

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Б1.Б.10 Органическая химия

Направление подготовки 06.03.01 Биология

Профиль образовательной программы Микробиология

Форма обучения очная

СОДЕРЖАНИЕ

1. Конспект лекций	4
1.1 Лекция № 1 Теория строения органических соединений. Классификация органических соединений. Типы реакций в органической химии	4
1.2. Лекция № 2 Насыщенные алифатические углеводороды: алканы.....	7
1.3. Лекция № 3 Ненасыщенные алифатические углеводороды: алкены, алкины	11
1.4. Лекция № 4 Алкадиены. Изопреноиды и терпены. Терпеноиды	14
1.5. Лекция № 5 Ароматические углеводороды (Арены).....	17
1.6. Лекция № 6 Спирты. Простые эфиры	20
1.7. Лекция № 7 Фенолы и ароматические спирты	22
1.8. Лекция № 8 Оксосоединения: альдегиды и кетоны	25
1.9. Лекция № 9 Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства	27
1.10. Лекция №10 Окси- и оксокислоты. Оптическая изомерия	30
1.11. Лекция № 11 Углеводы. Моносахариды. Классификация, химические свойства	34
1.12. Лекция №12 Углеводы: дисахариды и полисахариды	39
1.13. Лекция № 13 Углеводы: дисахариды и полисахариды	42
1.14. Лекция № 14 Аминокислоты. Белки	44
1.15. Лекция № 15 Гетероциклы. Азотистые основания. ДНК	49
2. Методические указания по выполнению лабораторных работ	54
2.1. Лабораторная работа № ЛР-1 Теория строения органических соединений. Классификация органических соединений. Типы реакций в органической химии	54
2.2.Лабораторная работа № ЛР-2-3 Насыщенные алифатические углеводороды: алканы	56
2.3. Лабораторная работа № ЛР-4-5 Ненасыщенные алифатические углеводороды: алкены, алкины	57
2.4. Лабораторная работа № ЛР- 6-7 Алкадиены. Изопреноиды и терпены. Терпеноиды	59
2.5. Лабораторная работа № ЛР-8 Алициклические углеводороды	61
2.6. Лабораторная работа № ЛР-9-10 Ароматические углеводороды	61
2.7. Лабораторная работа № ЛР- 11-12 Спирты: классификация, способы получения и химические свойства	62
2.8. Лабораторная работа № ЛР-13 Простые эфиры. Способы получения и химические свойства	64
2.9. Лабораторная работа № ЛР-14 Многоатомные спирты. Способы получения и химические свойства	65
2.10. Лабораторная работа № ЛР-15 Фенолы: классификация, способы получения, химические свойства	65
2.11. Лабораторная работа № ЛР-16-17 Альдегиды и кетоны. Способы получения и химические свойства	66
2.12. Лабораторная работа № ЛР-18-19 Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства	67
2.13. Лабораторная работа № ЛР-20 Окси- и оксокислоты. оптическая изомерия	68
2.14. Лабораторная работа № ЛР-21 Производные карбоновых кислот: жиры, амиды, ангидриды	69
2.15. Лабораторная работа № ЛР-22-23 Углеводы. Моносахариды. Классификация, химические свойства	70

2.16. Лабораторная работа № ЛР-24-25	Углеводы: Дисахариды. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды	72
2.17. Лабораторная работа № ЛР-26	Углеводы: Полисахариды	72
2.18. Лабораторная работа № ЛР-27	Амины: алифатические и ароматические..	73
2.19. Лабораторная работа № ЛР-28-29	Аминокислоты. Белки	74
2.20. Лабораторная работа № ЛР-30	Гетероциклы. Азотистые основания. ДНК.....	75

1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

1. 1 Лекция №1 (2 часа).

Тема: «Теория строения органических соединений. Классификация органических соединений. Типы реакций в органической химии»

1.1.1 Вопросы лекции:

1. Теории строения органических соединений
2. Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова
3. Классы производных углеводов по наличию функциональных групп:

1.1.2. Краткое содержание вопросов:

1. Теории строения органических соединений

Первой возникла в начале XIX в. теория радикалов (Ж. Гей-Люссак, Ф. Велер, Ю. Либих). Радикалами были названы группы атомов, переходящие без изменения при химических реакциях из одного соединения в другое. Такое понятие о радикалах сохранилось, но большинство других положений теории радикалов оказались неправильными.

Согласно теории типов (Ш. Жерар) все органические вещества можно разделить на типы, соответствующие определенным неорганическим веществам. Например, спирты R-OH и простые эфиры R-O-R рассматривались как представители типа воды H-OH, в которой атомы водорода замещены радикалами. Теория типов создала классификацию органических веществ, некоторые принципы которой применяются в настоящее время.

Современная теория строения органических соединений создана выдающимся русским учёным А.М. Бутлеровым.

2. Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова

1. Атомы в молекуле располагаются в определенной последовательности согласно их валентности. Валентность атома углерода в органических соединениях равна четырем.
2. Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и в каких количествах входят в состав молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой.
3. Атомы или группы атомов, входящих в состав молекулы, взаимно влияют друг на друга, от чего зависят химическая активность и реакционная способность молекул.
4. Изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

Взаимное влияние соседних атомов в молекулах является важнейшим свойством органических соединений. Это влияние передается или по цепи простых связей или по цепи сопряженных (чередующихся) простых и двойных связей.

3. Классификация органических соединений

Классификация органических соединений основана на анализе двух аспектов строения: делятся на два больших класса: ациклические и циклические соединения.

Ациклические соединения (жирные или алифатические) – соединения, молекулы которых содержат открытую (незамкнутую в кольцо) неразветвленную или разветвленную углеродную цепь с простыми или кратными связями. Ациклические соединения подразделяются на две основные группы:

- насыщенные (предельные) углеводороды (алканы), у которых все атомы углерода связаны между собой только простыми связями;
 - ненасыщенные (непредельные) углеводороды, у которых между атомами углерода кроме одинарных простых связей, имеются также и двойные, и тройные связи.
- Ненасыщенные (непредельные) углеводороды делятся на три группы: алкены, алкины и алкадиены.

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – ациклические непредельные углеводороды, которые содержат одну двойную связь между атомами углерода,

образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} . Названия алкенов образуются от названий соответствующих алканов с заменой суффикса «-ан» на суффикс «-ен». Например, пропен, бутен, изобутилен или метилпропен.

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – углеводороды, которые содержат тройную связь между атомами углерода, образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} . Названия алкинов образуются от названий соответствующих алканов с заменой суффикса «-ан» на суффикс «-ин». Например, этин (ацетилен), бутин, пептин.

Алкадиены – органические соединения, которые содержат две двойные связи углерод-углерод. В зависимости от того, как располагаются двойные связи относительно друг друга диены делятся на три группы: сопряженные диены, аллены и диены с изолированными двойными связями. Обычно к диенам относят ациклические и циклические 1,3-диены, образующие с общими формулами C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} . Ациклические диены являются структурными изомерами алкинов.

Циклические соединения в свою очередь делятся на две большие группы:

карбоциклические соединения – соединения, циклы которых состоят только из атомов углерода; Карбоциклические соединения подразделяются на алициклические – насыщенные (циклопарафины) и ароматические;

гетероциклические соединения – соединения, циклы которых состоят не только из атомов углерода, но атомов других элементов: азота, кислорода, серы и др.

В молекулах как ациклических, так и циклических соединений атомы водорода можно замещать на другие атомы или группы атомов, таким образом, с помощью введения функциональных групп можно получать производные углеводородов. Это свойство ещё больше расширяет возможности получения различных органических соединений и объясняет их многообразие.

Наличие тех или иных групп в молекулах органических соединений обуславливает общность их свойств. На этом основана классификация производных углеводородов.

Классы производных углеводородов по наличию функциональных групп:

- галогенопроизводные R-Гал: CH_3CH_2Cl (хлорэтан), C_6H_5Br (бромбензол);
- спирты и фенолы R-OH: CH_3CH_2OH (этанол), C_6H_5OH (фенол);
- тиолы R-SH: CH_3CH_2SH (этантиол), C_6H_5SH (тиофенол);
- эфиры простые R-O-R: $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ (диэтиловый эфир),
сложные R-CO-O-R: $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ (этиловый эфир уксусной кислоты);
- карбонильные соединения: альдегиды R-CHO:
кетоны R-CO-R: CH_3COCH_3 (пропанон), $C_6H_5COCH_3$ (метилфенилкетон);
- карбоновые кислоты R-COOH: (уксусная кислота), (бензойная кислота)
- сульфокислоты R-SO₃H: CH_3SO_3H (метансульфокислота), $C_6H_5SO_3H$ (бензолсульфокислота)
- амины R-NH₂: $CH_3CH_2NH_2$ (этиламин), CH_3NHCH_3 (диметиламин), $C_6H_5NH_2$ (анилин);
- нитросоединения R-NO₂: $CH_3CH_2NO_2$ (нитроэтан), $C_6H_5NO_2$ (нитробензол);
- металлоорганические (элементоорганические) соединения: CH_3CH_2Na (этилнатрий).

Ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь количеством групп -CH₂-, называется *гомологическим рядом*, а группа -CH₂- гомологической разностью. У членов гомологического ряда подавляющее большинство реакций протекает одинаково (исключение составляют только первые члены рядов). Следовательно, зная химические реакции лишь одного члена ряда, можно с большой степенью вероятности утверждать, что такого же типа превращения протекают и с остальными членами гомологического ряда.

Для любого гомологического ряда может быть выведена общая формула, отражающая соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда; такая формула называется *общей формулой гомологического ряда*. Так, C_nH_{2n+2} – формула алканов, $C_nH_{2n+1}OH$ – алифатических одноатомных спиртов.

Номенклатура органических соединений: тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура. Тривиальная номенклатура представляет собой совокупность исторически сложившихся названий. Так, по названию сразу понятно, откуда были выделены яблочная, янтарная или лимонная кислота, каким способом была получена пировиноградная кислота (пиролиз виноградной кислоты), знатоки греческого языка легко догадаются, что уксусная кислота – это что-то кислое, а глицерин – сладкое. По мере синтеза новых органических соединений и развития теории их строения создавались другие номенклатуры, отражающие строение соединения (его принадлежность к определённому классу). Рациональная номенклатура строит название соединения на основании структуры более простого соединения (первого члена гомологического ряда). CH_3OH – карбинол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – метилкарбинол, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ – диметилкарбинол и т.д. Номенклатура ИЮПАК (систематическая номенклатура). По номенклатуре ИЮПАК (международный союз по теоретической и прикладной химии), названия углеводородов и их функциональных производных базируются на названии соответствующего углеводорода с добавлением префиксов и суффиксов, присущих данному гомологическому ряду.

Чтобы правильно (и однозначно) назвать органическое соединение по систематической номенклатуре, надо:

- 1) выбрать в качестве основного углеродного скелета наиболее длинную последовательность углеродных атомов (родоначальную структуру) и дать её название, обращая внимание на степень ненасыщенности соединения;
- 2) выявить **все** имеющиеся в соединении функциональные группы;
- 3) установить, какая группа является старшей (см. таблицу), название этой группы отражается в названии соединения в виде суффикса и его ставят в конце названия соединения; все остальные группы дают в названии в виде приставок;
- 4) пронумеровать углеродные атомы основной цепи, придавая старшей группе наименьший из номеров;
- 5) перечислить приставки в алфавитном порядке (при этом умножающие приставки ди-, три-, тетра- и т.д. не учитываются);
- 6) составить полное название соединения.

К «Другим классам органических соединений» относятся следующие:

Спирты получают замещением одного или нескольких атомов водорода гидроксильными группами – OH. Это соединение с общей формулой $\text{R} - (\text{OH})_x$, где x – число гидроксильных групп.

Альдегиды содержат альдегидную группу ($\text{C} = \text{O}$), которая всегда находится в конце углеводородной цепи.

Карбоновые кислоты содержат в своём составе одну или несколько карбоксильных групп – COOH .

Сложные эфиры – производные кислородосодержащих кислот, которые формально являются продуктами замещения атомов водорода гидроокислов – OH кислотной функции на углеводородный остаток; рассматриваются также как ацилпроизводные спиртов.

Жиры (триглицериды) – природные органические соединения, полные сложные эфиры глицерина и односоставных жирных кислот; входят в класс липидов. Природные жиры содержат в своём составе три кислотных радикала с неразветвлённой структурой и, обычно, чётное число атомов углерода.

Углеводы – органические вещества, которые содержат содержащими неразветвленную цепь из нескольких атомов углерода, карбоксильную группу и несколько гидроксильных групп.

Амины содержат в своём составе аминогруппу – NH_2

Аминокислоты – органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы.

Белки – высокомолекулярные органические вещества, которые состоят состоящие из альфа – аминокислот, соединённых в цепочку пептидной связью.

Нуклеиновые кислоты – высокомолекулярные органические соединения, биополимеры, образованные остатками нуклеотидов.

1. 2 Лекция №2 (2 часа).

Тема: «Насыщенные алифатические углеводороды: алканы»

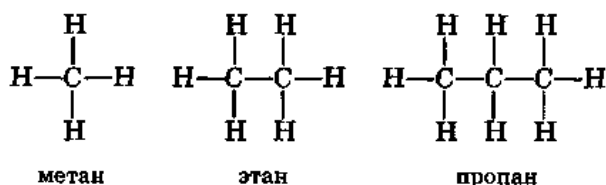
1.2.1. Вопросы лекции:

2. Понятие о гомологическом ряде.
3. Изомерия, номенклатура
4. Методы получения
5. Физические и химические свойства
6. Алканы: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
7. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
8. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения; химические свойства.

1.2.2. Краткое содержание вопросов:

1. Понятие о гомологическом ряде. Предельными углеводородами (*алканами*) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединённых между собой только σ -связями, и не содержащие циклов. В алканах атомы углерода находятся в степени гибридизации sp^3 .

Простейшим соединением этого класса является метан — углеводород, содержащий один атом углерода и четыре атома водорода. Рассматривая формулу этана — предельного углеводорода с двумя атомами углерода, мы видим, что с формальных позиций он как бы образован из метана: разорвана одна из эквивалентных связей C—H и вместо разрыва вставлена группа —CH₂—. Точно так же из этана может быть образован



предельный углеводород с тремя атомами углерода — пропан и т. д.:

Такой ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь

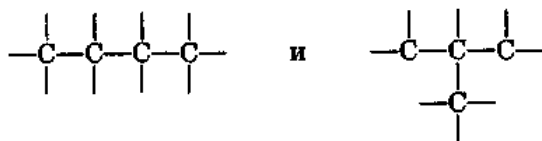
числом групп —CH₂—, называется *гомологическим рядом*. В данном случае речь идет о гомологическом ряде алканов.

Для любого гомологического ряда может быть выведена общая формула, отражающая соотношение между атомами углерода и водорода у членов этого ряда; такая формула называется *общей формулой гомологического ряда*. Рассмотрев структурную формулу любого члена гомологического ряда предельных углеводородов с неразветвленной углеродной цепью, мы видим, что его молекула состоит из n групп —CH₂— и еще двух атомов водорода у концевых групп. Таким образом, на n атомов углерода в ней приходится $(2n + 2)$ атомов водорода, следовательно, и общая формула гомологического ряда имеет вид C _{n} H _{$2n+2$} .

2. Изомерия. Если два или больше индивидуальных веществ имеют одинаковый количественный состав, т. е. одинаковую молекулярную формулу, но отличаются друг от друга какими-то химическими или физическими свойствами, то в общем случае они называются *изомерами*.

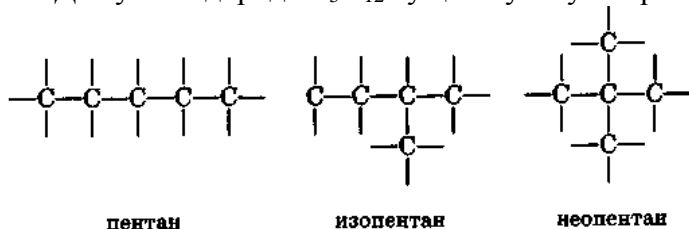
Одним из типов изомерии является **структурная изомерия**, когда изомеры отличаются друг от друга порядком связей между отдельными атомами в молекуле.

В метане, этане и пропане существует только один-единственный порядок связей между атомами. Но уже четыре атома углерода могут быть соединены двумя различными способами:



В обоих случаях углеводороды имеют одну и ту же молекулярную формулу C_4H_{10} . Однако в первом случае все четыре атома углерода образуют неразветвленную, или нормальную, цепь, а во втором — разветвленную на конце, или цепь изостроения. Это разные вещества: бутан и изобутан, которые имеют различные физические константы

Для углеводорода C_5H_{12} существуют уже три изомера



пентан

изопентан

неопентан

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле углеводорода число

изомеров быстро растет: для C_6 оно равно 5; для C_7 — 9; для C_8 — 18; для C_{20} — 366 319; для C_{40} — 62 491 178 805 831

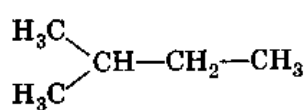
изомер. Иногда такого типа изомерию называют **изомерией углеродного скелета**.

3. Номенклатура. Номенклатура ИЮПАК (систематическая номенклатура). По номенклатуре ИЮПАК названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*. Первые четыре углеводорода носят исторически сложившиеся названия, начиная с пятого в основе названия углеводорода лежит греческое название соответствующего числа углеродных атомов.

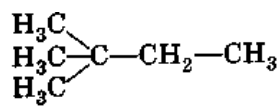
Углеводороды с нормальной цепью углеродных атомов имеют следующие названия:

В приведенных названиях *втор-* (вторичный) и *трет-* (третичный) указывают, у какого атома углерода находится свободная валентность.

Приставка *изо-* используется для названия соединений или радикалов, в которых две метильные группы находятся на одном конце цепи углеродных атомов, не имеющей других ответвлений; приставка *нео-* указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи:



изопентан



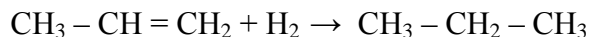
неогексан

CH_4	—	метан
CH_3CH_3	—	этан
$CH_3CH_2CH_3$	—	пропан
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	—	бутан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	—	пентан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—	гексан

$CH_3(CH_2)_5CH_3$	—	гептан
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	—	октан
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	—	нонан
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	—	декан
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	—	ундекан
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—	додекан

4. Методы получения.

- 1) из природного газа и нефти,
- 2) гидрирование непредельных углеводородов:



- 3) реакция Вюрца $CH_3Br + 2Na + BrCH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaBr$.

5. Физические и химические свойства. Четыре первых члена гомологического ряда, начиная с метана, — газообразные вещества. Начиная с пентана и выше, нормальные углеводороды представляют собой жидкости с плотностью ниже 1 г/см^3 . Метан сгущается в жидкость лишь при -162°C . У последующих членов ряда температура кипения возрастает, причем при переходе к следующему гомологу она возрастает приблизительно на 25° .

Температура плавления нормальных углеводородов в гомологическом ряду увеличивается медленно. Начиная с углеводорода $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ высшие гомологи при обычной температуре — твердые вещества.

Химические свойства: реакции замещения, протекающие по радикальному механизму (S_R) — галогенирование, нитрование (реакция Коновалова), сульфохлорирование.

Алканы

Алканы (предельные углеводороды, парафины) — насыщенные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода и водорода связаны только

Общая формула алканов — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

В молекулах алканов атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии и каждый из них образует 4 связи с атомами углерода и (или) водорода. Состояние sp^3 -гибридизации характеризуется тетраэдрической конфигурацией атома углерода.

Природные источники

Природными источниками алканов являются нефть, попутные нефтяные газы и природный газ.

Наибольшее значение имеет нефть. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, в основном углеводородов. В ней также содержатся в небольшом количестве кислород-, азот- и серосодержащие соединения. В зависимости от месторождения нефти углеводородный состав может быть представлен как алканами, так и другими группами углеводородов. Нефть используется как топливо и ценное сырье для химической промышленности.

В настоящее время существует несколько способов промышленной переработки нефти.

Перегонка. Это физический способ переработки нефти. Углеводороды нефти различаются по молекулярным массам, а следовательно, и температурам кипения. Поэтому простой перегонкой нефть можно разделить на ряд фракций, различающихся по температурам кипения. Таким способом получают петролейный эфир (до 60°C ; $\text{C}_5\text{—C}_6$); авиационный бензин ($60\text{—}180^\circ\text{C}$; $\text{C}_6\text{—C}_{10}$); бензин (до 200°C ; $\text{C}_{11}\text{—C}_{12}$); керосин и реактивное топливо ($175\text{—}280^\circ\text{C}$; $\text{C}_7\text{—C}_{14}$); дизельное топливо ($200\text{—}350^\circ\text{C}$; $\text{C}_{13}\text{—C}_{18}$). Фракция, имеющая температуру кипения выше 360°C , называется мазутом ($\text{C}_{18}\text{—C}_{25}$). Фракция, содержащая углеводороды C_{25} и более высокомолекулярные углеводороды, не перегоняется; из нее получают тяжелые масла, вазелин, парафин.

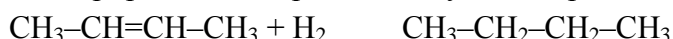
Каталитический крекинг. В отличие от перегонки, крекинг (от англ. *cracking* — расщепление) представляет собой процесс химической переработки нефти, заключающийся в расщеплении высших углеводородов и получении более ценных низших алканов, составляющих, например, фракцию бензина и т.д. При нагревании нефти до температуры 500°C в присутствии алюмосиликатных катализаторов (оксид алюминия Al_2O_3 на силикагеле SiO_2) происходит разрыв связей между атомами углерода в цепи и образуются алканы с меньшим числом атомов углерода ($\text{C}_5\text{—C}_{10}$) и разветвленной цепью. Природный газ состоит в основном из метана (до 95%) с небольшой примесью этана и пропана. Попутный нефтяной газ, кроме метана, содержит значительное количество этана, пропана, бутана. Природный и нефтяной газы используются как высококалорийное топливо, а также как сырье для ряда крупных химических производств. Метан составляет сырьевую основу важнейших химических процессов получения углерода и водорода, ацетилена, кислородсодержащих органических соединений — спиртов, альдегидов, кислот.

Получаемый при термическом разложении (пиролизе) метана (1) мелкодисперсный углерод (сажа) используется как наполнитель при производстве резины, типографских красок. Водород используется в различных синтезах, в том числе в синтезе аммиака. При высокотемпературном крекинге метана (2) получается ацетилен. Необходимая высокая температура (1400–1600°C) создается электрической дугой. При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии катализаторов (3) получают ценные для органического синтеза и производства пластмасс вещества: метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота.

Способы получения

Важнейшие синтетические методы получения:

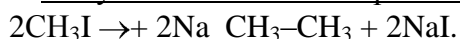
1. Гидрирование непредельных углеводородов.



бутен-2 бутан

(катализатор – никель, платина или палладий).

2. Получение из галогенопроизводных (реакция Ш.А. Вюрца, 1854 г.).



иодметан этан

3. Получение из солей карбоновых кислот (лабораторный способ).

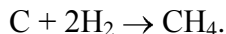


ацетат натрия метан

В этих реакциях, как правило, берется не чистый гидроксид натрия, а его смесь с гидроксидом кальция, называемая **натронной известью**. Исходные вещества предварительно прокаливают.

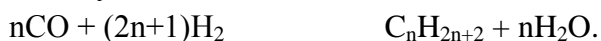
4. Прямой синтез из углерода и водорода.

В электрической дуге, горящей в атмосфере водорода, образуется значительное количество метана:



Такая, °же реакция идет при температуре 400–500 °C и давлении порядка 30 МПа и в присутствии катализатора – железа или марганца. Эта реакция имеет большое практическое значение для получения смеси углеводородов – синтетического бензина.

5. Получение из синтез газа.



синтез-газ

Физические свойства

В обычных условиях (при 25°C и атмосферном давлении) первые четыре члена гомологического ряда алканов (C₁ – C₄) – газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана (C₅ – C₁₇) – жидкости, начиная с C₁₈ и выше – твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Алканы практически не растворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан (четыреххлористый углерод), диэтиловый эфир и др.

Химические свойства

В химическом отношении алканы малоактивны, за что и были названы парафинами (от лат. *parum affinis* – лишенные сродства). Это объясняется прочностью связей, устойчивостью которых обусловлена малым размером атома С и его тетраэдрической конфигурацией, что способствует максимальной концентрации электронной плотности между ядрами атомов. С–Н мало поляризована вследствие близости

электроотрицательностей атомов С и Н. В силу этого алканы – малополярные вещества и труднополяризуемые, на них не действуют кислоты, щелочи, обычные окислители (например, KMnO_4), металлы.

Для алканов возможен гомолитический (радикальный) разрыв связей, при этом происходят реакции замещения атомов Н, расщепления углеродного скелета (крекинг), окисления (частичного или полного).

1. Реакции замещения.

– *Хлорирование.*

В качестве примера реакций замещения рассмотрим реакцию хлорирования метана, которая относится к цепным радикальным реакциям. Процесс протекает энергично на свету или при нагревании (до $250\text{--}400^\circ\text{C}$). Первая стадия называется *зарождением*, или *инициированием*, (под действием энергии квантов света или высокой температуры некоторые молекулы хлора гомолитически расщепляются на 2 атома, имеющих неспаренные электроны, – свободные радикалы).

Далее происходит *развитие (рост) цепи*:



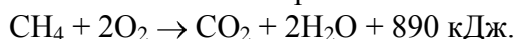
Обрыв цепи происходит, если сталкиваются два свободных радикала; при этом могут образоваться молекулы C_2H_6 , CH_3Cl , Cl_2 .

При хлорировании других алканов легче всего замещение идет у третичного атома углерода (атома, который затрачивает на С–С-связь 3 валентности), затем у вторичного и в последнюю очередь – у первичного. При образовании полигалогензамещенных соединений атомы хлора преимущественно замещают атомы водорода у одного и того же или у соседних атомов углерода. – *Закономерности В.В. Марковникова.*

Реакцию проводят 10%-ной азотной кислотой при C° температуре около 140 и небольшом давлении.

2. Окисление.

В промышленности алканы окисляют кислородом воздуха на марганцевых катализаторах C° при температуре около 200. При этом расщепляются С–С-связи и получаются низкомолекулярные кислородсодержащие соединения – спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты (см. *Природные источники*). Алканы горят на воздухе с выделением большого количества теплоты. Поэтому они широко используются в быту и технике в качестве высококалорийного топлива.



1. 3 Лекция №3 (2 часа).

Тема: «Ненасыщенные алифатические углеводороды: алкены, алкины»

1.3.1. Вопросы лекции:

1. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
2. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения; химические свойства.

1.3.2. Краткое содержание вопросов:

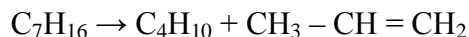
1. Алкены: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

Алкены – непредельные алифатические углеводороды. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n} .

