор аммиака до образования прозрачного раствора. В аммиачный раствор гидроксида серебра пропускайте ацетилен. Образуется серый осадок ацетиленида серебра, который в сухом виде взрывается:



Реакция является качественной на (\equiv) -связь на краю углеродной цепи.

Реакции образования ацетиленидов очень чувствительны, их применяют для открытия следов ацетилена

в лабораториях, в цехах промышленных предприятий, пользующихся ацетиленом;

д) *на горение*: выделяющийся газ подожгите у конца газоотводной трубки; он горит светящимся, коптящим пламенем.

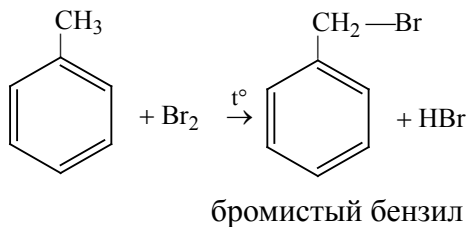
Ацетилен используется для резки и сварки металлов, а также как сырье в химической промышленности для получения уксусной кислоты, этилового спирта, синтетического каучука, полихлорвиниловой пластмассы, отравляющих веществ (люизит), растворителей.

Опыт 4. Бромирование ароматических углеводородов без катализатора

В две сухие пробирки поместите: в одну 0,5–1 мл бензола, в другую – столько же толуола. В каждую из пробирок добавьте по 0,5–1 мл бромной воды. Пробирки нагрейте на водяной бане. Признаком реакции бромирования является исчезновение окраски и выделение бромистого водорода, который можно обнаружить у отверстия пробирки по покраснению смоченной водой лакмусовой бумажки.

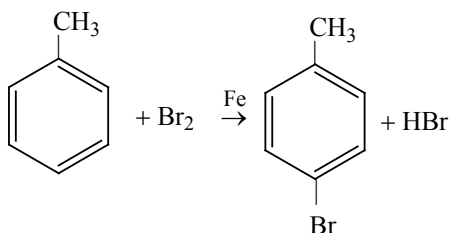
Бромирование бензола не обнаруживается при нагревании. Окраска брома не исчезает, а переходит из нижнего водного слоя в верхний бензольный слой, что объясняется лучшей растворимостью брома в бензоле, чем в воде.

Бромирование толуола происходит по метильной группе:



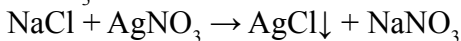
Опыт 5. Бромирование ароматических углеводородов с катализатором

В две сухие пробирки поместите: в одну 0,5–1 мл бензола, в другую – столько же толуола. В каждую пробирку добавьте по 0,5–1 мл бромной воды и несколько крупинок железных опилок. Содержимое пробирок нагрейте, как в предыдущем опыте. При этом происходит замещение водорода бензольного ядра на галоген и выделяется бромистый водород:



Опыт 6. Гидролиз хлороформа

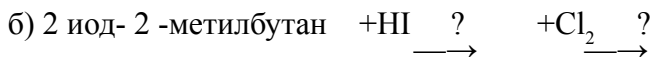
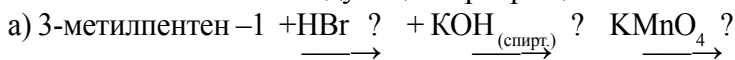
В пробирку налейте 0,5 мл хлороформа и 1 мл раствора гидроксида натрия. Смесь кипятите 1–2 мин. После охлаждения содержимое пробирки подкислите азотной кислотой и прибавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Выпадает белый осадок хлорида серебра:



Хлороформ является одним из самых распространенных химических препаратов. Кроме того, он часто используется для наркоза при хирургических операциях, применяется для синтеза (например, фреонов), как растворитель. Хлороформ под влиянием света и кислорода воздуха постепенно разлагается, причем отщепляется хлористый водород и одновременно образуется ядовитый фосген (COCl_2).

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите схемы следующих превращений:



2. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь:

- а) бромэтана и бромэтана;
- б) 2-йодпропана и йодэтана;
- в) йодистого изопропила и йодистого третбутила.

3. Из каких галогенпроизводных можно получить реакцией Вюрца:

- а) пентан; б) 2-метилбутан.

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

5. Напишите схему реакции нитрования (по Коновалову) углеводорода 3-этилпентана.

6. Напишите схемы реакций полимеризации: а) бутена-1; б) 2-метилбутадиена-1,3; в) стирола. Назовите продукты реакций. Где используются эти полимеры?

7. Получите углеводород 2-метилбутен-1. Напишите уравнения реакций взаимодействия этого углеводорода с: а) хлороводородом; б) водой; в) бромом; г) водородом. Назовите продукты реакций.

8. Напишите схему реакции присоединения HCl к следующим углеводородам:

а) 2-метилбутен-1; б) 2-метилбутен-2. В какой из этих реакций не имеет значения правило Марковникова?

9. Какие углеводороды образуются при внутримолекулярной дегидратации следующих спиртов: а) 2,3-диметилбутанол-2; б) 2-метилпентанол-3.

10. Напишите реакции окисления KMnO_4 (реакция Вагнера) следующих углеводородов: а) 2-метилпентен-2; б) 2,3-диметилпентен-2.

11. Приведите схемы реакций гидратации: а) этина; б) пропена; в) пропина. Назовите полученные вещества.

12. Напишите уравнение реакции между 1,1-дибром-3-метилбутаном и избытком спиртового раствора щелочи, назовите полученное соединение.

13. Для 3-метилбутина-1 напишите уравнения реакций с: а) бромом; б) бромоводородом; в) водой (в условиях реакции Кучерова). Назовите полученные соединения.

14. Получите бутин-1 любым способом и напишите для него уравнения реакции с: а) натрием; б) аммиачным раствором оксида серебра; в) HCl . Назовите полученные соединения.

15. Укажите, какими реакциями можно отличить друг от друга углеводороды: пропан, пропен, пропин. Напишите схемы реакций.

16. Напишите уравнения реакции для 2-метилпентадиена-1,3 со следующими веществами: а) Br_2 ; б) HCl ; в) H_2O . Назовите полученные соединения.

17. Как отражаются особенности строения соединений с сопряженными двойными связями на химических свойствах соединений? Приведите примеры реакций.

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

19. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3). Назовите полученный полимер.

20. Напишите схему реакции получения бутадиенового синтетического каучука по способу Лебедева.

21. Напишите схему реакции последовательного присоединения двух молекул хлористого водорода к пентадиену-1,3. Назовите продукты реакции.

22. Напишите схему реакции взаимодействия изопропилбензола с хлором (на холоде в присутствии $AlCl_3$).

23. Напишите схему реакции образования бензола при тримеризации ацетилена.

24. Напишите уравнение реакции нитрования толуола. Укажите условия протекания реакции.

25. Как можно из бензола получить толуол? Напишите для толуола следующие схемы реакций: а) сульфирования; б) хлорирования (на свету); в) окисления. Назовите все полученные продукты.

26. Напишите уравнения следующих реакций:

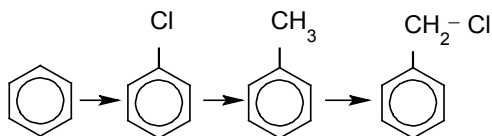
а) дегидрирования циклогексана;

б) дегидрирования 1,2-диметилциклогексана.

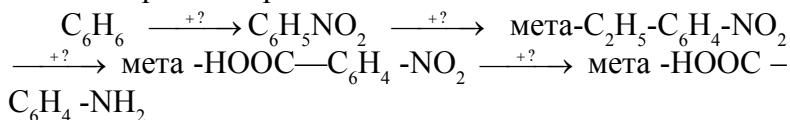
Назовите полученные ароматические углеводороды.

27. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить бензол из карбида кальция в две стадии.

28. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



29. Дополните схему следующих превращений, указав над стрелками реагенты:



Тема 3. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты и фенолы (оксисоединения) – это органические соединения, содержащие в своем составе одну или несколько гидроксильных групп.

Одноатомные спирты в зависимости от строения углеводородного радикала делятся:

а) на предельные: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – этиловый спирт,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ –пропиловый;

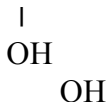
б) непредельные: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – аллиловый спирт;

в) ароматические: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ – бензиловый спирт.

По положению гидроксильной группы следует различать:

а) первичные спирты $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$;

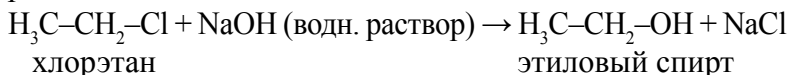
б) вторичные спирты $\text{R}-\text{CH}-\text{R}$;



в) третичные спирты $\begin{array}{c} | \\ \text{R}_3 - \text{C} - \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$

Основные способы получения спиртов:

1. Взаимодействие галогеналканов с водным раствором щелочи:

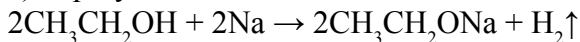


2. Гидратация алкенов.

3. Восстановление альдегидов, кетонов.

Химические свойства спиртов определяются главным образом наличием функциональной группы $-\text{OH}$. С участием этой группы спирты:

а) образуют алкоголяты со щелочными металлами



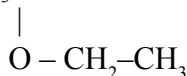
этанол

этилат натрия

б) образуют сложные эфиры с неорганическими и органическими кислотами:

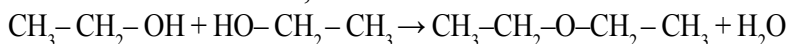


уксусная
кислота



этиловый эфир уксусной
кислоты

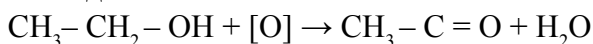
в) вступают в реакции межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации:



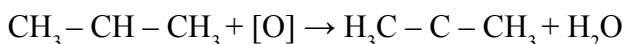
диэтиловый эфир

Спирты окисляются только сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 и др.).

Первичные спирты окисляются до альдегидов, *вторичные* – до кетонов:



ацетальдегид, уксусный альдегид



пропанол-2



пропанон (ацетон)

Ароматические спирты – это производные ароматических углеводородов, у которых гидроксил связан с бензольным кольцом через группу атомов углерода.

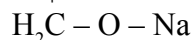
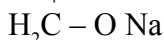
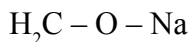
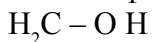


Для ароматических спиртов характерны реакции спиртового ($-\text{OH}$) гидроксила, а также реакции замещения

в бензольном кольце (группа $-\text{CH}_2\text{OH}$ является заместителем первого рода).

Ароматические спирты широко используются в парфюмерии.

Многоатомные спирты – производные углеводов, имеющие несколько гидроксильных групп $-\text{OH}$ (например этиленгликоль, глицерин). Они проявляют все свойства одноатомных спиртов, с тем лишь различием, что в реакции могут участвовать один, два и более гидроксильных групп ($-\text{OH}$). Поэтому многоатомные спирты могут давать неполные и полные производные (алкоголяты, простые и сложные эфиры и др.).



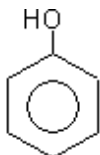
неполный алкоголят натрия

полный алкоголят натрия

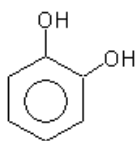
В многоатомных спиртах водород гидроксильных групп замещается легче на другие группы атомов, чем в одноатомных спиртах (кислотные свойства проявляются сильнее). Особенно легко идет замещение атомов водорода в гидроксильных группах на ионы тяжелых металлов. В результате образуются внутрикомплексные соединения.

Фенолы – производные ароматических углеводов, содержащие в бензольном кольце одну или несколько гидроксильных групп. Они могут быть одноатомными и многоатомными.

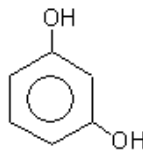
Некоторые представители:



фенол
(карболовая
кислота)

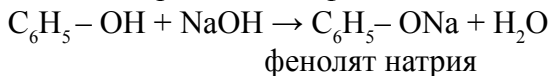


пирокатехин

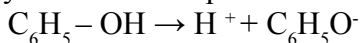


резорцин

В отличие от спиртов, фенолы проявляют более выраженные кислотные свойства. Они способны растворяться в щелочах с образованием фенолятов.

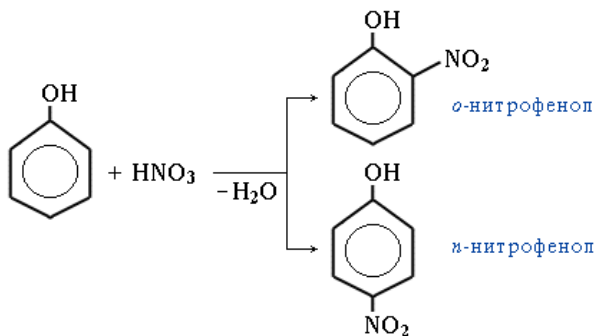


Под действием бензольного кольца происходит смещение электронной плотности от кислорода гидроксильной группы к бензольному кольцу и ослабление связи О–Н. Поэтому в растворах фенолы диссоциируют по типу слабых электролитов:



Фенолы, как и спирты, за счет группы –ОН образуют простые и сложные эфиры, легко окисляются, образуя сложную смесь продуктов окисления.

Фенолы легко вступают в реакции электрофильного замещения: бромирования, сульфирования, нитрования:



Фенолы используют в медицине, для получения фенолоформальдегидных смол, красителей и др.

Лабораторная работа № 2

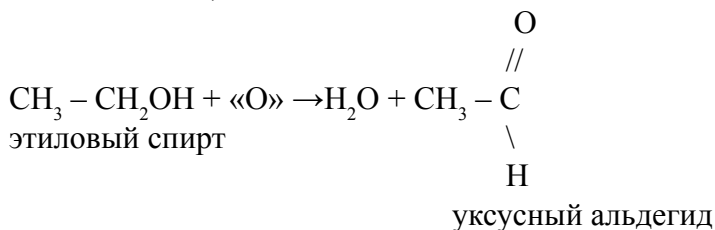
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Опыт 1. Окисление этилового спирта хромовой смесью

В пробирку налейте 1 мл этилового спирта, 0,5 мл 2 н. раствора серной кислоты и 1 мл 0,5 н. раствора

бихромата калия. Содержимое пробирки нагрейте над пламенем спиртовки до начала изменения цвета. Обычно через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей трехвалентного хрома). Образовавшийся уксусный альдегид определяют по характерному фруктовому запаху:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3 \text{«O»}$
(идет на окисление)



Опыт 2. Получение диэтилового эфира

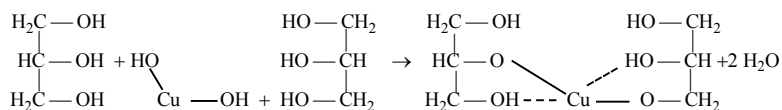
В сухую пробирку поместите 5 капель этилового спирта и 5 капель концентрированной серной кислоты. **ОСТОРОЖНО** нагрейте ее до начала кипения. К горячему раствору прибавьте несколько капель этилового спирта. Обратите внимание на запах образовавшегося вещества.

Напишите уравнение реакции получения диэтилового эфира.

Опыт 3. Качественная реакция на гликоли и многоатомные спирты (с гидроксидом меди (II))

В пробирку налейте 1–2 мл 3%-го раствора CuSO_4 и добавьте 2 мл 5%-го раствора гидроксида натрия. К смеси прибавьте 0,5 мл исследуемого раствора (глицерина). При наличии многоатомного спирта появляется интенсивно-синий цвет. Многоатомные спирты с гидроксильными группами у соседних углеродных атомов образуют гликоляты (глицераты) меди хелатного строения, которые растворяются в воде и окрашены в ярко-синий цвет.

Глицерин взаимодействует с гидроксидом меди по схеме:



Глицерин применяют как средство, предохраняющее смазанные им предметы от высыхания. Поэтому глицерин применяется в косметике, в кожевенной промышленности, в текстильной промышленности при отделке тканей для придания им мягкости и эластичности; в пищевой и ликерной промышленности; в полиграфии; для получения нитроглицерина; при производстве глицерофталевых смол для пластмасс. Этиленгликоль используют в качестве синтетического материала, например, для получения лавсана, для приготовления антифризов – низкотемпературных жидкостей для охлаждения моторов, он входит в состав тормозных жидкостей.

Опыт 4. Доказательство кислотного характера фенола

В пробирку налейте 1 мл эмульсии фенола в воде и 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Эмульсия в пробирке исчезает и образуется хорошо растворимый в воде фенолят натрия.

Раствор фенолята натрия разлейте в две пробирки. В одну налейте 0,5 мл хлорида трехвалентного железа – синее окрашивание не образуется, а выпадает бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В другую пробирку налейте соляной кислоты (рН должно быть меньше 7,0) – выделяется свободный фенол в виде эмульсии, которая всплывает в верхний слой.

Напишите реакцию взаимодействия фенола с гидроксидом натрия.

Опыт 5. Окисление фенолов

а) перманганатом калия

Поместите в пробирку 2 капли водной эмульсии фенола, добавьте 2 капли 0,1 н. раствора перманганата калия и встряхните смесь. Наблюдайте процесс обесцвечивания и выпадения в осадок оксида марганца (IV).

Сделайте вывод.

б) нитратом серебра

Многоатомные фенолы окисляются еще легче.

Поместите на лист белой бумаги предметное стекло и нанесите на него через равные промежутки по капле 1 %-х растворов фенола, резорцина, гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола. К каждому из них добавьте по одной капле раствора нитрата серебра.

Сделайте вывод о скорости восстановления серебра различными фенолами.

Опыт 6. Цветные реакции фенолов

а) с хлоридом железа (III)

Поместите в каждую из пробирок с различными фенолами по 1 капле раствора хлорида железа (III).

Отметьте окраску полученных комплексных соединений фенолов.

б) с азотистой кислотой

Большинство фенолов в реакции с азотистой кислотой дают нитрозофенолы, которые в присутствии серной кислоты легко конденсируются с избытком фенола, окрашивая раствор в зеленый или синий цвет.

К 10 каплям концентрированной серной кислоты добавьте 2 капли 10 %-го раствора фенола и 1 каплю 10 %-го раствора NaNO_2 . Смесь окрашивается в фиолетово-синий цвет. Интенсивно окрашенную жидкость вылейте в стаканчик с 4 мл воды. Образуется розово-красный раствор. При добавлении к 1 мл этого раствора избытка 1 н. NaOH

розовая окраска сменяется зеленой. При подкислении жидкость вновь становится розовой.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какой спирт образуется при действии водного раствора щелочи на галогеналкил: 4 -хлор-2-метилбутан.