Изомерия: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения двойной связи; 3) пространственная (геометрическая) изомерия; 4) межклассовая изомерия с циклоалканами.

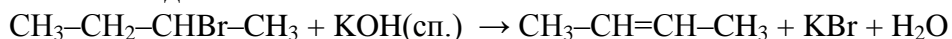
Строение: sp^2 -гибридизация атомов углерода, 3 σ -связи располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π -связь образована р-электронами соседних атомов углерода. Двойная связь является сочетанием σ - и π -связей.

Получение: 1) Крекинг алканов:

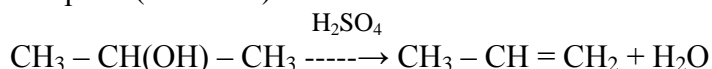


2) Реакции элиминирования – отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи.

а) Дегидрогалогенирование происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогениды:

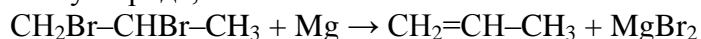


б) Дегидратация спиртов ($t > 150^\circ C$):

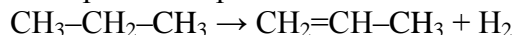


Правило Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода (т.е. связанного с наименьшим числом атомов водорода).

в) Дегалогенирование происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами:

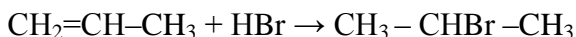


г) Дегидрирование алканов проводят при $500^\circ C$:

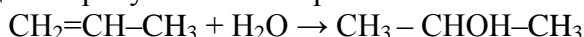


Химические свойства: Реакции присоединения протекают по электрофильному механизму (A_E).

1) Гидрогалогенирование

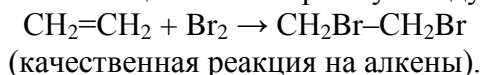


2) Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот:



Правило Марковникова: при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи. Правило Марковникова объясняется $+I$ -эффектом углеводородных радикалов.

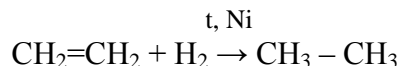
3) Галогенирование. Алкены обесцвечивают бромную воду:



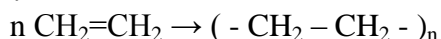
4) Окисление: а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (*реакция Вагнера*):



5) Гидрирование:



6) Реакция полимеризации:



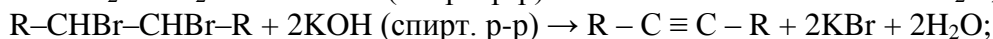
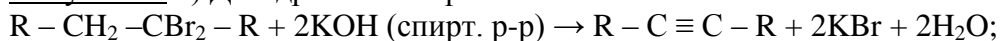
2. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

Алкины – непредельные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

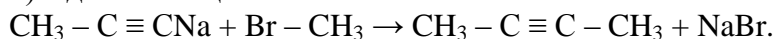
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) изомерия положения тройной связи; 3) межклассовая изомерия с алкадиенами.

Строение: sp -гибридизация атомов углерода, σ -связи располагаются на одной линии под углом 180° друг к другу, две π -связи образованы р-электронами соседних атомов углерода и располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Тройная связь является сочетанием одной σ - и двух π -связей.

Получение. 1) Дегидрогалогенирование:



2) Удлинение цепи:

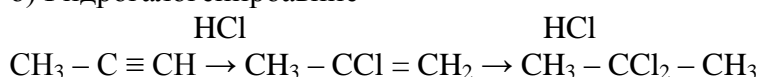


Химические свойства. 1) Реакции электрофильного присоединения протекают медленнее, чем для алкенов. Продукты определяются правилом Марковникова.

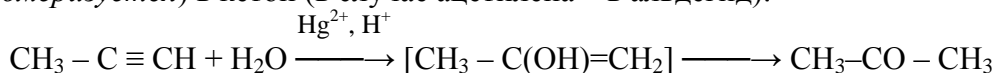
а) Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду:



б) Гидрогалогенирование



в) Гидратация (*реакция Кучерова*) протекает в две стадии. На первой стадии образуется неустойчивый непредельный спирт (*енол*), который затем изомеризуется (*таутомеризуется*) в кетон (в случае ацетилена – в альдегид):

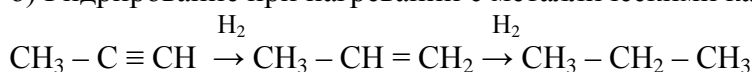


2) Реакции окисления и восстановления.

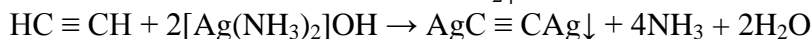
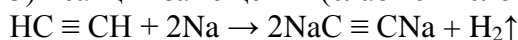
а) Окисление перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



б) Гидрирование при нагревании с металлическими катализаторами:

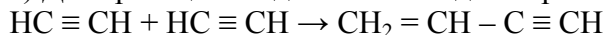


3) Реакция замещения (слабые кислотные свойства)

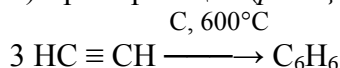


4) Полимеризация.

а) Димеризация по действию водного раствора $CuCl$ и NH_4Cl :



б) Тримеризация (*реакция Зелинского*) с образованием бензола:

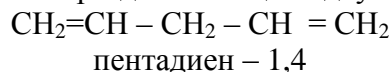


7. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения, химические свойства.

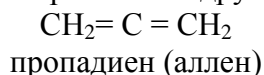
Алкадиены (диены) – непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

Различают следующие типы двойных связей в алкадиенах:

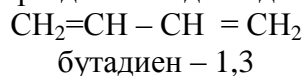
1) *изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями:



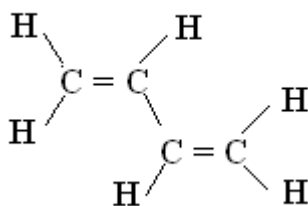
2) *кумулярованные* двойные связи примыкают друг к другу:



3) *сопряженные* двойные связи разделены одной двойной σ -связью:

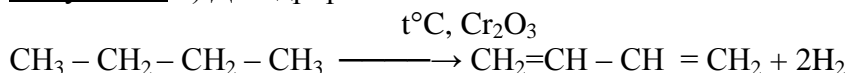


Строение: sp^2 -гибридизация атомов углерода, все атомы углерода лежат в одной плоскости:

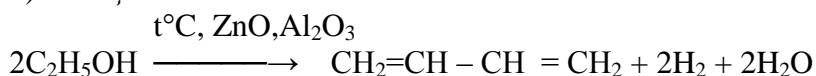


π -электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода. Порядок связей С – С – промежуточный между 1 и 2.

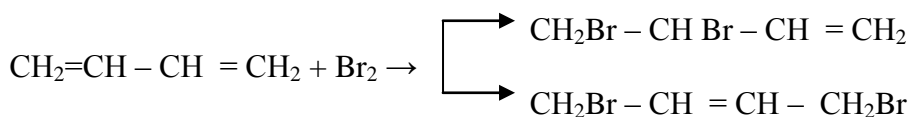
Получение: 1) Дегидрирование алканов



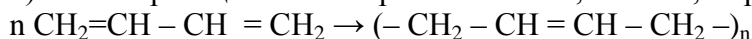
2) Реакция Лебедева:



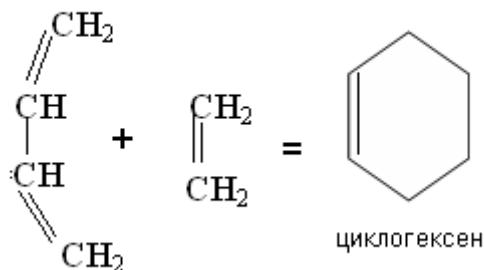
Химические свойства: 1) Реакции электрофильного присоединения. В зависимости от условий реакции может происходить 1,2- и 1,4-присоединение:



2) Полимеризация может протекать как 1,2- или 1,4-присоединение:



3) Диеновый синтез (реакция Дильса – Альдера) – 1,4-присоединение алкена:



1.4. Лекция № 4 (2 часа)

Тема: «Алкадиены. Изопреноиды и терпены. Терпеноиды»

1.4.1. Вопросы лекции:

1. Алкадиены.
2. Изопреноиды и терпены
3. Терпеноиды

1.4.2. Краткое содержание вопросов:

1. Алкадиены.

Строение алкадиенов

Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод — углеродные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

- 1) углеводороды с кумулированными двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. Например, пропadiен или аллен ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$);
- 2) углеводороды с изолированными двойными связями, т.е. разделенными двумя и более простыми связями. Например, пентадиен -1,4 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$);
- 3) углеводороды с сопряженными двойными связями, т.е. разделенными одной простой связью. Например, бутадиен -1,3 или дивинил ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен

Химические свойства алкадиенов

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 — **гибридном состоянии**, что означает расположение этих атомов в одной плоскости и наличие у каждого из них одной р-орбитали, занятой одним электроном и расположенной перпендикулярно к упомянутой плоскости.

Перекрытие электронных облаков между C_1-C_2 и C_3-C_4 больше, чем между C_2-C_3 . р-Орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом, т.е. не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и также между вторым и третьим.

Отсюда видно, что связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой s-связью, а обладает некоторой плотностью р-электронов, т.е. слабым характером двойной связи. Это означает, что s- электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле отсутствуют в классическом понимании одинарные и двойные связи, а наблюдается делокализация р-электронов, т.е. равномерное распределение р-электронной плотности по всей молекуле с образованием единого р-электронного облака. Взаимодействие двух или нескольких соседних р-связей с образованием единого р-электронного облака, в результате чего происходит передача взаимовлияния атомов в этой системе, называется эффектом сопряжения.

Таким образом, молекула бутадиена-1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей.

Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2-присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4-присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4-присоединения является основным.

Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов

2. Изопrenoиды и терпены

Изопrenoиды – это обширная группа природных соединений, распространенная в растительном и животном мире. Многие из них содержатся в природных источниках в очень малых количествах (порядка $10^{-6}\%$), другие же в значительных количествах – порядка нескольких процентов от веса тех частей растений, где они содержатся.

Название их связано с тем, что углеродный скелет изопrenoидов состоит из звеньев изопрена:

Биосинтез изопrenoидов начинается с образования пирофосфатного производного изопрена (т.н. "активный изопрен"), из которого путем различных комбинаций образуются тысячи известных соединений этого класса.

Изопrenoиды подразделяются на терпены, каротиноиды и стероиды.

В общем классе терпенов выделяются понятия собственно терпенов и терпеноидов.

Терпены — это ненасыщенные углеводороды с числом углеродных атомов, кратным пяти. Название «терпен» происходит от слова терпентин — скипидар, который представляет собой эфирное масло хвойных. Терпены можно рассматривать как производные изопрена.

Терпеноиды — это кислородсодержащие терпены. Считают, что терпены и терпеноиды по численности превосходят все другие вещества вторичного происхождения. Их известно уже около 10 тысяч.

C₅ Изопрен
C₁₀ Компоненты эфирных масел
C₁₅ Компоненты эфирных масел, абсцизовая кислота
C₂₀ Компоненты смол, гиббереллины
C₂₅ Компоненты смол
C₃₀ Компоненты смол, стероиды
C₄₀ Каротиноиды
Политерпены Полипренолы. Каучук. Гутта

Изопрен -газ. Он обычно содержится в растениях в очень малых количествах, и обнаружить его можно только с помощью очень чувствительных методов. Но в определенных условиях количество изопрена, выделяемого растением, может резко возрасти. Это происходит при интенсивном освещении, высокой температуре и низкой концентрации CO₂ в воздухе. В растениях встречаются производные изопрена — диметилаллилпирофосфат (ДМАПФ) и изопентилпирофосфат (ИПФ). Это промежуточные продукты синтеза терпенов. Они не накапливаются, а претерпевают быстрые превращения.

В растениях изопрен часто образует боковые цепи у различных соединений. Например, остол — компонент лекарственного растения дягиля, которое используется при желудочно-кишечных заболеваниях, является кумарином с изопреноидной боковой цепью. Фитогормоны цитокинины в качестве боковой цепи также имеют остаток изопрена.

Терпены и терпеноиды — компоненты эфирных масел. Мирцен и оцимен — C₁₀-ациклические терпены. Мирцен содержится в эфирном масле сумаха, хмеля, мирция, оцимен - базилика.

3. Терпеноиды

Более важную роль в составе эфирных масел играют терпеноиды — альдегиды и спирты. Известны спирты линалоол, гераниол, цитронеллол. Линалоол имеет запах ландыша и содержится в цветках ландыша, в эфирном масле апельсина, кориандра, мяты. В растениях встречаются его сложные эфиры с муравьиной, уксусной, валериановой кислотами. Смеси таких эфиров определяют аромат многих плодов, например, персиков.

Гераниол обладает запахом розы и встречается в составе ряда эфирных масел (розы, эвкалипта). Цитронеллол также имеет запах розы и входит в состав масел розы, герани и др. При окислении гераниола образуется альдегид цитраль. Он входит в состав лимонного, вербенового и других эфирных масел.

Лимонен, α-терпинен и силвестрен — моноциклические терпены. Наиболее распространен лимонен, содержащийся в эфирном масле плодов citrusовых, тмина, укропа, в скипидаре и т. д. α-Терпинен выделен из можжевельника, силвестрен — из скипидара.

К кислородсодержащим соединениям относятся ментол и камфора. Ментол является главной составной частью масла мяты, из которого его выделяют в большом количестве и используют в фармацевтической промышленности и в косметике. Ментол — основной компонент валидола.

Камфора относится к бициклическим терпеноидам и, в отличие от всех рассмотренных выше соединений, представляет собой не жидкость, а твердое вещество. Она содержится в древесине и листьях камфорного лавра, который поначалу был единственным источником ее получения, позже была обнаружена камфорная полынь. Теперь камфору получают синтетическим путем из скипидара. Она широко применяется в медицине в качестве средства, возбуждающего сердечную деятельность.

Трициклический C₁₀-терпеноид тересанталлол входит в состав эфирного масла сандалового дерева. Из ароматной древесины сандаловых деревьев изготавливают веера, статуэтки, посуду и др.

К C_{15} -терпеноидам относятся ациклические спирты фарнезол и неролидол. Фарнезол найден во многих растениях (цветки ландыша, липы и др.). Неролидол содержится в эфирном масле цветков апельсина, в перуанском бальзаме. Он широко применяется в парфюмерной промышленности в качестве фиксатора, понижающего летучесть смешанных с ним ароматических веществ. Особенно ценятся фиксаторы с приятным запахом. Таким и является неролидол.

Из бергамотного, лимонного масел и из хвои выделен терпен, содержащий в молекуле одно кольцо, — бесаболон. В масле эвкалипта содержится гваякол. Его молекула состоит из двух колец. Из масла багульника выделен ледол, который имеет три кольца в молекуле.

1.5. Лекция № 5 (2 часа)

Тема: «Ароматические углеводороды (Арены)»

1.5.1. Вопросы лекции:

1. Понятие ароматичности карбоциклических соединений.
2. Номенклатура и изомерия ряда бензола.
3. Методы получения бензола и его гомологов.
4. Химические свойства.
5. Правила замещения в ароматическом кольце в производных и гомологах бензола

1.5.2. Краткое содержание вопросов:

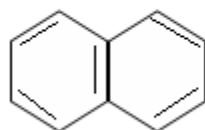
Понятие ароматичности карбоциклических соединений

Ароматические углеводороды (арены) – соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец – циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Общая формула ароматических углеводородов ряда бензола – C_nH_{2n-6} .

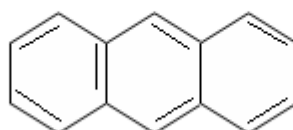
Критерии ароматичности.

- 1) Атомы углерода располагаются в одной плоскости.
- 2) Атомы углерода образуют циклическую систему.
- 3) Сопряженная система связей содержит $4n+2\pi$ -электронов (n – целое число).

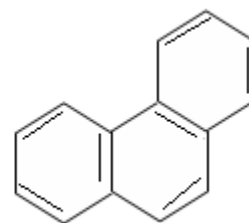
Конденсированные ароматические углеводороды – соединения, молекулы которых включают несколько бензольных колец, соединенных вдоль связи $C - C$. Простейшие соединения данного типа:



нафталин

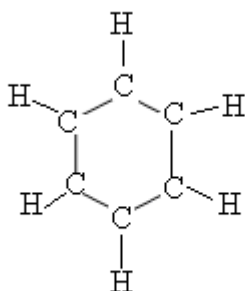


антрацен



фенантрин

Номенклатура и изомерия ряда бензола



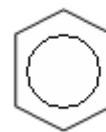
σ -скелет молекулы бензола

Бензол C_6H_6 – простейший ароматический углеводород.

Строение. Шесть атомов углерода, образующих правильный шестиугольник (σ -скелет), находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует три σ -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом

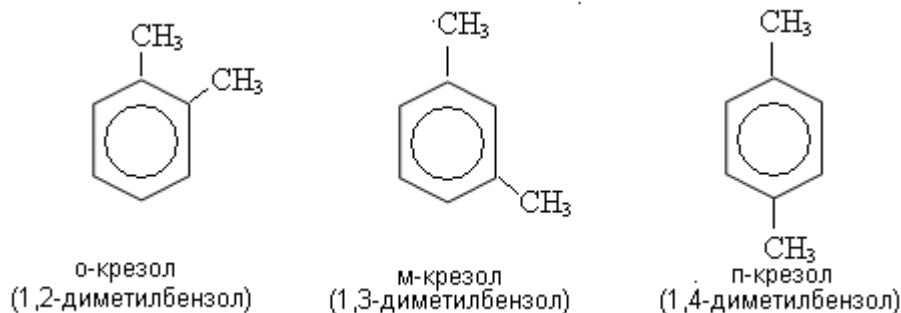
водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° :

Шесть p-электронов взаимодействуют между собой, образуя единое π -электронное



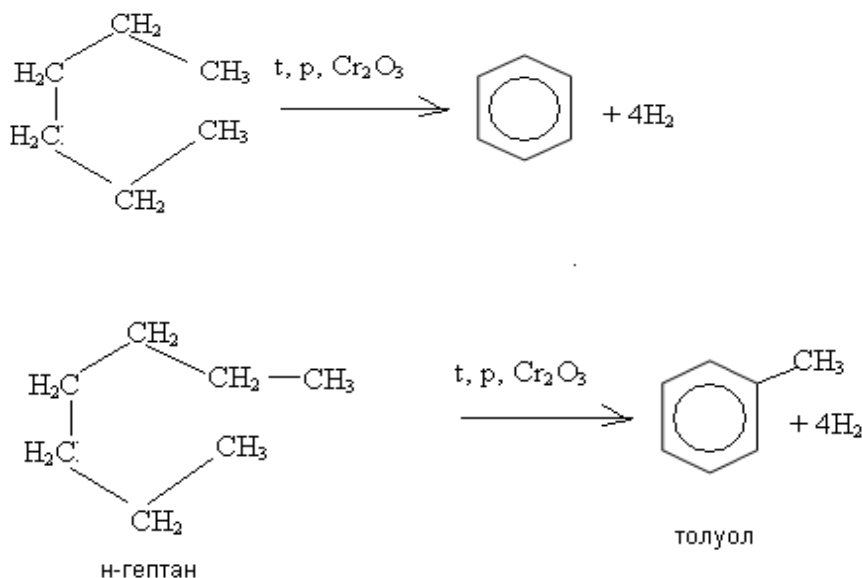
облако, которое изображают кружочком внутри шестичленного цикла: Порядок связи C – C равен 1,5.

Изомерия положения заместителей в бензольном кольце. Двухзамещенные бензолы могут существовать в виде трех изомеров, отличающихся положением заместителей относительно друг друга. Положение заместителей указывают с помощью приставок *орто*- (*o*-), *мета*- (*m*-), и *пара*(*p*-) или обозначают цифрами.

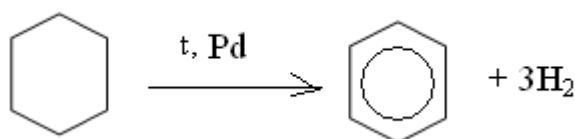


Методы получения бензола и его гомологов

1) Дегидроциклизация алканов:

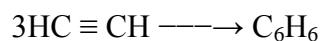


2) Дегидрирование циклогексана:

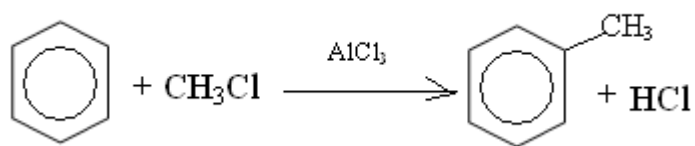


3) Тримеризация ацетилена:

C, 600°C



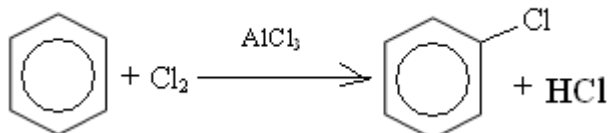
4) Реакция Фриделя-Крафтса – получение гомологов бензола:



. Химические свойства.

1) Реакции электрофильного замещения.

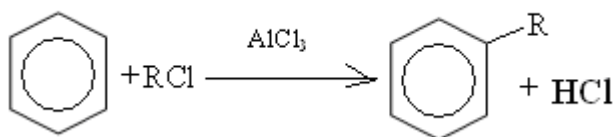
а) Галогенирование (катализаторы – кислоты Льюиса):



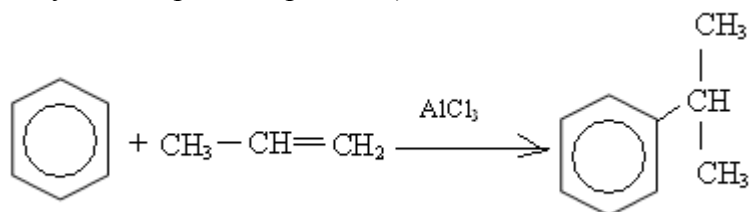
б) Нитрование. Бензол реагирует с *нитрующей смесью* (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



в) Алкилирование алкилгалогенидами и алкенами (*реакция Фриделя-Крафтса*):

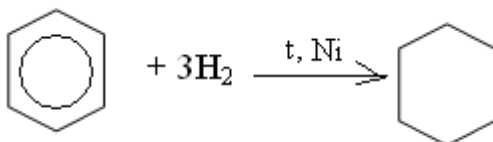


(R – углеводородный радикал).

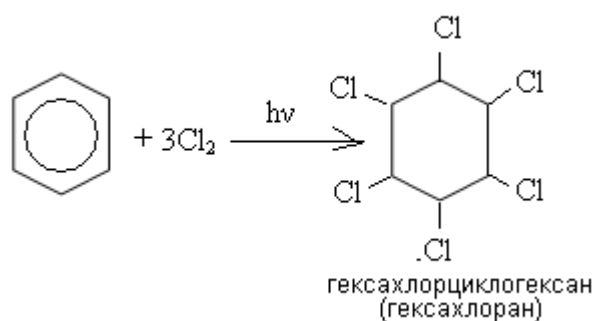


2) Реакции присоединения разрушают ароматическую систему и протекают в жестких условиях.

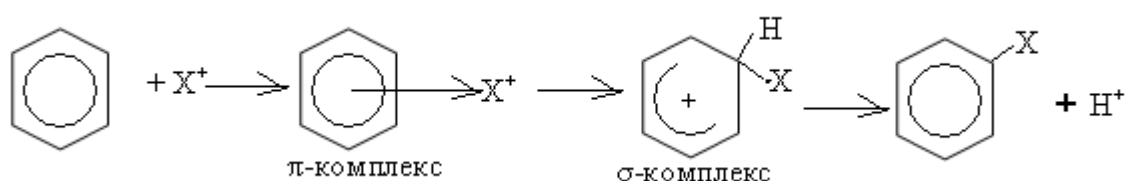
а) Гидрирование:



б) Радикальное хлорирование на свету:



Электрофильное замещение (S_E) – механизм реакции взаимодействия ароматических углеводородов с молекулами, содержащими электрофильные частицы.



На первой стадии образуется π -комплекс, в котором электрофильная частица притягивается к электронному облаку бензольного кольца. На второй стадии два электрона из π -системы идут на образование σ -связи C – X в σ -комплексе. При этом ароматичность нарушается. На последней стадии ароматичность восстанавливается за счет отщепления протона, поскольку два электрона связи C – H переходят в π -систему.

Правила замещения в ароматическом кольце в производных и гомологах бензола

Заместители в бензольном кольце оказывают влияние на распределение электронной плотности в кольце. Место вступления нового заместителя определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители 1-го рода (ортопараориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся электронодонорные группы: – R (+I), – OH (+M, – I), – NH₂ (+M, – I), – Gal (+M, – I). Все заместители 1-го рода (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца.

Заместители 2-го рода (метаориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся электроноакцепторные группы: – NO₂ (–M, –I), – COOH (–M), – CHO (–M), – SO₃H (–M), – CCl₃ (–I). Все заместители 2-го рода уменьшают активность бензольного кольца.

1.6. Лекция № 6 (2 часа)

Тема: «Спирты. Простые эфиры.»

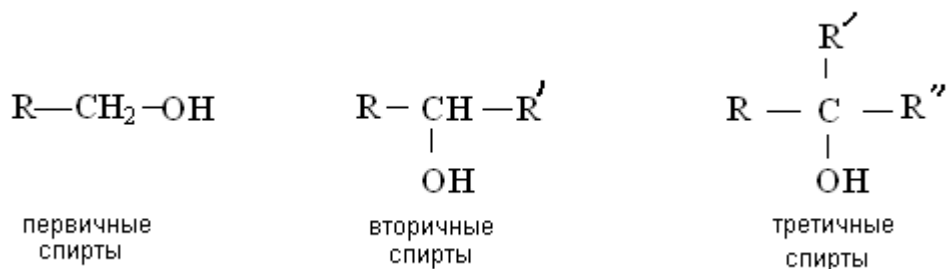
1.6.1. Вопросы лекции:

1. Номенклатура, классификация и изомерия спиртов.
2. Способы получения спиртов.
3. Химические свойства спиртов.
4. Способы получения и химические свойства простых эфиров.

1.6.2. Краткое изложение вопросов.

Номенклатура, классификация и изомерия спиртов. **Спирты** – продукты замещения водорода в углеводородах на гидроксильную группу. Общая формула спиртов

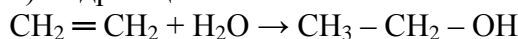
R – OH. По числу гидроксильных групп спирты делятся на одноатомные и многоатомные. В зависимости от того, с каким атомом углерода связана группа – OH различают первичные, вторичные и третичные спирты:



- Изомерия. 1) Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_9OH).
 2) Изомерия положения гидроксильной группы (начиная с C_3H_7OH).
 3) Межклассовая изомерия с простыми эфирами (начиная с C_3H_7OH).

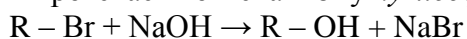
Способы получения спиртов.

1) Гидратация алкенов:

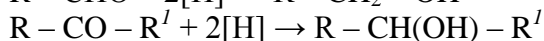
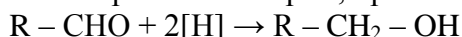


2) Гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей.

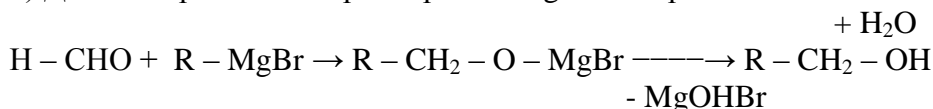
Реакция протекает по механизму *нуклеофильного замещения* (S_N):



3) Восстановление карбонильных соединений. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов – вторичные:



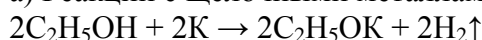
4) Действие реактивов Гриньяра $R - MgBr$ на карбонильные соединения:



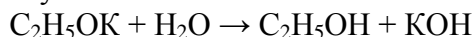
Из формальдегида в этой реакции получают первичные спирты, из других альдегидов – вторичные, из кетонов третичные.

Химические свойства. 1) Реакции с разрывом связи O – H.

а) Реакции с щелочными металлами:

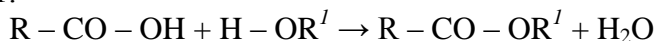


Спирты – более слабые кислоты, чем вода. Их соли (*алкоголяты*) полностью гидролизуются:



Кислотные свойства убывают от первичных к третичным спиртам.

б) Образование сложных эфиров под действием минеральных и органических кислот:



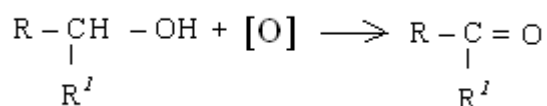
Атом водорода отщепляется от спирта, а группа – OH – от кислоты.

в) Окисление спиртов (перманганатом калия, хромовой смесью, оксидом меди (II)).

Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые, в свою очередь могут окисляться в карбоновые кислоты:

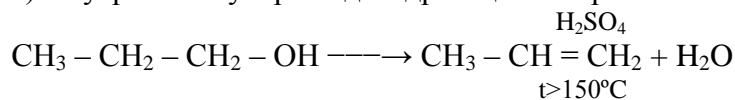


Вторичные спирты окисляются в кетоны:

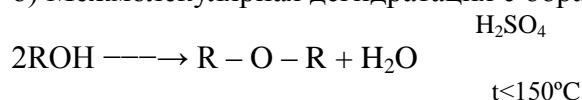


2) Реакции с разрывом связи C – O.

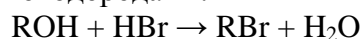
а) Внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов:



б) Межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров:



в) Слабые основные свойства спиртов проявляются в обратимых реакциях с галогеноводородами:



Основные свойства спиртов возрастают от первичных к третичным спиртам.

Простые эфиры – $\text{R} - \text{O} - \text{R}^1$ – соединения, в которых два углеводородных радикала связаны атомом кислорода. Если радикалы разные, то эфир называют *смешанным*.

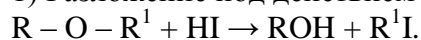
Получение. 1) Межмолекулярная дегидратация спиртов.

2) *Синтез Вильямсона* – действие алколюлятов на алкилгалогениды:

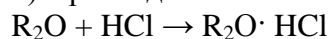


Химические свойства. Простые эфиры значительно менее реакционноспособны, чем спирты.

1) Разложение под действием йодоводорода:



2) Присоединение сильных кислот:



1.7. Лекция № 7 (2 часа)

Тема: «Фенолы и ароматические спирты»

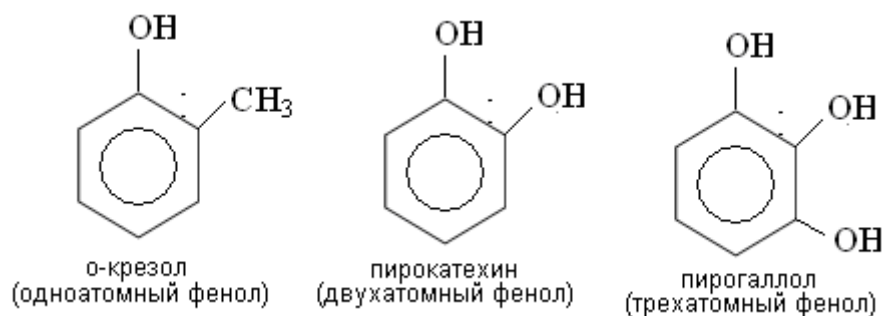
1.7.1. Вопросы лекции:

1. Классификация и номенклатура фенолов.
2. Промышленные и лабораторные способы получения фенолов.
3. Химические свойства.
4. Ароматические спирты.

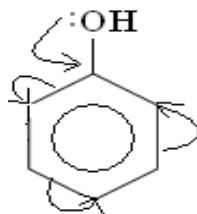
1.7.2. Краткое содержание вопросов.

Классификация и номенклатура фенолов.

Фенолы – производные ароматических углеводородов, в которых гидроксогруппа связана с атомом углерода бензольного кольца. По числу гидроксильных групп фенолы делят на *одноатомные* и *многоатомные*.



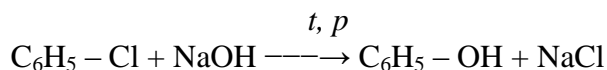
Строение. Неподделенная электронная пара атома кислорода втягивается в π -электронную систему бензольного кольца (+*M*-эффект группы OH):



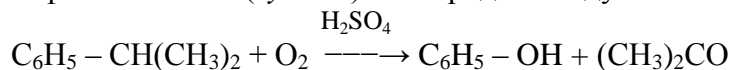
Это приводит к : а) увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, б) ослаблению связи O – H.

Промышленные и лабораторные способы получения фенолов

- 1) Выделение из каменноугольной смолы.
- 2) Гидролиз хлорбензола:

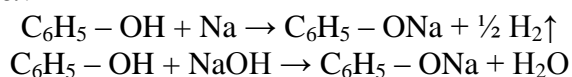


- 3) Окисление изопропилбензола (*кумола*) кислородом воздуха:

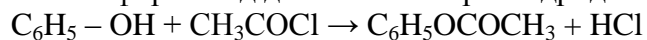


Вопрос № 3. Химические свойства

1) Фенол – слабая кислота. При действии на него щелочных металлов или щелочей образуются соли – *феноляты*:

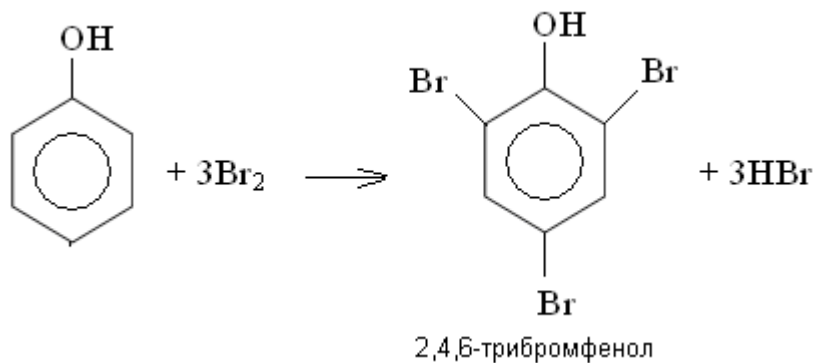


- 2) Образование сложных эфиров под действием хлорангидридов кислот:

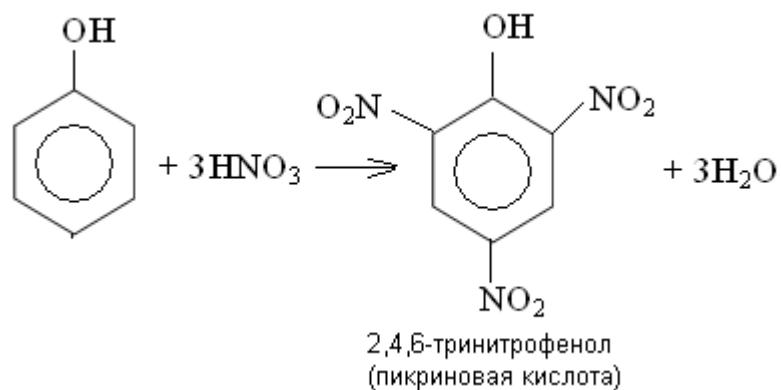


3) Реакции электрофильного замещения в феноле протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах.

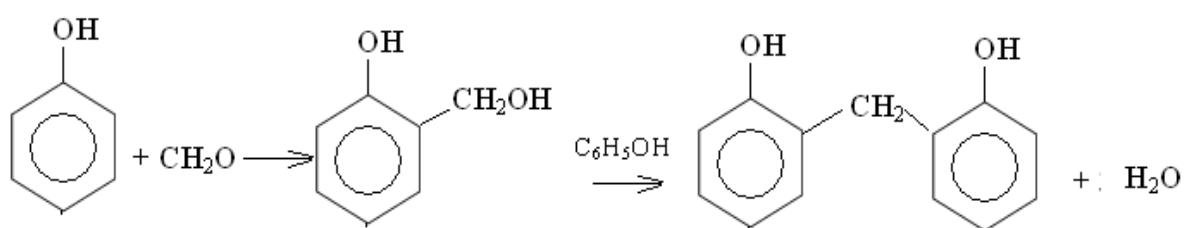
- а) Бромирование (с бромной водой) – качественная реакция на фенол



б) Нитрование:

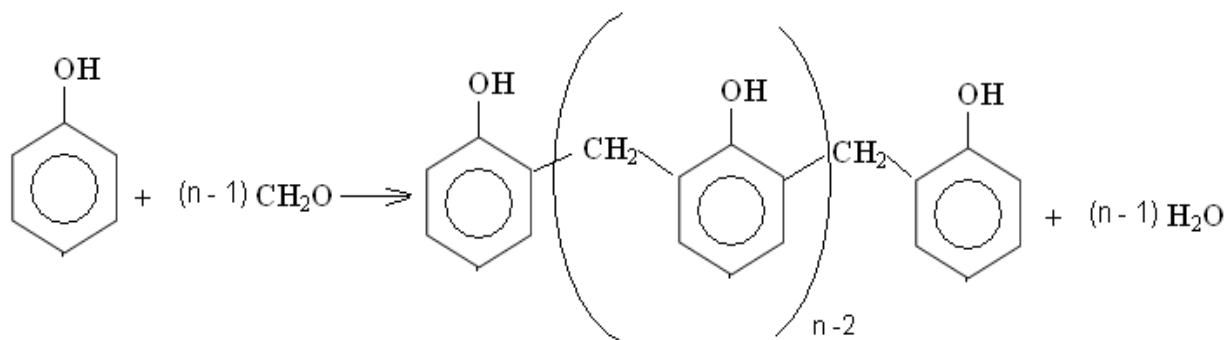


в) Реакция конденсации с формальдегидом:



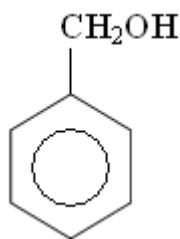
Поликонденсация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) из мономеров, сопровождающаяся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта и др.). В реакции поликонденсации вступают соединения, содержащие функциональные группы.

Пример. Поликонденсация фенола с формальдегидом:



Ароматические спирты

Ароматические спирты – производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксигруппу в боковой цепи. Простейший ароматический спирт – *бензиловый*:



1.8. Лекция № 8 (2 часа)

Тема: «Оксосоединения: альдегиды и кетоны.»

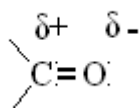
1.8.1. Вопросы лекции:

1. Номенклатура и изомерия.
2. Методы получения.
3. Химические свойства
4. Ароматические альдегиды и кетоны

1.8.2. Краткое содержание вопросов.

Номенклатура и изомерия

Карбонильные соединения – соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу:



Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует 3 σ -связи (одна из них связь C – O), которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода. двойная связь C = O является сочетанием σ - и π -связей; она сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к кислороду. Химическая активность карбонильных соединений тем выше, чем больше заряд на атоме углерода.

Альдегиды R – CH = O – соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и с атомом водорода.

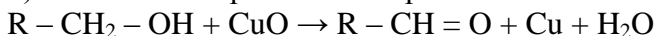
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) межклассовая изомерия с кетонами.

Кетоны – R – CO – R' - соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.

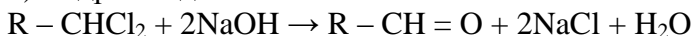
Изомерия: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения карбонильной группы; 3) межклассовая изомерия с альдегидами.

Методы получения.

1) Окисление первичных спиртов:



2) Гидролиз дигалогеналканов:



3) Окисление вторичных спиртов.

4) Гидратация алкинов.

5) Декарбоксилирование кальциевых солей карбоновых кислот:

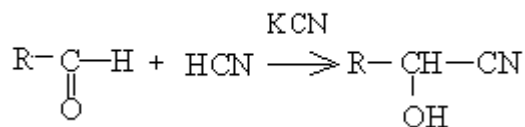


6) Гидролиз дигалогеналанов.

Химические свойства.

1) Реакция нуклеофильного присоединения по двойной связи C = O.

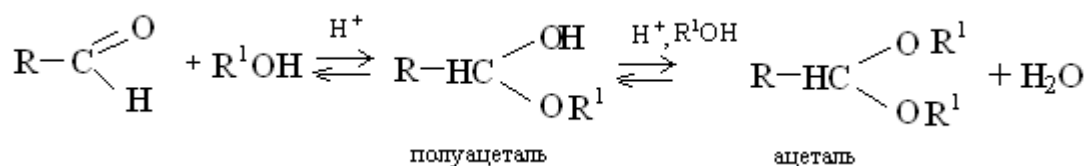
а) Присоединение циановодородной (синильной) кислоты:



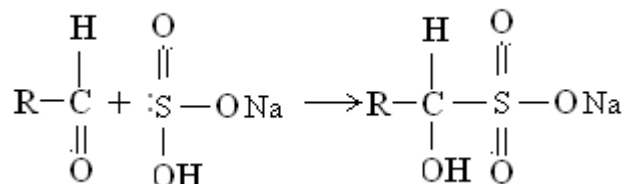
Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения оксикислот.

б) Присоединение спиртов с образованием ацеталей и полуацеталей. *Полуацетали* – соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (- OR)

группами. *Ацетали* – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами:

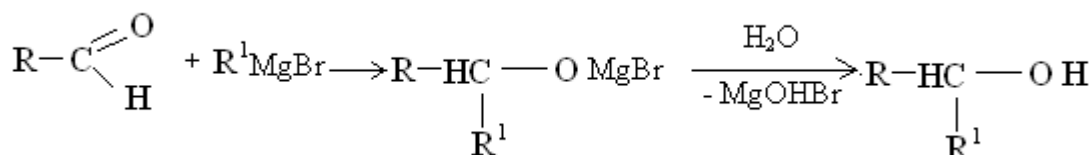


в) Присоединение гидросульфитов.

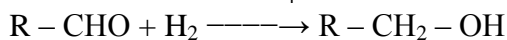


Полученные соединения нерастворимы в избытке гидросульфита. Это свойство используется для выделения альдегидов из смесей.

г) Присоединение реактива Гриньяра дает вторичные спирты.

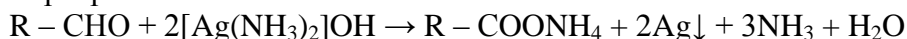


д) Гидрирование.

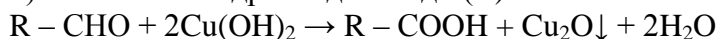


1) Окисление. Альдегиды очень легко окисляются в карбоновые кислоты или их соли – это качественная реакция на альдегиды.

а) Реакция «серебряного зеркала» - окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра:



б) Окисление гидроксидом меди (II).



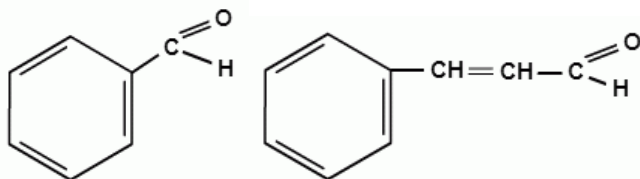
1) Кетоны менее активны в реакциях *нуклеофильного присоединения*, чем альдегиды.

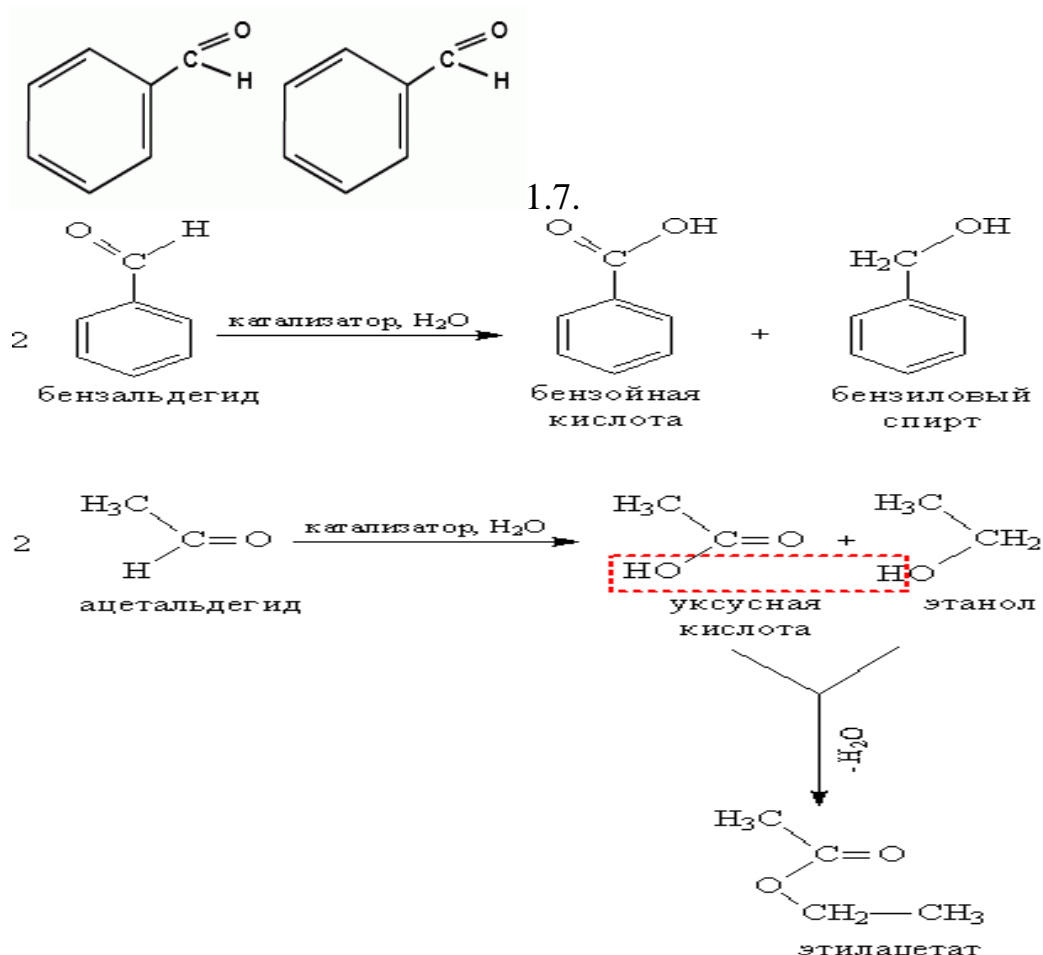
2) Присоединение реактива Гриньяра приводит к образованию третичных спиртов.

3) При гидрировании кетонов образуются вторичные спирты.

4) Кетоны окисляются с большим трудом и не реагируют с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ароматические альдегиды и кетоны.





1.9. Лекция № 9 (2 часа)

Тема: « Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства»

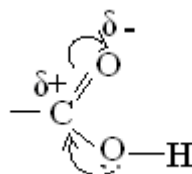
1.9.1. Вопросы лекции:

1. Изомерия и номенклатура. Классификация
2. Методы получения
3. Химические свойства
4. Сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды кислот.

1.9.2. Краткое содержание вопросов.

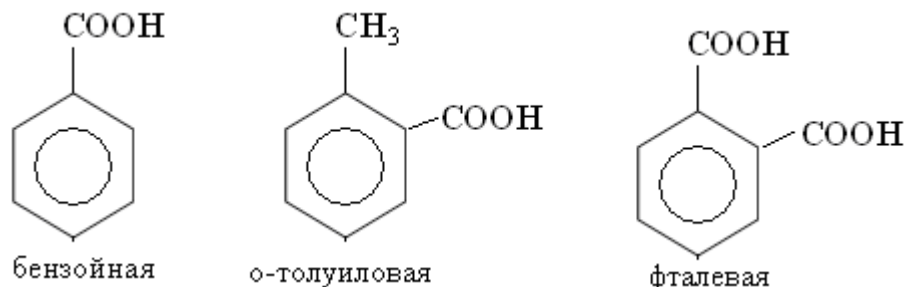
Изомерия и номенклатура. Классификация

Карбоновые кислоты – соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу – COOH. Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, которые оказывают взаимное влияние друг на друга:



Неподеленная электронная пара кислорода в гидроксильной группе смещена в сторону карбонильного углерода (+М-эффект группы OH). Это ослабляет связь O – H (увеличивает кислотные свойства) и уменьшает частичный положительный заряд на атоме углерода (ослабляет активность карбонильной группы).

Карбоновые кислоты делятся: 1) по числу карбоксильных групп на *монокарбоновые*, или одноосновные (НСООН – муравьиная, CH_3COOH – уксусная, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеариновая и т.д.), *дикарбоновые*, или двухосновные (НООС – СООН – щавелевая, $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ – адипиновая и т.д.); 2) по строению углеводородного радикала на *алифатические* – насыщенные, ненасыщенные ($\text{CH}_2=\text{CH} - \text{COOH}$ – акриловая, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновая), *ароматические*

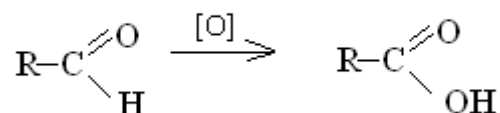


3) по наличию других функциональных групп *оксикислоты* – содержат гидроксильную группу ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ – молочная), *оксокислоты* – содержат карбонильную группу ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ – пировиноградная).

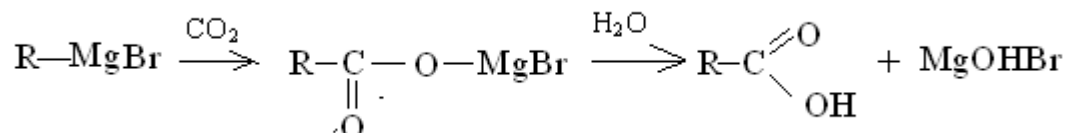
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) межклассовая изомерия со сложными эфирами.

Методы получения.

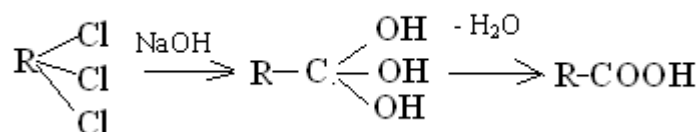
1) Окисление альдегидов. В качестве окислителей применяются KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



2) Использование *реактива Гриньяра* по схеме:

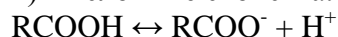


3) Гидролиз галогенозамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

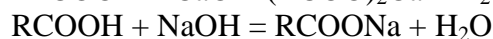
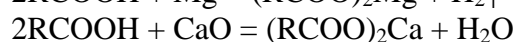
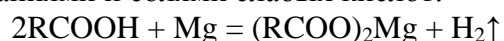


Химические свойства.

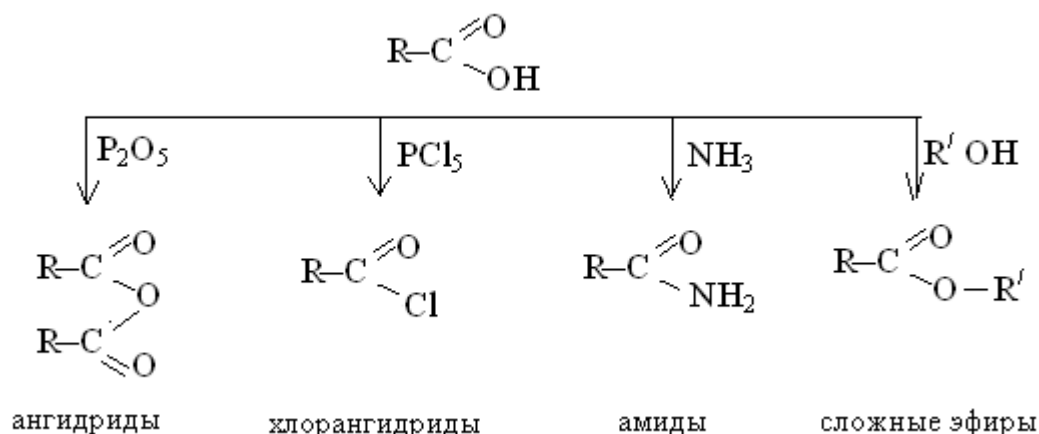
1) Кислотные свойства:



Карбоновые кислоты реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:

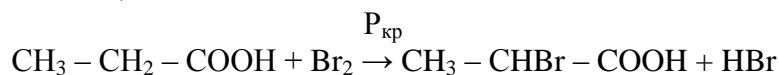


1) Образование функциональных производных



Все функциональные производные легко гидролизуются с образованием исходной кислоты.

3) Галогенирование в присутствии красного фосфора с образованием α -галогенозамещенных кислот:

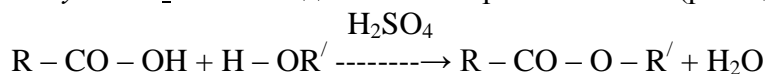


α -Галогенозамещенные кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые, за счет I-эффекта атома галогена.

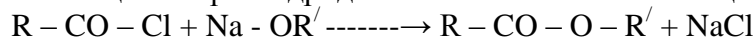
Сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды кислот

Сложные эфиры – производные карбоновых кислот, у которых атом водорода в карбоксильной группе замещен на углеводородный радикал. Общая формула $\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{R}'$.