2. Напишите схему реакции восстановления кетона до спирта. Назовите полученное соединение.

3. Как осуществить следующие превращения:
пропен \rightarrow 2-хлорпропан \rightarrow 2-пропанол? Напишите все промежуточные схемы реакций.

4. Напишите уравнения реакций образования алколюлятов при взаимодействии пропилового спирта с: а) натрием; б) кальцием. Назовите полученные соединения.

5. Напишите реакции взаимодействия пропантриола-1,2,3 с: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) HNO_3 .

Назовите полученные соединения.

6. Напишите уравнения реакций пропилового спирта с: а) PCl_5 ; б) HBr .

7. Напишите схему реакции, протекающей при действии уксусной кислоты на бутанол-2.

8. Напишите схему реакций межмолекулярной дегидратации, протекающей при пропускании над катализатором (Al_2O_3) изопропилового спирта. Какое вещество образуется?

9. Напишите схемы реакций окисления спиртов: а) пропанола-1; б) 3-метилбутанола-2. Назовите образующиеся соединения.

10. Как можно осуществить указанные превращения:
 $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$? Напишите соответствующие уравнения реакций. Назовите получен-

ные соединения. Как можно химическим путем доказать, что одно из этих веществ является фенолом?

11. Как относятся к действию водного раствора щелочи: а) пара-крезол; б) бензиловый спирт. В каких случаях реакции не идут? Почему?

12. Какие однозамещенные производные фенола образуются, если его: а) хлорировать; б) бромировать; в) сульфировать; г) нитровать? Напишите схемы и объясните реакции.

13. Какие соединения могут быть получены при действии избытка:

- а) брома на фенол;
- б) азотной кислоты на мета-крезол;
- в) азотной кислоты на пара-крезол.

Объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.

14. Напишите схемы реакций и укажите условия получения фенолов из:

а) бромбензола; б) орто-хлортолуола; в) мета-нитрохлорбензола. Назовите образующиеся фенолы.

15. Какой тип реакции лежит в основе получения фенолформальдегидных смол?

Тема 4. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ

Альдегиды, кетоны, или оксосоединения – это органические вещества, содержащие карбонильную группу $C=O$.

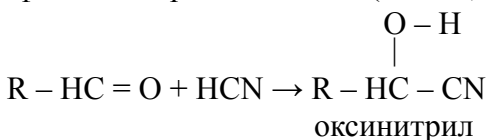
В молекуле альдегида карбонил связан с углеводородным радикалом и водородом, а в молекуле кетона – с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула альдегидов: $R-CH=O$,

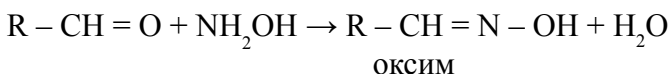
кетонов: $R-C(=O)-R$



Так как связь $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ поляризована, карбонильная группа обладает большой активностью. Наиболее характерными для альдегидов и кетонов являются реакции нуклеофильного присоединения (с HCN , H_2O , $R-OH$ и др.):

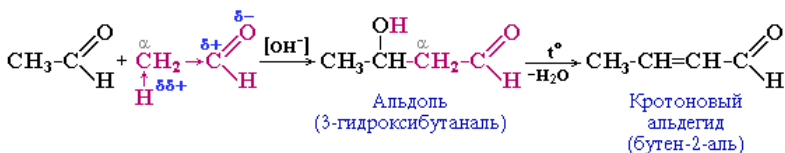


Возможны реакции замещения кислорода карбонила:

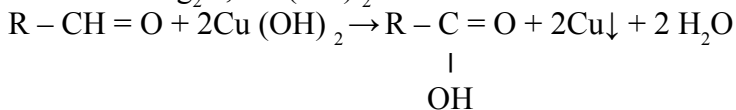


Для альдегидов и кетонов характерна реакция конденсации, которая заключается в образовании сложной молекулы из двух меньших с выделением простого вещества (обычно это аммиак или вода).

Например, уксусный альдегид на холоде при действии разбавленных растворов щелочей превращается в альдоль; при проведении реакции в более жестких условиях (при нагревании) альдоль дегидратируется с образованием кротонового альдегида:



Следует обратить внимание на различие в окисляемости альдегидов и кетонов. Альдегиды окисляются легче, чем кетоны. Они способны окисляться даже слабыми окислителями Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



альдегид

карбоновая кислота

Окисление альдегидов оксидом серебра в аммиачном растворе называется реакцией серебряного зеркала. *Эти реакции являются качественными на альдегиды.*

Лабораторная работа № 3

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Опыт 1. Получение уксусного альдегида

Налейте в пробирку 2 мл этилового спирта и 2 мл воды. Затем возьмите щипцами медную спираль и накалите ее на пламени горелки докрасна. Раскаленную окисленную медную спираль быстро опустите в пробирку со спиртом. Обратите внимание на запах образовавшегося альдегида и цвет спирали. Полученный раствор сохраните для последующих опытов.

Напишите уравнение реакции получения уксусного альдегида.

Опыт 2. Цветная реакция на альдегиды с фуксиносернистой кислотой

Качественной реакцией альдегидов является взаимодействие их с фуксиносернистой кислотой. При добавлении минеральной кислоты окраска исчезает, за исключением реакции формальдегида. Таким образом отличают муравьиный альдегид от других альдегидов.

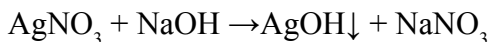
В две пробирки налейте по 0,5 мл бесцветного раствора фуксиносернистой кислоты и добавьте в одну из

них 0,5 мл раствора формалина, а в другую такое же количество уксусного альдегида, полученного в результате предыдущего опыта. Обратите внимание на изменение цвета растворов. Затем добавьте в обе пробирки 10 %-й раствор серной кислоты.

Сделайте вывод по своим наблюдениям.

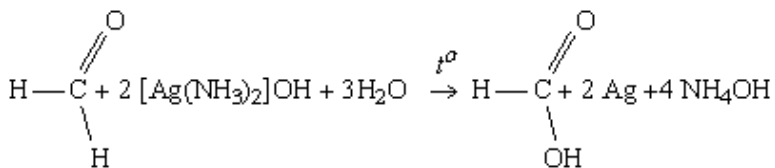
Опыт 3. Качественная реакция на альдегидную группу – реакция Толленса (реакция серебряного зеркала)

Получение аммиачного раствора гидроксида серебра: в пробирке смешайте 0,5 мл свежеприготовленного 10 %-го раствора нитрата серебра и 0,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К смеси по каплям прилейте 2 %-й раствор аммиака до растворения осадка гидроксида серебра.



аммиачный раствор гидроксида серебра

К полученному качественному реактиву добавьте несколько капель формальдегида. При легком нагревании быстро начинает выделяться серебро на стенках пробирки – «серебряное зеркало».



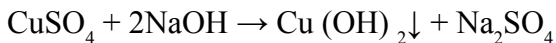
формальдегид

муравьиная кислота

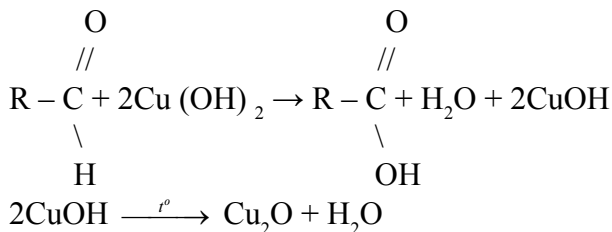
Формальдегид вступает в соединение с белками, осаждает и уплотняет их, что позволяет использовать его как дезинфицирующее и протравливающее средство, 40 %-й водный раствор формальдегида (формалин) применяют как фунгицид (средство для борьбы с грибковыми заболеваниями растений), для консервирования различных биологических препаратов.

Опыт 4. Окисление альдегида гидроксидом двухвалентной меди

Получение гидроксида меди (II): в пробирку налейте 1 мл 2 н. гидроксида натрия и 0,5 мл 2 н. раствора сульфата меди.



К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 1 мл формалина. Содержимое пробирки взболтайте и нагрейте в средней части так, чтобы нижняя часть оставалась для контроля холодной. В нагретой части пробирки выделяется осадок, вначале желтый, затем он краснеет и, если пробирка чистая, может выделиться на ее стенках медное зеркало.



Эта реакция также является качественной реакцией на альдегиды.

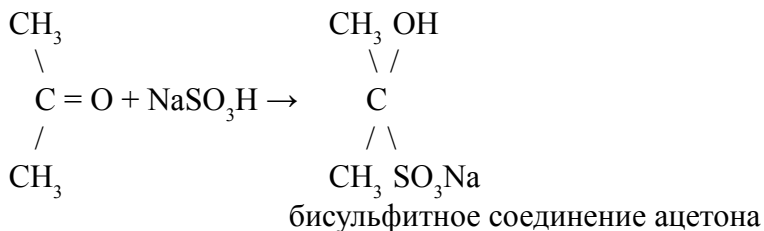
Опыт 5. Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия

В пробирку поместите 0,5 мл 0,5 н. раствора нитропруссиды натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 1 мл воды и 0,5 мл водного раствора ацетона. К смеси в пробирке добавьте 1 мл 2 н. раствора NaOH . В присутствии ацетона (и всех альдегидов) раствор приобретает красноватую окраску, постепенно переходящую в оранжевую. Полученный раствор разлейте в две пробирки. В одну пробирку добавьте 1 каплю 2 н. раствора уксусной кислоты. Окраска усиливается, принимая вишнево-красный оттенок. Цветная реакция с нитропруссидом натрия (проба Легалья)

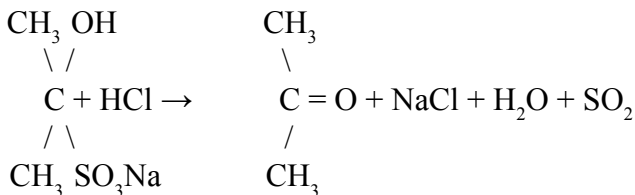
очень чувствительна и широко применяется в клинической практике для открытия ацетона в моче (при сахарной болезни – диабете).

Опыт 6. Реакция ацетона с гидросульфитом (бисульфитом) натрия

В пробирку налейте 1 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия (NaHSO_3), добавьте 1 мл ацетона. Смесь перемешайте и наблюдайте образование кристаллического осадка бисульфитного соединения ацетона.



Реакцию применяют для выделения альдегидов и кетонов из трудно разделяемых смесей, например, со спиртами или углеводородами. Отфильтрованное бисульфитное соединение легко разлагается под действием разбавленного раствора кислоты или соды с выделением свободного альдегида или кетона.



Опыт 7. Реакция окисления бензойного альдегида кислородом воздуха

Каплю бензойного альдегида поместите на предметное стекло и оставьте на воздухе. Через некоторое время на стекле образуются кристаллы бензойной кислоты. Если на кристаллы капнуть 2–3 капли воды, то они не растворятся.

Напишите уравнение реакции окисления бензальдегида.

Опыт 8. Реакция Канниццаро

Под действием щелочей две молекулы бензойного альдегида вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие: одна молекула окисляется в кислоту, другая – восстанавливается в спирт. Совместное окисление и восстановление альдегидов играет важную роль во многих биологических процессах, в частности при различных видах брожения.

Поместите в пробирку 2 капли бензойного альдегида, добавьте 3–4 капли спиртового раствора гидроксида калия. Смесь встряхните и нагрейте на водяной бане. Охладите. Наблюдается образование осадка соли – бензойно-кислого калия.

Напишите уравнение реакции.

Бензальдегид представляет бесцветную жидкость с запахом горького миндаля. Содержится в миндале, черемухе, косточках абрикосов, персиков.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какое соединение получится при каталитическом дегидрировании вторичного бутилового спирта? Составьте схему реакции.

2. Получите из соответствующих спиртов: а) пропаналь; б) 1-фенилпропанон; в) 2-метилбутаналь; г) бензальдегид; д) ацетон; е) циклогексанон.

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

4. Какие карбонильные соединения получатся при окислении следующих спиртов: бутанола-1; бутанола-2; 3-метилбутанола-2?

5. Напишите схемы реакций гидратации следующих ацетиленовых углеводородов: ацетилена, пропина, бутина-2.

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

7. Напишите реакцию окисления бутанона.
8. Напишите схемы реакций «серебряного» и «медного» зеркала для масляного альдегида.
9. Напишите уравнение реакции альдольной конденсации пропионового альдегида.
10. Напишите уравнения реакций бутаналь с: а) HCN ; б) NaHSO_3 ; в) PCl_5 ; г) H_2 .
11. Напишите уравнения реакций окисления гексано-на-2 и уксусного альдегида.
12. Напишите уравнение реакции альдольной конденсации шести молекул муравьиного альдегида (реакция А. М. Бутлерова).
13. Используя в качестве исходного вещества толуол, получите бензойный альдегид и напишите для него реакции с синильной кислотой, хлором.
14. Получите любым способом гексаналь и напишите для него реакции с: а) Cl_2 ; б) PCl_5 ; в) CH_3OH ; г) NH_2-NH_2 .
15. Напишите формулу акролеина. Укажите качественные реакции, с помощью которых можно выявить наличие в нем двойной связи между углеродными атомами.
16. Напишите схему реакции окисления акролеина перманганатом калия.
17. Напишите схему реакцию окисления бутанола-2.
18. Напишите схемы реакций следующих превращений:
 - а) $1,1\text{-дибромпропан} + 2\text{NaOH (в)} \rightarrow ? + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow ?$
 - б) $2\text{-хлорбутан} + \text{HOH} \rightarrow ? + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad} ? + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad} ?$
 - в) $3\text{-метилпентин-1} \xrightarrow{\quad} + \text{HOH} \xrightarrow{\quad} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\quad} + \text{PCl}_5 \xrightarrow{\quad} ?$
 - г) $\text{бутанол-2} \xrightarrow{\quad} + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad} ? + \text{HCN} \xrightarrow{\quad} ?$
 - д) $\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}=\text{O} + \text{HBr} \xrightarrow{\quad} ? + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH} \rightarrow ?$

Тема 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты – это производные углеводов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH.

Число карбоксильных групп определяет основность кислот (одноосновные, двухосновные и т.д.). Одноосновные карбоновые кислоты содержат одну карбоксильную группу R–COOH.

По характеру углеводородного радикала они делятся на предельные, непредельные, ароматические. Предельные одноосновные кислоты имеют общую формулу $C_n H_{2n+1} COOH$.

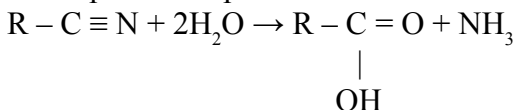
Основные представители:

H–COOH – муравьиная кислота, $H_3C-COOH$ – уксусная, CH_3-CH_2-COOH – пропионовая, $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ – масляная, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ – валериановая, $C_{15}H_{31}COOH$ – пальмитиновая, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая и др.

Способы получения карбоновых кислот:

1. Окисление спиртов, альдегидов, кетонов.

2. Гидролиз нитрилов:

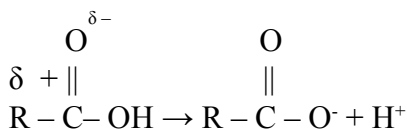


3. Гидролиз тригалогенпроизводных, атомы галогенов находятся при одном атоме углерода.

Химические свойства карбоновых кислот определяются свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала.

Все карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами: окрашивают синий лакмус в красный цвет; с основаниями, основными оксидами, металлами, стоящими в ряду активности до водорода, обра-

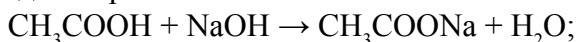
зуют соли. Кислотные свойства объясняются тем, что под влиянием карбонильной группы C=O в карбоксиле увеличивается подвижность атома водорода (связь O–H поляризуется), он способен отщепляться в виде протона:



Карбоновые кислоты – слабые электролиты.

Для карбоновых кислот характерны следующие группы реакций:

1. Реакции, обусловленные подвижностью атома водорода в карбоксиле:

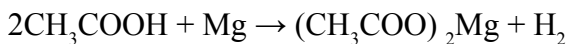


уксусная

соль

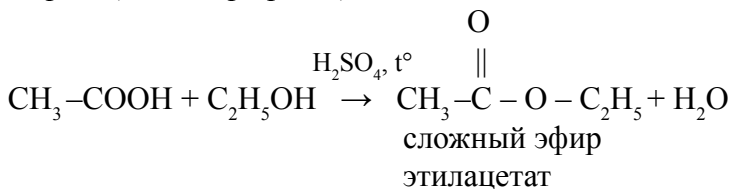
кислота

ацетат натрия

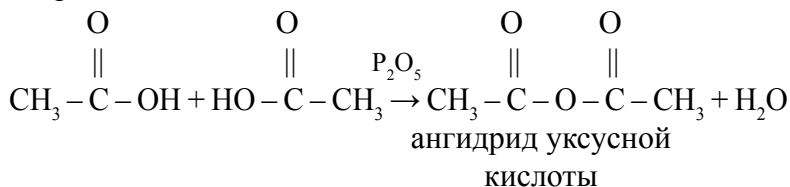


2. Реакция замещения гидроксила в карбоксиле, образование функциональных производных: сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов кислот, амидов:

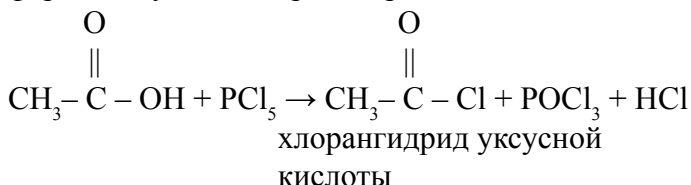
а) при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной H_2SO_4) образуются сложные эфиры. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется *реакцией этерификации*.



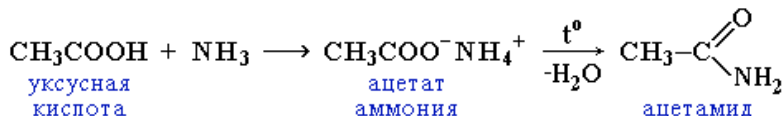
б) при воздействии водоотнимающих реагентов в результате межмолекулярной дегидратации образуются ангидриды:



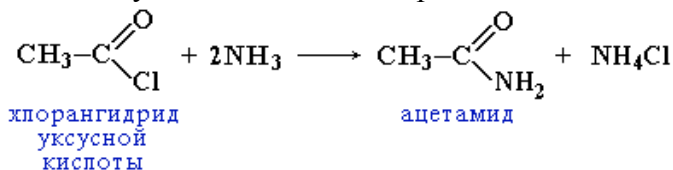
в) при обработке карбоновых кислот пятихлористым фосфором получают хлорангидриды кислот:



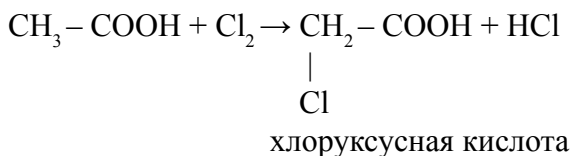
г) при взаимодействии кислот с аммиаком и нагревании образовавшейся аммонийной соли образуются амиды:



Вместо карбоновых кислот для получения амидов чаще используют их галогенангидриды:



3. Реакции углеводородного радикала, при действии галогенов образуются α-галогензамещённые кислоты:



Непредельные одноосновные кислоты отличаются от предельных тем, что в углеводородном радикале имеют одну или несколько кратных связей.