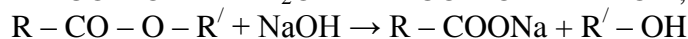
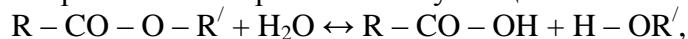
Получение. 1. Взаимодействие спиртов и кислот (реакция *этерификации*):



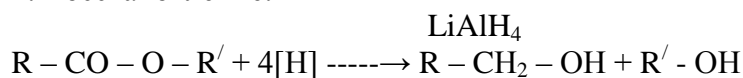
2. Реакция хлорангидридов кислот с алкоголями щелочных металлов:



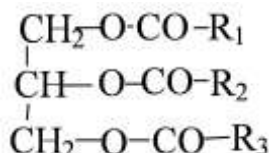
Химические свойства. 1. Гидролиз под действием воды – обратимая реакция. Для смещения равновесия вправо используют щелочи:



2. Восстановление:



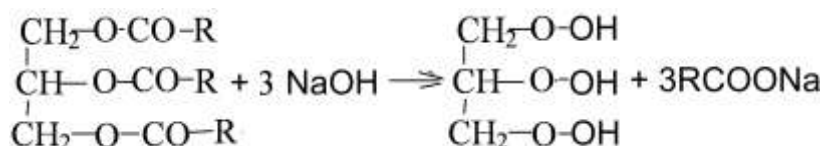
Жиры – вещества растительного и животного происхождения, состоящие из смесей триглицеридов – сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот. Общая формула триглицеридов:



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – радикалы высших жирных кислот.

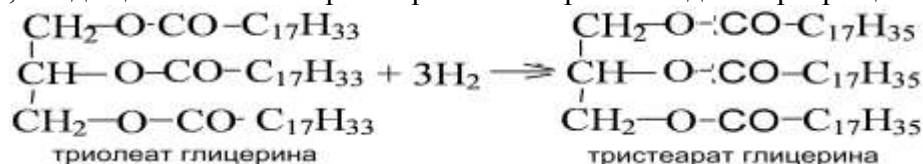
Жиры, образованные предельными кислотами, – твердые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Химические свойства. 1. Гидролиз: обратимый под действием воды или необратимый под действием щелочей (*омыление*).



При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами*.

2. Гидрогенизация жиров – присоединение водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жиров. При этом жиры из жидких превращаются в твердые:



1.10. Лекция № 10 (2 часа)

Тема: «Окси- и оксокислоты. Оптическая изомерия»

1.10.1. Вопросы лекции:

1. Строение и свойства оксикислот
2. Строение и свойства оксокислот
3. Химические свойства окси- и оксокислот
4. Оптическая изометрия

1.10.2. Краткое содержание вопросов.

1. Строение и свойства оксикислот

Оксикислоты (оксикарбоновые кислоты или гидроксикислоты) — карбоновые кислоты, в которых одновременно содержатся карбоксильная и гидроксильная группы, например молочная кислота: $\text{CH}_3\text{--CH(OH)--COOH}$. Оксикислоты проявляют все свойства, характерные для кислот (диссоциация, образование солей, сложных эфиров и т. д.), и свойства, характерные для спиртов (окисление, образование простых эфиров и т. д.).

Распространение в природе

Оксикислоты весьма широко распространены в природе. Так, к оксикислотам относятся винная, лимонная, яблочная, молочная и некоторые другие природные кислоты, а их название отражает первичный природный источник, в котором было найдено данное вещество.

Методы синтеза

Получение α-оксикислот гидролизом оксинитрилов (циангидринов)

Получение α-оксикислот гидролизом галогенкарбоновых кислот

Получение β-оксикислот гидратацией непредельных кислот

Получение β-оксикислот по реакции Реформатского

Получение β-оксикислот ферментативным окислением предельных кислот в β-положение

δ- и γ-оксикислоты получают окислением циклических кетонов надкислотами (реакция Байера — Виллигера) с последующим гидролизом лактонов.

Химические свойства

Гидроксикислоты — химически активные вещества. Наличие в составе их молекул двух видов функциональных групп (–COOH и –OH) позволяет им легко вступать в различные химические реакции, характерные для карбоновых кислот, спиртов, и типичные для самих гидроксикислот.

Реакции окисления спиртовых групп

Гидроксикислоты легко вступают в реакции окисления спиртовых групп, что обуславливает образование оксокислот — альдегидо- и кетокислот. Например, молочная кислота, окисляясь, превращается в пировиноградную:

Окисление оксикислот при нагревании с концентрированными минеральными кислотами

При нагревании с концентрированной серной кислотой лимонная кислота сначала разлагается на муравьиную и ацетондикарбоновую кислоты:

В подобную реакцию вступает и молочная кислота:

В результате окисления образуется муравьиная кислота и ацетальдегид.

Образование солей

Оксикислоты реагируют с гидроксидами или солями металлов, образуя кислые или средние соли.

Например, образование кислой и средней солей тартратной кислоты происходит следующим образом.

На первой стадии образуется кислая соль тартратной кислоты, которая практически не растворяется в воде:

На второй стадии образуется средняя соль, которая хорошо растворяется в воде :

При взаимодействии молочной кислоты и гидроксида цинка образуется лактат цинка :

Лимонная кислота реагирует с хлоридом кальция образуя цитрат кальция :

Оксикислотами называются соединения, содержащие две функциональные группы – карбоксильную и гидроксильную.

2. Строение и свойства оксокислот

Оксокислоты – гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную (альдегидную или кетонную) группы. В зависимости от взаимного расположения этих групп различают α-, β-, γ- и т.д. оксокарбоновые кислоты.

Методы получения.

Для получения оксокислот применимы обычные методы введения карбоксильной и оксогрупп. Специфический метод синтеза β-кетокислот – сложноэфирная конденсация.

Оксокислотами называются соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную группы.

К **оксокислотам** относятся альдегидокислоты (содержат альдегидную и карбоксильную группы) и кетонкислоты (содержат кетонную и карбоксильную группы)

Для названия окси- и оксокислот используют тривиальную и международную (ИЮПАК) номенклатуры. По номенклатуре ИЮПАК названия образуются также, как и обычным кислотам с добавлением префиксов «окси-», «оксо- или кето-». Назовем некоторые кислоты по тривиальной и международной номенклатурам:

$$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH} \end{array}$$
 молочная кислота, 2-оксипропановая кислота

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{HOOC} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$$
 яблочная кислота, 2-окси-1,4-бутандиовая кислота

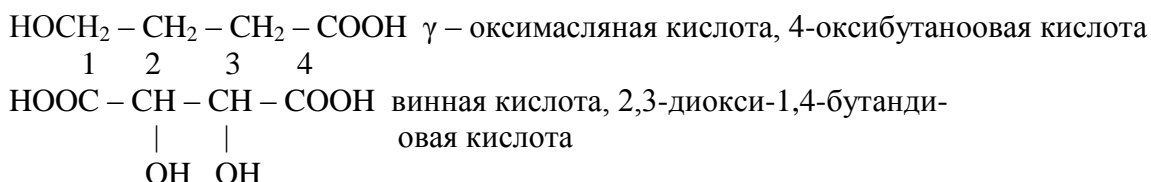
$$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{HOC} - \text{COOH} \end{array}$$
 глиоксалева кислота, 1-карбокси-2-аль-этановая кислота

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ \text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{COOH} \end{array}$$
 пировиноградная, 2-оксопропановая кислота

$$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH} \end{array}$$
 α-оксимасляная кислота, 2-оксибутановая кислота

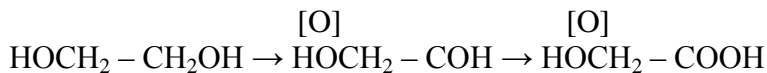
$$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$$
 β-оксимасляная кислота, 3-оксибутановая кислота

γ

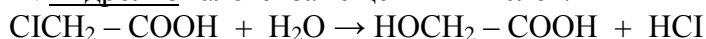


Способы получения окси- и оксокислот

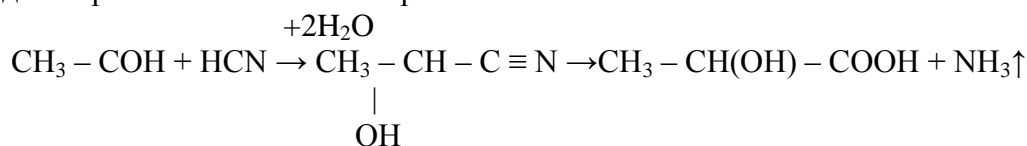
1. Неполное окисление гликолей.



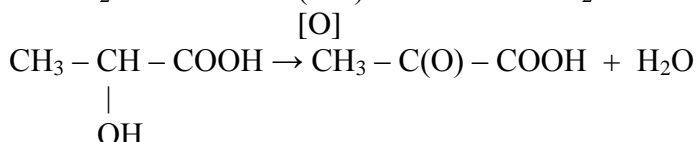
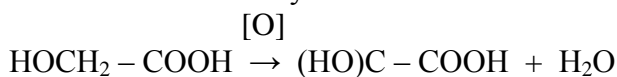
2. Гидролиз галогензамещенных кислот.



3. Действием синильной кислоты на альдегиды и кетоны, с последующим разложением водой образовавшихся оксинитрилов.



4. Оксокислоты получают окислением оксикислот.



3. Химические свойства окси- и оксокислот

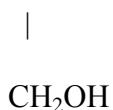
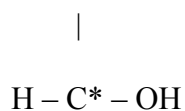
Так как они содержат функциональные гидроксильные, альдегидные, кетонные и карбоксильные группы, то они вступают в химические реакции спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Особое внимание следует обратить на свойственные оксикислотам оптической изомерии и некоторым кетонокислотам кето-енольную таутомерию.

Оптическая (зеркальная) изомерия наблюдается у органических веществ, содержащих один или несколько асимметрических атомов углерода. Асимметрический углеродный атом — это атом, у которого все четыре валентности заняты различными группами. Вещества, имеющие в своем составе асимметрический углеродный атом являются оптически активными, т.е. обладают способностью изменять угол вращения плоскости поляризации поляризованного света. Для оптически активных соединений характерно существование зеркальных изомеров, отличающихся расположением атомов в пространстве. Два зеркальных изомера называются антиподами. Один антипод вращает поляризованный луч направо, другой — налево, что обозначается знаками (+) и (–). Каждый антипод относят к Д- и L-ряду. Отнесение к Д- и L-ряду определяют, сравнивая структуру данного соединения со стандартом, в качестве которого принят глицериновый альдегид.

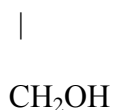
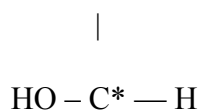
Для пространственного изображения оптических изомеров пользуются проекционными формулами Фишера:





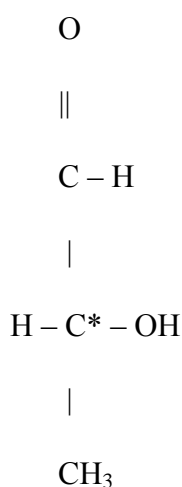
Д-глицериновый альдегид
асимметрическом

углеродном атоме находится
справа)

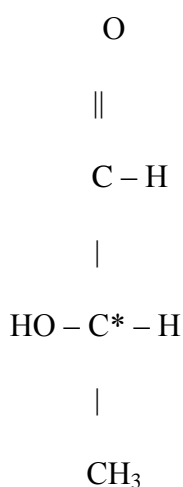


Л- глицериновый альдегид (-ОН группа при
асиммет-

рическом углеродном атоме расположена слева)

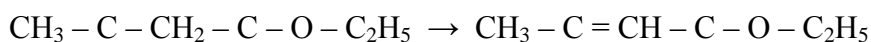


Д-молочная кислота

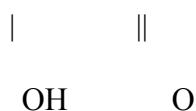


Л- молочная кислота

Атомы водорода метиленовой группы ацетоуксусного эфира, находящиеся между двумя карбонильными группами обладают подвижностью. Атом кислорода может присоединить один из них, образуя енольную форму. Эта реакция является обратимой. Изомеры обратимо переходящие друг в друга называются таутомерными формами, а явление – таутомерией. В данном случае имеет место кето- енольная таутомерия:



кетонная форма ацетоук-
сусного эфира



енольная форма ацетоуксусного
эфира

4. Оптическая изомерия

Для окси-, аминокислот, углеводов традиционно используют вместо более общей R,S-номенклатуры - D,L-номенклатуру. В этой номенклатуре определяется относительная конфигурация хирального центра, эталоном являются конфигурации D- и L-

глицеринового альдегида.

2,3-Диоксипропаналь (глицериновый альдегид)

Количество стереоизомеров: $2n = 2$ (n =количество C^* , 1), т.е. имеется пара энантиомеров или оптических антиподов.

Для изображения конфигураций D- и L- энантиомеров используются проекции Фишера. Для их написания выполняются следующие правила:

1. В верхней части проекции располагается группа содержащая $C1$ или старшая группа;

2. На горизонтали располагаются атом водорода и функциональная (-ОН) группа.

Альдегидная и - CH_2OH группы располагаются на вертикальной линии, а водород и гидроксил на горизонтальной.

Если гидроксил расположен справа – это D-конфигурация или D-ряд.

Если гидроксил расположен слева – это L- конфигурация или L-ряд.

Для того, чтобы установить R,S-конфигурацию приведенных энантиомеров, определяют старшинство групп по Кану – Ингольду – Прелог, которые в данном случае следующее (см. тему «Оптическая изомерия»):

ОН □ CHO □ CH_2OH □ H

(1) (2) (3) (4)

Делают четное число перестановок у хирального центра C^* , при этом младший заместитель должен располагаться в нижней части проекции Фишера. Определяют как изменяется старшинство заместителей у хирального центра: если по часовой стрелке, то это R- конфигурация, если против, то S- конфигурация.

Молочная кислота существует в виде пары энантиомеров ($nC^*=1$).

Рацемат молочной кислоты – D,L (□) молочная кислота имеет температуру плавления $180^{\circ}C$ (рацемат оптически неактивен, $[\alpha] = 0$)

В человеческом организме в процессе активной работы глюкоза, содержащаяся в мышцах, превращается в L (+) молочную кислоту. В процессе кисло-молочного брожения углеводы превращаются в D (-) молочную кислоту, либо в рацемат D,L (□).

Яблочная кислота

Старшинство заместителей:

ОН □ COOH □ CH_2COOH □ H

(1) (2) (3) (4)

Для того, чтобы рассмотреть стереоизомерию двухосновных оксикислот, необходимо ввести понятия эритро- и treo-конфигураций на примере строения стереоизомеров двухатомных спиртов.

В treo-конфигурации заместители (одинаковые или разные) находятся по разные стороны вертикали (в данном случае ОН-группы). В эритро-конфигурации заместители находятся по одну сторону вертикали. Если диол несимметричен, то он описывается полным набором изомеров. Стереоизомеры, которые не являются энантиомерами (зеркальными отражениями), называются диастереомерами.

Поскольку в эритрите два асимметрических атома углерода C_2 , то возможно существование четырех оптических изомеров $N=2^2=4$, т.е. двух пар энантиомеров. Поскольку эритрит симметричен, реально имеется одна пара и оптически неактивная мезо-форма.

1.11. Лекция № 11 (2 часа)

Тема: «Углеводы. Моносахариды. Классификация, химические свойства»

1.11.1. Вопросы лекции:

2. Классификация и строение.

3. Моносахариды. Альдозы. Изомерия.
4. Циклические формы моносахаридов. Таутомерия
5. Свойства моносахаридов
6. Сложные сахара.

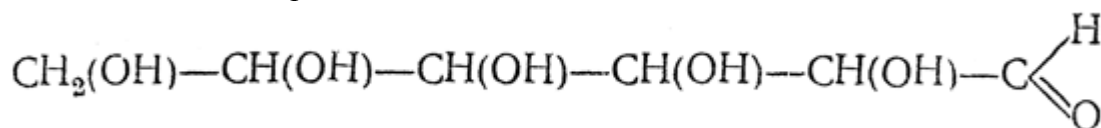
1.11.2. Краткое содержание вопросов.

Классификация и строение

Строение моносахаридов. Строение простейших оксиальдегидов и оксикетонов с двумя и тремя атомами углерода вытекает непосредственно из их свойств и способов образования. Установить строение даже простых углеводов, т. е. оксиальдегидов и оксикетонов, содержащих в молекуле четыре и больше атомов углерода, представило значительно более трудную задачу. Многолетние исследования строения углеводов показали, что простые углеводы или сахара, представляют собой в кристаллическом индивидуальном состоянии внутренние циклические полуацетали многоатомных альдегидо- или кетонспиртов. В растворах эти циклические формы находятся в состоянии равновесия со своими нециклическими формами, имеющими строение настоящих многоатомных альдегидо- или кетонспиртов.

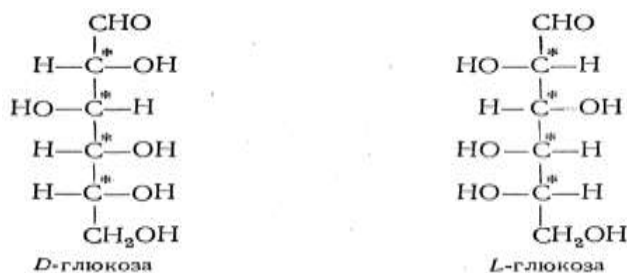
Альдегидные (кетонные) формулы моносахаридов. Первые сведения о строении углеводов были получены в 1860 г. Бертелло. На основании факта образования глюкозой $C_6H_{12}O_6$ сложных эфиров при нагревании ее с органическими кислотами Бертелло заключил, что глюкоза является многоатомным спиртом.

В 1869 г. А. А. Колли показал, что при почти количественно протекающей реакции глюкозы с хлористым ацетилом в молекулу глюкозы вступают четыре ацетильные группы и один атом хлора на место, очевидно, пяти гидроксильных групп, т. е. глюкоза должна была бы быть пятиатомным спиртом. Поскольку глюкоза обладает восстанавливающими свойствами и способна окисляться в кислоту с тем же числом углеродных атомов, можно было думать, что шестой атом кислорода в глюкозе входит в альдегидную группу. На основании этого для глюкозы была предложена (А. Байер, Фиттиг, 1870—1871) формула пятиатомного альдегидспирта:



Вопрос № 2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия

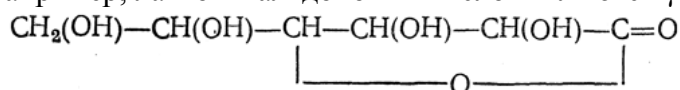
Моносахариды содержат асимметрические углеродные атомы: тетразы — два асимметрических углеродных атома, пентозы — три, гексозы — четыре. Благодаря этому у моносахаридов мы встречаем большое число стереоизомеров, которые удобно изображать, пользуясь проекционными формулами Э. Фишера. Упрощенное проекционное изображение углеродного скелета молекулы гексозы (с четырьмя асимметрическими атомами углерода) дано на рис. 40. Для альдогексозы, имеющей четыре асимметрических атома углерода, число стереоизомеров, в согласии с формулой $N = 2^n$, будет равно $2^4 = 16$ (одним из них является природная глюкоза). У альдогексоз (так же как и у кетогексоз) половина оптически деятельных стереоизомеров является антиподами другой половины. Таким образом, 16 стереоизомеров альдогексоз образуют 8 пар антиподов, подобно тому как 4 стереоизомера системы с двумя асимметрическими атомами образуют 2 пары антиподов. Например, природной D-глюкозе соответствует синтетически полученный антипод:



Циклические формы моносахаридов. Таутомерия

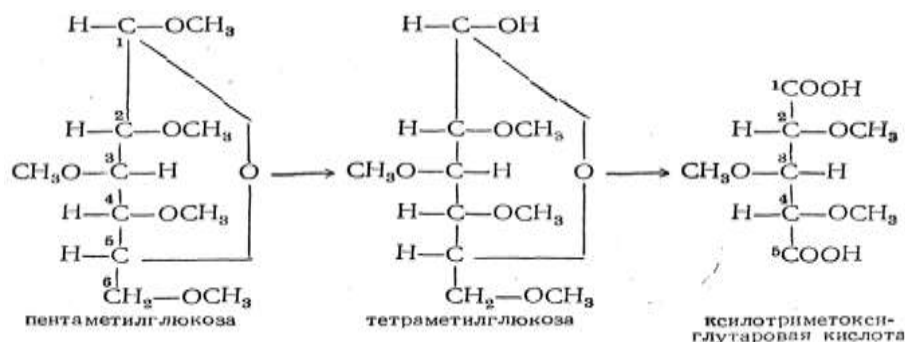
Пиранозы и фуранозы. Со времен работ Толленса, и особенно после формулирования теории напряжения Байера, для циклических полуацеталей моносахаридов принимали существование пятичленного бутиленоксидного, или γ -окисного кольца.

Считалось, что здесь проявляется постулируемая теорией напряжения легкость образования пятичленных циклов; в качестве косвенного подтверждения приводили тот факт, что, например, лактоны альдоновых кислот являются γ -лактонами:



В 20-х годах нашего века возникли сомнения в правильности формул с пятичленными циклами. Исследования, проведенные в 1925—1930 гг., показали, что моносахариды (глюкоза, манноза, галактоза и др.) обычно содержат не пяти-, а шестичленные кольца.

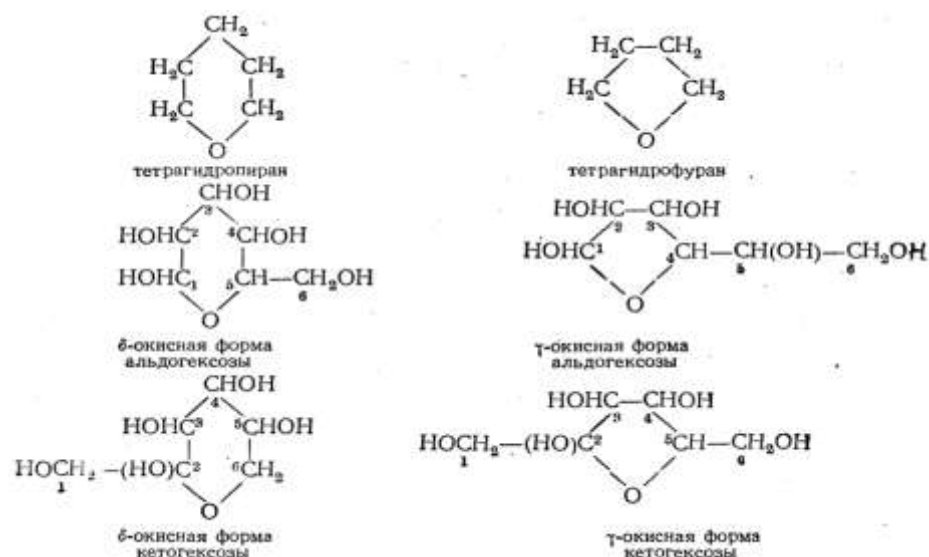
Хеурс разработал следующий метод определения строения кольца. В молекуле моносахарида, например глюкозы, замещают во всех гидроксильных группах атомы водорода на метильные группы. Полученное пентаметильное производное гидролизуют разбавленной кислотой. При этом гидролизуется только метоксильная группа у первого атома углерода, тогда как метоксильные группы у остальных углеродных атомов, связанные по типу простых эфиров, в этих условиях не гидролизуются. Из продуктов окисления полученной тетраметилглюкозы азотной кислотой выделена в виде диамида триметоксиглутаровая кислота (один из ее изомеров — ксилотриметоксиглутаровая кислота):



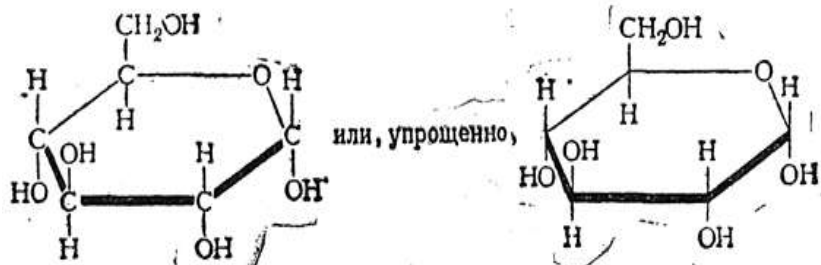
Моносахариды, входящие в состав некоторых полисахаридов, обладают иногда пятичленными циклами. Так, например, в состав тростникового сахара, а также в состав полисахарида инулина остаток фруктозы входит с пятичленным, γ -окисным, циклом.

В водных растворах моносахаридов не обнаружено таутомерных форм с трех-, четырех- или семичленными циклами (т. е. α - и β - или ϵ -окисных форм), хотя в специальных условиях производные этих форм могут быть получены.

Окисные формы моносахаридов с полным правом можно рассматривать как производные гетероциклических соединений: шестичленные — как производные пирана, а пятичленные — как производные фурана, точнее как производные тетрагидропирана и тетрагидрофурана:



Хеуорс предложил для моносахаридов новую номенклатуру и новый способ условного перспективного изображения структур, очень наглядно показывающий взаимное пространственное расположение гидроксильных групп:



По номенклатуре Хеуорса, δ-окисные формы гексоз называют пиранозами, а γ-окисные — фуранозами, добавляя к этим названиям начальные слоги обычного названия моносахарида. Таким образом, например, правовращающая глюкоза получает название глюкопиранозы. Обычная фруктоза (с δ-окисным кольцом) называется фруктопиранозой; форма же фруктозы (с γ-окисным кольцом), входящая в состав тростникового сахара, будет называться фруктофуранозой.

Свойства моносахаридов

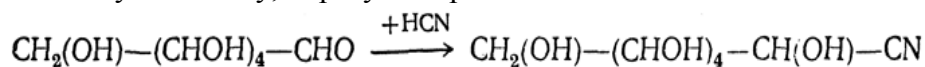
1. Окисление. Оксигидриды и монозы легко окисляются, причем в зависимости от условий получают весьма разнообразные продукты окисления. Осторожным окислением оксигидридов можно получить одноосновные оксикислоты с тем же числом атомов углерода; из альдоз получают альдоновые кислоты.

Для получения альдоновых кислот окисление альдоз обычно проводят в кислой среде хлором, бромом, гипохлоритом, разбавленной азотной кислотой. При более энергичном окислении альдоз, например концентрированной азотной кислотой, помимо альдегидной группы, окисляется первичная спиртовая и образуются двухосновные оксикислоты, так называемые сахарные кислоты. Продуктами окисления альдоз являются также уроновые кислоты, например глюкуроновая, образующаяся из глюкозы, галактуриновая — из галактозы и т. д. При образовании уроновых кислот окисляется первичный спиртовый гидроксил альдозы и в конце цепи образуется карбоксильная группа, тогда как альдегидная группа остается неизменной:



2. Восстановление. Осторожное восстановление оксиальдегидов, оксикетонов и моноз ведет к получению соответствующих многоатомных спиртов, в том числе (из моноз) тетритов, пентитов, гекситов и пр.

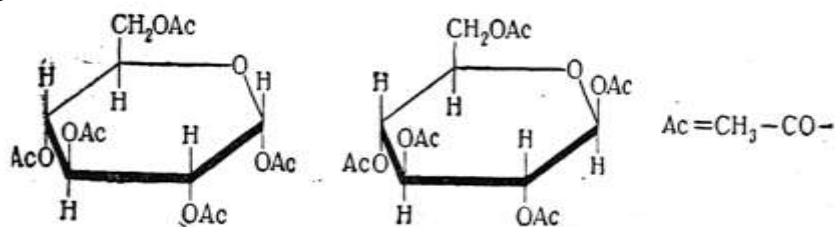
3. Присоединение синильной кислоты. Оксиальдегиды, оксикетоны и монозы присоединяют синильную кислоту, образуя нитрилы высших глюконовых кислот:



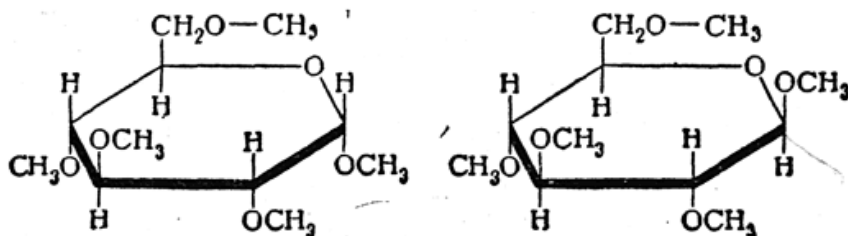
4. Замещение атомов водорода гидроксильных групп. Присутствие гидроксильных групп в молекулах моноз обнаруживается соответствующими типическими реакциями:

а) При действии щелочей и даже при действии окислов тяжелых металлов легко получают производные моносахаридов типа алкоголятов, называемые сахарами.

б) Действием на монозы ангидридов кислот может быть получен ряд сложных эфиров моноз, вплоть до полного эфира, в котором атомы водорода во всех гидроксильных группах замещены на кислотные остатки. Например, при полном ацетилировании гексоз могут быть получены пентаацетилгексозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5$. Подобно гликозидам, пентаацетилгексозы существуют в двух стереоизомерных формах (α - и β -), например:



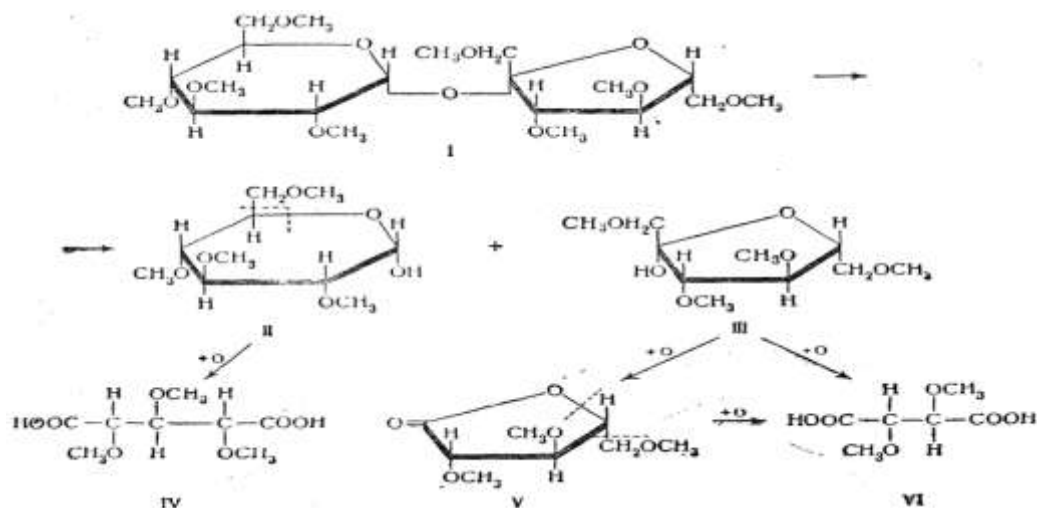
в) Атомы водорода в гидроксильных группах моноз могут быть замещены углеводородными радикалами. Так, например, при действии метилирующих агентов $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4; \text{CH}_3\text{I}]$ замещение может произойти во всех пяти гидроксильных группах глюкозы



Сложные сахара

Сахароза(тростниковый сахар, свекловичный сахар, обыкновенный сахар) является 2-(α -глюкопиранозидо)- β -фруктофуранозидом. Строение сахарозы изучалось весьма длительное время, причем наиболее существенные сведения получены методом метилирования.

При гидролизе октаметилсахарозы (I) получены тетраметилглюкоза (II) и тетраметилфруктоза (III), что подтверждает принадлежность сахарозы к дисахаридам группы трегалозы. Полученная тетраметилглюкоза (II) оказалась 2,3,4,6-тетраметилглюкопиранозой, так как при окислении она давала триметоксиглутаровую кислоту (IV), а при ее метилировании получался тетраметилметилглюкозид, тождественный получаемому при метилировании обычного α -метилглюкопиранозид. Тетраметилфруктоза (III) оказалась 1,3,4,6-тетраметилфруктофуранозой, так как при различных условиях окисления она давала γ -лактон триметоксисилоновой кислоты (V) и диметилвинную кислоту (VI)



1.2 Лекция № 12 (2 часа)

Тема: «Углеводы: дисахариды и полисахариды»

1.12.1. Вопросы лекции:

1. Дисахариды
2. Полисахариды

1.12.2. Краткое содержание вопросов

1. Дисахариды

В зависимости от числа молекул моносахаридов, образующихся при гидролизе полисахаридов, последние подразделяются на олигосахариды (дисахариды, трисахариды) и полисахариды.

Наибольшее практическое значение имеют дисахариды. Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Дисахариды подразделяются на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие.

Связь между двумя молекулами моносахаридов устанавливается с помощью двух гидроксильных групп – по одной от каждой молекулы монозы. Однако характер этой связи может быть различным. Если одна из молекул моносахарида всегда предоставляет свой полуацетальный (гликозидный) гидроксил, то вторая молекула участвует в этом либо полуацетальным гидроксилом (образуется гликозид – гликозидная связь), либо спиртовым гидроксилом (образуется гликозид – гликозная связь).

Отсутствие или наличие в молекуле дисахаридов полуацетального гидроксидла отражается на свойствах дисахаридов. Если при образовании дисахаридов обе молекулы участвовали своими полуацетальными гидроксидлами (гликозид – гликозидная связь), то у обоих остатков моноз циклические формы являются закрепленными, альдегидная группа такого дисахаридов образоваться не может. Такой дисахарид не обладает восстанавливающими свойствами и называется невосстанавливающим дисахаридом.

В случае гликозид – гликозной связи циклическая форма одного остатка моносахарида не является закрепленной, она может перейти в альдегидную форму, и тогда дисахарид будет обладать восстанавливающими свойствами. Такой дисахарид называется восстанавливающим. Восстанавливающие дисахариды проявляют реакции, характерные для соответствующих моносахаридов.

К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, мальтоза (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) - гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C_1), участвующий в образовании этой связи, имеет α -конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксильной группой (обозначен красным цветом) может иметь как α - (α - мальтоза), так и β -конфигурацию (β - мальтоза).

Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы).

Как видно, в мальтозе имеется свободный гликозидный гидроксил, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла и переходу в альдегидную форму. В связи с этим, мальтоза способна вступать в реакции, характерные для альдегидов, и, в частности, давать реакцию "серебряного зеркала", поэтому ее называют восстанавливающим дисахаридом. Кроме того, мальтоза вступает во многие реакции, характерные для моносахаридов, например, образует простые и сложные эфиры (смотри химические свойства моносахаридов).

К невосстанавливающим дисахаридам относится сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Молекула сахарозы построена из α , D- глюкопиранозы и β , D- фруктофуранозы. В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде.

Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.

2. Полисахариды

Полисахариды являются высокомолекулярными веществами. В полисахаридах остатки моносахаридов связываются гликозид – гликозными связями. Поэтому их можно рассматривать как полигликозиды. Остатки моносахаридов, входящие в состав молекулы полисахарида могут быть одинаковыми, но могут и различаться; в первом случае это гомополисахариды, во втором – гетерополисахариды.

Важнейшие из полисахаридов – это крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимает участие гликозидный (при C_1 - атоме) и спиртовой (при C_4 -атома) гидроксильные группы, т.е. образуется (1–4) -гликозидная.

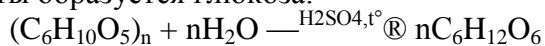
Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α , D- глюкопиранозных звеньев: амилозы (10-20%) и амилопектина (80-90%). Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в корнях, клубнях и семенах. Например, зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60-80% крахмала, клубни картофеля – 15-20%. Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид гликоген, "запасющийся", в основном, в печени.

Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде. При обработке крахмала теплой водой удается выделить две фракции: фракцию, растворимую в теплой воде и состоящую из полисахарида амилозы, и фракцию,

лишь набухающую в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида амилопектина.

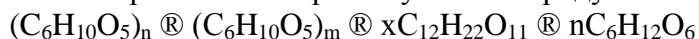
Молекула амилопектина построена подобным образом, однако имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны (1–6) -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков:

Крахмал легко подвергается гидролизу: при нагревании в присутствии серной кислоты образуется глюкоза:



крахмал глюкоза

В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов:



крахмал декстрины ($m < n$) мальтоза глюкоза

Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом – наблюдается интенсивное синее окрашивание. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.

Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут. Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы. В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

Целлюлоза – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Как и у крахмала, структурной единицей целлюлозы является D- глюкопираноза, звенья которой связаны (1-4) -гликозидными связями. Однако, от крахмала целлюлоза отличается β- конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением:

Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки. Именно такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

β- Гликозидная связь не разрушается пищеварительными ферментами человека, поэтому целлюлоза не может служить ему пищей, хотя в определенном количестве является необходимым для нормального питания балластным веществом. В желудках жвачных животных имеются ферменты, расщепляющие целлюлозу, поэтому такие животные используют клетчатку в качестве компонента пищи.

Несмотря на нерастворимость целлюлозы в воде и обычных органических растворителях, она растворима в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в аммиаке), а также в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

Как и крахмал, целлюлоза при кислотном гидролизе дает глюкозу.

Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходятся три гидроксильных группы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции

этерификации (образование сложных эфиров). Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.

Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием пироксилин, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порох. В зависимости от условий нитрования можно получить динитрат целлюлозы, который в технике называется коллоксилином. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.

Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильеры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка.

Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Говоря о применении целлюлозы, нельзя не сказать о том, что большое количество целлюлозы расходуется для изготовления различной бумаги. Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, проклеенный и спрессованный на специальной бумагоделательной машине.

1.13. Лекция № 13 (2 часа)

Тема: «Амины: алифатические и ароматические»

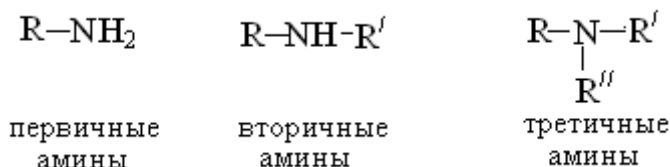
1.13.1. Вопросы лекции:

1. Классификация, номенклатура, изомерия
2. Способы получения
3. Химические свойства
4. Ароматические амины

1.13.2. Краткое содержание вопросов

Классификация, номенклатура, изомерия

Амины – производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Амины делятся на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикалы:

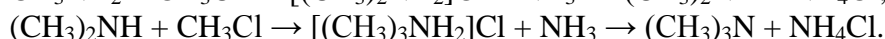
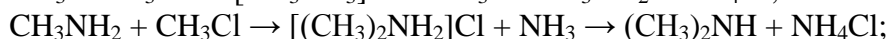
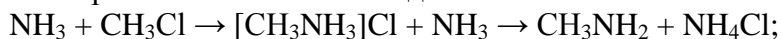


В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатическими, циклическими, ароматическими.

Изомерия. 1) изомерия углеродного скелета (начиная с $C_4H_9NH_2$); 2) изомерия положения аминогруппы (начиная с $C_3H_7NH_2$).

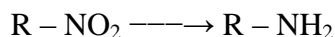
Способы получения.

1. Нагревание алкилгалогенидов с аммиаком:



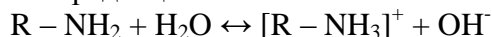
2. Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:



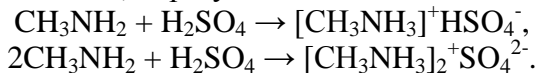


Химические свойства.

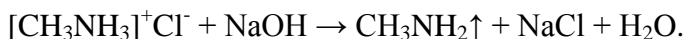
1. Основные свойства. Алифатические амины - более сильные основания, чем аммиак, поскольку предельные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота. В водных растворах аминов среда щелочная:



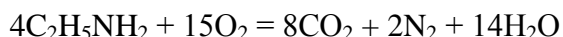
Амины реагируют с кислотами, образуя соли:



Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи вытесняют из них амины:

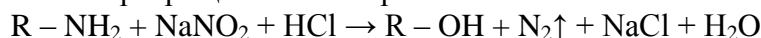


2. Горение:

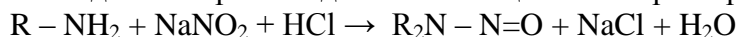


3. Реакции с азотистой кислотой.

а) Первичные амины превращаются в спирты:



б) Вторичные амины дают нитрозосоединения – вещества с характерным запахом:

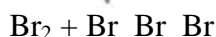
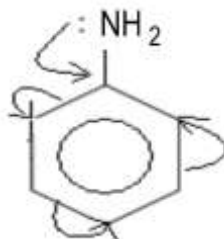


в) третичные амины с азотистой кислотой не взаимодействуют.

Ароматические амины

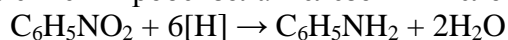
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – простейший ароматический амин.

Строение. Неподделенная электронная пара атома азота втягивается в π -электронную систему бензольного кольца (+M-эффект группы $-\text{NH}_2$):

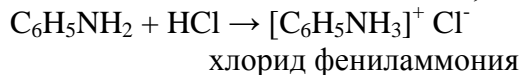


Это приводит к: а) увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, б) уменьшению электронной плотности на атоме азота и ослаблению основных свойств.

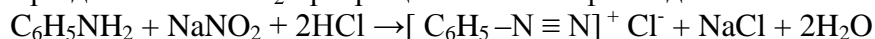
Получение. Восстановление нитробензола железом в кислой среде:



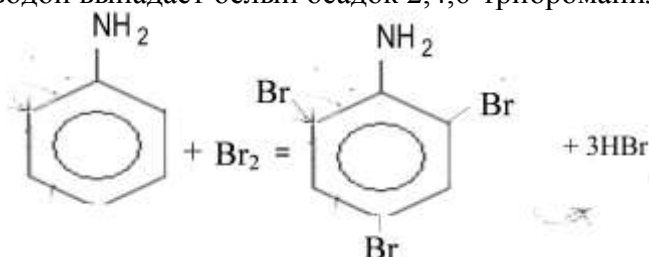
Химические свойства. 1. Анилин – более слабое основание, чем аммиак.



2. Анилин при действии HNO_2 превращается в соль фенилдиазония:



3. Анилин активен в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. При реакции с бромной водой выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Это качественная реакция на анилин.

1.14. Лекция № 14 (2 часа)

Тема: «Аминокислоты. Белки»

1.14.1. Вопросы лекции:

1. Строение аминокислот
2. Классификация аминокислот
3. Белки.
4. Классификация белков

1.14.2. Краткое содержание вопросов

1. Строение аминокислот

Аминокислоты — гетерофункциональные соединения, которые обязательно содержат две функциональные группы: аминогруппу —NH_2 и карбоксильную группу —COOH , связанные с углеводородным радикалом.

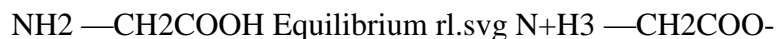
По физическим свойствам аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислот и оснований. Все они кристаллические вещества, лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях, имеют достаточно высокие температуры плавления; многие из них имеют сладкий вкус. Эти свойства отчетливо указывают на солеобразный характер этих соединений. Особенности физических и химических свойств аминокислот обусловлены их строением — присутствием одновременно двух противоположных по свойствам функциональных групп: кислотной и основной.

Все аминокислоты — амфотерные соединения, они могут проявлять как кислотные свойства, обусловленные наличием в их молекулах карбоксильной группы —COOH , так и основные свойства, обусловленные аминогруппой —NH_2 . Аминокислоты взаимодействуют с кислотами и щелочами:

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (хлороводородная соль глицина)

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$ (натриевая соль глицина)

Растворы аминокислот в воде благодаря этому обладают свойствами буферных растворов, то есть находятся в состоянии внутренних солей.



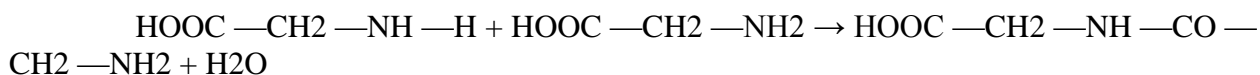
Аминокислоты обычно могут вступать во все реакции, характерные для карбоновых кислот и аминов.

Этерификация:

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3$ (метилвый эфир глицина)

Важной особенностью аминокислот является их способность к поликонденсации, приводящей к образованию полиамидов, в том числе пептидов, белков, нейлона, капрона.

Реакция образования пептидов:



Изоэлектрической точкой аминокислоты называют значение pH, при котором максимальная доля молекул аминокислоты обладает нулевым зарядом. При таком pH аминокислота наименее подвижна в электрическом поле, и данное свойство можно использовать для разделения аминокислот, а также белков и пептидов.

Цвиттер-ионом называют молекулу аминокислоты, в которой аминогруппа представлена в виде $-\text{NH}_3^+$, а карбоксигруппа — в виде $-\text{COO}^-$. Такая молекула обладает значительным дипольным моментом при нулевом суммарном заряде. Именно из таких молекул построены кристаллы большинства аминокислот.

Некоторые аминокислоты имеют несколько аминогрупп и карбоксильных групп. Для этих аминокислот трудно говорить о каком-то конкретном цвиттер-ионе.

2. Классификация аминокислот

По радикалу

Неполярные: глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин, пролин

Полярные незаряженные (заряды скомпенсированы) при pH=7: серин, треонин, цистеин, метионин, аспарагин, глутамин

Ароматические: фенилаланин, триптофан, тирозин

Полярные заряженные отрицательно при pH=7: аспартат, глутамат

Полярные заряженные положительно при pH=7: лизин, аргинин, гистидин[16]

По функциональным группам

Алифатические

Моноаминомонокарбоновые: глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин

Оксимоноаминокарбоновые: серин, треонин

Моноаминодикарбоновые: аспартат, глутамат, за счёт второй карбоксильной группы несут в растворе отрицательный заряд

Амиды моноаминодикарбоновых: аспарагин, глутамин

Диаминомонокарбоновые: лизин, аргинин, несут в растворе положительный заряд

Серосодержащие: цистеин, метионин

Ароматические: фенилаланин, тирозин, триптофан,

Гетероциклические: триптофан, гистидин, пролин

Иминокислоты: пролин

По классам аминоацил-тРНК-синтетаз

Класс I: валин, изолейцин, лейцин, цистеин, метионин, глутамат, глутамин, аргинин, тирозин, триптофан

Класс II: глицин, аланин, пролин, серин, треонин, аспартат, аспарагин, гистидин, фенилаланин

Для аминокислоты лизин существуют аминоацил-тРНК-синтетазы обоих классов.

По путям биосинтеза

Пути биосинтеза протеиногенных аминокислот разноплановы. Одна и та же аминокислота может образовываться разными путями. К тому же совершенно различные пути могут иметь очень похожие этапы. Тем не менее, имеют место и оправданы попытки классифицировать аминокислоты по путям их биосинтеза. Существует представление о следующих биосинтетических семействах аминокислот: аспартата, глутамата, серина, пирувата и пентоз. Не всегда конкретную аминокислоту можно однозначно отнести к определённому семейству; делаются поправки для конкретных организмов и учитывая преобладающий путь. По семействам аминокислоты обычно распределяют следующим образом:

Семейство аспартата: аспартат, аспарагин, треонин, изолейцин, метионин, лизин.

Семейство глутамата: глутамат, глутамин, аргинин, пролин.

Семейство пирувата: аланин, валин, лейцин.

Семейство серина: серин, цистеин, глицин.

Семейство пентоз: гистидин, фенилаланин, тирозин, триптофан.

Фенилаланин, тирозин, триптофан иногда выделяют в семейство шикимата.

По способности организма синтезировать из предшественников

Незаменимые

Для большинства животных и человека незаменимыми аминокислотами являются: валин, изолейцин, лейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан.

Заменимые

Для большинства животных и человека заменимыми аминокислотами являются: глицин, аланин, пролин, серин, цистеин, аспартат, аспарагин, глутамат, глутамин, тирозин.

Классификация аминокислот на заменимые и незаменимые не лишена недостатков. К примеру, тирозин является заменимой аминокислотой только при условии достаточного поступления фенилаланина. Для больных фенилкетонурией тирозин становится незаменимой аминокислотой. Аргинин синтезируется в организме человека и считается заменимой аминокислотой, но в связи с некоторыми особенностями его метаболизма при определённых физиологических состояниях организма может быть приравнен к незаменимым. Гистидин также синтезируется в организме человека, но не всегда в достаточных количествах, потому должен поступать с пищей.

По характеру катаболизма у животных

Биодеградация аминокислот может идти разными путями.

По характеру продуктов катаболизма у животных протеиногенные аминокислоты делят на три группы:

Глюкогенные — при распаде дают метаболиты, не повышающие уровень кетоновых тел, способные относительно легко становиться субстратом для глюконеогенеза: пируват, α -кетоглутарат, сукцинил-КоА, фумарат, оксалоацетат

Кетогенные — распадаются до ацетил-КоА и ацетоацетил-КоА, повышающие уровень кетоновых тел в крови животных и человека и преобразующиеся в первую очередь в липиды

Глюко-кетогенные — при распаде образуются метаболиты обоих типов

Аминокислоты:

Глюкогенные: глицин, аланин, валин, пролин, серин, треонин, цистеин, метионин, аспартат, аспарагин, глутамат, глутамин, аргинин, гистидин.

Кетогенные: лейцин, лизин.

Глюко-кетогенные (смешанные): изолейцин, фенилаланин, тирозин, триптофан.

«Миллеровские» аминокислоты

Основная статья: Эксперимент Миллера — Юри

«Миллеровские» аминокислоты — обобщенное название аминокислот, получающихся в условиях, близких к эксперименту Стенли Л. Миллера 1953 года. Установлено образование в виде рацемата множества различных аминокислот, в том числе: глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин, пролин, серин, треонин, аспартат, глутамат

3. Белки.

Белки - высокомолекулярные азотистые органические вещества, построенные из аминокислоты играющие фундаментальную роль в структуре и жизнедеятельности организмов. Белки – основная и необходимая составная часть всех организмов. Именно Белки осуществляют обмен веществ энергетические превращения, неразрывно связанные с активными биологическими функциями. Сухое вещество большинства органов и тканей человека и животных , а также большая часть микроорганизмов состоят главным образом

из белков (40-50%), причем растительному миру свойственно отклонение от этой средней величины в сторону понижения, а животному – повышения. Микроорганизмы обычно богаче белком (некоторые же вирусы являются почти чистыми белками). Таким образом, в среднем можно принять, что 10% биомассы на Земле представлено белком, то есть его количество измеряется величиной порядка 10^{12} - 10^{13} тонн. Белковые вещества лежат в основе важнейших процессов жизнедеятельности. Так, например, процессы обмена веществ (пищеварение, дыхание, выделение, и другие) обеспечиваются деятельностью ферментов, являющихся по своей природе белками. К белкам относятся и сократительные структуры, лежащие в основе движения, например сократительный белок мышц (актомиозин), опорные ткани организма (коллаген костей, хрящей, сухожилий), покровы организма (кожа, волосы, ногти и т.п.), состоящие главным образом из коллагенов, эластинов, кератинов, а также токсины, антигены и антитела, многие гормоны и другие биологически важные вещества. Роль белков в живом организме подчеркивается уже самим их названием «протеины» (в переводе с греческого *protos* – первый, первичный), предложенным в 1840 голландским химиком Г. Мульдером, который обнаружил, что в тканях животных и растений содержатся вещества, напоминающие по своим свойствам яичный белок. Постепенно было установлено, что белки представляют собой обширный класс разнообразных веществ, построенных по одинаковому плану. Отмечая первостепенное значение белков для процессов жизнедеятельности, Энгельс определил, что жизнь есть способ существования белковых тел, заключающийся в постоянном самообновлении химических составных частей этих тел.

4. Классификация белков

Из-за относительно больших размеров белковых молекул, сложности их строения и отсутствия достаточно точных данных о структуре большинства белков еще нет рациональной химической классификации белков. Существующая классификация в значительной мере условна и построена главным образом на основании физико-химических свойств белков, источников их получения, биологической активности и других, нередко случайных, признаков. Так, по физико-химическим свойствам белки делят на фибриллярные и глобулярные, на гидрофильные(растворимые) и гидрофобные (нерастворимые) и т.п. По источнику получения белки подразделяют на животные, растительные и бактериальные; на белки мышечные, нервной ткани, кровяной сыворотки и т.п.; по биологической активности – на белки-ферменты, белки-гормоны, структурные белки, сократительные белки, антитела и т.д. Следует, однако, иметь в виду, что из-за несовершенства самой классификации, а также вследствие исключительного многообразия белков многие из отдельных белков не могут быть отнесены ни к одной из описываемых здесь групп.

Все белки принято делить на простые белки, или протеины, и сложные белки, или протеиды (комплексы белков с небелковыми соединениями). Простые белки являются полимерами только аминокислот; сложные, помимо остатков аминокислот, содержат также небелковые, так называемые простетические группы.

Гистоны

Имеют сравнительно низкую молекулярную массу (12-13 тыс.), с преобладанием щелочных свойств. Локализованы в основном в ядрах клеток. Растворимы в слабых кислотах, осаждаются аммиаком и спиртом. Имеют только третичную структуру. В естественных условиях прочно связаны с ДНК и входят в состав нуклеопротеидов. Основная функция — регуляция передачи генетической информации с ДНК и РНК (возможна блокировка передачи).

Протамины

Самая низкая молекулярная масса (до 12 тыс.). Проявляет выраженные основные свойства. Хорошо растворимы в воде и слабых кислотах. Содержатся в половых клетках и

составляют основную массу белка хроматина. Как и гистоны образуют комплекс с ДНК, функция - придают ДНК химическую устойчивость.

Глютелины

Растительные белки, содержащиеся в клейковине семян злаковых и некоторых других, в зеленых частях растений. Нерастворимые в воде, растворах солей и этанола, но хорошо растворимы в слабых растворах щелочей. Содержат все незаменимые аминокислоты, являются полноценными продуктами питания.

Проламины

Растительные белки. Содержатся в клейковине злаковых растений. Растворимы только в 70%-м спирте (это объясняется высоким содержанием пролина и неполярных аминокислот).