Представители: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – акриловая кислота, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$ – олеиновая кислота, $\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{COOH}$ – линолевая, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}-\text{COOH}$ – линоленовая и др.

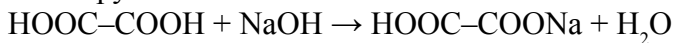
Химические свойства непредельных кислот обуславливаются свойствами карбоксильной группы и свойствами углеводородного радикала. Они вступают во все реакции присоединения, свойственные непредельным углеводородам: галогенирования, гидрирования, гидрогалогенирования, гидратации, а также в реакции полимеризации.

Непредельные кислоты и их эфиры используются для получения полимеров (полиакрилата, полиметилметакрилата и др.).

Двухосновные кислоты содержат в своем составе две карбоксильные группы.

Представители: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – щавелевая, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – малоновая кислота и др.

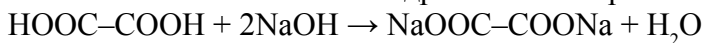
Им соответствуют все свойства карбоновых кислот, реакции протекают последовательно по обеим карбоксильным группам.



щавелевая кислота

кислая соль

гидрооксалат натрия



средняя соль

оксалат натрия

Ароматические кислоты – производные ароматических углеводородов, у которых карбоксильная группа $-\text{COOH}$ либо непосредственно связана с бензольным ядром, либо через группу атомов. Ароматические кислоты могут быть одноосновными и двухосновными (фталевые кислоты):

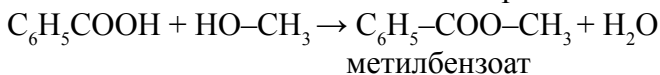
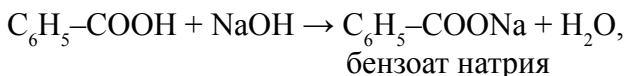


$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – фенилуксусная кислота.

Ароматические кислоты более сильные по сравнению с алифатическими (влияние бензольного кольца).

Для ароматических кислот характерны реакции:

а) с участием карбоксильной группы (образование солей, сложных эфиров, галогенангидридов, амидов, ангидридов):



б) замещения в бензольном кольце (нитрования, сульфирования, галогенирования). При этом образуются *мета- замещенные производные*, так как карбоксильная группа является заместителем второго рода.

Бензойная кислота используется в медицине, в производстве пищевых продуктов (как консервант), в синтезе красителей.

Лабораторная работа № 4

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде. Отношение кислот к индикаторам

Возьмите 6 пробирок и налейте по 3 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку добавьте по 0,5 мл

жидкой или 0,25 г твердой карбоновой кислоты: в первую – муравьиную, во вторую – уксусную, в третью – олеиновую, в четвертую – щавелевую, в пятую – молочную, в шестую – фумаровую. Отметьте растворимость кислот. Если кислота не растворяется при обычной температуре, смесь нагрейте.

По капле полученных растворов органических кислот нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги. Определите pH полученных растворов. Какие из кислот относятся к более сильным, а какие к слабым?

Напишите уравнения диссоциации данных кислот.

Нагретые смеси охладите, отметьте, выделяются ли снова кристаллы данных кислот.

В пробирки, содержащие осадки малорастворимых кислот, добавьте по 2–3 капли гидроксида натрия. Встряхните. Отметьте происходящие изменения.

Напишите уравнения реакций взаимодействия кислот со щелочью.

Опыт 2. Разложение щавелевой кислоты при нагревании

В пробирку с газоотводной трубкой насыпьте 0,25 г щавелевой кислоты и осторожно нагрейте. Выделяющийся оксид углерода (II) подожгите у отверстия газоотводной трубки.

Напишите уравнения реакций декарбоксилирования щавелевой кислоты и дальнейшего окисления муравьиной кислоты.

Опыт 3. Кислотные свойства карбоновых кислот

Возьмите 3 пробирки с 10 каплями 2 н. раствора уксусной кислоты в каждой. Добавьте в одну из них гранулу цинка, в другую – немного оксида меди (II), в третью – кусочек мела (карбоната кальция). Первую и вторую пробирку нагрейте.

По наблюдаемым эффектам сделайте выводы и напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 4. Получение уксусно-изоамилового эфира (грушевой эссенции)

В пробирку налейте 0,5–1 мл изоамилового спирта, 0,5 мл уксусной кислоты и добавьте 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь нагрейте на кипящей водяной бане в течение 15–20 мин. Охлаждая смесь, выливайте ее в пробирку с водой. В верхнем слое смеси будет находиться эфир с приятным запахом.

Напишите уравнение реакции получения эфира.

При производстве прохладительных напитков, конфет используются и другие сложные эфиры: этиловый эфир масляной кислоты – ананасовая эссенция, пентиловый эфир изовалериановой кислоты – апельсиновая эссенция, изоамиловый эфир изовалериановой кислоты – яблочная эссенция.

Опыт 5. Изомеризация олеиновой кислоты в элаидиновую

В пробирку поместите 10 капель олеиновой кислоты и 10 капель насыщенного раствора нитрита натрия. Смесь подкислите разбавленной серной кислотой и тщательно перемешивайте в течение 2–3 мин, поместив пробирку в стакан со льдом. Обратите внимание на изменение консистенции кислоты. С чем это связано?

Напишите уравнение реакции изомеризации олеиновой кислоты в элаидиновую.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите соединения, которые получаются при окислении: бутилового и изобутилового спирта; масляного, изомаляного альдегидов; гексанола-2. Составьте схемы реакций.

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

3. Приведите способы получения уксусной кислоты. Напишите схемы реакций взаимодействия уксусной кислоты с: а) карбонатом кальция; б) вторичным пропиловым спиртом; в) аммиаком.

4. Какие вещества называются ангидридами карбоновых кислот? Как их получают из карбоновых кислот? Приведите реакцию образования ангидрида пропионовой кислоты.

5. Получите полный и неполный метиловые эфиры *орто*-фталевой кислоты.

6. Напишите схемы реакций взаимодействия:

а) пропионовой, щавелевой, бензойной, терефталевой кислот с $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

б) масляной кислоты с CaCO_3 и NH_3 ;

в) малоновой кислоты с одной и двумя молекулами NaOH ;

г) пропионовой кислоты и пропанола-2; изомасляной кислоты и этанола; щавелевой и малоновой кислот с одной и двумя молекулами изопропилового спирта; терефталевой кислоты с одной и двумя молекулами $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

7. Напишите схемы реакций получения амидов кислот из аммонийных солей уксусной, пропионовой кислот. Назовите их.

8. Напишите схемы реакций галогенирования в присутствии PCl_5 масляной кислоты.

9. Напишите схемы реакций окисления муравьиной, масляной, изомасляной кислот перманганатом калия и перекисью водорода.

10. Напишите уравнения реакций образования ангидридов кислот, взяв в качестве исходных следующие

вещества: хлорангидрид уксусной кислоты и муравьино-кислый калий, хлорангидрид пропионовой кислоты и натриевую соль этой же кислоты, хлорангидрид бензойной кислоты и соль натрия этой кислоты.

11. Действием PCl_5 или SOCl_2 получите хлорангидриды следующих кислот: пропионовой, изомасляной, бензойной, ортофталевой.

12. Напишите уравнения реакций взаимодействия:

а) пропионowego ангидрида и хлорангидрида с метанолом;

б) изомасляного ангидрида и хлорангидрида с пропанолом-2;

в) бензойного ангидрида с этиловым спиртом.

13. Напишите схемы реакций, которые протекают при нагревании кислот: щавелевой, малоновой, метилмалоновой, диметилмалоновой, янтарной, метилянтарной, глутаровой, ортофталевой.

14. Напишите схемы следующих превращений:

а) валериановая кислота $+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow ? + \text{HOH} \rightarrow ?$

б) 2-хлорбутан $+\text{HOH} \xrightarrow{\quad\quad\quad} ? + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} ? + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} ?$

в) этилен \rightarrow этиленгликоль \rightarrow этандиовая кислота

г) бутанол-2 $\xrightarrow{\quad\quad\quad} + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} ? + \text{KMnO}_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} ? + \text{NH}_3 \xrightarrow{\quad\quad\quad} ?$

д) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH} \rightarrow ? + \text{KOH}?$

\

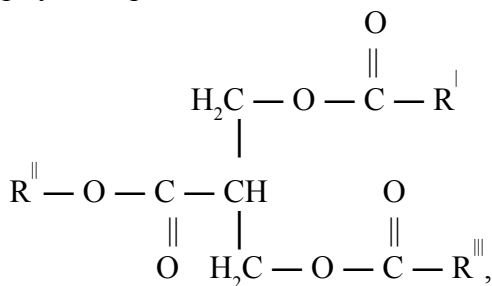
Н

Тема 6. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

Липиды являются сборной группой органических соединений, большинство из которых принадлежат к сложным эфирам. Различают простые липиды (жиры, воски) и сложные (фосфолипиды, гликолипиды, стероиды).

Жиры – это сложные эфиры высших жирных кислот и трехатомного спирта – глицерина.

Общая формула жира:



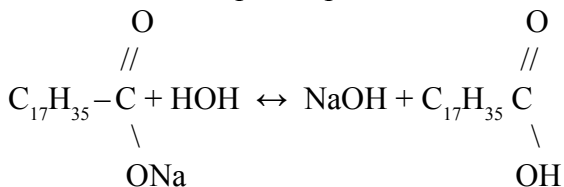
где $\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}}$ – углеводородные радикалы высших жирных кислот.

В состав жиров могут входить как насыщенные (миристиновая, пальмитиновая, стеариновая), так и ненасыщенные кислоты (олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая). Это кислоты нормального строения с четным числом атомов углерода.

Консистенция жиров зависит от кислотного состава. Жиры, в составе которых преобладают насыщенные кислоты, являются твердыми; жиры, в составе которых содержатся преимущественно ненасыщенные кислоты, – жидкие (растительные масла).

Так как жиры являются сложными эфирами, характерной реакцией для них является гидролиз. Гидролиз жира может происходить в кислой, нейтральной или щелочной среде (омыление). Кислотный гидролиз жиров используется для получения высших жирных кислот, а щелочной – для получения мыла.

Реакция водных растворов мыла всегда щелочная.



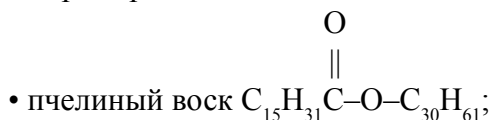
стеарат натрия

стеариновая кислота

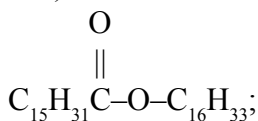
По углеводородным радикалам остатков жирных кислот жиры могут вступать в реакции присоединения (гидрогенизация, галогенирование и др.).

Воски – группа простых липидов, являющихся сложными эфирами высших спиртов и высших монокарбоновых кислот. Воски встречаются как в животном, так и в растительном мире, где выполняют главным образом защитные функции.

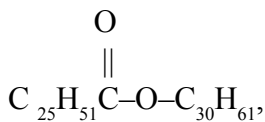
Например:



- пчелиный воск
- ланолин (покрывает овечью шерсть) – смесь сложных эфиров полициклических спиртов;
- спермацет (выделяют из спермацетового масла кашалота):



- карнаубский воск – вещество, покрывающее листья пальмы:



он защищает растение от потери влаги.

Все воски представляют собой твердые вещества разнообразной окраски (чаще желтого или зеленого цвета). Воски более устойчивы к действию света, окислителей, нагреванию, а также хуже гидролизуются, чем жиры. Именно поэтому воски выполняют защитные функции.

Воски применяются для приготовления различных кремов, мазей, в качестве добавок к мылам, пластирам, помадам и т. п.

Лабораторная работа № 5

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. МЫЛА

Опыт № 1. Получение уксусно-этилового эфира

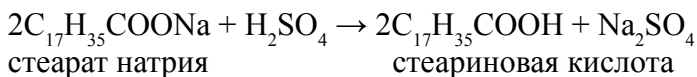
В сухую пробирку поместите небольшое количество (2 мм) обезвоженного ацетата натрия и 3–5 капель этилового спирта. Добавьте 3–5 капель концентрированной серной кислоты и осторожно нагрейте пробирку над пламенем спиртовки. Обратите внимание на приятный запах полученного эфира.

Напишите уравнения реакций:

- а) ацетата натрия с серной кислотой;
- б) уксусной кислоты с этиловым спиртом.

Опыт № 2. Выделение свободных жирных кислот из мыла

В пробирку налейте 1–2 мл раствора мыла и добавьте к нему 0,5–1 мл 2 н. H_2SO_4 (до кислой реакции среды). Немедленно выпадает белый хлопьевидный осадок свободных жирных кислот:



Водные растворы мыла совместно с другими реактивами используют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Опыт № 3. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот

С помощью пипетки поместите в пробирку 5 капель раствора мыла и добавьте 1 каплю раствора хлорида кальция, энергично взболтайте. Немедленно выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот.

Напишите схему реакции, используя для обозначения мыла формулу стеарата натрия.

Это одна из реакций, обуславливающих жёсткость воды.

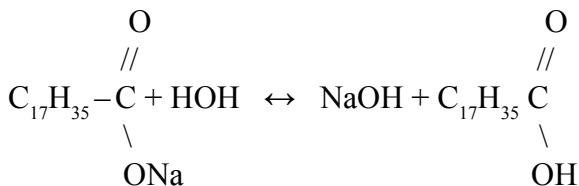
Опыт № 4. Образование нерастворимого в воде свинцового мыла

Поместите в пробирку раствор мыла и прибавьте 1 каплю 0,1 н. раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Немедленно выпадет белый нерастворимый в воде осадок свинцовых солей жирных кислот.

Напишите уравнение реакции образования свинцового мыла из олеата натрия.

Опыт № 5. Гидролиз раствора мыла

Поместите в пробирку крупинку мыла и добавьте 1 каплю раствора фенолфталеина. Окраски не наблюдается. Это подтверждает, что мыло является смесью солей высших жирных кислот и не содержит свободной щелочи. Если в пробирку добавлять дистиллированную воду (5–10 капель), то по мере прибавления воды происходит гидролиз и появляется розовое окрашивание.



Реакция водных растворов мыла всегда щелочная.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какая реакция называется реакцией этерификации? Как отличить сложные эфиры от простых по их строению? Составьте уравнение образования диэтилового эфира янтарной кислоты.

2. Напишите реакции щелочного гидролиза сложных эфиров: а) уксусно-пропилового; б) метил-изобутилового.

3. Напишите уравнения реакций образования следующих эфиров глицерина: а) тристеарина; б) диолеостеарина; в) пальмитодистеарина.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) пальмитиновой кислоты с карбонатом натрия; б) стеариновой кислоты с гидроксидом калия; в) олеиновой кислоты с бромом (Br_2).

5. Напишите структурную формулу жидкого жира. Укажите, от чего зависит консистенция жиров.

6. Что называется реакцией гидрогенизации? Напишите схему реакции гидрогенизации триолеата глицерина. Назовите полученный продукт реакции.

7. Напишите схему щелочного гидролиза олеопальмитостеарина. Назовите полученные продукты.

8. На чем основано моющее действие мыла?

9. Напишите структурную формулу твердого жира.

10. Напишите схему кислотного гидролиза линолеодиолеина. Назовите образующиеся продукты.

11. Какие величины служат для химической характеристики жиров?

12. Что собой представляют воски как химические соединения? Приведите формулы отдельных представителей. Напишите уравнение реакции гидролиза для одного из них. Где применяется воск?

13. Какие вещества получаются при гидролизе жиров: а) в присутствии кислот; б) в щелочной среде? Какие реакции называются омылением жиров?

14. Напишите реакцию получения твердого и жидкого мыла из триолеина.

15. Напишите формулы 5 кислот, которые обычно входят в состав жиров и масел.

16. Напишите уравнения реакций действия на триолеин: а) брома, б) водорода в присутствии катализатора. Объясните значение этих реакций.

17. Напишите уравнения реакций этерификации, при которых получаются:

а) полный эфир уксусной кислоты и бутандиола-1,2;

б) неполный эфир муравьиной кислоты и гександиола-1,6.

Тема 7. ОКСИКИСЛОТЫ. ОКСОКИСЛОТЫ

Оксикислоты – это карбоновые кислоты, у которых в углеводородном радикале имеется одна или несколько гидроксильных групп –ОН:

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – оксиуксусная кислота (гликолевая),

$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ – диоксибутандиовая (винная) кислота.

По положению группы –ОН следует различать α -, β -, γ -, δ -, ϵ -оксикислоты и другие:

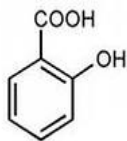
α
 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ – α -оксипропионовая (молочная) кислота,

β
 $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ – β -оксипропионовая кислота.

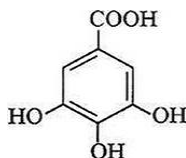
В химических реакциях оксикислоты ведут себя либо как кислоты, либо как спирты.

Оксикислоты содержатся в ягодах, овощах, фруктах.

Фенолокислоты – это ароматические карбоновые кислоты, содержащие в бензольном ядре одну или несколько гидроксильных групп.



салициловая кислота



галловая кислота

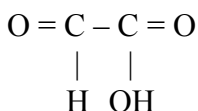
Эти соединения являются одновременно и кислотами, и фенолами.

Характеризуя химические свойства фенолокислот, следует различать три группы реакций:

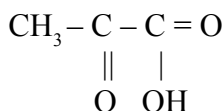
- 1) реакции на карбоксильную группу $-\text{COOH}$;
- 2) реакции на фенольный гидроксил $-\text{OH}$;
- 3) реакции на бензольное кольцо.

Фенолокислоты используются в медицине (аспирин, салол и др.), для консервирования пищевых продуктов, для получения красителей.

Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты, оксокарбоновые кислоты) – соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную (альдегидную или кетонную) группы.



глиоксалеваая кислота



пировиноградная кислота

Оксокислоты обладают химическими свойствами как карбонильных соединений (альдегидов и кетонов), так и карбоновых кислот.

Лабораторная работа № 6

ОКСИКИСЛОТЫ. ОКСОКИСЛОТЫ

Опыт 1. Окисление молочной кислоты

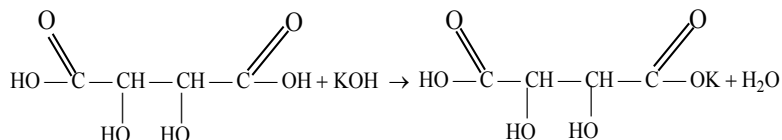
В пробирку к 6 каплям раствора молочной кислоты добавьте 6 капель 0,1 н. раствора перманганата калия. Осторожно нагревая реакционную смесь, ведите наблюдения. Что происходит?

Напишите реакцию окисления молочной кислоты.

Опыт 2. Образование калиевых солей винной кислоты

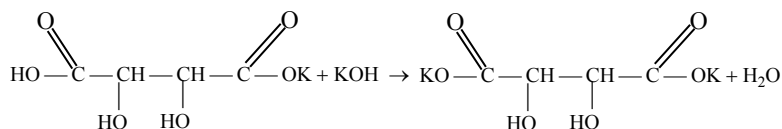
В пробирку налейте 0,5 мл 2 н. раствора винной кислоты и добавьте 1 мл 0,5 н. раствора KOH. При встря-

хивании выпадает осадок белого цвета кислой калиевой соли винной кислоты. Продолжайте добавлять раствор 0,5 н. КОН при перемешивании до полного растворения осадка. Образуется средняя калиевая соль, растворимая в воде:



винная кислота

кислая калиевая соль винной кислоты



средняя калиевая соль винной кислоты

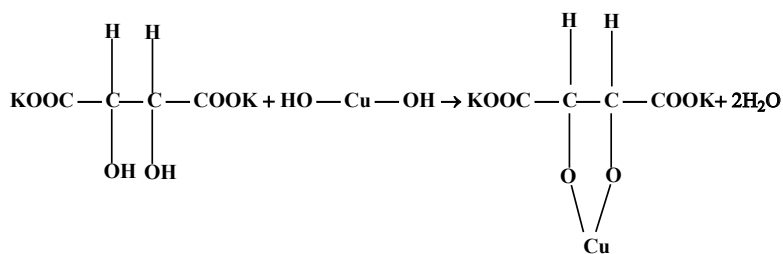
Внимание! Сохраните раствор для следующего опыта.

Опыт можно несколько видоизменить: после получения осадка кислой калиевой соли для растворения его добавьте 0,5 н. NaOH. В этом случае получается двойная соль калия и натрия винной кислоты – сегнетова соль.

Напишите схему реакции образования сегнетовой соли.

Опыт 3. Взаимодействие соли винной кислоты с гидроксидом двухвалентной меди

Поместите в пробирку 0,5 мл 0,2 н. раствора CuSO_4 и 0,5 мл 2 н. NaOH. Выпадает голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Добавьте к нему раствор средней калиевой соли винной кислоты, полученной в предыдущем опыте. Происходит растворение голубого осадка и образование синего раствора. Нагрейте раствор до кипения, чтобы убедиться, что в нем не происходит никаких изменений:



Если исходное количество соли винной кислоты больше, чем гидроксида меди, то медь будет образовывать комплексное соединение с двумя молекулами соли винной кислоты. Следует написать структурную формулу соединения для этого случая. Щелочной раствор комплексного соединения двухвалентной меди с солью винной кислоты называют фелинговой жидкостью. Она устойчива к нагреванию и легко окисляет многие альдегиды и сахара.

Опыт 4. Качественная реакция α-оксикислот с хлоридом железа (III)

Налейте в пробирку 1,5 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте в нее 5 капель раствора фенола. Получившийся темно-фиолетовый раствор разлейте в три пробирки. Затем добавьте в первую 15 капель раствора молочной кислоты, во вторую – 15 капель раствора уксусной кислоты, в третью – такое же количество раствора лимонной кислоты. Отметьте, в каких пробирках наблюдается лимонно-желтое окрашивание, характерное для α-оксикислот.

Напишите формулы этих кислот.

Опыт 5. Разложение лимонной кислоты

В сухую пробирку поместите немного лимонной кислоты и 15 капель концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и держите наклонно. В другую пробирку (приемник) по-

местите 10 капель известковой воды. Нагревайте смесь лимонной и серной кислот, опустив конец газоотводной трубки в пробирку с известковой водой. Что наблюдаете?

Напишите реакцию разложения лимонной кислоты, учитывая, что в ней образуются: муравьиная кислота, оксид углерода (II) и вода.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какой атом углерода называется асимметрическим (хиральным)? Обозначьте хиральный атом углерода в следующих соединениях: а) 2,3-дигидроксипропановая кислота; б) α -оксимасляная кислота; в) винная кислота.

2. Чем определяется атомность, основность кислот? Напишите формулы трехатомной кислоты, содержащей 4 атома углерода.

3. Напишите структурные формулы оксикислот состава $C_4H_8O_3$ и назовите их.

4. Напишите реакцию взаимодействия этанала с синильной кислотой с последующим гидролизом полученного соединения.

5. Напишите уравнения реакции образования простого и сложного эфиров из α -оксипропионовой кислоты и пропанола-2.

6. Напишите реакцию этерификации молочной кислоты с этиловым спиртом. Назовите полученное соединение. Получите все возможные эфиры.

7. Напишите уравнения реакции α -оксимасляной кислоты с: а) NaOH; б) HBr.

8. Напишите реакции окисления α -оксипропионовой кислоты, яблочной кислоты.

9. Напишите реакции оксиуксусной кислоты с: а) PCl_5 (избыток); б) $Ca(OH)_2$; в) NH_3 ; г) HCl.

10. Где в природе встречается молочная кислота? Приведите один из способов получения молочной кислоты. Какими реакциями можно подтвердить: а) ее кислотные свойства; б) свойства спиртов?

11. Где встречаются винная кислота и ее соли? Напишите реакции взаимодействия этой кислоты: а) с гидроксидом калия (2 моль); б) гидроксидом меди (II) (в щелочной среде).

12. Напишите схемы реакций получения яблочной кислоты из янтарной.

13. Напишите схему реакции гидратации акриловой кислоты. Назовите продукт реакции.

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

15. Напишите схему реакции, происходящей при нагревании β -оксивалериановой кислоты. Назовите продукт реакции.

16. Напишите реакции дегидратации α -оксимасляной кислоты, δ -оксикапроновой кислоты. Какие соединения при этом образуются?

17. Как получают салициловую кислоту в промышленности? Напишите уравнения реакций, подтверждающие ее кислотные свойства (реакции на карбоксильную группу) и свойства фенолов (реакции на $-\text{OH}$ группу). Где используется эта кислота?

18. Напишите уравнение гидролиза 2,2-дибромбутановой кислоты и назовите полученное соединение.

19. Напишите реакции взаимодействия пировиноградной кислоты с: а) NaOH ; б) этанолом; в) PCl_5 (избыток); г) NH_3 .

20. Напишите реакцию взаимодействия 3-оксобутановой кислоты с: а) HCN ; б) гидроксиламином; в) H_2 ; г) гидразином.

21. Напишите схемы реакций салициловой кислоты:

а) с уксусной кислотой;

б) с гидроксидом натрия.

22. Составьте схемы следующих превращений:

а) $\text{ацетон} + \text{HCN} \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\quad} + 3\text{НОН} \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\quad} + \text{NaOH} \xrightarrow{\quad} ?$

б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + \text{НОН} \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\quad} + 2\text{PCl}_5 \xrightarrow{\quad} ?$

в) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH} + \text{O} (\text{KMnO}_4) \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\quad} + \text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow{\quad} ?$

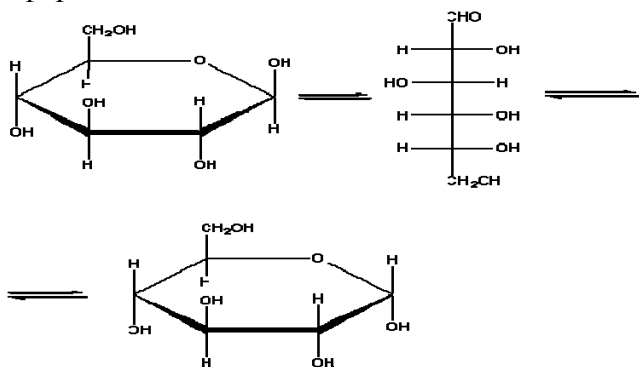
г) $\alpha\text{-оксиуксусная кислота} + \text{O} (\text{KMnO}_4) \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\quad} [\text{Ag} (\text{NH}_3)_2] \text{OH} \xrightarrow{\quad} ?$
(гликолевая)

Тема 8. УГЛЕВОДЫ

Моносахариды (монозы) – простые сахара (альдозы и кетозы), состоящие из одной молекулы, которые нельзя подвергнуть гидролизу. Они хорошо растворяются в воде и сладкие на вкус. В зависимости от числа атомов углерода, входящих в состав молекул моносахаридов, различают следующие моносахариды:

1) триозы; 2) тетразы (эритроза – C_4); 3) пентозы (рибоза, дезоксирибоза – C_5); 4) гексозы (глюкоза, фруктоза, галактоза – C_6).

Глюкоза может существовать в линейной и циклической формах:



Дисахариды – два моносахарида, соединенных вместе гликозидной связью. В зависимости от типа связи они делятся на две группы: восстанавливающие (связь между моносахаридами гликозид-гликозная) и невосстанавливающие (связь между моносахаридами гликозид-гликозидная). Наиболее распространенными дисахаридами являются следующие дисахариды:

– *восстанавливающие*:

1) лактоза – молочный сахар (α -глюкоза + β -галактоза, связь β -1,4-гликозид-гликозная, целлобиозный тип связывания);

2) мальтоза – солодовый сахар (α -глюкоза + α -глюкоза, связь α -1,4-гликозид-гликозная, мальтозный тип связывания);

3) целлобиоза (β -глюкоза + β -глюкоза, связь β -1,4-гликозид-гликозная, целлобиозный тип связывания);

– *невосстанавливающие*:

1) сахароза – свекловичный или тростниковый сахар (α -глюкоза + β -фруктоза, связь гликозид-гликозидная);

2) трегалоза – грибковый сахар (α -глюкоза + α -глюкоза, связь гликозид-гликозидная).

Они хорошо растворимы в воде и сладкие на вкус.

Полисахариды (полиозы) – полимеры регулярного строения, состоящие из моносахаридов. Они не растворимы в воде, поэтому не сладкие на вкус. Полисахариды способны гидролизоваться до моносахаридов.

Различают: 1) гомополисахариды, имеющие в составе моносахариды одного вида (крахмал, гликоген, целлюлоза состоят из молекул глюкозы ($C_6H_{10}O_5$) n);

2) гетерополисахариды, имеющие в составе моносахариды различных видов и их производные (гемицеллюлоза состоит из различных гексоз и пентоз, гликопротеиды и гликолипиды – из углеводов, белков и липидов).

Углеводы являются соединениями со смешанными функциями. Для углеводов характерно явление таутомерии, т.е. собственная изомеризация, когда вещество может существовать в виде нескольких форм, переходящих друг в друга. Например, циклические формы α - и β -глюкозы образуются из альдегидной за счет перехода атома водорода от пятого или четвертого гидроксила к атому кислорода альдегидной группы. В результате образуется особенно реакционноспособный полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Особое внимание следует обратить на оптическую изомерию сахаров. При изучении *диса-*

харидов требуется научиться: писать структурные формулы мальтозы, сахарозы, лактозы, целлобиозы; уметь отличать восстанавливающие от невосстанавливающих дисахаридов.

Химические свойства моносахаридов:

– окисление до моно-, дикарбоновых и гликуроновых кислот;

– восстановление до спиртов;

– образование сложных эфиров;

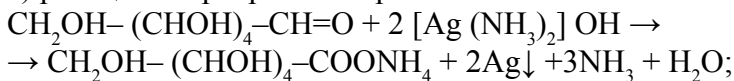
– образование гликозидов;

– брожение: спиртовое, молочно-кислое, лимонно-кислое и масляно-кислое.

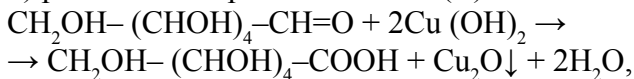
Качественные реакции

1) Реакции альдегидной группы:

а) реакция «серебряного зеркала»:

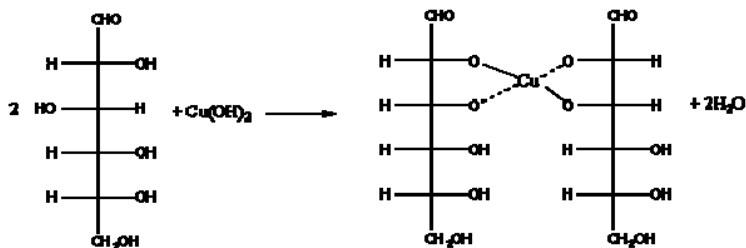


б) реакция с гидроксидом меди (II):



2) Реакции гидроксильной группы:

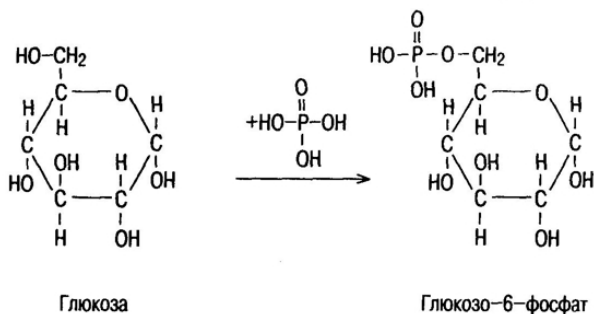
а) взаимодействие с гидроксидом меди (II):



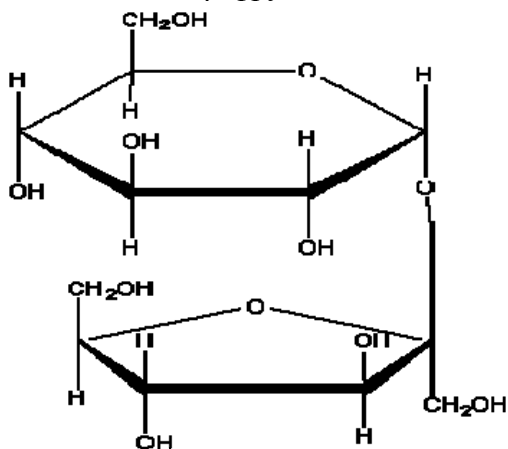
ярко-синий раствор

Моносахариды образуют эфиры. OH-группа молекулы моносахарида, как всякая спиртовая группа, может взаимодействовать с кислотой. При этом фосфорилируются концевые углеродные атомы. У гексоз это C-1 и C-6,

у пентоз – С-1 и С-5 и т.д. Больше двух ОН-групп фосфорилированию не подвергается. Поэтому основную роль играют моно- и дифосфаты сахаров. В названии фосфорного эфира обычно указывают позицию эфирной связи.

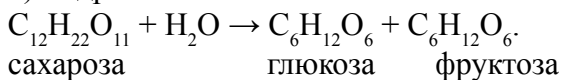


Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ – дисахарид, образованный остатками α -глюкозы и β -фруктозы:



Химические свойства

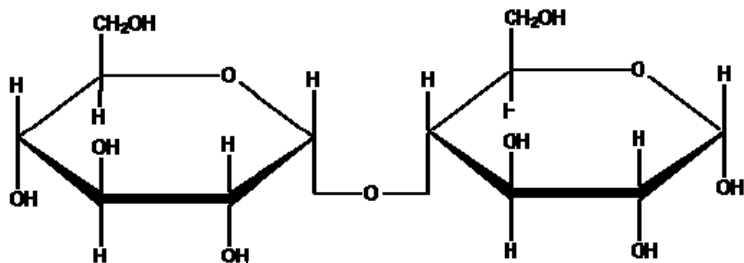
1) Гидролиз



2) Взаимодействие с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция.

3) Сахароза не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому ее называют невосстанавливающим дисахаридом.

Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ – дисахарид, образованный двумя остатками α -глюкозы.



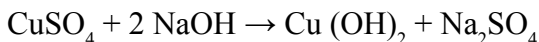
Химические свойства аналогичны глюкозе, поэтому ее называют восстанавливающим дисахаридом.

Лабораторная работа № 7

УГЛЕВОДЫ

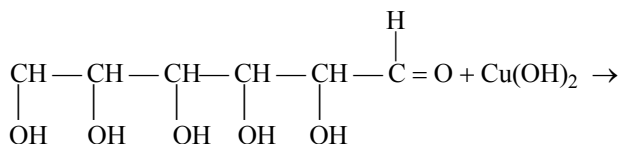
Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

Получите гидроксид меди (II): к 0,5 мл 0,2 н. раствора сульфата меди (II) добавьте 1 мл 2 н раствора гидроксида натрия.



К образовавшемуся голубоватому осадку $Cu(OH)_2$ добавьте 0,5 мл 0,5 %-го раствора глюкозы. Осадок мгновенно растворяется, получается прозрачный раствор глюконата меди, имеющий синюю окраску.

Закончите уравнение реакции:



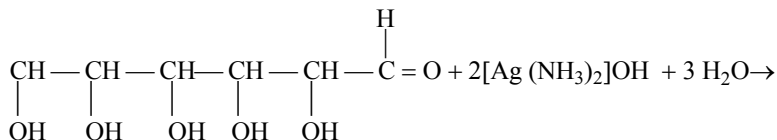
Если исходное количество глюкозы больше, чем гидроксида меди (II), то медь будет образовывать хелатное соединение с двумя молекулами глюкозы, подобно глицерину.

Напишите реакцию для этого случая.

Внимание: растворение гидроксида меди (II) доказывает наличие гидроксильных групп в глюкозе и принадлежность ее к классу многоатомных спиртов.