Протеиноиды

Белки опорных тканей (кость, хрящ, связки, сухожилия, ногти, волосы). Нерастворимые или трудно растворимые в воде, солевых и водно-спиртовых смесях белки с высоким содержанием серы. К протеиноидам относятся кератин, коллаген, фиброин.

Альбумины

Невысокой молекулярной массой (15-17 тыс.). Характерны кислые свойства. Растворимы в воде, и слабых солевых растворах. Осаждаются нейтральными солями при 100%-м насыщении. Участвуют в поддержании осмотического давления крови, транспортируют с кровью различные вещества. Содержатся в сыворотке крови, молоке, яичном белке.

Глобулины

Молекулярная масса до 100 тыс.. В воде нерастворимы, но растворимы в слабых солевых растворах и осаждаются в менее концентрированных растворах (уже при 50%-м насыщении). Содержатся в семенах растений, особенно в бобовых и масленичных; в плазме крови и в некоторых других биологических жидкостях. Выполняющие функцию иммунной защиты, обеспечивают устойчивость организма к вирусным инфекционным заболеваниям.

Сложные белки делят на ряд классов в зависимости от характера простетической группы.

Фосфопротеины

Имеют в качестве небелкового компонента фосфорную кислоту. Представителями данных белков являются казеиноген молока, вителлин (белок желтков яиц). Такая локализация фосфопротеидов свидетельствует о важном их значении для развивающегося организма. У взрослых форм эти белки присутствуют в костной и нервной тканях.

Липопротеины

Сложные белки, простетическая группа которых образована липидами. По строению это небольшого размера (150-200 нм) сферические частицы, наружная оболочка которых образована белками (что позволяет им передвигаться по крови), а внутренняя часть — липидами и их производными. Основная функция липопротеинов — транспорт по крови липидов. В зависимости от количества белка и липидов, липопротеиды подразделяются на хиломикроны, липопротеиды низкой плотности (ЛПНП) и высокой плотности (ЛПВП), которые иногда обозначаются как - и -липидопротеиды.

Металлопротеины

Содержат катионы одного или нескольких металлов. Наиболее часто это — железо, медь, цинк, молибден, реже марганец, никель. Белковый компонент связан с металлом координационной связью.

Гликопротеины

Простетическая группа представлена углеводами и их производными. Исходя из химического строения углеводного компонента, выделяют 2 группы:

Истинные — в качестве углеводного компонента наиболее часто встречаются моносахариды. Протеогликаны — построены из очень большого числа повторяющихся

единиц, имеющих дисахаридный характер (гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитин, каротинсульфаты).

Функции: структурно-механическую (имеются в коже, хряще, сухожилиях); каталитическую (ферменты); защитную; участие в регуляции клеточного деления.

Хромопротеины

Выполняют ряд функций: участие в процессе фотосинтеза и окислительно-восстановительных реакциях, транспорт C и CO₂. Являются сложными белками, простетическая группа которых представлена окрашенными соединениями.

Нуклеопротеины

Роль протеистической группы выполняет ДНК или РНК. Белковая часть представлена в основном гистонами и протаминами. Такие комплексы ДНК с протаминами обнаружены в сперматозоидах, а с гистонами — в соматических клетках, где молекула ДНК “намотана” вокруг молекул белка-гистона. Нуклеопротеинами по своей природе являются вне клетки вирусы — это комплексы вирусной нуклеиновой кислоты и белковой оболочки — капсида.

Состав и строение

Пептидная связь

Белки представляют собой нерегулярные полимеры, построенные из остатков -аминокислот, общую формулу которых в водном растворе при значениях pH близких к нейтральным можно записать как $\text{NH}_3^+ \text{CH(R)COO}^-$. Остатки аминокислот в белках соединены амидной связью между -амино- и -карбоксильными группами. Связь между двумя -аминокислотными остатками обычно называется пептидной связью, а полимеры, построенные из остатков -аминокислот, соединенных пептидными связями, называют полипептидами. Белок как биологически значимая структура может представлять собой как один полипептид, так и несколько полипептидов, образующих в результате нековалентных взаимодействий единый комплекс.

1.15. Лекция №15 (2 часа)

Тема: «Гетероциклы. Азотистые основания. ДНК»

1.15.1. Вопросы лекции:

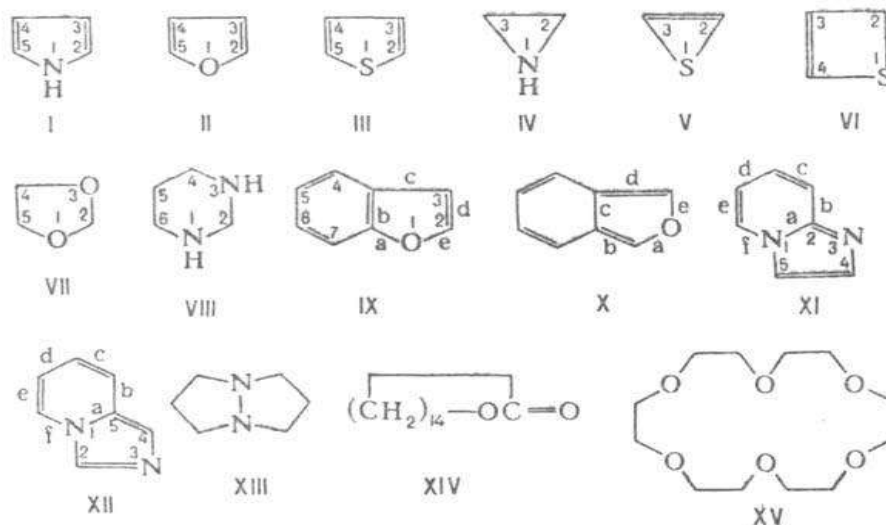
1. Классификация гетероциклов.
2. Группа пятичленных гетероциклов (группа пиридина)
3. Группа шестичленных гетероциклов (группа пурина)
4. Азотистые основания.
5. Нуклеиновые кислоты.

1.15.2. Краткое содержание вопросов.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, орг. соединения, молекулы к-рых содержат циклы, включающие наряду с атомами углерода один или неск. атомов др. элементов (гетероатомов). Наиб. значение имеют Т.е., в цикл к-рых входят атомы N, O, S. К ним относятся мн. алкалоиды, витамины, антибиотики, прир. пигменты; они входят в виде структурных фрагментов в молекулы нуклеиновых к-т, белков и др. Гетероциклические соединения-самый многочисленный класс орг. соед., включающий ок. 2/3 всех известных прир. и синтетич. орг. веществ.

Номенклатура. Согласно правилам номенклатуры ИЮПАК, для важнейших гетероциклических соединений сохраняются их тривиальные назв., напр. пиррол (ф-ла I), фуран (II), тиофен (III). Систематич. назв. моноциклич. Т.е., содержащих в цикле от 3 до 10 атомов, образуют путем сочетания приставок, обозначающих гетероатомы (N-аза, O-окса, S-тия, P-фосфа и т. п.), с корнями, к-рые для основных гетероциклических

соединений приведены в таблице. Степень гидрогенизации ненасыщ. гетероцикла отражается в назв. с помощью корней или приставок "дигидро" (присоединены два атома водорода), "тетрагидро", "пергидро" и т.д. Примеры систематич. назв.: азиридин (IV), тиирен (V), тает (VI), 1,3-диоксолан (VII), пергидропиримидин (VIII).



Группа пятичленных гетероциклов

Пятичленный гетероцикл имидазол (рис. 7В), содержащий два атома N, также представляет собой ароматическое соединение – в образовании цикла участвует 6 р-электронов. Интересно, что он обладает одновременно и кислотными и основными свойствами. Атом N в группировке N-H может реагировать как кислота, аналогично пирролу (рис. 7А, Б), второй атом N по свойствам напоминает такой же атом в пиридине, для него характерны реакции

Группа шестичленных гетероциклов

Для 3- и 4-членных гетероциклических соединений характерна легкость раскрытия напряженного цикла. 5- и 6-членные ненасыщ. гетероциклы (наиб. многочисл. тип гетероциклических соединений), замкнутая сопряженная система связей к-рых включает $(4m + 2)$ электронов, обладают ароматич. характером (правило Хюккеля) и наз. гетероароматич. соединениями. Для них, как и для бензоидных ароматич. соед., Наиб. характерны р-ции замещения. При этом гетероатом играет роль "внутренней" ф-ции, определяющей ориентацию, а также активирующее или дезактивирующее влияние на кольцо к действию разл. реагентов.

Гетероароматич. соед. подразделяют на я-избыточные и дефицитные. К первым относят 5-членные гетероциклические соединения с одним гетероатомом, в к-рых секстет-электронов делокализован между пятью атомами цикла, что обуславливает их повыш. активность по отношению к электроф. агентам. К дефицитным относят 6-членные гетероциклы с шестью электронами, к-рые распределяются, как и в случае бензола, между шестью атомами кольца, но один или неск. из них - гетероатомы с большей, чем у углерода, электроотрицательностью. Такие соед. напоминают по реакц. способности производные бензола, несущие ориентанты II рода. Пятичленные гетероароматич. соед. с неск. гетероатомами по формальному признаку можно было бы считать также электроноизбыточными, однако наличие двух и более гетероатомов с их высокой электроотрицательностью, а также способность превращ. в условиях электроф. замещения в соответствующие катионы обуславливает то, что эти соед. по реакц. способности во многом близки к электронодефицитным гетероциклическим соединениям; их иногда наз.-амфотерными.

Насыщенные, а также лишенные ароматичности ненасыщ. гетероциклические соединения с пятью и более атомами в цикле напоминают по хим. св-вам соответствующие соедин. с открытой цепью-амины, эфиры, сульфиды и др.

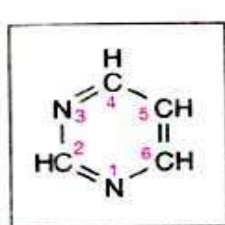
Азотистые основания

Азотистые основания — это ароматические гетероциклические соединения, производные пиримидина или пурина. Пять соединений этого класса являются основными структурными компонентами нуклеиновых кислот. Общими для всей живой материи. Пуриновые основания аденин (Ade, но не A) и гуанин (Gua), а также пиримидиновое основание цитозин (Cyt), входят в состав ДНК и РНК. В состав ДНК входит также тимин (Thy), 5-метил-производное урацила. Основание урацил (Ura) входит только в состав РНК. В ДНК высших организмов в небольшом количестве присутствует 5-метилцитозин. Производные азотистых оснований присутствуют в тРНК (см.с. 88) и в других типах РНК.

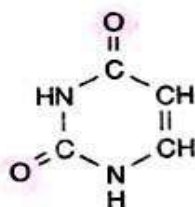
Б. Нуклеозиды, нуклеотиды

Соединения азотистых оснований с рибозой или 2-дезоксирибозой (см. с. 44) носят название нуклеозиды. Так, например, аденин и рибоза образуют нуклеозид аденозин (1, сокращенно A). Соответствующие производные других азотистых оснований носят названия гуанозин (G), уридин (U), тимидин (T) и цитидин (C). Если углеводный остаток представлен 2-дезоксирибозой образуется дезоксинуклеозид, например 2'-дезоксиаденозин (dA, на схеме не приведен). В клетке 5'-ОН-группа углеводного остатка нуклеозида этерифицирована фосфорной кислотой. Соответствующее производное 2'-дезокситимидина (dT), звено ДНК, называется 2'-дезокситимидин-5'-монофосфат (dTMP) (2). Если 5'-фосфатный остаток соединяется с другими нуклеозидфосфатными остатками. получают нуклеозидди- и нуклеозидтрифосфаты, например АДФ и АТФ — важнейшие коферменты энергообмена (см. с. 110). Все нуклеозидфосфаты объединяют под общим названием нуклеотиды.

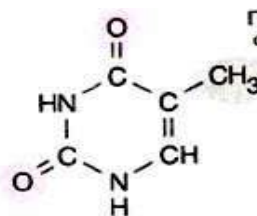
В нуклеозидах и нуклеотидах пентоза находится в фуранозной форме (см. с. 40). Углеводный остаток и азотистое основание связаны N-гликозидной связью между С-1' углеводного звена и N-9 пуринового или соответственно N-1 пиримидинового цикла. Гликозидная связь находится в β-конфигурации.



пириимидин



урацил (Ura)

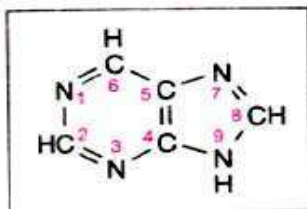


тимин (Thy)

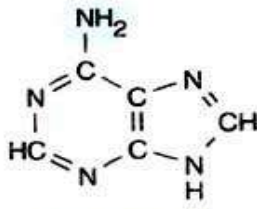
Пиримидиновые
основания



цитозин (Cyt)



пурин



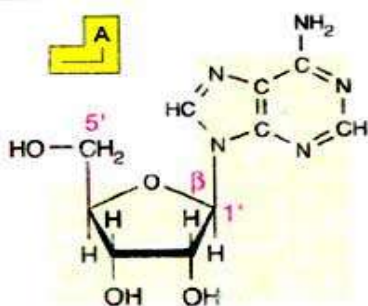
аденин (Ade)



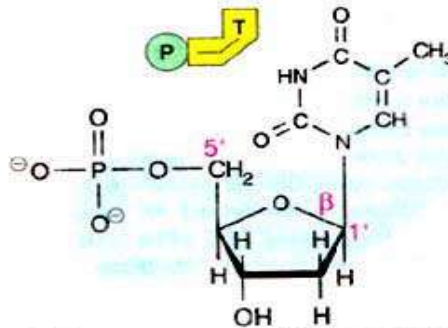
гуанин (Gua)

Пуриновые
основания

А. Азотистые основания

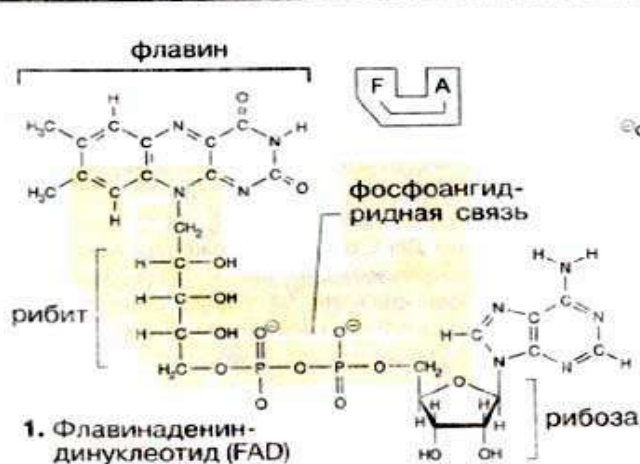


1. Аденозин (A)

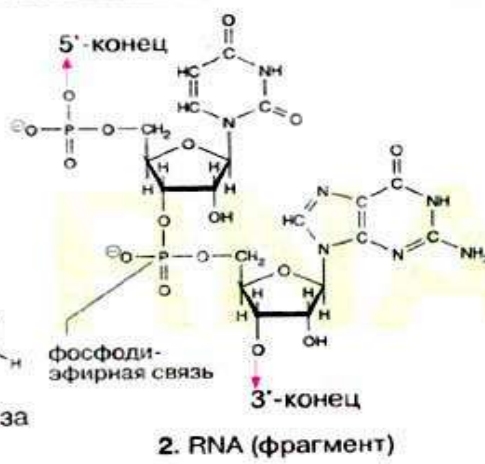


2. Дезокситимидин-5-фосфат (dTMP)

Б. Нуклеозиды, нуклеотиды



1. Флавинаденин-динуклеотид (FAD)



2. RNA (фрагмент)

В. Олигонуклеотиды, полинуклеотиды

Вопрос № 5. Нуклеиновые кислоты

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (полинуклеотиды), биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетич. информации во всех живых организмах, а также участвующие в биосинтезе белков.

Первичная структура нуклеиновых кислот представляет собой последовательность остатков нуклеотидов. Последние в молекуле нуклеиновых кислот образуют неразветвленные цепи. В зависимости от природы углеводного остатка в нуклеотиде (D-дезоксирибозы или D-рибозы) нуклеиновые кислоты подразделяют соотв. на дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК) к-ты. В молекуле ДНК гетероциклы, входящие в остаток нуклеотида, представлены двумя пуриновыми

основаниями - аденином (А) и гуанином (G), и двумя пиримидиновыми основаниями - тимин-ом (Т) и цитозином (С); РНК вместо Т содержит урацил (U). Кроме того, в нуклеиновых кислотах в небольших кол-вах обнаруживаются модифицированные (в осн. метилированные) остатки нуклеозидов- т. наз. минорные нуклеозиды, к-рыми особенно богаты транспортные рибонуклеиновые кислоты (тРНК). Отдельные нуклеотидные остатки связаны между собой в полинуклеотидных цепях 3'-5'-фосфодиэфирными связями (см. ф-лу). Стандартная запись нуклеотидной последовательности осуществляется в направлении от 5'-конца к 3'-концу (каждый нуклеотид обозначают буквой, присвоенной основанию, к-рое он содержит; напр., последовательность приведенного участка ДНК записывается как ACGT).

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1. Лабораторная работа № 1 (2 часа)

Тема: «Теория строения органических соединений. Классификация органических соединений. Типы реакций в органической химии»

2.1.1. Цель работы: Дать характеристику классу насыщенных углеводородов (алканов), изучить способы получения и химические свойства на примере метана.

2.1.2. Задачи работы:

1. Познакомиться с основными положениями теории строения органических соединений А.М. Бутлерова.
2. Ознакомиться с классификацией органических соединений.
3. Изучить типы химических превращений в органической химии.

2.1.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

2.1.4 Описание (ход) работы.

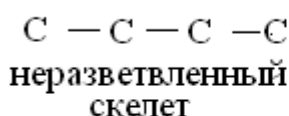
Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова

1. Атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

2. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка соединения атомов.

3. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга.

Углеродный скелет – последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Атом углерода, связанный только с одним атомом углерода в скелете, называют *первичным*, с двумя – *вторичным*, с тремя – *третичным*, с четырьмя – *четвертичным*. Скелет, содержащий только первичные и вторичные атомы углерода, называется *неразветвленным*. Скелет, содержащий третичные и четвертичные атомы углерода, называется *разветвленным*.



Предельные (насыщенные) соединения содержат только одинарные связи C – C в углеродном скелете, *непредельные (ненасыщенные)* соединения содержат кратные связи C = C и C \equiv C.

Функциональная группа – любой атом (кроме водорода) или группа атомов, связанная с атомом углерода.

Важнейшие функциональные группы

Обозначение	Название	Классы соединений
- F, - Cl, - Br, - I	Галоген	Галогенопроизводные
- OH	Гидроксил	
\		Спирты, фенолы
C = O	Карбонил	Альдегиды, кетоны
/		
- COOH	Карбоксил	

- NO ₂ - NH ₂	Нитрогруппа Аминогруппа	Карбоновые кислоты Нитросоединения Амины
--	----------------------------	--

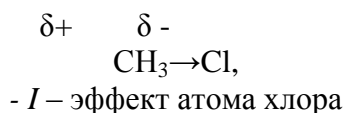
Углеводород – соединение, в котором атомы углерода связаны только с атомами водорода.

Гомологи – соединения, обладающие сходными химическими свойствами и отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH₂. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*.

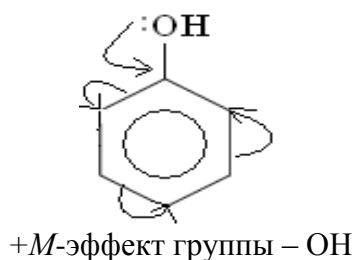
Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул.

Электронные эффекты – смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Индуктивный эффект (I) – смещение электронной плотности по цепи σ-связей. Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. индуктивный эффект называется отрицательным (- I), если атом или группа атомов уменьшает электронную плотность на атоме углерода. Отрицательным индуктивным эффектом обладают группы, содержащие более электроотрицательные атомы, чем атом углерода: - F, - Cl, - Br, - OH, - NH₂, - NO₂. Индуктивный эффект называют положительным (+I), если атом или группа атомов увеличивает электронную плотность на атоме углерода. Положительным индуктивным эффектом обладают алифатические углеводородные радикалы (- CH₃, - C₂H₅). Направление смещения электронной плотности всех σ-связей обозначается прямыми стрелками:

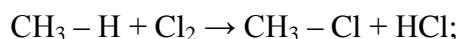


Мезомерный эффект (M) – смещение электронной плотности по цепи π-связей. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. +M – эффект характерен для групп – OH и - NH₂, -M – эффект – для групп – CH=O, - COOH и - NO₂. Направление смещения электронной плотности обозначается изогнутыми стрелками:

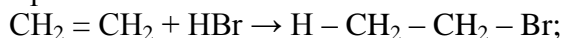


Если молекула содержит сопряженную цепь π-связей, то мезомерный эффект передается без затухания.

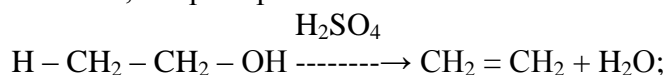
По типу химического превращения органические реакции делятся на: 1) *реакции замещения (S)*, сопровождающиеся образованием новых ковалентных связей при замещении одного атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов, например



2) *реакции присоединения (A)*, сопровождающиеся образованием новых σ-связей за счет разрыва π-связи, например



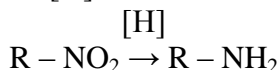
3) *реакции элиминирования (отщепления)*, сопровождающиеся образованием новых π-связей за счет разрыва σ-связей, например



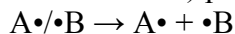
4) окислительно-восстановительные реакции связаны с потерей и приобретением атомов водорода. Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. Окислитель обозначается [O].



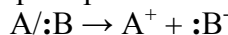
Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель обозначают символом [H].



По способу разрыва связи: 1) реакции с образованием радикалов, сопровождающиеся симметричным (гомолитическим) разрывом связи, например



2) реакции с образованием ионов, сопровождающиеся несимметричным (гетеролитическим) разрывом связи, например



Нуклеофил – молекула или ион, имеющая неподеленную электронную пару электронов на внешнем уровне (OH^- , Cl^- , CN^- , H_2O). Реакции с участием нуклеофилов – нуклеофильные реакции (нуклеофильного замещения – S_N , нуклеофильного присоединения – A_N).

Электрофил – молекула или ион, имеющая свободную орбиталь на внешнем уровне (H^+ , NO_2^+ , BF_3). Реакции с участием электрофилов – электрофильные реакции (электрофильного замещения – S_E , электрофильного присоединения – A_E).

2.2-3. Лабораторная работа № 2-3 (4 часа)

Тема: «Насыщенные алифатические углеводороды: алканы»

2.2-3.1. Цель работы: Дать характеристику классу насыщенных углеводородов (алканов), изучить способы получения и химические свойства на примере метана.

2.2-3.2. Задачи работы:

1. Дать определение гомологического ряда алканов.
2. Рассмотреть структурную изомерию алканов.
3. Изучить лабораторные способы получения и химические свойства алканов на примере метана.

2.2-3.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. смесь для получения метана – безводный ацетат натрия и прокаленная натронная известь (1 : 2),
2. сильно разбавленный раствор KMnO_4 ,
3. 5%-ный раствор карбоната натрия,
4. раствор Люголя (раствор йода в водном растворе йодида калия).
5. газоотводная трубка, к которой присоединена каучуковая трубка длиной 10-12 см со стеклянным наконечником, крышка от тигля.

2.2-3.4 Описание (ход) работы.

а) *Получение и горение метана.* В сухую пробирку насыпают смесь для получения метана (высота слоя около 4 см). размещают смесь так, чтобы образующийся метан мог свободно выходить из пробирки, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе с небольшим наклоном в сторону пробки. В штатив ставят две пробирки: одну пробирку со смесью 3 мл разбавленного раствора перманганата калия и 1 мл 5%-ного раствора карбоната натрия и вторую пробирку с 3 мл бромной воды.

Прогревают сначала всю пробирку, затем сильно нагревают ту ее часть, где находится смесь, начиная от дна пробирки, а затем передвигая спиртовку дальше, чтобы могли реагировать новые порции смеси. Сначала из пробирки вытесняется воздух, затем начинается выделение метана. Метан поджигают у конца газоотводной трубки, он горит голубоватым несветящимся пламенем. Вносят в пламя горящего метана фарфоровую крышку от тигля.

Почему на крышке не образуется черного пятна сажи? Напишите уравнения получения и горения метана.

б) *Отношение метана к раствору Люголя и водному раствору перманганата калия.* Вводят газоотводную трубку в пробирку с раствором Люголя и пропускают в течение 1 минуты метан. Исчезает ли окраска? Затем пропускают метан через раствор перманганата калия. Что наблюдается? Сделать вывод об отношении метана к раствору Люголя и к водному раствору перманганата калия (при комнатной температуре).

2.-4-5. Лабораторная работа № 4-5 (4 часа)

Тема: «Ненасыщенные алифатические углеводороды: алкены, алкины»

2.4-5.1 Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства непредельных углеводородов.

2.4-5.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику классу алкенов, алкинов: гомологический ряд, номенклатура, изомерия.
2. рассмотреть способы получения и химические свойства алкенов на примере этилена; алкинов на примере ацетилена.

2.4-5.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. смесь для получения этилена (смесь 96%-ного этилового спирта и концентрированной серной кислоты в объемном отношении 1 : 2),
2. раствор Люголя, 2%-ный раствор KMnO_4 , 10%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор KMnO_4 , концентрированная серная кислота.
3. прибор для получения этилена
4. кипятильники (кусочки битого фарфора, пористой глины, пемзы, кварцевый песок и др.),
5. газоотводные трубки с хлоркальциевыми трубками, заполненными кусочками натронной извести, крышки от тиглей.

2.4-5.4. Описание (ход) работы.

а) *Реакция этилена с раствором Люголя.* В сухую пробирку наливают 5 мл смеси для получения этилена (этиловый спирт и концентрированная серная кислота в объемном отношении 1:2). При смешивании этанола с серной кислотой образуется этилсерная кислота – кислый сложный эфир.

Напишите уравнение реакции образования этилсерной кислоты.

В реакционную смесь помещают несколько кипятильников (кусочков битого фарфора, кварцевого песка и т.д.) – для равномерного кипения реакционной смеси, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе. В середину газоотводной трубки вставляют хлоркальциевую трубку с натронной известью, помещенной между двумя неплотными ватными тампонами. Натронная известь должна быть в виде кусочков, газообразные вещества должны свободно проходить через нее (в противном случае может быть несчастный случай: если выход для газов закрыт, под их давлением пробка может выскочить и кипящая реакционная смесь, содержащая концентрированную серную кислоту, будет выброшена из пробирки).

В штатив ставят пробирку с 2 мл раствора Люголя. Пробирку для получения этилена осторожно нагревают, следя за тем, чтобы вспенивающуюся жидкость не перебросило в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен пропускают через раствор Люголя, который быстро обесцвечивается (качественная реакция на кратные связи).