Опыт 2. Взаимодействие альдоз с аммиачным раствором гидроксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

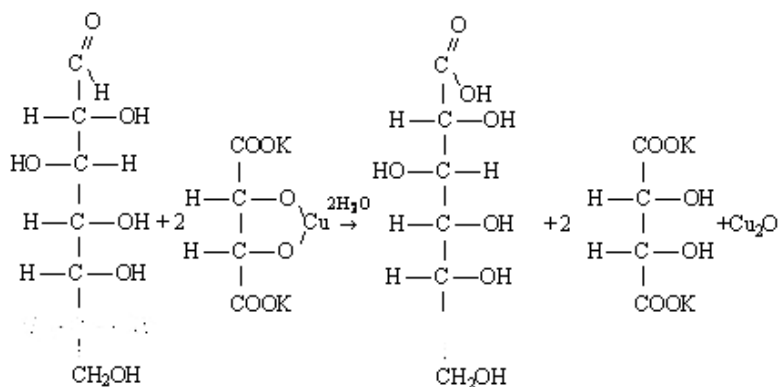
В пробирку налейте 0,5 мл раствора нитрата серебра и осторожно по каплям добавьте 10%-й раствор гидроксида натрия. Затем добавьте водный раствор аммиака до полного растворения гидроксида серебра. К раствору прилейте 1 мл 3%-го раствора глюкозы и нагрейте пробирку до образования «серебряного зеркала» на стенках пробирки:



Напишите реакцию самостоятельно.

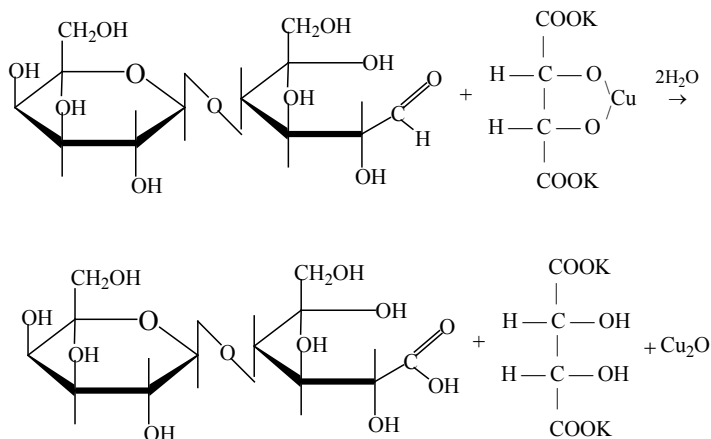
Опыт 3. Взаимодействие глюкозы с реактивом Фелинга

В пробирку налейте 1 мл 3%-го раствора глюкозы, добавьте 2–3 капли реактива Фелинга. Смесь перемешайте и доведите до кипения. При действии реактива Фелинга происходит окисление глюкозы. В пробирке выделяется желтый гидроксид меди (I), который переходит в красный осадок оксида меди (I):



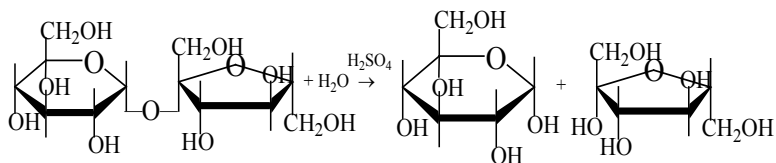
Опыт 4. Действие реактива Фелинга на дисахариды

Возьмите три пробирки, в одну налейте 0,5—1 мл 1 %-го раствора сахарозы, в другую – 1 %-го раствора лактозы, в третью – 1 %-го раствора мальтозы. В каждую пробирку добавьте по 0,5 мл раствора Фелинга и нагрейте. *Сахароза не меняет синего цвета.* Это свидетельствует об отсутствии в ней альдегидной группы и восстановительной способности. В пробирках с *лактозой и мальтозой выпадает красный осадок оксида меди (I)*. Это свидетельствует о наличии восстановительной способности лактозы и мальтозы.



Опыт 5. Гидролиз сахарозы

В пробирку налейте 1–2 мл 1 %-го раствора сахарозы и 2–3 капли 10 %-й серной кислоты. Смесь кипятите 3–5 мин. После охлаждения смесь нейтрализуйте раствором гидроксида натрия (добавьте 2–3 капли 1 н. раствора), добавьте 0,5 мл раствора фелинговой жидкости и снова нагрейте.



Сахароза (α -глюкопиранозил- β -фруктофуранозид)

В результате гидролиза сахарозы образуются моносахариды – глюкоза и фруктоза. Напишите уравнение реакции (в виде проекционных формул).

Гидролиз (расщепление) сахарозы на составляющие части называется *инверсией*; образующаяся смесь – инвертный сахар – обычно вместе с самой сахарозой входит в состав пчелиного меда.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Оптическая изомерия. Какой атом углерода называется асимметрическим?
2. Классификация моносахаридов.
3. Что означают символы D- и L-, а также знаки (+) и (-) перед названием моносахаридов?
4. Напишите названия шести таутомерных форм D-глюкозы. В чем заключается явление таутомерии?
5. Отличие гликозидного гидроксила от других спиртовых гидроксидов.

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

7. Напишите схему синтеза первого сахаристого вещества, проведенного А. М. Бутлеровым.

8. Напишите структурные формулы таутомерных форм D-фруктозы (открытую и пиранозную), назовите их.

9. Осуществите переход и напишите в виде проекционных и перспективных формул:

α -D-глюкопираноза \leftrightarrow D-глюкоза \leftrightarrow β -D-глюкопираноза.

10. На основании каких реакций можно доказать восстановливающие свойства глюкозы?

11. На основании какой реакции можно доказать, что моносахариды обладают свойствами многоатомных спиртов? Приведите пример.

12. Напишите реакцию окисления глюкозы до глюконовой, глюкуроновой и сахарной кислот.

13. Напишите реакцию получения 1,6-дифосфата глюкозы.

14. Напишите все возможные изомеры D-рибозы.

15. Напишите полный сложный уксусный эфир α -D-галактозы.

16. Напишите структурные формулы:

а) α -D-этилфруктофуранозида; б) β -D-метилгалактофуранозида.

17. Напишите реакцию получения из рибозы: а) рибоновой; б) рибуроновой; в) триоксиглутаровой кислот.

18. Напишите реакции окисления фруктозы.

19. Напишите реакции гидрирования глюкозы и фруктозы. Назовите полученные соединения.

20. Получите полный простой метиловый эфир α -пентаметилгалактозид.

21. Чем отличаются восстанавливающие дисахариды от невосстанавливающих? Приведите пример.

22. Напишите уравнение синтеза дисахарида лактозы (молочного сахара). Какая связь между моносахаридами в лактозе?

23. В чем заключается инверсия сахара? Что такое инвертный сахар?

24. Напишите уравнение синтеза мальтозы (солодового сахара). Какая связь между моносахаридами в мальтозе?

25. Напишите схему реакции образования сахарозы. Может ли данный дисахарид восстанавливать жидкость Фелинга?

26. Напишите схему реакции образования дисахарида целлобиозы. Даст ли дисахарид целлобиоза реакцию «серебряного зеркала»?

27. Как образуются фосфаты сахаров? Напишите уравнения реакций образования сахарозы-1,6-дифосфата.

28. Напишите схему реакции получения α -метил-мальтозида.

29. Способна ли мальтоза к таутомерии? Проявляет ли она мутаротацию?

30. Напишите схему реакции гидролиза крахмала с указанием промежуточных продуктов.

31. При гидролизе какого полисахарида образуется целлобиоза как промежуточный продукт? Напишите структурную формулу этого дисахарида.

32. Укажите, чем отличается строение крахмала от строения клетчатки.

33. Что такое гликоген? Какие типы гликозидных связей в нем имеются?

34. Напишите схему реакции сахарозы (свекловичного сахара) с гидроксидом меди при растворении его в растворе сахара.

35. Чем отличается строение амилозы от амилопектина?

36. Напишите схему получения тринитрокетчатки (пироксилина), используя формулы Хеуорзса. Укажите ее применение.

37. Напишите схему реакции гидролиза трегалозы (грибного сахара).

38. Что общего в строении крахмала, клетчатки, гликогена?

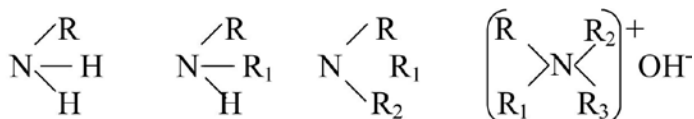
39. Какой качественной реакцией нужно воспользоваться, чтобы отличить целлюлозу от сахарозы? Напишите ее.

40. Напишите схему реакции взаимодействия мальтозы с Ag_2O .

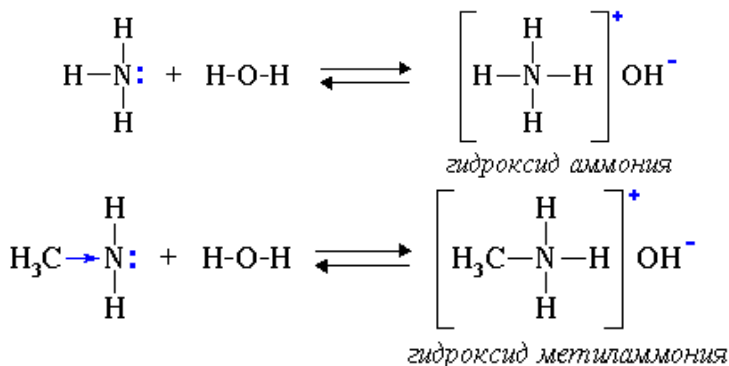
Тема 9. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К азотсодержащим органическим соединениям относятся амины, аминокислоты, амиды кислот и аминоспирты.

Амины. В зависимости от числа остатков углеводородов (радикалов), входящих в молекулу амина, различают первичные, вторичные и третичные амины. Производные гидроксида аммония, содержащие четыре радикала вместо четырех атомов водорода в аммонийной группе, называются четвертичными основаниями.



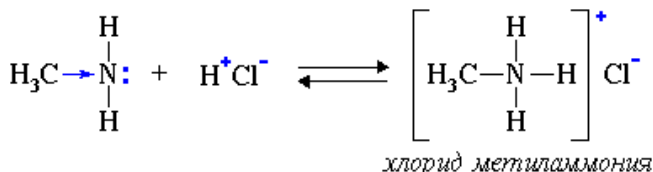
Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:



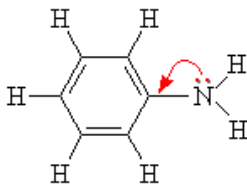
Связь протона с амином, как и с аммиаком, образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота. Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность

на атоме азота за счет $+I$ -эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



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



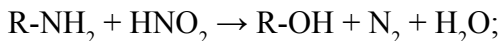
Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет.

Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:



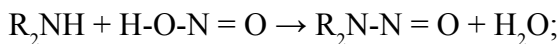
Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов:

– первичные алифатические амины с HNO_2 образуют спирты:



– первичные ароматические амины при повышенной температуре реагируют аналогично, образуя фенолы;

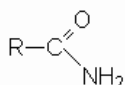
– вторичные амины (алифатические и ароматические) под действием HNO_2 превращаются в нитрозосоединения (вещества с характерным запахом):



алкилнитрозамин

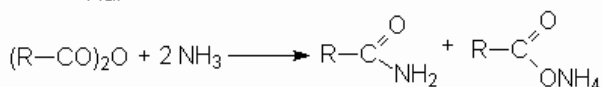
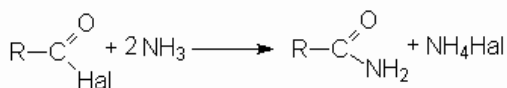
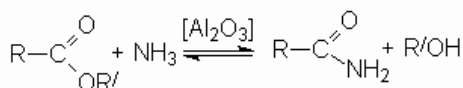
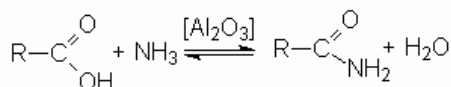
– реакция с третичными аминами приводит к образованию неустойчивых солей и не имеет практического значения.

Амиды карбоновых кислот следует рассматривать как результат замещения гидроксигруппы в карбоновой кислоте на аминогруппу

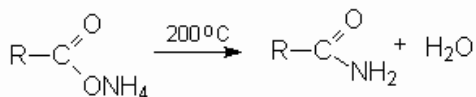


Методы получения амидов:

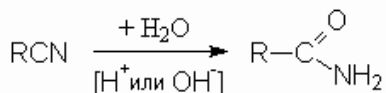
1. Ацилирование аммиака и аминов



2. Дегидратация аммониевых солей карбоновых кислот



3. Гидролиз нитрилов карбоновых кислот

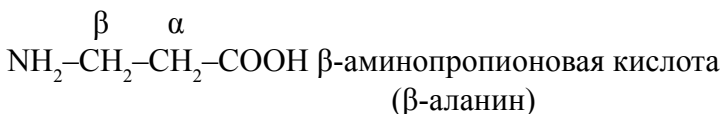
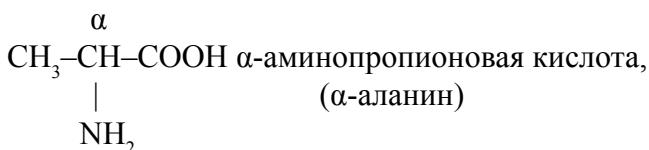


Аминокислоты – карбоновые кислоты, в углеводородном радикале которых одна или несколько аминогрупп.

По числу карбоксильных групп аминокислоты могут быть одноосновные, двухосновные; по числу аминогрупп – моноаминокислоты, диаминокислоты.

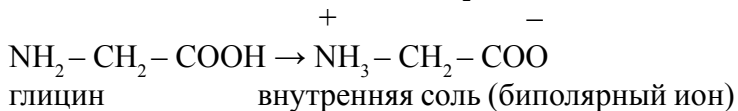
По положению аминогруппы ($-\text{NH}_2$) относительно карбоксильной группы различают: α -, β -, γ -, δ -аминокислоты и др.

Например:



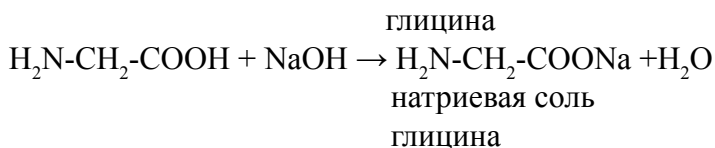
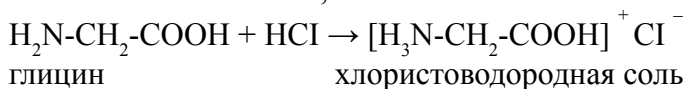
По биологическому значению следует различать заменимые и незаменимые аминокислоты (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин и триптофан). Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме человека. Природные аминокислоты являются 2-аминокарбоновыми кислотами (или α -аминокислотами). У α -аминокислот при атоме C-2 (C_α) имеются четыре различных заместителя: карбоксильная группа, аминогруппа, водородный атом и боковая цепь R. Таким образом, все α -аминокислоты, кроме глицина, имеют асимметрический (хиральный) α -углеродный атом и существуют в виде двух энантиомеров.

Аминокислоты, являясь бифункциональными производными, существуют в виде внутренних солей, так как происходит внутримолекулярная нейтрализация кислотной группы $-\text{COOH}$ и основной $-\text{NH}_2$:



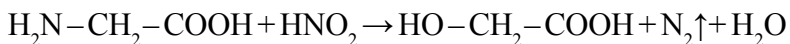
Поэтому водные растворы одноосновных моноаминокислот нейтральны на лакмус.

Аминокислоты – амфотерные соединения, они образуют соли как с кислотами, так и с основаниями:



Аминокислоты проявляют свойства карбоновых кислот (образуют сложные эфиры, амиды, галогенангидриды и др.) и свойства аминов (реакции алкилирования, ацилирования, реакции с азотистой кислотой и др.).

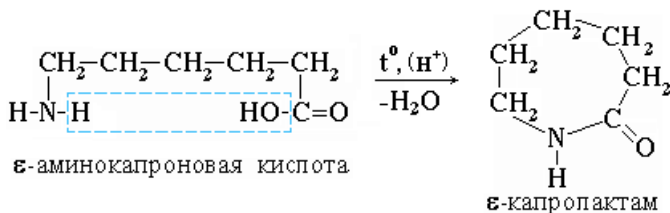
Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа превращается в гидроксогруппу, а аминокислота – в гидроксикислоту:



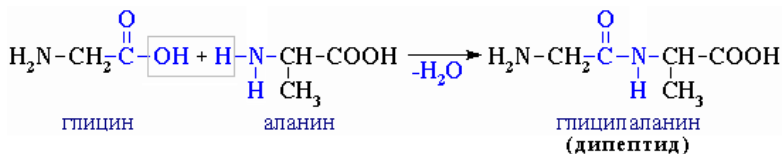
Измерение объема выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты.

Кроме того, возможно взаимодействие amino- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактam (полупродукт для получения капрона):



Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α -аминокислот образуется дипептид:



Межмолекулярное взаимодействие трех α -аминокислот приводит к образованию трипептида и т.д. По такому принципу построены молекулы белковых веществ.

Качественные реакции на аминокислоты:

Все аминокислоты окисляются нингидрином с образованием продуктов сине-фиолетового цвета.

С ионами тяжелых металлов α -аминокислоты образуют внутрикoмплексные соли. Комплексы меди (II), имеющие глубокую синюю окраску, используются для обнаружения α -аминокислот.

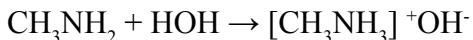
Лабораторная работа № 8

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Щелочная реакция аминов

В пробирку налейте 0,5 мл раствора метиламина и испытайте действие раствора на фенофталеин.

Щелочная реакция среды обусловлена протекающим в растворе взаимодействием:

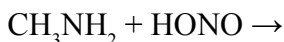


Опыт 2. Реакция первичного амина с азотистой кислотой

В пробирку налейте 0,5 мл раствора метиламина, прибавьте 0,5 мл 0,5 н. раствора нитрита натрия и 0,5 мл 2 н. H_2SO_4 .

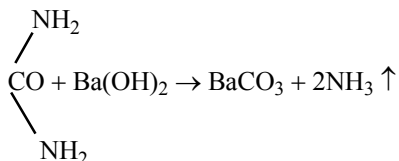
Происходит выделение пузырьков азота и образование метанола.

Закончите уравнение реакции:



Опыт 3. Изучение свойств мочевины

Гидролиз. В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины и осторожно добавьте 0,5 мл баритовой воды так, чтобы не смочить верхние края пробирки. Закройте неплотно пробирку пробкой, а между пробкой и стенками пробирки поместите узкую полоску красной лакмусовой бумаги. Пробирку нагрейте и отметьте посинение лакмусовой бумаги и образование белой мути в пробирке:

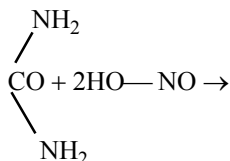


В природных условиях гидролиз мочевины протекает без нагревания под влиянием фермента *уреазы*.