Напишите уравнение реакции образования этилена из этилсерной кислоты (реакция идет при температуре 170°C). Кроме основной реакции – сернокислотной дегидратации этилового спирта, протекает несколько побочных реакций. Одна из наиболее важных – окислительно-восстановительная. Концентрированная серная кислота при высокой температуре окисляет органическое вещество (в том числе и этанол) до углерода и оксида углерода (IV) – реакционная смесь чернеет. При этом кислота восстанавливается до оксида серы (IV), который может реагировать с раствором Люголя (и с перманганатом калия) подобно этилену. Поэтому этилен отделяют от примеси оксида серы (IV). Кислотные оксиды (SO_2 , CO_2) поглощают натронной известью, помещенной в хлоркальциевую трубку.

Напишите уравнения реакций оксидов SO_2 и CO_2 с натронной известью. Этилен реагирует с йодом по электрофильному механизму (A_E). Рассмотрите его.

б) Реакция этилена с водным раствором перманганата калия (реакция Е.Е Вагнера). В пробирку наливают 2 мл 2%-ного раствора перманганата калия, добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора соды и пропускают этилен. Фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, образуется хлопьевидный осадок бурого цвета. Если этилен пропускать долго осадок может раствориться. При окислении этилена в условиях реакции Вагнера образуется двухатомный спирт – этиленгликоль $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

Напишите уравнение реакции окисления этилена водным раствором перманганата калия. Реакция Вагнера – качественная реакция на кратные связи.

в) Окисление этилена в кислой среде. В пробирку наливают 2 мл 1%-ного раствора перманганата калия, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты и пропускают этилен. Раствор быстро обесцвечивается, бурые хлопья не образуются, так как окисление этилен проходит более глубоко. Напишите уравнение реакции окисления перманганата калия в кислой среде, расставьте коэффициенты.

г) Горение этилена. Поджигают этилен у конца газоотводной трубки. Этилен горит светящимся пламенем. Вносят в пламя этилена крышку от тигля. Объясните, почему на крышке образуется черное пятно.

Рассчитайте содержание углерода и водорода в молекуле этилена в массовых долях (%). Напишите уравнение реакции горения этилена.

Получение и свойства ацетилена.

а) Получение ацетилена и его горение. (Тяга!) В пробирку помещают кусочек карбида кальция, приливают около 1 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Наблюдают характер пламени. Затем меняют газоотводную трубку: закрывают пробирку, из которой выделяется ацетилен, изогнутой газоотводной трубкой с широким отверстием и снова поджигают ацетилен. Вносят в пламя крышку от тигля. На крышке образуется черное пятно сажи. Имеет ли ацетилен запах?

Напишите уравнение реакций: получения ацетилена из карбида кальция и горения ацетилена (полное и неполное сгорание).

б) Реакция ацетилена с раствором Люголя. Закрывают пробирку с карбидом кальция и водой пробкой с изогнутой трубкой и пропускают ацетилен через раствор Люголя. Объясните, почему обесцвечивание происходит значительно медленнее, чем при реакции с этиленом.

в) Окисление ацетилена перманганатом калия. В пробирку наливают 1 мл раствора перманганата калия, добавляют такой же объем раствора кабоната натрия и затем пропускают через полученный раствор ацетилен. Постепенно фиолетовая окраска исчезает, появляется хлопьевидный осадок оксида марганца (IV) бурого цвета. При

окислении ацетилена образуется смесь веществ, частично происходит полное окисление до оксида углерода (IV).

Напишите уравнение реакции окисления ацетиленом перманганатом калия до щавелевой кислоты $\text{HOOC} - \text{COOH}$.

г) *Получение металлических производных ацетилена – ацетилинидов.* Работа с ацетилинидами требует соблюдения правил техники безопасности. В сухом виде при слабом нагревании или при ударе они взрываются с большой силой, поэтому нельзя полностью высушивать ацетилиниды. Особенно опасен в сухом виде ацетилинид серебра.

2.6-7. Лабораторная работа № 6-7 (4 часа)

Тема: «Алкадиены. Изопrenoиды и терпены. Терпеноиды»

2.6-7.1 Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства непредельных углеводов.

2.6-7.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику классу алкадиенов, изопrenoидов, терпенов: гомологический ряд, номенклатура, изомерия.
2. рассмотреть способы получения и химические свойства алкадиенов, изопrenoидов, терпенов

2.6-7.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. смесь для получения этилена (смесь 96%-ного этилового спирта и концентрированной серной кислоты в объемном отношении 1 : 2),
2. раствор Люголя, 2%-ный раствор KMnO_4 , 10%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор KMnO_4 , концентрированная серная кислота.
3. прибор для получения этилена
4. кипятильники (кусочки битого фарфора, пористой глины, пемзы, кварцевый песок и др.),
5. газоотводные трубки с хлоркальциевыми трубками, заполненными кусочками натронной извести, крышки от тиглей.

2.6-7.4. Описание (ход) работы.

Алкадиены – углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, содержащих две двойные связи. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три типа алкадиенов:

- кумулированные, двойные связи располагаются у одного углеродного атома – аллены;
- сопряженные, двойные связи разделены одной σ -связью;
- изолированные, двойные связи разделены несколькими σ -связями.

Аллены очень неустойчивы и легко изомеризуются в ацетиленовые углеводороды.

Изолированные диены являются типичными непредельными углеводородами и проявляют все свойства алкенов. Наибольший теоретический и практический интерес представляют сопряженные алкадиены.

Номенклатура алкадиенов. Простейшим соединением ряда алкадиенов является пропадиен C_3H_4 .

Для названия алкенов используют следующие номенклатуры:

- тривиальную;
- систематическую.

Тривиальная. Как и в ряду других углеводородов, для первых членов гомологического ряда широко используются тривиальные названия: аллен, дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Систематическая (заместительная, международная, ИЮПАК). Систематическое название строят, принимая за главную цепь самую длинную углеродную цепь, содержащую двойные связи, которые обозначают суффиксом *-диен*. Нумерация цепи начинается со стороны, к которой ближе расположена двойная связь.

Изомерия. Для алкадиенов характерны следующие виды изомерии:

Структурная:

- скелетная
- изомерия взаимного положения
- метамерия.

Пространственная:

- геометрическая.
- оптическая (аллены)

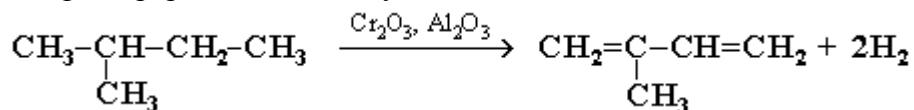
Способы получения.

1. Из природных веществ. Соединения с сопряженными связями вследствие большой стабильности чаще встречаются среди природных веществ и содержатся в различных растениях. Например, полиены образуют большую группу терпеновых углеводородов $(\text{C}_5\text{H}_8)_m$, входящих в состав эфирных масел:

4. Получение алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

1. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен

Свойства сопряженных алкадиенов

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или бутадиен-1,3 (легко сжижающийся газ, т.кип = $-4,5^\circ$) и *изопрен* или 2-метилбутадиен-1,3 (жидкость с т.кип = 34°C).

По химическим свойствам диеновые углеводороды подобны алкенам. Они легко окисляются и вступают в реакции присоединения. Однако сопряженные диены отличаются некоторыми особенностями, которые обусловлены делокализацией (рассредоточением) π -электронов.

Молекула бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержит четыре атома углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии и имеет плоское строение.

Получение ацетиленида меди (I). В пробирку наливают 2 – 3 мл бесцветного аммиачного раствора хлорида меди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]\text{Cl}$ и пропускают через раствор ацетилен. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет, а затем выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди (I).

Напишите уравнение реакции образования ацетиленида меди (I). Какие свойства ацетилена проявляются в реакции?

Получение ацетиленида серебра. В пробирку наливают 2 мл аммиачного раствора нитрата серебра. Пропускают через него ацетилен. Выпадает желтовато-серый осадок ацетилинида серебра. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, отжимают на фильтровальной бумаге, переносят на кусочек сухой фильтровальной бумаги и осторожно нагревают на асбестовой сетке. Ацетиленид серебра разлагается со взрывом.

Напишите уравнения реакций получения и разложения ацетилинида серебра.

д) *Растворимость ацетилена в воде и в ацетоне.* В одну пробирку наливают 5 мл ацетона, в другую – 5 мл воды. В обе пробирки пропускают ацетилен до полного насыщения. Затем в каждую пробирку добавляют по 0,5 мл аммиачного раствора хлорида меди (I). В пробирке с ацетоном появляется красно-бурый осадок, а в пробирке с водой – лишь слабое окрашивание.

Объясните полученные результаты.

Непредельный характер каучука. (Тяга!)

В пробирку наливают 2 мл раствора каучука в бензине (или резинового клея) и пипеткой приливают по каплям 3%-ный раствор брома в бензине. (Тяга!) После добавления каждой порции раствора брома пробирку энергично встряхивают. Происходит обесцвечивание брома.

2.8. Лабораторная работа № 8 (2 часа)

Тема: «Алициклические углеводороды.»

2.8.1. Цель работы: Изучить особенности строения алициклических соединений и влияние строения на химические свойства. Изучить химические свойства изопреноидов.

2.8.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику класса алициклических углеводородов.
2. Рассмотреть влияние строения на химические свойства.
3. Рассмотреть химические свойства изопреноидов на примере терпенов.

2.8.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. скипидар,
2. 1%-ный раствор перманганата калия,
3. 5%-ный раствор карбоната натрия,
4. 1%-ные растворы йодида калия и крахмала,
5. раствор Люголя, этиловый спирт, концентрированная соляная кислота, 50%-ный раствор нитрита натрия.
6. стаканы химические (100 – 200 мл), лед.

2.8.4. Описание (ход) работы.

а) *Реакция α-пинена (скипидара) с раствором Люголя.* В пробирку наливают 0,5 мл скипидара и добавляют по каплям при встряхивании раствор Люголя.

Что наблюдается? Напишите уравнение реакции α-пинена с йодом.

б) *Окисление α-пинена (скипидара) водным раствором перманганата калия (реакция Е.Е. Вагнера).* В пробирку наливают 1 мл 1%-ного раствора KMnO_4 , добавляют 1 мл 5%-ного раствора Na_2CO_3 и при встряхивании прибавляют 0,5 мл скипидара.

Какие изменения происходят в реакционной смеси? Напишите уравнение реакции α-пинена водным раствором перманганата калия при комнатной температуре.

в) *Окисление α-пинена кислородом воздуха.* В пробирку наливают 1,5 мл 1%-ного раствора KI , 1 – 2 капли крахмального клейстера и 0,5 мл скипидара. Содержимое пробирки встряхивают, затем ставят пробирку в штатив. Постепенно появляется синее окрашивание. При окислении α-пинена кислородом воздуха вначале образуется пероксид пинена; затем от пероксида отщепляется один атом кислорода и присоединяется к молекулярному кислороду с образованием озона. Некоторое количество пероксида терпена окисляет йодид калия, в результате чего образуется свободный йод, дающий окраску с крахмалом.

2.9-10. Лабораторная работа № 9-10 (4 часа)

Тема: «Ароматические углеводороды»

2.9-10.1. Цель работы: Изучить химические свойства ароматических углеводородов на примере бензола.

2.9-10.2. Задачи работы:

1. Дать понятие явления ароматичности в органической химии. Критерии ароматичности Хюккеля.
2. Дать характеристику химическим свойствам ароматических углеводородов на примере бензола.

2.9-10.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. бензол,
2. концентрированная азотная и серная кислоты
3. нитрат натрия.

2.9-10.4. Описание (ход) работы.

а) Нитрование бензола. В пробирке смешивают 2 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4$) с 3 мл концентрированной серной кислоты. полученную нитрующую смесь охлаждают и к ней прибавляют в несколько приемов 2 мл бензола при встряхивании и охлаждении смеси. Пробирку закрывают пробкой с вертикально вставленной трубкой и для завершения реакции нагревают на водяной бане до $50 - 55^{\circ}\text{C}$ 5 – 10 мин, систематически встряхивая содержимое пробирки. Затем реакционную смесь выливают в стакан с водой. На дне стакана выделяется нитробензол в виде маслянистых желтых капель, имеющих характерный запах горького миндаля.

Напишите уравнение нитрования бензола. Какова роль серной кислоты? Объясните механизм нитрования ароматических соединений.

б) Окисление ароматических углеводородов. В две пробирки помещают по 1 мл раствора перманганата калия и по 1 мл разбавленной серной кислоты. Затем в одну из них добавляют бензол, а в другую – толуол. Пробирки закрывают пробками со вставленными вертикально стеклянными трубками и нагревают на водяной бане. В одной из пробирок наблюдается побурение и выпадение осадка, а в другой – никаких изменений не происходит.

Напишите уравнение реакции перманганата калия с толуолом. Объясните причину различного отношения бензола и толуола к перманганату калия.

2.1-12. Лабораторная работа № 11-12 (4 часа)

Тема: «Спирты: классификация, способы получения и химические свойства. Простые эфиры»

2.11-12.1. Цель работы: Изучить классификацию, способы получения и химические свойства спиртов и их производных, простых эфиров.

2.11-12.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть классификацию спиртов, номенклатуру, изомерию.
2. Познакомиться со способами получения спиртов
3. Рассмотреть химические свойства спиртов: реакции замещения водорода в гидроксильной группе, реакции замещения гидроксильной группы, реакции окисления.
4. Рассмотреть химические свойства простых эфиров.

2.11-12.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. этиловый спирт, пропиловый (или изопропиловый) спирт, амиловый (или изоамиловый) спирт,
2. металлический натрий,
3. 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.
4. прямые газоотводные трубки с оттянутыми концами.

2.11-12.4. Описание (ход) работы.

Образование и гидролиз алкоголятов натрия. В три сухие пробирки наливают по 2 мл спиртов: в первую – абсолютный этиловый, во вторую – пропиловый (или изопропиловый), в третью – амиловый (или изоамиловый). В каждую пробирку вносят по кусочку (размером с горошину) очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Пробирки закрывают пробками с газоотводными трубками, концы которых оттянуты.

Отметьте, в какой пробирке реакция идет наиболее интенсивно и в какой – медленно.

Напишите уравнение реакции спирта с металлическим натрием. Как расщепляется σ -связь O – H в этой реакции? Какие свойства спиртов (основные или кислотные) проявляются в реакции с металлическим натрием? Почему спирты реагируют с натрием спокойнее, чем вода?

Добавляют в пробирки по 1 капле раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикатора?

Доводят реакцию этанола с натрием до конца. Для этого пробирку осторожно нагревают. На дне пробирки образуется белый твердый налет этилата натрия. (*Кусочков натрия в пробирке не должно быть!*) Добавляют в пробирку 1 – 1,5 мл воды и растворяют в ней этилат натрия. Если окраска не появляется, добавляют 1 каплю фенолфталеина.

Напишите уравнение реакции этилата натрия с водой. Объясните, почему появляется окраска с фенолфталеином.

Реакции окисления спиртов. а) *Окисление спиртов хромовой смесью.* В две пробирки наливают по 2 – 3 мл хромовой смеси и по каплям при встряхивании добавляют в одну пробирку 0,5 мл этилового спирта (*Осторожно! Смесь сильно разогревается!*), а во вторую – 0,5 мл изоамилового спирта. Цвет растворов меняется из оранжевого в зеленый, в пробирке с этиловым спиртом ощущается запах уксусного альдегида, напоминающий запах яблок (*нюхать осторожно!*), а в пробирке с изоамиловым спиртом – специфический запах изовалерианового альдегида.

Напишите уравнения реакций окисления хромовой смесью этилового спирта в уксусный альдегид, а изоамилового спирта – в изовалериановый альдегид.

б) *Окисление этилового спирта перманганатом калия.* (*Тяга!*) Пипеткой аккуратно, не смачивая стенок, вносят в сухую пробирку, закрепленную в штативе, 5 мл концентрированной серной кислоты. Затем по стенке другой пипеткой осторожно приливают 5 мл этилового спирта так, чтобы получилось два слоя. После этого насыпают 1 – 1,5 г KMnO_4 . через некоторое время на границе двух слоев появляются яркие вспышки, ощущается запах уксусного альдегида.

Напишите уравнение реакции окисления этилового спирта в уксусный альдегид перманганатом калия.

Получение диэтилового эфира и его горение. В сухую пробирку наливают 3 мл смеси этилового спирта и серной кислоты (1:1) и осторожно нагревают ее до начинающегося кипения. После этого спиртовку убирают и к горячей смеси приливают по стенке пробирки из пипетки 5 – 10 капель этилового спирта. Образующий диэтиловый эфир обнаруживают по запаху.

Затем пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой, снова осторожно нагревают пробирку и поджигают выделяющийся эфир. Почему диэтиловый

эфир горит светящимся пламенем в отличие от этилового спирта? Вычислите процентное содержание углерода в диэтиловом эфире.

Напишите уравнение реакции получения диэтилового эфира и рассмотрите ее механизм.

Химические свойства простых эфиров. В три сухие пробирки наливают по 1 мл диэтилового эфира и добавляют в первую пробирку несколько капель бромной воды, во вторую – несколько капель 1%-ного раствора перманганата калия, в третью – кусочек металлического натрия. Встряхивают содержимое всех пробирок. Наблюдения записать в тетрадь. Реагируют ли простые эфиры с галогенами, окислителями, щелочными металлами?

2.13. Лабораторная работа № 13 (2 часа)

Тема: «Простые эфиры. Способы получения и химические свойства»

2.13.1. Цель работы: получить и идентифицировать химическими методами простые эфиры

2.13.2. Задачи работы:

1. Получить диэтиловый эфир из этанола
2. Получить метилового эфира β -нафтола;
3. Обнаружить основные свойства простого эфира
4. Приобрести навык работы с водяной баней

2.13.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. этанол,
2. концентрированная серная кислота,
3. β – нафтол,
4. 10% NaOH,
5. диметилсульфат,
6. диэтиловый эфир,
7. пробирки,
8. спиртовка,
9. водяная баня,
10. держатель для нагревания пробирок

2.13.4. Описание (ход) работы.

1. *Получение простых эфиров. Получение диэтилового эфира.* В пробирку поместите 3 капли этанола, 3 капли концентрированной серной кислоты и разогретую смесь осторожно нагрейте до начала кипения. При этом запах диэтилового эфира не чувствуется (почему?). К горячей смеси добавьте 3 капли этанола. Сразу появляется запах диэтилового эфира.

Напишите схему реакции получения диэтилового эфира. Какой побочный продукт может образоваться в этой реакции?

Получение метилового эфира β -нафтола. В пробирку поместите 1 лопаточку β - нафтола и прилейте до полного его растворения 10%-й раствор гидроксида натрия. К раствору добавьте 4 капли диметилсульфата, пробирку закройте резиновой пробкой и сильно встряхните. Затем удалите пробку и содержимое пробирки нагрейте в течение нескольких минут на кипящей водяной бане. Появление запаха черемухи свидетельствует об образовании метил- β -нафтилового эфира.

Напишите схему реакции получения метилового эфира β -нафтола. Почему реакцию О-метилирования β -нафтола проводят в щелочной среде? Какие другие метилирующие агенты можно использовать для получения простых эфиров?

2. *Основные свойства простого эфира.* В пробирку внесите 5 капель концентрированной серной кислоты. При охлаждении холодной водой и взбалтывании медленно добавьте 5

капель диэтилового эфира. Образовавшийся гомогенный раствор не имеет запаха эфира (почему?). Далее при охлаждении и взбалтывании прибавьте в пробирку 5 капель холодной воды. Над слоем разбавленной кислоты всплывает эфир (верхний слой) и ощущается его характерный запах.

2.14. Лабораторная работа № 14 (2 часа)

Тема: «Многоатомные спирты. Способы получения и химические свойства»

2.14.1. Цель работы: Изучить химические свойства многоатомных спиртов на примере глицерина и этиленгликоля

2.14.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть химические свойства многоатомных спиртов.
2. Рассмотреть качественные реакции на многоатомные спирты.

2.14.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. глицерин, этиленгликоль,
2. 2%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия,
3. раствор серной кислоты (1:1), гидросульфат калия.

2.14.4. Описание (ход) работы.

Получение глицерата и гликолята меди. В пробирку наливают 3 – 4 капли 2%-ного раствора сульфата меди и 2 – 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения – глицерата меди. Напишите уравнения происходящих реакций, укажите какие свойства глицерина проявляются в реакции с гидроксидом меди (II).

Опыт повторяют, но вместо глицерина вводят в реакцию этиленгликоль. Напишите уравнение реакции образования гликолята меди.

Дегидратация глицерина – образование акролеина. (Тяга!) В сухую пробирку насыпают слоем в 1 см гидросульфат калия и смачивают его двумя каплями глицерина. Смесь сильно нагревают – до образования тяжелых паров акролеина с едким запахом. Гидросульфат калия при сильном нагревании превращается в пиросульфат калия $K_2S_2O_7$, который отнимает воду.

Напишите схему реакции дегидратации глицерина.

2.15 Лабораторная работа № 15 (2 часа)

Тема: «Фенолы: классификация, способы получения, химические свойства»

2.15.1. Цель работы: Изучить химические свойства фенолов и ароматических спиртов, их отличие.

2.15.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть отличие фенолов от алифатических спиртов и ароматических спиртов.
2. Рассмотреть химические свойства фенолов.

2.15.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 5%-ный раствор фенола,
2. 5%-ный раствор *m*-крезола,
3. 5%-ный раствор *n*-крезола,

4. 5%-ный раствор хлорида железа (III).

2.15.4. Описание (ход) работы.

Реакция фенола с хлоридом железа (III). Опыт проводят с каждым из фенолов. В пробирки наливают по 1 мл раствора соответствующего фенола и прибавляют каплю хлорида железа (III). Появляется интенсивное окрашивание: для фенола – фиолетовое, для *m*-крезола – красно-фиолетовое, для *p*-крезола – темно-синее.

Образование и разложение фенолятов. а) К 0,1 – 0,3 г фенола прибавляют 1 – 2 мл раствора гидроксида натрия. Постепенно происходит растворение фенола. Смесь нагревают до получения однородной жидкости. К охлажденному раствору приливают разбавленную серную кислоту. Наблюдается помутнение раствора.

Напишите уравнение образования фенолята натрия. Объясните причину помутнения смеси при взаимодействии с серной кислотой.

б) Для проведения опыта в две пробирки помещают по 0,1 – 0,3 г фенола. В одну приливают 1 – 2 мл раствора карбоната, а в другую – такой же объем гидрокарбоната натрия. Наблюдается ли растворение фенола и образование однородной жидкости в обеих пробирках? О чем свидетельствует этот опыт? Напишите уравнение реакции карбоната натрия с фенолом. Какие свойства проявляет фенол при взаимодействии со щелочами и карбонатом натрия?

Получение фенолформальдегидных смол. Конденсация фенола с формальдегидом.

В пробирку помещают 1 г фенола и 1,5 мл 40%-ного раствора формалина. Смесь нагревают до растворения фенола. Затем добавляют 2 – 3 капли соляной кислоты (1:1) и продолжают нагревать 5 – 10 мин до появления мути и расслаивания. Верхний водный слой сливают, нижний слой – смолу нагревают 1 – 2 мин с таким же объемом воды, после этого следует слить воду и вылить смолу на стекло. Она постепенно затвердевает. Получается наволаочная смола.

Взаимодействие многоатомных фенолов с хлоридом железа (III). В три пробирки наливают по 1 мл растворов многоатомных фенолов, а затем добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III). Пирокатехин окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, резорцин – в фиолетовый, гидрохинон – в синий, пирогаллол – в буро-красный.

Окисление фенола. В пробирке растворяют 0,1 г фенола в растворе карбоната натрия. Затем при взбалтывании по каплям добавляют раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается, выпадает бурый осадок.

Объясните наблюдаемое изменение окраски.

2.16-17 Лабораторная работа № 16-17 (4 часа)

Тема: «Альдегиды и кетоны. Способы получения и химические свойства»

2.16-17.1. Цель работы: Изучить классификацию, способы получения и химические свойства альдегидов и кетонов.

2.16-17.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику классу оксосоединений (альдегидов и кетонов)
2. Рассмотреть способы получения альдегидов и кетонов.
3. Рассмотреть химические свойства альдегидов и кетонов.

2.16-17.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. этиловый спирт, глицерин, 10%-ный раствор формальдегида, уксусный альдегид, 10%-ный раствор уксусного альдегида, фуксинсернистая кислота, концентрированная соляная кислота, раствор резорцина (водный), 0,5%-ный раствор нитропруссиды натрия, дихромат калия (кристаллический), 10%-ный раствор дихромата калия, гидросульфат

калия, концентрированная серная кислота, 10%-ный раствор серной кислоты, 2%-ный раствор перманганата калия, 10%-ный раствор карбоната натрия, 2%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия, аммиачный раствор гидроксида серебра.

2. изогнутые газоотводные трубки, пипетки, колбы Вюрца (50-100 мл), стаканы химические (50-100 мл), фильтровальная бумага, лед.

2.16-17.4. Описание (ход) работы.

а) Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой. В пробирку наливают 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют несколько капель 10%-ного раствора формальдегида. Пробирку ставят в штатив. Во вторую пробирку к фуксинсернистой кислоте добавляют такое же количество 10%-ного раствора уксусного альдегида и тоже оставляют ее. Через несколько минут в пробирке с формальдегидом появляется фиолетовая окраска, а в пробирке с уксусным альдегидом – розово-фиолетовая.

б) Цветная реакция на формальдегид с резорцином. В пробирку наливают 3 мл 0,5%-ного раствора резорцина и 1 мл 10%-ного формальдегида. Пипеткой осторожно по стенке добавляют 1-2 мл концентрированной серной кислоты. На границе двух жидкостей появляется малиновое кольцо.

в) Цветная реакция уксусного альдегида с нитропруссидом натрия. К 5 мл 0,5%-ного раствора нитропруссида натрия прибавляют 0,3 мл уксусного альдегида и 0,2 мл пиперидина. При встряхивании появляется темно-синее окрашивание.

г) Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта дихроматом калия. В пробирку насыпают 0,5 г $K_2Cr_2O_7$, приливают 2 мл 10%-ного раствора серной кислоты и постепенно при встряхивании – 2 мл этилового спирта. Происходит разогревание смеси и изменение ее окраски. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку-приемник с 2 мл воды. Приемник находится в стакане с ледяной водой. Осторожно нагревают пробирку с реакционной смесью и отгоняют летучие продукты в течение 2 – 3 мин. Часть полученного водного раствора, содержащего уксусный альдегид, используют для реакции с фуксинсернистой кислотой, вторую – для реакции серебряного зеркала, третью – для реакции с гидроксидом меди.

Напишите уравнение реакции окисления этилового спирта в уксусный альдегид действием дихромата в кислой среде. Подберите коэффициенты.

д) Получение глицеринового альдегида окислением глицерина дихроматом калия. В пробирку наливают 1 мл 10%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$, 1 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 1 мл глицерина. Смесь встряхивают, пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают. Пары образующегося глицеринового альдегида пропускают в 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты, наливают в пробирку-приемник; появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Напишите уравнение реакции окисления глицерина в глицериновый альдегид хромовой смесью. Подберите коэффициенты.

2.18-19. Лабораторная работа № 18-19 (4 часа)

Тема: « Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства»

2.18-19.1. Цель работы: Изучить классификацию и химические свойства карбоновых кислот.

2.18-19.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть номенклатуру, изомерию, классификацию карбоновых кислот.
2. Рассмотреть способы получения и химические свойства монокарбоновых кислот.

2.18-19.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. ацетат натрия, ацетат кальция, концентрированная серная кислота, 10%-ный раствор серной кислоты, уксусная кислота ледяная, 10%-ный раствор уксусной кислоты, метиловый оранжевый, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 10%-ный раствор ацетата натрия, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 10%-ный раствор карбоната натрия, металлический магний, оксид меди (II), 1%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор серной кислоты, синяя лакмусовая бумага.

2. изогнутые газоотводные трубки, прямые газоотводные трубки с оттянутым концом, химические стаканы (50 – 100 мл), лед.

2.18-19.4. Описание (ход) работы.

а) Кислотные свойства уксусной кислоты. В три пробирки наливают по 1 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавляют 1 – 2 мл метилового оранжевого, во вторую – 1 – 2 капли синего лакмуса, в третью – 1 – 2 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. Отмечают, в каких пробирках изменилась окраска.

б) Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия. К 3 – 4 мл 10%-ного раствора карбоната натрия приливают 2 – 3 мл ледяной уксусной кислоты.

Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какой вывод можно сделать о кислотных свойствах уксусной и угольной кислот? Будет ли уксусная кислота реагировать с растворами сульфата натрия и хлорида натрия?

в) Взаимодействие уксусной кислоты с магнием и оксидом меди (II). В пробирку наливают 2 – 3 мл уксусной кислоты, добавляют немного металлического магния и закрывают пробирку прямой газоотводной с оттянутым концом. Через некоторое время поджигают выделяющийся газ.

Напишите уравнение реакции.

К 0,2 г оксида меди (II), помещенного в пробирку, приливают 2 – 3 мл уксусной кислоты, затем пробирку осторожно нагревают. Обращают внимание на окраску раствора.

Напишите уравнение реакции.

г) Образование и гидролиз ацетата железа (III). В пробирку наливают 2 – 3 капли 10%-ного раствора ацетата натрия и прибавляют несколько капель 3%-ного раствора хлорида железа (III). Появляется желтовато-красное окрашивание раствора вследствие растворимой соли ацетата железа. При кипячении раствора происходит гидролиз соли с образованием основной соли, которая выпадает в осадок в виде хлопьев красно-бурого цвета.

Напишите уравнения реакций: образования ацетата железа (III) и его гидролиза. Эту реакцию применяют для удаления из раствора ионов трехвалентного железа. Аналогично реагируют с хлоридом железа (III) муравьиная и пропионовая кислоты.

д) Отношение уксусной кислоты к действию окислителей. В пробирку наливают 0,5 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл 5%-ного раствора серной кислоты и 5 мл 1%-ного раствора перманганата калия. Реакционную смесь перемешивают.

Происходит ли изменение окраски раствора? Делают вывод об отношении уксусной кислоты к действию окислителей.

2.20. Лабораторная работа № 20 (2 часа)

Тема: «Окси- и оксокислоты. Оптическая изомерия»

2.20.1. Цель работы: Изучить свойства оксикислот, а также явление оптической изомерии.

2.20.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику окси- и оксокислотам, как бифункциональным соединениям.
2. Рассмотреть явление оптической изомерии.

2.20.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 10%-ный раствор винной кислоты, 5%-ный раствор винной кислоты, 1 н. раствор гидроксида калия, 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор сульфата меди, 15%-ный раствор гидроксида натрия, 35%-ный раствор сегнетовой соли (смешанной натриево-калиевой соли винной кислоты) или двухзамещенной соли винной кислоты, 5%-ный раствор хлорида кальция, 10%-ный раствор аммиака, лакмусовая бумага (красная).
2. бюретки.

2.20.4. Описание (ход) работы.

а) Образование калиевых солей винной кислоты. Наливают в пробирку из бюретки 2 мл 1 н. раствора винной кислоты и из другой бюретки добавляют 1 мл 1 н. раствора гидроксида калия. При встряхивании выпадает мелкокристаллический осадок белого цвета (тарترات калия). Если осадок не выпадает, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Затем продолжают добавлять из бюретки 1 н. раствор гидроксида калия до полного растворения осадка (при встряхивании). Напишите уравнения реакций и объясните опыт.

Половину полученного раствора отливают в пробирку и добавляют к нему по каплям 10%-ный раствор серной кислоты. Снова появляется осадок и муть, исчезающие при добавлении избытка серной кислоты. Напишите уравнение реакции.

б) Получение кальциевой соли винной кислоты. В пробирку наливают 1 мл 5%-ного раствора винной кислоты и добавляют по каплям 10%-ный раствор аммиака до нейтральной реакции по лакмусу. Затем приливают небольшое количество 5%-ного раствора хлорида кальция. Появляется белый осадок труднорастворимой кальциевой соли винной кислоты.

Напишите уравнение реакции образования средней кальциевой соли винной кислоты.

в) Взаимодействие соли винной кислоты с гидроксидом меди (II). К 1 мл 35%-ного раствора сегнетовой соли добавляют 1 мл 15%-ного раствора гидроксида натрия и при встряхивании по каплям добавляют 5%-ный раствор сульфата меди (II). От каждой капли вначале получается осадок голубого цвета – гидроксид меди (II), при встряхивании он растворяется. Образуется раствор василькового цвета. Винная кислота содержит две гидроксильные группы и способна в щелочном растворе образовывать комплексные соединения типа алкоголятов с гидроксидом меди (II) подобно многоатомным спиртам. Щелочной раствор комплексного соединения двухвалентной меди с солью винной кислоты называется фелинговой жидкостью. (Впервые была приготовлена в 1849 г. немецким химиком Фелингом). Она легко окисляет многие альдегиды. Фелингову жидкость широко используют для качественного и количественного анализа восстанавливающих сахаров.

Напишите уравнения реакций: образования гидроксида меди (II) и взаимодействия сегнетовой соли с гидроксидом меди.

2.21. Лабораторная работа № 21 (2 часа)

Тема: « Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства»

2.21.1. Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства производных карбоновых кислот на пример жиров и мыла.

2.21.2. Задачи работы:

1. Изучить химические свойства жиров на примере реакции гидролиза.
2. Изучить способы получения солей карбоновых кислот.

2.21.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. этиловый спирт, диэтиловый эфир, хлороформ, бензол, бензин, смесь этилового спирта с бензолом (1:1), 5%-ный раствор гидроксида натрия. 0,1 н раствор гидроксида калия, 5%-ный раствор карбоната натрия, 10%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор мыла, раствор белка, бромная вода, раствор фенолфталеина, 0,005%-ный спиртовой раствор йода, 25-ный крахмальный клейстер, 10%-ный раствор растительного масла в хлороформе, 2%-ный раствор перманганата калия. Гидросульфат калия (кристаллический), 15%-ный раствор гидроксида натрия, хлорид натрия (насыщенный раствор), подсолнечное масло, свиной (говяжий или бараний жир), семена подсолнечника (или льна, конопли и т.п.).

2. ножницы, фильтровальная бумага, капилляры, бюретки, колбы конические (50 – 100 мл), бани водяные, воздушные холодильники к коническим колбам, термометры, химические стаканы (50 – 100 мл), баня водяная, фарфоровые ступки, промытый песок, обратные холодильники к пробиркам, химические воронки, мерные цилиндры на 10 мл.

2.21.4. Описание (ход) работы.

а) Растворимость жиров и масел в органических растворителях. В три пробирки наливают по 2 капли подсолнечного масла и добавляют по 2 мл органических растворителей: в первую пробирку – этиловый спирт, во вторую диэтиловый эфир, в третью – хлороформ. Содержимое всех пробирок энергично встряхивают.

В каких пробирках масло растворяется?

Пробирку, в которой образовалась эмульсия, закрывают пробкой с обратным холодильником, нагревают на водяной бане до начинающегося кипения и встряхивают. Увеличивается ли растворимость масла при нагревании? Опыт повторяют, но вместо подсолнечного масла в пробирки с органическими растворителями вносят небольшое количество жира (свиного, говяжьего или бараньего сала).

2.22-23. Лабораторная работа № 22-23 (4 часа)

Тема: « Углеводы. Моносахариды. Классификация, химические свойства»

2.22-23.1. Цель работы: Изучить химические свойства моносахаридов на примере глюкозы и фруктозы.

2.22-23.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть классификации моносахаридов по количеству атомов углерода и наличию функциональных групп.
2. Ознакомиться с явлением таутомеризации в моносахаридах.
3. Рассмотреть химические свойства моносахаридов по гидроксильным и оксогруппам.

2.22-23.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 1%-ный раствор глюкозы, 1%-ный раствор фруктозы, 2%-ный раствор фруктозы,
2. 10%-ный раствор формальдегида,
3. фуксинсернистая кислота,
4. 5%-ный раствор сульфата меди, 10%-ный раствор гидроксида натрия,
5. реактив Фелинга, аммиачный раствор оксида серебра.

2.22-23.4. Описание (ход) работы.

а) *Реакции фуксинсернистой кислоты с формальдегидом и глюкозой.* В две пробирки наливают по 1,5 мл раствора фуксинсернистой кислоты. В одну пробирку приливают 1,5 мл 10%-ного раствора формальдегида, в другую – 1,5 мл 10%-ного раствора глюкозы. Содержимое пробирок перемешивают. Через некоторое время в пробирке с формальдегидом появляется фиолетово-розовое окрашивание. Раствор, содержащий глюкозу, остается бесцветным.

Почему глюкозы (и другие моносахариды) не дает некоторых реакций на карбонильные группы? Например, она не реагирует с фуксинсернистой кислотой и с гидросульфитом натрия.

б) *Окисление моносахаридов с гидроксидом меди (II) в щелочной среде.* В пробирке смешивают 3 мл 1%-ного раствора глюкозы и 1,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Затем по каплям при встряхивании добавляют 5%-ный раствор сульфата меди до появления не исчезающей при встряхивании мути. Избыток гидроксида меди (II) мешает реакции, так как при нагревании он теряет воду и превращается в оксид меди CuO черного цвета. Если же гидроксида меди (II) слишком мало, то не связанная им глюкоза при нагревании осмоляется, продукты осмоления темного цвета также маскируют реакцию. Содержимое пробирки нагревают до начинающегося кипения так, чтобы нагревалась лишь верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля. В нагретой части раствора появляется желтый осадок гидроксида меди(I), вскоре переходящий в красный осадок оксида меди (I). Опыт повторяют, но вместо глюкозы берут 1%-ный раствор фруктозы.

В условиях опыта одинаково легко окисляются гидроксидом меди (II) и альдозы (глюкоза), и кетозы (фруктоза). Объясняется это тем, что при нагревании с окислителем в щелочной среде углеродные цепи моносахаридов расщепляются, при этом образуется смесь веществ, в том числе легко окисляющихся (формальдегид, муравьиная кислота и др.). Среди продуктов окисления глюкозы обнаружена также глюконовая кислота.

Напишите уравнение реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту гидроксидом меди (II).

в) *Окисление моносахаридов реактивом Фелинга.* Наливают в две пробирки по 1,5 – 2 мл растворов моносахаридов: в одну пробирку – 1%-ный раствор глюкозы, в другую – 1%-ный раствор фруктозы. Затем в каждую пробирку добавляют равный объем реактива Фелинга, содержимое пробирок перемешивают и нагревают верхнюю часть раствора до начинающегося кипения. В верхней части жидкости в обеих пробирках появляется желтый осадок гидроксида меди (I), переходящий в красный осадок оксида меди (I), нижняя часть жидкости, которую не нагревали, остается синей.

Реактивом Фелинга пользоваться удобнее, чем гидроксидом меди (II), так как при нагревании смеси его с раствором моносахарида не происходит образование черного осадка оксида меди (II), маскирующего красный цвет осадка оксида меди (I). Реакция с фелинговой жидкостью протекает быстрее и более четко. Этой реакцией широко пользуются для качественного и количественного анализа моносахаридов и для отличия восстанавливающих дисахаридов от невосстанавливающих.

Что такое реактив Фелинга? Какое строение имеет это реактив и как его готовят? Напишите уравнение реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту реактивом Фелинга.

г) *Окисление моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»).* К 2 – 2,5 мл приливают 1,5 мл 1%-ного раствора глюкозы, к другой – 1,5 мл 1%-ного раствора фруктозы. Обе пробирки нагревают 5 – 10 мин в водяной бане, нагретой до 70 – 80 °С. Металлическое серебро в обеих пробирках выделяется на стенках в виде зеркального налета. Во время нагревания пробирки нельзя

встряхивать, иначе металлическое серебро выделится не на стенках пробирок, а в виде темного осадка.

Напишите уравнение реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты.

2.24-25. Лабораторная работа № 24-25 (4 часа)

Тема: «Углеводы: Дисахариды. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды»

2.24-25.1. Цель работы: Изучить строение и химические свойства дисахаридов.

2.24-25.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть строение дисахаридов и их деление на восстанавливающие и невосстанавливающие.
2. Рассмотреть химические реакции дисахаридов.

2.24-25.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 1%-ный раствор сахарозы, 1%-ный раствор мальтозы, 1%-ный раствор лактозы, реактив Фелинга, уксусная кислота, 10%-ный раствор гидроксида натрия, молоко, разбавленное водой в объемном отношении 1:1, 5%-ный раствор мальтозы, 5%-ный раствор лактозы.
2. химические стаканы (25 мл), химические воронки, фильтровальная бумага, мерные цилиндры (10 мл).

2.24-25.4. Описание (ход) работы.

а) Реакции дисахаридов с реактивом Фелинга. В три пробирки наливают по 1,5 – 2 мл 1%-ных растворов сахарозы, мальтозы и лактозы. Затем в каждую пробирку добавляют равный объем реактива Фелинга, жидкости перемешивают и нагревают в пламени горелки верхнюю часть растворов до начинающегося кипения. Нижняя часть растворов не должна нагреваться.

Во всех ли пробирках появляется красный осадок оксида меди (I)? Объясните результаты опыта. Напишите уравнения реакций с гидроксидом меди (II) для тех дисахаридов, которые дают положительную реакцию с реактивом Фелинга.

б) Обнаружение лактозы в молоке. В небольшой химический стакан (емкостью 25 мл) наливают 5 – 7 мл молока, разбавленного водой 1:1, и добавляют к нему несколько капель уксусной кислоты при перемешивании стеклянной палочкой. В кислой среде белой свертывается и выпадает в виде хлопьев.

Осадок отфильтровывают и отбрасывают, а фильтрат нейтрализуют 10%-ным раствором гидроксида натрия до слабощелочной реакции по индикаторной фенолфталеиновой бумажке. Раствор щелочи добавляют по каплям при перемешивании жидкости стеклянной палочкой. Отливают 2 мл полученного щелочного раствора, добавляют к нему 2 мл реактива Фелинга, смесь перемешивают и нагревают верхнюю часть раствора до начинающегося кипения.

Меняется ли окраска раствора? Объясните опыт и напишите уравнение реакции.

2.26. Лабораторная работа № 26 (2 часа)

Тема: «Углеводы: Полисахариды»

2.26.1 Цель работы: Изучить строение и химические свойства сложных углеводов.

2.26.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть строение полисахаридов на примере крахмала и целлюлозы.

2. Рассмотреть химические свойства полисахаридов на примере крахмала.

2.26. 3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. крахмал (или целлюлоза), сахароза (глюкоза), 15%-ный спиртовой раствор α -нафтола, концентрированная серная кислота, реактив Фелинга, 1%-ный крахмальный клейстер, 1%-ный раствор гликогена, разбавленный раствор йода в йодиде калия (светло-желтого цвета), соляная кислота (1:1), анилин, ледяная уксусная кислота.

2. пипетки, древесные опилки (сухие), изогнутые газоотводные трубки, фильтровальная бумага, химические стаканы (100 мл), лед.

2.26.4. Описание (ход) работы.

В коническую колбу емкостью 50 мл наливают 20 – 25 мл 1%-ного крахмального клейстера и 3 – 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты. В 7 – 8 пробирок наливают по 1 мл очень разбавленного раствора йода в йодиде калия (светло-желтого цвета), пробирки ставят в штатив. В первую пробирку вносят 1 – 3 капли подготовленного для опыта раствора крахмала. Отмечают образовавшуюся окраску. Затем колбу нагревают на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Через 30 с после начала кипения отбирают пипеткой вторую пробу раствора, которую вносят во вторую пробирку с раствором йода, после встряхивания отмечают цвет раствора. В дальнейшем отбирают пробы раствора через каждые 30 с и вносят их в последующие пробирки с раствором йода. Отмечают постепенное изменение окраски растворов при реакции с йодом. Изменение окраски происходит в следующем порядке, см. табл.

Номер пробы	Окраска с йодом
1	Синяя
2	Сине-фиолетовая
3	Красно-фиолетовая
4	Красновато-бурая
5	Оранжевая
6	Оранжево-желтая
7	Желтая (цвет йода)

После того как реакционная смесь перестанет давать окраску с йодом, смесь кипятят еще 2 – 3 мин, после чего ее охлаждают и нейтрализуют 10%-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям до щелочной реакции среды (появления розовой окраски на фенолфталеиновой индикаторной бумаге).

Часть щелочного раствора переливают в пробирку, смешивают с равным объемом реактива Фелинга и нагревают верхнюю часть

жидкости до начинающегося кипения.

Выпадает ли красный осадок оксида меди (I)? Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечный продукты. Объясните, почему в процессе гидролиза изменяется окраска гидролизата с йодом.

2.27. Лабораторная работа № 27 (2 часа)

Тема: «Амины: алифатические и ароматические»

2.27.1. Цель работы: Изучить строение и химические свойства аминов, как органических оснований.

2.27.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть классификацию аминов: первичные, вторичные, третичные.
2. Изучить основные свойства аминов.
3. Рассмотреть ароматические амины на примере анилина.

2.27.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 0,2 н. растворы (в капельницах): аммиака, первичного, вторичного и третичного аминов, универсальная индикаторная бумажка со шкалой pH, концентрированный раствор гидроксида натрия, хлорид метиламмония, 10%-ный раствор гидроксида натрия,

натронная известь, концентрированная соляная кислота, ледяная уксусная кислота, 15%-ный спиртовой раствор гидроксида калия, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 5%-ный раствор сульфата меди, хлороформ, 10%-ный раствор нитрита натрия, пикриновая кислота (насыщенный раствор), красная лакмусовая бумага.

2. водяные бани, фарфоровые чашки, кипяильники, химические воронки, изогнутые газоотводные трубки, стаканы (100 мл), лед.

2.27.4. Описание (ход) работы.

а) Горение аминов и взаимодействие их с водой. В сухую пробирку помещают примерно 0,5 г хлорида метиламмония и 1 г натронной извести. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой, имеющий оттянутый конец, и нагревают реакционную смесь пламенем горелки. Выделяющийся метиламин поджигают у конца газоотводной трубки. В отличие от аммиака амины горят на воздухе. Затем подносят к отверстию газоотводной трубки влажную красную лакмусовую бумагу; она синее, так как при растворении метиламина в воде образуются гидроксид-ионы.

Напишите уравнения реакций: образования метиламина из хлорида метиламмония и гидроксида натрия, горения метиламина, взаимодействия метиламина с водой.

б) Образование солей аминов. Метиламин получают нагреванием хлорида метиламмония с натронной известью (см. опыт 28,а). К отверстию пробирки, из которой выделяется газообразный метиламин, подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Палочка окутывается туманом.

Объясните опыт и напишите уравнение реакции.

В две пробирки наливают по 1 – 2 мл: в одну – 3%-ный раствор хлорида железа (III), в другую – 5%-ный раствор сульфата меди. В каждую пробирку пропускают газообразный метиламин. В пробирке с раствором хлорида железа (III) выпадает бурый осадок, в пробирке с раствором сульфата меди образующийся вначале осадок голубого цвета растворяется с образованием комплексной соли, окрашенной в ярко-синий цвет.

Напишите уравнения реакций (с FeCl_3 в ионном виде).

в) Реакция первичных аминов с азотистой кислотой. Эту реакцию используют как качественную на первичные амины алифатического ряда. В пробирке растворяют в 1 мл воды 0,2 г хлорида метиламмония, а затем приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. При добавлении к реакционной смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты выделяется азот в виде мелких пузырьков.

Напишите уравнение реакции.

2.28-29. Лабораторная работа № 28-29 (4 часа)

Тема: «Аминокислоты. Белки»

2.28-29.1. Цель работы: Изучить классификацию и химические свойства аминокислот.

2.28-29.2 Задачи работы:

1. Рассмотреть классификацию аминокислот.
2. Рассмотреть способы получения α -аминокислот.
3. Рассмотреть физические и химические свойства аминокислот

2.28-29.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 2%-ный раствор аминокислоты (глицина), 10%-ный раствор аминокислоты, 1%-ный раствор аминокислоты, растворы индикаторов: метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус, 40%-ный раствор

формальдегида (формалина), оксид меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ный раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота, 0,1%-ный раствор нингидрина, натрий металлический.

2. химические стаканы (100 мл), лед, фильтровальная бумага, пинцеты.

2.28-29.4. Описание (ход) работы.

а) *Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам.* В три пробирки наливают по 1 мл 2%-ного раствора аминокислоты (глицина) и добавляют по 2 капли растворов индикаторов: в одну пробирку - метилового оранжевого, в другую - метилового красного, в третью - лакмуса.

Меняется ли окраска индикаторов? Объясните результаты опыта.

б) *Реакция аминокислоты с формальдегидом.* В пробирку к 2 мл 2%-ного раствора аминокислоты прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного. Раствор окрашивается в желтый цвет. Этот индикатор применяют для обнаружения в растворах кислот: в кислой среде в интервале pH 4,2 – 6,2 желтая окраска индикатора меняется на красную. Водный раствор аминокислоты имеет нейтральную реакцию.

Добавляют к раствору аминокислоты 1 мл нейтрализованного формалина. Желтая окраска раствора превращается в красную, следовательно, реакция раствора стала кислой. Формальдегид присоединяется к аминогруппам, связывает их, карбоксильные группы при этом освобождаются и обуславливают кислую реакцию раствора.

Напишите уравнения реакций аминокислоты с 1 моль формальдегида (образование N-монооксиметиламиноразветвленной кислоты) и с 2 моль формальдегида (образование N, N – диоксидиметиламиноразветвленной кислоты).

в) *Образование медной соли аминокислоты.* В пробирке нагревают при встряхивании смесь 0,5 г оксида меди (II) и 2 – 3 мл 2%-ного раствора аминокислоты. Через 2 – 3 мин пробирку ставят штатив. после отстаивания хорошо видна синяя окраска раствора. Отливают примерно 0,5 мл раствора и добавляют к нему 1 – 2 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия. Выпадает ли осадок гидроксида меди (II)?

Остальную жидкость сливают с осадка оксида меди (II) в пробирку и охлаждают ее в стакане соледной водой. Постепенно выпадают кристаллы труднорастворимой медной соли аминокислоты. Образование комплексных окрашенных в синий цвет медных солей характерно для α-аминокислот.

Напишите уравнение реакции образования комплексной медной соли аминокислоты.

г) *Реакция аминокислот с азотистой кислотой.* Аминокислоты, как и первичные амины, реагируют с азотистой кислотой с выделением азота. Эту реакцию используют для количественного определения аминокислот.

К 2 мл 10%-ного раствора аминокислоты приливают 2 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и 2 капли ледяной уксусной кислоты. При встряхивании содержимого пробирки обильно выделяются пузырьки газа (азота).

Напишите уравнение реакции аминокислоты с азотистой кислотой.

д) *Реакция α-аминокислот с нингидрином.* Реакция с нингидрином очень чувствительна. Ее применяют для качественного и количественного анализа α-аминокислот. Нингидрин разлагает α-аминокислоты на альдегиды, оксид углерода (IV) и аммиак. Аммиак конденсируется с избытком нингидрина и с продуктами его восстановления. Продукты конденсации окрашены в розово-фиолетовый цвет. Различные α-аминокислоты образуют окрашенные соединения, отличающиеся оттенком. Механизм реакции α-аминокислот с нингидрином рассматривается в курсе биохимии.

К 2 мл 1%-ного раствора аминокислотной кислоты приливают 2 – 3 капли 0,1%-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхивают и ставят в штатив. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска с синеватым оттенком.

2.30. Лабораторная работа № 30 (2 часа)

Тема: «Гетероциклы. Азотистые основания. ДНК»

2.30.1 Цель работы: Изучить строение, классификацию и химические свойства гетероциклических соединений.

2.30.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть классификацию гетероциклов.
2. Рассмотреть химические свойства гетероциклов на примере пиридина.

2.30.3. Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. пиридин,
2. пикриновая кислота,
3. сульфат меди (II),
4. йодистый метил,
5. карбонат натрия,
6. концентрированная соляная кислота,
7. перманганат калия.

2.30.4. Описание (ход) работы.

а) Основные свойства пиридина. Смешивают 1 мл пиридина с 5 мл воды. Каплю полученного раствора наносят на красную лакмусовую бумагу. отметьте изменение цвета индикатора. Чем объясняется появление синей окраски?

Напишите уравнения реакции пиридина с соляной кислотой.

б) Образование пикрата пиридиния. К 2 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты прибавляют 0,5 мл раствора пиридина. Постепенно появляются игольчатые кристаллы пикрата пиридиния. Поместите часть кристаллов на предметное стекло и рассмотрите их под микроскопом.

в) образование комплексных солей. К водному раствору пиридина осторожно по стенкам добавляют 1 каплю 0,02н сульфата меди (II), быстро растворяющийся с образованием темно-синего окрашивания за счет получившегося растворимого комплексного соединения меди с пиридином.

г) Образование четвертичных аммониевых солей. К нескольким каплям пиридина добавляют равный объем йодистого метила. После слабого нагревания на водяной бане жидкость мутнеет, выпадает быстро затвердевающее масло. Температура плавления йодида N-метилпиридиния 118 °С.

Напишите уравнение реакции пиридина с йодистым метилом.

д) Действие окислителей на пиридин. Смешивают 1 мл пиридина с 1 мл 2%-ного раствора перманганата калия и раствора карбоната натрия. Затем смесь нагревают. Обесцвечивания не наблюдается.

).