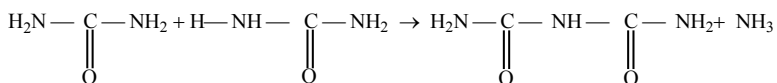
Реакция с азотистой кислотой. В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины, прибавьте 0,5 мл нитрата натрия и каплю 2 н. H_2SO_4 .

При встряхивании происходит выделение азота и двуокиси углерода.

Закончите уравнение реакции:



Образование биурета. В пробирке осторожно нагрейте около 0,5 г мочевины, которая плавится, выделяя аммиак и образуя биурет:



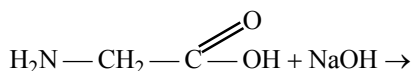
Чтобы *открыть* биурет, пробирку охладите. Сплав растворите в воде, добавьте 1 мл 10%-го раствора гидроксида калия и 3—5 капель раствора сульфата меди (II). Смесь взболтайте, появляется красно-фиолетовое окрашивание вследствие образования комплексной медной соли биурета (биуретовая реакция).

Биуретовая реакция — одна из цветных реакций на белок и полипептиды.

Опыт 4. Доказательства амфотерности аминокислот

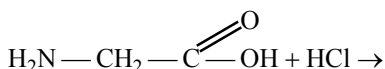
Взаимодействие со щелочью. В одну пробирку поместите 1 мл раствора аминокислотной кислоты, в другую — 1 мл дистиллированной воды. В обе пробирки внесите по одной капле раствора фенолфталеина. Отметьте цвет растворов в пробирках.

В обе пробирки добавьте по одной капле раствора щелочи. Малиновая окраска появляется лишь в той пробирке, где была вода. Во второй пробирке гидроксид натрия вступает в реакцию с аминокислотной кислотой, что доказывает наличие кислотных свойств аминокислотной кислоты:



Взаимодействие с кислотой. В одну пробирку поместите 1 мл раствора аминокислоты, в другую – 1 мл дистиллированной воды. В обе пробирки внесите по 1 капле раствора метилоранжа. Отметьте желтую окраску растворов в обеих пробирках.

В обе пробирки добавьте по 1 капле раствора соляной кислоты. Розовая окраска появляется лишь в той пробирке, где была вода. Во второй пробирке соляная кислота реагирует с аминокислотой с образованием соли, что подтверждает наличие основных свойств аминокислоты:



Напишите реакции самостоятельно.

Опыт 5. Цветные реакции на белки

Биуретовая реакция. В пробирку поместите 0,5 мл исследуемого раствора белка, 2 капли раствора щелочи и 1 каплю раствора сульфата меди (II). Появляется красно-фиолетовое окрашивание, которое заметно даже в окрашенной водной вытяжке мяса.

Биуретовая реакция связана с наличием в белках пептидных группировок – CO – NH, которые обуславливают появление окраски при взаимодействии с солями меди.

Продукты разложения белков – полипептиды – также дают биуретовую реакцию. При этом окрашивание медных комплексов зависит от состава полипептида: дипептиды дают синее окрашивание, трипептиды – фиолетовое, а более сложные пептиды – красное.

Ксантопротеиновая реакция. Реакция указывает на наличие в белке молекул аминокислот, содержащих бен-

зольные ядра, например, тирозин. При взаимодействии аминокислот с азотной кислотой образуются нитросоединения, окрашенные в желтый цвет.

К 1 мл раствора белка добавьте 5–6 капель концентрированной азотной кислоты до появления белого осадка или мути от свернувшегося белка. Реакционную смесь нагрейте до окрашивания осадка в желтый цвет. В процессе гидролиза идет растворение осадка. Охладите смесь и добавьте к ней осторожно по каплям избыток концентрированного раствора аммиака. Окраска переходит в оранжевую.

Определение серы в белках. В пробирку введите комочек шерстяной пряжи, 0,5 мл раствора гидроксида натрия и 1 каплю раствора ацетата свинца и нагрейте содержимое пробирки до кипения. Появляется коричнево-серый осадок сульфида свинца. Эта реакция дает возможность определить белки, в состав которых входят аминокислоты, содержащие серу.

Азотно-ртутная реакция белков. В пробирку поместите 0,5 мл раствора белка и 0,5 мл реактива Милтона (концентрированный раствор нитрата ртути в азотной кислоте). Содержимое пробирки встряхните и нагрейте. Появляется характерное красное окрашивание. Эту реакцию дают белки, в состав которых входят тирозин и триптофан.

♦ Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите реакции получения амидов: а) масляной кислоты; б) 2,3-диметилвалериановой кислоты.

2. Выведите формулы изомерных аминов: C_3H_9N . – четыре изомера. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

3. Напишите формулы: а) 2-амино-2-метилпентана; б) 1,4-диаминобутана.
4. Напишите реакции взаимодействия метилэтиламина с HCl и H_2SO_4 (с 1 и 2 молекулами).
5. Напишите уравнение реакции раствора KOH при нагревании с хлористым диметиламином.
6. Сопоставьте отношение к действию азотистой кислоты: а) бутиламина; б) амиламина; в) диметилизопропиламина; г) диэтиламина; д) диэтилпропиламина. Напишите и объясните реакции. Назовите образующиеся соединения.
7. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии хлорангидрида уксусной кислоты, а также уксусного ангидрида на: а) этиламин; б) диэтиламин. Назовите образующиеся соединения. К какому классу соединений они относятся? Будет ли идти такая реакция с триэтиламином?
8. Напишите реакции получения аминов восстановлением: а) нитрила уксусной кислоты; б) нитрила изомасляной кислоты.
9. Что такое амиды кислот? Напишите уравнение реакции образования амида пропионовой и янтарной кислот.
10. Напишите схему реакции гидролиза мочевины.
11. Напишите уравнения реакций: а) мочевины с азотной кислотой; б) мочевины со щавелевой кислотой с образованием кислой соли; в) мочевины со щавелевой кислотой с образованием средней соли.
12. Напишите уравнение реакции образования биурета.
13. Какие вещества называют амидами карбоновых кислот? Как их можно получить из хлорангидридов или ангидридов кислот? Приведите уравнение реакции на примере изомасляной кислоты.
14. Напишите уравнение реакции получения неполного и полного уреиды из малоновой кислоты и мочевины.

15. Получите амид пропионовой кислоты:

- а) нагреванием аммонийных солей;
- б) при взаимодействии аммиака с галоидангидридами.

16. Напишите уравнения реакций глицина с: а) раствором щелочи; б) азотистой кислотой; в) соляной кислотой. Назовите продукты реакций.

17. Напишите схемы образования дипептидов из глицина и аланина.

18. Напишите схемы реакций, при которых образуются: а) метиловый эфир α -аминопропионовой кислоты; б) полный этиловый эфир глутаминовой кислоты.

19. Напишите уравнение взаимодействия метилпропиламина с йодистым метилом. Назовите полученные соединения.

20. Напишите формулы аминокислот:

- а) аминуксусной; б) α -аминопропионовой; в) β -аминовалериановой; г) γ -аминокапроновой; д) δ -амино- α -метилвалериановой.

21. В чем заключается амфотерность аминокислот?

Напишите формулы аминокислот в виде биполярных ионов: а) β -аминомасляной; б) аланина. Для каждого соединения представьте его превращение в катион – при избытке водородных ионов (в кислой среде) и в анион – при избытке гидроксильных ионов (в щелочной среде).

22. Напишите схемы реакций, при которых образуется:

- а) метиловый эфир β -аминопропионовый кислоты;
- б) полный метиловый эфир глутаминовой кислоты.

23. Напишите схему реакции действия азотистой кислоты на глицин. Назовите образующееся соединение.

24. Напишите схему реакции декарбоксилирования лизина. Назовите конечный продукт.

25. Напишите уравнение реакции аланина с гидроксидом меди. К какому классу соединений он относится?

26. Имея в качестве исходного вещества α -бромизовалериановую кислоту, напишите схему реакции получения ее уреида.

27. Какое соединение образуется при отщеплении молекулы воды от γ -аминомасляной кислоты? Напишите схему реакции.

28. Напишите схемы реакций следующих превращений:



29. Напишите схему реакции получения лактама γ -аминомасляной кислоты.

30. Напишите схему реакции получения аминокислоты из α -хлормасляной кислоты.

31. Напишите схему образования трипептида из лейцина, валина, фенилаланина.

Тема 10. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Циклические соединения, в состав которых кроме атомов углерода и водорода входят другие, так называемые гетероатомы – N, O, S, P, Se, называются гетероциклическими соединениями.

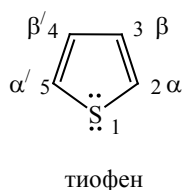
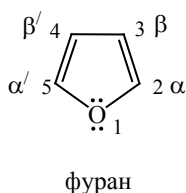
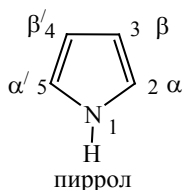
Гетероциклические соединения широко распространены в природе. Многие физиологически важные вещества имеют гетероциклическое строение. Это нуклеиновые кислоты, ряд аминокислот, витаминов, алкалоидов.

Руководящим принципом классификации гетероциклических соединений является размер цикла. Гетероциклические соединения могут иметь в кольце 3, 4, 5, 6 атомов. Однако наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклы.

Нумерация атомов в гетероцикле начинается с гетероатома и ведется вокруг цикла таким образом, чтобы положения заместителей (или других гетероатомов) имели наименее возможные номера.

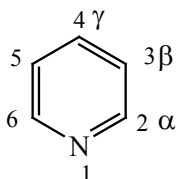
Строение пяти- и шестичленных гетероциклических соединений отвечает требованию ароматичности (правило Хюккеля).

Однако присутствие гетероатома в гетероциклических ароматических соединениях придает им специфические черты. В отличие от бензола, в гетероциклах нарушено равномерное распределение электронной плотности, во всех пятичленных гетероциклах с одним гетероатомом она смещена от гетероатома к кольцу и будет наибольшей в α -положениях.



Поэтому фуран, пиррол, тиофен гораздо лучше вступают в реакции электрофильного замещения у α -углеродных атомов, чем бензол.

У шестичленных гетероциклов распределение электронной плотности в молекуле иное: гетероатом, проявляя электрофильные свойства, смещает на себя электроны. Поэтому общая электронная плотность кольца пиридина понижена по сравнению с бензолом, и особенно в α - и γ -положениях:



Реакции электрофильного замещения в пиридине существенно затруднены и идут в β -положениях, а нуклеофильные заместители вступают в α - (γ)-положения цикла.

Лабораторная работа № 9

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Изучение свойств пиридина

1.1. Проба на лакмус. Красную лакмусовую бумагу смочите водным раствором пиридина.

Наблюдения: цвет красной лакмусовой бумажки изменяется на синий.

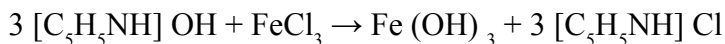
Уравнение реакции:



Вывод: водный раствор пиридина обладает щелочной реакцией среды.

1.2. Реакция с раствором хлорида железа (III). К 2–3 каплям водного раствора пиридина добавьте 2–3 капли раствора FeCl_3 .

Уравнение реакции:



Вывод: пиридин обладает выраженными основными свойствами.

1.3. Действие окислителей. К 3–4 каплям раствора пиридина добавьте 3–4 капли 0,1 н. раствора KMnO_4 и 1–2 капли 10%-го раствора H_2SO_4 . Смесь встряхните. Обесцвечивания раствора не наблюдается. Дайте объяснение.

Вывод: ароматическое кольцо пиридина устойчиво к действию окислителя.

Опыт 2. Изучение свойств пиридина

2.1. С помощью стеклянной палочки нанесите каплю водного раствора пиридина на универсальную индикаторную бумагу. Определите pH раствора. Напишите его реакцию с водой. Сделайте вывод.

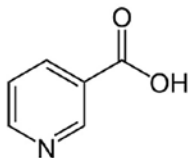
2.2. Поместите в пробирку 2 капли водного раствора пиридина и добавьте 1 каплю 0,1 н раствора хлорида железа (III). Напишите схему реакции и объясните свойства.

Опыт 3. Качественные реакции на витамин РР (никотиновую кислоту)

3.1. *Принцип метода:* витамин РР при нагревании с раствором ацетата меди образует синий осадок медной соли никотиновой кислоты, плохо растворимой.

В пробирку наберите 5–7 капель 3%-го раствора витамина РР, затем прилейте 7–10 капель 5%-го раствора ацета-

та меди. Выдержите 2–3 мин (не перемешивая), наблюдайте выпадение осадка медной соли никотиновой кислоты.



Витамин PP (никотиновая кислота)

Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод.

3.2. При нагревании никотиновой кислоты с безводным карбонатом натрия появляется специфический неприятный запах пиридина.

В небольшом фарфоровом тигле смешайте 0,05 г никотиновой кислоты с 0,1–0,15 г безводного карбоната натрия и подогрейте. Появляется резкий запах пиридина.

Отличие никотинамида от никотиновой кислоты

При нагревании никотинамида с едким натром выделяется аммиак. Напишите уравнение реакции.

Немного порошка никотинамида (на кончике шпателя) всыпьте в пробирку, добавьте 2 мл воды, половину объема 40%-го раствора гидроксида натрия и подогревайте 5 мин на кипящей водяной бане. Появляется запах аммиака. К отверстию пробирки поднесите красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Она синее. Проведите ту же реакцию с никотиновой кислотой – выделения аммиака не наблюдается.

♦ *Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы*

1. Что представляют собой гетероциклы? Напишите структурные формулы гетероциклов: пурина и пиримидина.

2. Какие производные пиримидина входят в состав нуклеиновых кислот? Напишите структурные формулы этих производных.

3. Какие производные пурина входят в состав нуклеиновых кислот? Напишите структурные формулы этих производных.

4. Строение индола. В состав какой незаменимой аминокислоты входит ядро индола?

5. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Чем объясняются их ароматические свойства?

6. Строение пиррола. Какое биологическое значение имеют производные пиррола: пролин, оксипролин, гем и хлорофилл?

7. Опишите свойства пятичленного гетероцикла с двумя гетероатомами азота.

8. Строение пурина и его производных: аденина и гуанина. Напишите уравнение реакции образования нуклеотида из аденина, β -D-рибозы и фосфорной кислоты.

9. Строение пурина. Напишите уравнение реакции образования нуклеотида из 2,4-диоксипиримидина (урацила), β -D-рибозы и фосфорной кислоты.

10. Напишите структурную формулу 2,6,8-триоксипурина. Какое биологическое значение имеет это соединение?

11. Напишите формулы, отражающие строения урацила, цитозина, тимина.

12. Напишите формулы, отражающие строения пурина и мочевой кислоты.

13. Напишите уравнения реакций получения пиррола, имидазола, пиридина.

14. Понятие о нуклеозидах и нуклеотидах.

15. Химические свойства пиридина.

16. Химические свойства пиррола.

17. Напишите формулы, отражающие строение аденина и гуанина. Укажите значение этих веществ.

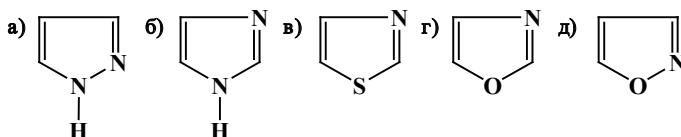
18. Индол. Способы получения. Производные: серотонин, триптофан.

19. Химические свойства пиримидина.

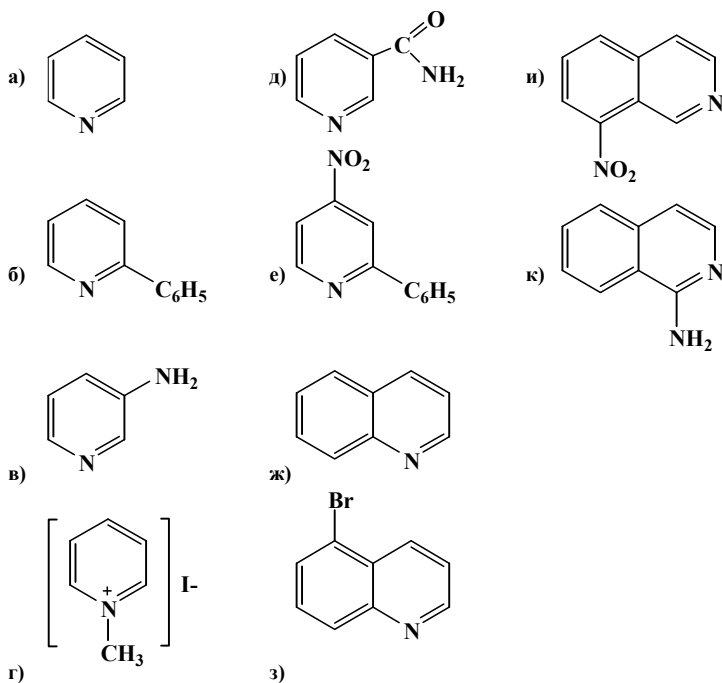
20. Напишите структурные формулы: а) α -метилфурана; б) 2-бром-4-метилфурана; в) фурфурола; г) 5-нитрофурфурола; д) *N*-метилпиррола; е) 2-карбоксипиррола; ж) α -тиофенсульфонокислоты; з) индола.

21. Напишите структурные формулы: а) хлористого пиридиния; б) *N*-оксида пиридина; в) 5-нитроникотиновой кислоты; г) 2-аминопиридина; д) γ -пиридона; е) 2-метилхинолина; ж) 8-гидроксихинолина; з) 5-нитроизохинолина.

22. Назовите следующие соединения:



23. Назовите следующие соединения:



24. Приведите реакции частичного и полного гидрирования фурана, пиррола и тиофена. Назовите полученные соединения, охарактеризуйте их свойства. Сравните отношение к действию кислот фурана, пиррола и продуктов полного гидрирования этих соединений. Почему фуран и пиррол проявляют ацидофобность (неустойчивость к кислотам)?

25. Напишите реакции: а) нитрования пиррола; б) сульфирования пиррола; в) бромирования пиррола; г) сульфирования фурана; д) ацетилирования тиофена. Действием каких реагентов и в каких условиях можно провести эти реакции?

26. Напишите реакции пиридина со следующими соединениями: а) соляной кислотой; б) серной кислотой при комнатной температуре; в) иодистым метилом; г) триоксидом серы. Назовите полученные соединения.

27. Напишите схему каталитического гидрирования пиридина. Сравните пиридин и пиперидин по основности, отношению к иодистому метилу, уксусному ангидриду, азотистой кислоте. Приведите реакции.

28. С какими из приведенных ниже соединений реагирует пиридин? Приведите схемы возможных реакций: а) HBr ; б) H_2SO_4 , 0°C ; в) H_2SO_4 , SO_3 , 350°C ; г) H_2SO_4 , HNO_3 , 300°C ; д) Br_2 , 350°C ; е) KMnO_4 , H_2O ; ж) CH_3COOH ; з) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; и) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; к) KOH , H_2O ; л) KOH (т), t ; м) NaNH_2 , NH_3 (ж), 130°C .

29. Охарактеризуйте химические свойства хинолина: основность, отношение к нуклеофильным и электрофильным реагентам. Напишите реакции хинолина со следующими соединениями: а) соляной и серной кислотами на холоду; б) иодистым метилом; в) нитрующей смесью; г) амидом натрия. Назовите полученные соединения. Приведите механизм реакций (в)

и (г). В какое положение вступают замещающие группы и почему?

30. Почему пиридин, пиперидин, пирролидин, пирразол, имидазол, хинолин и изохинолин обладают свойствами оснований? Напишите реакции этих соединений с соляной и уксусной кислотами.

31. Приведите формулы пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав ДНК и РНК в виде соответствующих таутомерных форм. Сравните строение рибонуклеозида и рибонуклеотида (на примере урацила), укажите принципиальное отличие в структуре, определите, к какому классу производных относятся нуклеозиды и нуклеотиды. Чем отличаются рибонуклеозиды и 2-дезоксирибонуклеозиды? Приведите примеры.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ

Тема «УГЛЕВОДОРОДЫ»

1. Бутан и бензол взаимодействуют с:
 - а) кислородом;
 - б) натрием;
 - в) раствором KMnO_4 ;
 - г) бромной водой.
2. Для получения метана в лаборатории используется:
 - а) CH_3COOH ;
 - б) CH_3OH ;
 - в) CH_3Cl ;
 - г) CH_3COONa .
3. При действии цинка на 1,4-дихлорбутан образуется:
 - а) бутан;
 - б) циклобутан;
 - в) бутен-2;
 - г) бутадиен-1,2.
4. При димеризации ацетилена образуется:
 - а) бутадиен-1,3;
 - б) этилацетилен;
 - в) бутилен;
 - г) винилацетилен.
5. С помощью аммиачного раствора Ag_2O можно отличить:
 - а) бутин-1 от бутина-2;
 - б) бутин-2 от бутена-2;
 - в) бутин-2 от бутена-1;
 - г) бутин-2 от бутадиена-1.
6. В виде цис- и транс-изомеров может существовать:
 - а) бутен-1;
 - б) пентен-2;

- в) диметилацетилен;
- г) 2-метилпентен-2.

7. Одностадийное превращение бензола в толуол может быть осуществлено по реакции:

- а) Вюрца – Фиттига;
- б) Зинина;
- в) Фриделя – Крафтса;
- г) Кучерова.

8. Взаимодействие пропена и этана с бромом (Br_2) относится соответственно к реакциям:

- а) замещения и присоединения;
- б) присоединения и замещения;
- в) окисления и присоединения;
- г) присоединения и окисления.

9. Число изомерных гомологов бензола, отвечающих формуле C_8H_{10} :

- а) 2;
- б) 3;
- в) 4;
- г) 1.

10. Ароматическим углеводородом C_8H_{10} , при окислении которого KMnO_4 не выделяется CO_2 , а при бромировании в присутствии железа образуется единственное монобромпроизводное, является:

- а) этилбензол;
- б) 1,4-диметилбензол;
- в) 1,3- диметилбензол;
- г) циклооктатетраен.

11. Образование окрашенного соединения происходит под действием водного раствора FeCl_3 на:

- а) фенол;
- б) бензол;
- в) метоксибензол;
- г) бензиловый спирт.

12. Один из продуктов реакции тримеризации пропина:
- а) 1,3,5- триметилбензол;
 - б) полипропилен;
 - в) 1,2,3- триметилбензол;
 - г) циклогексан.
13. При действии металлического натрия на хлористый этил образуется:
- а) бутан;
 - б) этан;
 - в) пропан;
 - г) 2-хлорбутан.
14. Гомологом бензола является:
- а) циклогексан;
 - б) ацетилен;
 - в) винилбензол;
 - г) фенилэтил.
15. По реакции гидратации бутина образуется:
- а) бутанон;
 - б) бутаналь;
 - в) бутанол;
 - г) бутан.

Тема «КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ»

1. Вещества с общей формулой $C_nH_{2n}O_2$ могут относиться к классам:
- а) предельных двухатомных спиртов и одноосновных карбоновых кислот;
 - б) сложных эфиров и предельных альдегидов;
 - в) предельных одноосновных карбоновых кислот и сложных эфиров;
 - г) простых эфиров и предельных двухатомных спиртов.

2. Органическое вещество, образующееся при термическом разложении ацетата кальция:

- а) ацетон;
- б) бутанол-1;
- в) бутаналь;
- г) бутанол-2.

3. При взаимодействии толуола с избытком азотной кислоты образуется:

- а) 2,4,6-тринитротолуол;
- б) 2,3,4-тринитротолуол;
- в) 2,3,5-тринитротолуол;
- г) 3,4,5-тринитротолуол.

4. Одним из мономеров, входящих в состав найлона-6,6, является:

- а) масляная кислота;
- б) терефталевая кислота;
- в) щавелевая кислота;
- г) адипиновая кислота.

5. Циклические ангидриды образуют кислоты:

- а) фталевая;
- б) фумаровая;
- в) янтарная;
- г) бутановая.

6. Вещество, реагирующее с металлическим натрием, окисляемое с образованием бутанона, называется:

- а) бутанол-1;
- б) бутанол-2;
- в) бутен-2;
- г) бутаналь.

7. Взаимодействие пропена и этана с Br_2 относится соответственно к реакциям:

- а) присоединения и замещения;
- б) замещения и присоединения;

- в) присоединения и окисления;
 - г) замещения и окисления.
8. Правило Дюкло-Траубе наиболее наглядно характеризует изменение поверхности натяжения в растворе:
- а) карбоновых кислот;
 - б) одноатомных спиртов;
 - в) многоатомных спиртов;
 - г) сложных эфиров.
9. Чтобы отличить этанол от глицерина, используется:
- а) вода;
 - б) натрий;
 - в) гидроксид натрия;
 - г) гидроксид меди (II).
10. Определить наличие альдегидной группы можно:
- а) йодной настойкой и раствором щёлочи;
 - б) бромной водой;
 - в) аммиачным раствором оксида серебра;
 - г) раствором хлорида железа (III).
11. Продуктом декарбоксилирования щавелевой кислоты является:
- а) масляная кислота;
 - б) пропионовая кислота;
 - в) уксусная кислота;
 - г) муравьиная кислота.
12. Формалин представляет собой водный раствор:
- а) муравьиной кислоты;
 - б) метанола;
 - в) ацетальдегида;
 - г) муравьиного альдегида.
13. При щелочном гидролизе трипальмитина образуются:
- а) пальмитиновая кислота;
 - б) вода;

- в) глицерин;
 - г) пальмитат натрия.
14. В основе получения сложных эфиров лежит реакция:
- а) гидратации;
 - б) этерификации;
 - в) дегидратации;
 - г) дегидрогенизации.
15. Жидкое мыло можно получить из:
- а) тристеарата глицерина;
 - б) глицерина;
 - в) NaOH;
 - г) KOH.
16. Для превращения жидких жиров в твёрдые необходим реагент:
- а) раствор гидроксида натрия;
 - б) водород;
 - в) раствор гидроксида калия;
 - г) кислород.
17. Жир, в молекуле которого содержится три остатка кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, называется:
- а) тристеарин;
 - б) триолеин;
 - в) трипальмитин;
 - г) трилинолеин.
18. К высыхающим маслам не относятся:
- а) трилинолеин;
 - б) трилиноленин;
 - в) тристеарин;
 - г) триарахидон.
19. Оптическая изомерия характерна для:
- а) 2-оксипропановой кислоты;
 - б) толуола;

- в) пропановой кислоты;
- г) гексана.

20. Наиболее сильные кислотные свойства характерны для:

- а) фенола;
- б) м-хлорфенола;
- в) п- нитрофенола;
- г) п-аминофенола.

Тема «УГЛЕВОДЫ»

1. Число гидроксильных групп в ациклической форме молекулы глюкозы:

- а) 4;
- б) 5;
- в) 6;
- г) 7.

2. Число гидроксильных групп в молекуле α -D-глюкопиранозы равно:

- а) 4;
- б) 5;
- в) 6;
- г) 7.

3. Продукты, образующиеся в результате окисления глюкозы аммиачным раствором оксида серебра:

- а) глюконовая кислота и вода;
- б) глюкосахарат и вода;
- в) глюконовая кислота и спирт;
- г) многоатомный спирт и вода.

4. Мономерным звеном целлюлозы является:

- а) α -D-глюкофураноза;
- б) α -D-фруктофураноза;
- в) β -D-глюкопираноза;
- г) α -D-глюкопираноза.

5. Структурным звеном крахмала является:
- а) α -D-глюкопираноза;
 - б) α -D-глюкофураноза;
 - в) β -D-фруктопираноза;
 - г) β -D-фруктофураноза.
6. Двойственные функции проявляют:
- а) глюкоза и уксусная кислота;
 - б) глюкоза и глицерин;
 - в) глюкоза и олеиновая кислота;
 - г) метановая кислота и фруктоза.
7. Из перечисленных веществ дают реакцию «серебряного зеркала»:
- а) глюкоза;
 - б) глицерин;
 - в) этиленгликоль;
 - г) этаналь.
8. Высокомолекулярным соединением является:
- а) целлобиоза;
 - б) амилоза;
 - в) мальтоза;
 - г) сахароза.
9. Невосстанавливающим дисахаридом является:
- а) сахароза;
 - б) мальтоза;
 - в) целлобиоза;
 - г) лактоза.
10. Качественной реакцией на глюкозу как альдегид является её взаимодействие:
- а) с уксусной кислотой;
 - б) с бромной водой;
 - в) с галогеналканами;
 - г) с аммиачным раствором Ag_2O при нагревании.
11. Высокомолекулярным соединением является:

- а) сахароза;
 - б) целлюлоза;
 - в) рибоза;
 - г) лактоза.
12. Продуктами гидролиза сахарозы являются:
- а) α -фруктоза и β -глюкоза;
 - б) α -глюкоза и α -фруктоза;
 - в) β -фруктоза и α -глюкоза;
 - г) β -глюкоза и β -фруктоза.
13. Пироксилин образуется при нитровании:
- а) сахарозы;
 - б) целлобиозы;
 - в) крахмала;
 - г) целлюлозы.
14. Продуктом гидролиза мальтозы является:
- а) α -фруктоза;
 - б) α -глюкоза;
 - в) β -фруктоза;
 - г) β -глюкоза.
15. Между остатками моносахаридов в молекуле мальтозы существует связь:
- а) α -1,2-гликозид-гликозидная;
 - б) α -1,4-гликозид-гликозная;
 - б) β -1,2-гликозид-гликозидная;
 - г) β -1,4-гликозид-гликозная.

Тема «АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ»

1. Красную окраску раствора лакмуса на синюю изменяют вещества:
- а) уксусная кислота;
 - б) глюкоза;
 - в) диметиламин;
 - г) этиловый спирт.

2. Реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре анилина происходят:

- а) только в мета-положении;
- б) только в пара-положении;
- в) в орто- и пара-положениях;
- г) в мета- и пара-положениях.

3. Реакция получения анилина из нитробензола была открыта:

- а) А. М. Бутлеровым;
- б) М. Г. Кучеровым;
- в) М. И. Коноваловым;
- г) Н. Н. Зининым.

4. Функциональные группы $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ содержит аминокислота:

- а) аланин;
- б) тирозин;
- в) цистеин;
- г) серин.

5. α -аминоизовалериановая кислота имеет тривиальное название:

- а) валин;
- б) лизин;
- в) цистеин;
- г) серин.

6. Наиболее выраженными основными свойствами обладает:

- а) метиламин;
- б) диметиламин;
- в) аммиак;
- г) фениламин.

7. Аминогруппа входит в состав:

- а) нитроглицерина;
- б) анилина;

- в) пиридина;
 - г) формальдегида.
8. При взаимодействии хлорида этиламмония с NaOH образуется:
- а) диэтиламин;
 - б) этилметиламин;
 - в) этиламин;
 - г) этилдиамин.
9. При восстановлении нитросоединений образуются амины:
- а) первичные;
 - б) третичные;
 - в) четвертичные;
 - г) вторичные.
10. Гидросульфат метиламмония имеет формулу:
- а) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{SO}_4$;
 - б) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$;
 - в) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{HSO}_4$;
 - г) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{HSO}_4$.
11. Первичная структура белка – это:
- а) пространственная конфигурация, которую принимает полипептидная цепь (спираль);
 - б) последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи;
 - в) конфигурация, которую принимает в пространстве спираль (комки);
 - г) ассоциаты, образованные из нескольких полипептидных цепей.
12. Процесс образования полипептидов аминокислот носит название:
- а) полимеризация;
 - б) сополимеризация;
 - в) поликонденсация;
 - г) декарбоксилирование.

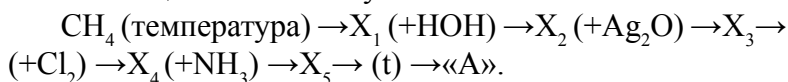
13. Устойчивость спиральной цепи вторичной структуры белков обусловлена наличием большого числа:

- а) ковалентных полярных связей;
- б) мостиковых дисульфидных связей;
- в) водородных связей;
- г) дисперсионных связей.

14. Мочевинной называется вещество:

- а) амид уксусной кислоты;
- б) амид угольной кислоты;
- в) диамид угольной кислоты;
- г) уреид щавелевой кислоты.

15. Вещество «А» получают по схеме:



Веществом «А»: является:

- а) уксусная кислота;
- б) хлоруксусная кислота;
- в) амид аминоксусной кислоты;
- г) аминоксусная кислота.

Тема «ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ»

1. Пятичленным гетероциклом с одним гетероатомом является:

- а) пиридин;
- б) пиррол;
- в) имидазол;
- г) пиримидин.

2. Пятичленным гетероциклом с двумя гетероатомами является:

- а) пиридин;
- б) пиррол;
- в) имидазол;
- г) пиримидин.

3. Конденсированным гетероциклом является:
- а) пиридин;
 - б) пиррол;
 - в) пурин;
 - г) пиримидин.
4. Нуклеотид, не входящий в состав рибонуклеиновых кислот, это:
- а) урацил;
 - б) тимин;
 - в) цитозин;
 - г) аденин.
5. Среди продуктов полного гидролиза ДНК нельзя обнаружить:
- а) урацил;
 - б) цитозин;
 - в) фосфорную кислоту;
 - г) рибозу.
6. Среди продуктов полного гидролиза РНК нельзя обнаружить:
- а) урацил;
 - б) цитозин;
 - в) фосфорную кислоту;
 - г) дезоксирибозу.
7. Остатки азотистого основания и пентозы в нуклеотидах связаны:
- а) водородными связями;
 - б) сложноэфирными связями;
 - в) β -глюкозидными связями;
 - г) α -глюкозидными связями.
8. Первичная структура нуклеиновых кислот образуется в результате связывания моонуклеотидов за счёт:
- а) фосфодиэфирных связей;
 - б) водородных связей;

- в) пептидных связей;
 - г) β -гликозидных связей.
9. Комплементарной парой азотистых оснований в молекулах ДНК является:
- а) аденин – гуанин;
 - б) аденин – цитозин;
 - в) гуанин – цитозин;
 - г) гуанин – тимин.
10. Пиперидин получают гидрированием:
- а) пиридина;
 - б) пирана;
 - в) пиридона;
 - г) пиррола.
11. Продуктом нитрования пиридина является:
- а) 3- нитропиридин;
 - б) 2- нитропиридин;
 - в) 4-нитропиридин;
 - г) 2,4-динитропиридин.
12. Для пиррола в отличие от пиридина более характерна реакция с:
- а) C_2H_5OH ;
 - б) H_2O ;
 - в) H_2SO_4 ;
 - г) Na .
13. Процесс синтеза сложных молекул из более простых, сопровождающийся потреблением энергии, называется:
- а) катаболизм;
 - б) метаболизм;
 - в) анаболизм;
 - г) гомеостаз.
14. Состояние белка, при котором число основных функциональных групп равно числу кислотных, называется:
- а) изостатическим;
 - б) изоэлектронным;

- в) аморфным;
- г) изоэлектрическим.

15. Реакции замещения в молекулах пиридина и пиррола протекают преимущественно в положениях:

- а) α и β ;
- б) α и α ;
- в) β и β ;
- г) β и α .

Тема «ПОЛИМЕРЫ»

1. Продукт вулканизации каучука, содержащий менее 5 % серы, называется:

- а) резина;
- б) резол;
- в) эбонит;
- г) новолак.

2. Реакция синтеза полимеров, протекающая с образованием низкомолекулярных соединений, называется:

- а) полиприсоединение;
- б) поликонденсация;
- в) сополимеризация;
- г) полимеризация.

3. Мономером для получения органического стекла является:

- а) винилацетат;
- б) метилметакрилат;
- в) 1,1,2,2-тетрафторэтилен;
- г) изопрен.

4. Полимер, образующийся при полимеризации мономера C_3H_6 , называется:

- а) полиэфир;
- б) полистирол;
- в) полипропилен;
- г) полиэтилен.

5. Полимеры, в молекуле которых звенья цепи располагаются в пространстве в определённом порядке, называются:

- а) стереорегулярными;
- б) сетчатыми;
- в) разветвлёнными;
- г) линейными.

6. Число мономерных звеньев, образующих макромолекулы полимера, называется степенью:

- а) полимеризации;
- б) упорядоченности;
- в) стереорегулярности;
- г) кристалличности.

7. Одна из главных структурных единиц РНК имеет формулу:

- а) $C_{12}H_{22}O_4$;
- б) $C_5H_{10}O_5$;
- в) $C_5H_{10}O_4$;
- г) $C_6H_{12}O_6$.

8. Структурное звено $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ существует в макромолекуле:

- а) изопренового каучука;
- б) бутадиенового каучука;
- в) хлоропренового каучука.

9. Уравнение получения полиакрилонитрила имеет вид:

- а) $nCH_2=CH-C\equiv N \rightarrow [-CH_2-CH(CN)-]_n$;
- б) $nCH_2=CH-C\equiv N \rightarrow [-CH=CH(C\equiv N)-]_n$;
- в) $nCH_2=CH-COOH \rightarrow [-CH_2-CH(COOH)-]_n$;
- г) $nCH_2=CH-OH \rightarrow [-CH_2-CH(OH)-]_n$.

10. В промышленности методом поликонденсации получают:

- а) поливинилхлорид;
- б) нейлон;

- в) каучук;
- г) тефлон.

11. Полимеры, которые обладают во всём диапазоне их эксплуатации высокоэластичными свойствами, это:

- а) пластики;
- б) резолы;
- б) эластомеры;
- г) фибриллы.

12. Мономерное звено природного каучука:

- а) акрилонитрил;
- б) дивинил;
- в) изопрен;
- г) хлоропрен.

13. Ацелированием природного полимера целлюлозы получают:

- а) ацетатный шелк;
- б) нейлон;
- в) резину;
- г) капрон.

14. Высокоэластичное состояние полимеров обусловлено:

- а) гибкостью молекул и способностью к релаксации;
- б) кристалличностью и наличием кратных связей;
- в) сетчатой структурой;
- г) аморфностью и низкой текучестью макромолекул.

15. Антипригарное покрытие тефлон является полимером, формула которого:

- а) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$;
- б) $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$;
- в) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$;
- г) $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.
2. Номенклатура в органической химии. Классы органических соединений.
3. Механизмы реакций в органической химии: реакции радикального, электрофильного и нуклеофильного замещения.
4. Алканы. Гомологический ряд. Получение, физические и химические свойства алканов. Применение.
5. Алкены. Электронное строение. Изомерия. Химические свойства.
6. Получение алкенов. Номенклатура. Применение алкенов в сельском хозяйстве.
7. Алкины. Электронное строение. Получение. Номенклатура.
8. Химические свойства алкинов.
9. Алкадиены. Особенность диенов с сопряженной связью. Каучук. Получение каучука по методу Лебедева.
10. Классификация диенов. Химические свойства.
11. Арены. Углеводороды ряда бензола. Изомерия и номенклатура.
12. Строение, физические и химические свойства аренов.
13. Ароматический характер бензольного кольца. Ориентанты I, II рода.
14. Получение ароматических углеводородов.
15. Реакция замещения, галогенирования, нитрования, алкилирования ароматических соединений.
16. Номенклатура и изомерия галогенопроизводных алифатических углеводородов.
17. Способы получения и химические свойства галогенопроизводных углеводородов.

18. Галогенопроизводные ароматических углеводов.

19. Спирты. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Номенклатура. Изомерия.

20. Химические свойства спиртов.

21. Способы получения спиртов.

22. Гомологический ряд двух- и трехатомных спиртов. Этиленгликоль. Глицерин. Химические свойства.

23. Фенолы. Взаимное влияние атомов в молекуле. Отличие химических свойств фенолов от спиртов.

24. Ароматические спирты. Получение и химические свойства.

25. Гомологический ряд. Номенклатура, изомерия альдегидов, кетонов. Электронное строение.

26. Химические свойства альдегидов, кетонов.

27. Способы получения альдегидов, кетонов.

28. Непредельные альдегиды и кетоны. Особенности химических свойств на примере акролеина.

29. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот. Электронное строение. Водородная связь.

30. Способы получения карбоновых кислот.

31. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот.

32. Непредельные карбоновые кислоты. Акриловая кислота, полимеры на ее основе.

33. Двухосновные карбоновые кислоты. Щавелевая, малоновая, янтарная. Химические свойства.

34. Ароматические карбоновые кислоты. Особенности химических свойств.

35. Простые эфиры и сложные эфиры. Химические свойства.

36. Сложные эфиры. Реакция этерификации.

37. Жиры. Состав, строение и классификация.

38. Химические свойства простых липидов. Их строение и биологическое значение.
39. Мыла и детергенты.
40. Сложные липиды. Воски.
41. Оксикислоты. Номенклатура. Изомерия.
42. Способы получения оксикислот.
43. Химические свойства оксикислот.
44. Оптическая изомерия. Асимметрический атом углерода.
45. Фенолкарбоновые кислоты. Номенклатура и химические свойства.
46. Оксокислоты. Номенклатура. Получение.
47. Оксокислоты. Химические свойства.
48. Кетонольная таутомерия.
49. Классификация углеводов.
50. Моносахариды: триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и ряды: D-L
51. Циклическая таутомерия. Полуацетальный гидроксил.
52. Физические и химические свойства моноз.
53. Получение моносахаридов.
54. Дисахариды. Классификация. Восстанавливающие, невосстанавливающие сахара (мальтоза, лактоза, сахароза, целлобиоза, трегалоза).
55. Полисахариды. Крахмал. Гликоген. Гидролиз крахмала. Декстрины.
56. Целлюлоза. Свойства. Эфиры клетчатки. Использование клетчатки в сельском хозяйстве.
57. Амины – производные аммиака. Классификация, номенклатура.
58. Получение аминов.
59. Химические свойства аминов.
60. Амины ароматического ряда. Анилин.

61. Аминоспирты.
62. Амиды кислот. Мочевина.
63. Аминокислоты. Классификация. Изомерия, номенклатура.
64. Способы получения аминокислот.
65. Химические свойства аминокислот. Амфотерность.
66. Отношение аминокислот к нагреванию. Заменяемые, незаменимые аминокислоты.
67. Белки. Распространение в природе. Их биологическая роль.
68. Строение белков (первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры).
69. Типы связи: амидная, водородная, бисульфидная, встречающиеся в молекулах белка.
70. Протеины и протеиды.
71. Гетероциклические органические соединения. Классификация и номенклатура.
72. Ароматичность гетероциклических соединений.
73. Пятичленные гетероциклы.
74. Шестичленные гетероциклы.
75. Гетероциклы с двумя гетероатомами.
76. Нуклеиновые кислоты: РНК и ДНК. Их биологическое значение.
77. Полимеры. Реакции полимеризации и поликонденсации. Привести примеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическая химия – это химия соединений углеводородов и их производных, которые называются органическими веществами. Это одна из важнейших естественных наук, теоретические исследования и практические результаты которой проникли во все сферы деятельности человека. Достижения органической химии используются промышленностью при переработке нефти и газа, в производстве лекарств, витаминов, жидких кристаллов, ферментов, искусственных волокон, пластмасс и др.

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.

Авторы данного практикума надеются, что он поможет студентам в освоении дисциплины «Органическая химия», при выполнении лабораторных и самостоятельных работ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. *Иванов В. Г.* Органическая химия. – 3-е изд., испр. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 624 с.

Дополнительный

1. *Грандберг И. И.* Органическая химия: учеб. для студентов вузов, обучающихся по агроном. спец. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 672 с.

2. *Артеменко А. И.* Органическая химия. – М.: Высш. шк., 2006. – 559 с.

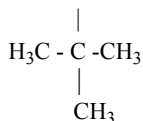
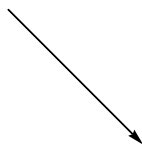
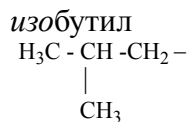
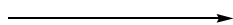
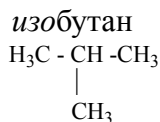
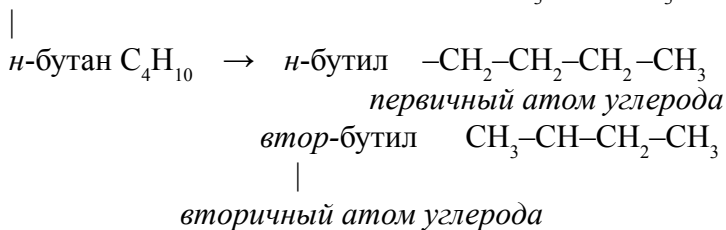
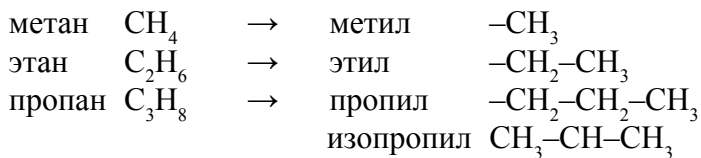
3. *Грандберг И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии: пособие для студентов вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 352 с.

4. *Основы органической химии пищевых, кормовых и биологически активных добавок: учеб. пособие / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, Ле Туан Ань, В. Н. Буянов* – М.: Химия, 2006. – 278 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Схемы образования некоторых углеводородных радикалов



трет-бутил (*третичный атом углерода*)

Приложение 2

Некоторые кислотные радикалы и кислотные остатки (анионы)

| Кислота | | Кислотный радикал (ацил) | | Кислотный остаток (анион) | |
|-------------------------------------|-------------------------|---|----------------------|---|----------------------|
| формула | название | формула | название | формула | название |
| НСООН | Муравьиная, метановая | $\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ | Формил, метаноил | $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Формиат, метаноат |
| CH_3COOH | Уксусная, этановая | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})$ | Ацетил, этаноил | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Ацетат, этаноат |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | Пропионовая, пропановая | $\text{H}_3\text{CCCH}_2-\text{C}(=\text{O})$ | Пропионил, пропаноил | $\text{H}_3\text{CCCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Пропионат, пропаноат |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | Бензойная | $\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(=\text{O})$ | Бензоил | $\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Бензоат |

Приложение 3

Физические свойства некоторых карбоновых кислот

| Формула | Номенклатура | | Молекулярная масса | Температура, °C | |
|--|--------------------|--------------|--------------------|-----------------|---------|
| | IUPAC | тривиальная | | плавления | кипения |
| HCOOH | Метановая | Муравьиная | 46 | 8,4 | 100,7 |
| CH_3COOH | Этановая | Уксусная | 60 | 16,7 | 118,1 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | Пропановая | Пропионовая | 74 | -22,0 | 141,1 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | Бутановая | Масляная | 88 | -6,5 | 163,5 |
| $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ | 2- метилпропановая | Изомасляная | 88 | -47,0 | 154,4 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | Пentanовая | Валериановая | 102 | -34,5 | 187 |
| $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ | Бензолкарбоновая | Бензойная | 122 | 121,7 | 249 |

Приложение 4

Дикарбоновые кислоты

| Кислота | Формула | Температура плавления, °С | Применение |
|------------------------------|--|---------------------------|---|
| Щавелевая (этандиовая) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ | 189 | Восстановитель и отбеливающее средство; удаление ржавчины, красок, лака, чернил |
| Малоновая (пропандиовая) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ | 136 (разл.) | Этиловый эфир в органическом синтезе |
| Янтарная (бутандиовая) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup (\text{CH}_2)_2 \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ | 185 | Лаки, краски, инсектициды, алкидные смолы |
| Глутаровая (пентандиовая) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup (\text{CH}_2)_3 \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ | 98 | Органический синтез физиологически активных веществ |
| Адипиновая (гександиовая) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup (\text{CH}_2)_4 \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ | 152 | Полиамиды (наylon 6,6), полиуретаны, инсектициды, смазки, пластификаторы |

Приложение 5

Гидроксикарбоновые кислоты

| Кислота | Формула | Температура плавления, ° С | Природные источники, применение |
|--|---|----------------------------|---|
| Гликолевая (гидроксиуксусная) | $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 80 | Недозревший виноград, свекловичный сок |
| Молочная (α -гидроксипропионовая) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ | 16,8 | Кислое молоко, сыр, квашеная капуста, силос |
| Гидракриловая (β -гидроксипропионовая) | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ | - | Получают присоединением воды к акриловой кислоте |
| Яблочная (гидроксиянтарная) | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 128 | Яблоки, рябина, малина, крыжовник, барбарис |
| Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$ | 153 | Лимон, ягоды, фрукты, молоко, кровь |
| Салициловая (2-гидроксibenзойная) |  | 159 | Антисептик, консервант, синтез лекарств, фунгицидов, красителей |

Приложение 6

Производные карбоновых кислот

| Производные карбоновых кислот | Пример | |
|-------------------------------|---|---|
| | формула | название |
| Соли | $\text{CH}_3 - \text{COONa}$ | Ацетат натрия, уксусно-кислый натрий |
| Галогенангидриды | $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ | Хлористый ацетил, ацетилхлорид, хлорангидрид уксусной кислоты |
| Ангидриды | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ | Уксусный ангидрид, ангидрид уксусной кислоты |
| Сложные эфиры | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | Этилацетат, этилэтанат, этиловый эфир уксусной кислоты |
| Амиды | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Ацетамид, амид уксусной кислоты |
| Нитрилы | $\text{CH}_3 - \text{CN}$ | Ацетонитрил, нитрил уксусной кислоты |
| Гидразиды | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{NH} - \text{NH}_2 \end{array}$ | Гидразид уксусной кислоты, ацетилгидразид |

Приложение 7

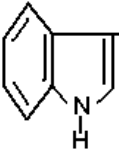
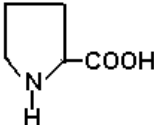
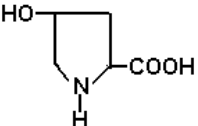
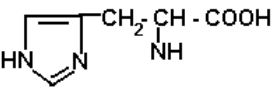
Органические азотсодержащие соединения

| Степень окисления | Класс веществ | Примеры |
|-------------------|--------------------|---|
| -3 | Амины | CH_3NH_2 (метиламин), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (триметиламин) |
| | Нитрилы | $\text{CH}_3 - \text{CN}$ (ацетонитрил) |
| | Амидины | $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{NH}$ \diagdown NH_2 (ацетамидин) |
| | Уретаны | $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{C} = \text{O}$ \diagdown NH_2 метилуретан (метиловый эфир карбаминовой кислоты) |
| | Амиды | $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O}$ \diagdown NH_2 (ацетамид) |
| -2 | Гидразины | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NHNH}_2$ (фенилгидразин) |
| | Гидразосоединения | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ (гидразобензол) |
| | Гидразиды | $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O}$ \diagdown $\text{NH} - \text{NH}_2$ (гидразид уксусной кислоты) |
| -1 | Азосоединения | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$ (азобензол) |
| -1/3 | Азиды | $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{N}^+ = \text{N}^-$ (метилазид) |
| | | $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{C} = \text{O}$ \diagdown $\text{N} = \text{N}^+ = \text{N}^-$ (бензоилазид) |
| 0 | Диазониевые соли | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ \equiv \text{N}] \text{Cl}^-$ (фенилдиазоний хлорид) |
| +1 | Нитрозо-соединения | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{O}$ (нитрозобензол) |
| +3 | Нитриты | $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ (метилнитрит) |
| | Нитросоединения | $\text{H}_3\text{C} - \text{N} = \text{O}$ \swarrow O нитрометан) |
| +5 | Нитраты | $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{O}$ \parallel O $\text{O} - \text{N} = \text{O}$ \swarrow O |

Приложение 8

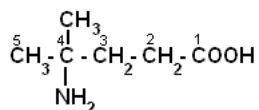
Важнейшие α -аминокислоты

| Аминокис- лота | Формула | Условное обозначение | T _{пл} °C |
|--------------------------|--|-------------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Глицин | $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{COOH}$ | Гли | 292 |
| Аланин | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Ала | 297 |
| Валин | $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Вал | 315 |
| Лейцин | $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Лей | 337 |
| Изолейцин | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Илей | 284 |
| Аспарагиновая кислота | $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$ | Асп | 270 |
| Глутаминовая кислота | $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$ | Глу | 249 |
| Орнитин | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ | Орн | 140 |
| Лизин | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ | Лиз | 224 |
| Серин | $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$ | Сер | 228 |
| Треонин | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \qquad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Тре | 253 |
| Цистеин | $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$ | цис-SH | 178 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|---|--|-----|
| Цистин | $\begin{array}{c} \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{цис-S} \\ \\ \text{цис-S} \end{array}$ | 260 |
| Метионин | $\text{CH}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ | Мет | 283 |
| Фенилаланин | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ | Фен | 275 |
| Тирозин | $\text{p} - \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ | Тир | 344 |
| Триптофан |  | Три | 382 |
| Пролин |  | Про | 299 |
| Оксипролин |  | Про-ОН | 270 |
| Гистидин |  | Гис | 277 |
| Аргинин | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{H} \text{N} = \text{C} - \text{NH}(\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH} \end{array}$ | Арг | 238 |
| Аспарагин | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH} \end{array}$ | Асн | 236 |

| | | | |
|----------|---|-----|-----|
| Глутамин | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Глн | 185 |
|----------|---|-----|-----|

По международной номенклатуре, нумерацию начинают с атома углерода карбоксильной группы. Пример:



4-метил-4-аминопентановая кислота

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| КРАТКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ | 6 |
| Тема 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ..... | 8 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 16 |
| Тема 2. УГЛЕВОДОРОДЫ | 20 |
| Лабораторная работа № 1 | 26 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 32 |
| Тема 3. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ | 35 |
| Лабораторная работа № 2 | 38 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 42 |
| Тема 4. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ | 44 |
| Лабораторная работа № 3 | 45 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 49 |
| Тема 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ | 51 |
| Лабораторная работа № 4 | 55 |
| Тема 6. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ | 60 |
| Лабораторная работа № 5 | 62 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 64 |
| Тема 7. ОКСИКИСЛОТЫ. ОКСОКИСЛОТЫ | 66 |
| Лабораторная работа № 6 | 67 |

| | |
|---|-----|
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 70 |
| Тема 8. УГЛЕВОДЫ..... | 73 |
| Лабораторная работа № 7..... | 77 |
| Тема 9. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ..... | 84 |
| Лабораторная работа № 8..... | 89 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 93 |
| Тема 10. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ | 97 |
| Лабораторная работа № 9..... | 98 |
| Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы | 100 |
| ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ОСТАТОЧ- НЫХ ЗНАНИЙ | 105 |
| ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ | 122 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 126 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 127 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 128 |

Составители:
Бокова Татьяна Ивановна
Кусакина Наталья Алексеевна
Васильцова Ирина Васильевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Редактор *Т. К. Коробкова*
Компьютерная верстка *В. Н. Зенина*

Подписано в печать 11 сентября 2014 г. Формат 60×84^{1/16}.
Объем 7,0 уч.-изд. л., 8,75 усл. печ. л. Тираж 100 экз.
Изд. № 63. Заказ № 1131.

Отпечатано в Издательском центре «Золотой колос»
Новосибирского государственного аграрного университета
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, каб. 106.
Тел. (383) 267-09-10. E-mail: 2134539@mail.ru