

**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: Биоэкология

Форма обучения: очная

СОДЕРЖАНИЕ

1. Конспект лекций	3
1.1 Лекция № 1 Алифатические углеводороды: алканы, алкены, алкины, алкадиены.....	3
1.2 Лекция № 2 Ароматические углеводороды (Арены).....	8
1.3 Лекция № 3 Спирты. Простые эфиры.....	11
1.4 Лекция № 4 Фенолы и ароматические спирты.....	14
1.5 Лекция № 5 Оксосоединения: альдегиды и кетоны.....	16
1.6 Лекция № 6 Карбоновые кислоты и их производные.....	18
1.7 Лекция № 7 Углеводы.....	21
1.8 Лекция № 8 Амины.....	25
1.9 Лекция № 9 Гетероциклические соединения.....	27
2. Методические указания по выполнению лабораторных работ.....	30
2.1. Лабораторная работа № ЛР-1 Предельные углеводороды. Алканы.....	30
2.2. Лабораторная работа № ЛР-2 Непредельные углеводороды. Алкены, алкадиены, алкины.....	31
2.3. Лабораторная работа № ЛР-3 Алициклические углеводороды.....	33
2.4. Лабораторная работа № ЛР- 4 Ароматические углеводороды.....	33
2.5. Лабораторная работа № ЛР-5 Спирты: классификация, способы получения и химические свойства. Простые эфиры.....	34
2.6. Лабораторная работа № ЛР-6 Многоатомные спирты. Способы получения и химические свойства.....	36
2.7. Лабораторная работа № ЛР- 7 Фенолы: классификация, способы получения, химические свойства.....	37
2.8. Лабораторная работа № ЛР-8 Альдегиды и кетоны.....	37
2.9. Лабораторная работа № ЛР-9 Карбоновые кислоты.....	38
2.10. Лабораторная работа № ЛР-10 Производные карбоновых кислот.....	39
2.11. Лабораторная работа № ЛР-11 Окси- и оксокислоты. Оптическая изомерия.....	40
2.12. Лабораторная работа № ЛР-12 Моносахариды. Альдозы и кетозы.....	41
2.13. Лабораторная работа № ЛР-13 Дисахариды.....	42
2.14. Лабораторная работа № ЛР-14 Сложные сахара.....	43
2.15. Лабораторная работа № ЛР-15 Амины.....	44
2.16. Лабораторная работа № ЛР-16 Аминокислоты и белки.....	45
2.17. Лабораторная работа № ЛР-17 Гетероциклические соединения.....	46
3. Методические указания по проведению практических занятий.....	47
3.1. Практическое занятие № 1. ПЗ-1. Теория строения органических соединений. Классификация органических соединений. Типы реакций в органической химии.....	47
4. Методические материалы по проведению семинарских занятий (не предусмотрено РУП)	

1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

1. 1 Лекция №1 (2 часа).

Тема: «Алифатические насыщенные углеводороды: алканы, алкены, алкины, алкадиены»

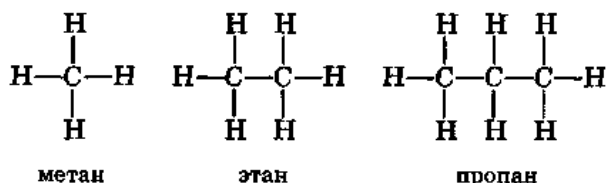
1.1.1 Вопросы лекции:

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

1.1.2 Краткое содержание вопросов:

1.Понятие о гомологическом ряде. Предельными углеводородами (**алканами**) называются соединения, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных 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

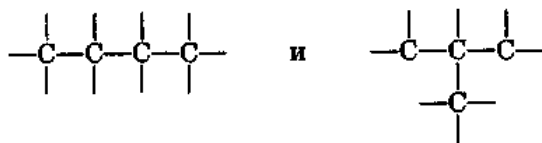
числом групп —CH₂—, называется **гомологическим рядом**. В данном случае речь идет о гомологическом ряде алканов.

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_nH_{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**.

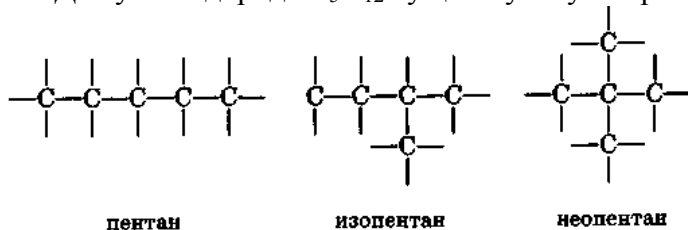
Одним из типов изомерии является **структурная изомерия**, когда изомеры отличаются друг от друга порядком связей между отдельными атомами в молекуле.

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



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.

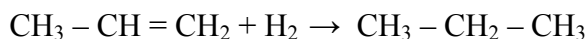
Приставка *изо-* используется для названия соединений или радикалов, в которых две метильные группы находятся на одном конце цепи углеродных атомов, не имеющей других ответвлений; приставка *нео-* указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи:



CH_4	—	метан	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	—	гептан
CH_3CH_3	—	этан	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	—	октан
$CH_3CH_2CH_3$	—	пропан	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	—	нонан
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	—	бутан	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	—	декан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	—	пентан	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	—	ундекан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	—	гексан	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	—	додекан

4. Методы получения.

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



- 3) реакция Вюрца $CH_3Br + 2Na + BrCH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaBr$.

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/см³. Метан сгущается в жидкость лишь при -162 °С. 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 C₁₆H₃₄ высшие гомологи при обычной температуре — твердые вещества.

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

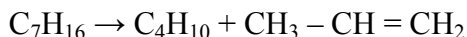
5. Алкены: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

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.

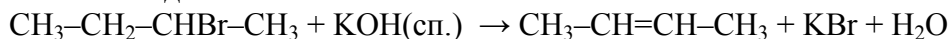
Строение: sp²-гибридизация атомов углерода, 3 σ-связи располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π-связь образована р-электронами соседних атомов углерода. Двойная связь является сочетанием σ- и π-связей.

Получение: 1) Крекинг алканов:

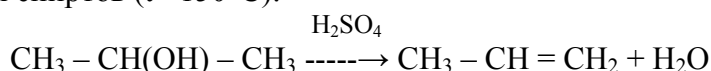


2) Реакции элиминирования — отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи.

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

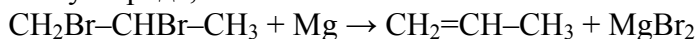


б) Дегидратация спиртов (t > 150°С):



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:

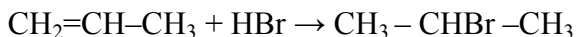


г) Дегидрирование алканов проводят при 500°С:

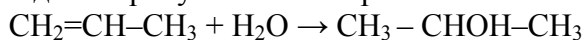


Химические свойства: Реакции присоединения протекают по электрофильному механизму (*A_E*).

1) Гидрогалогенирование

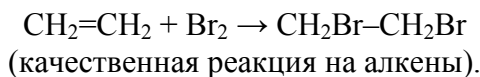


2) Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот:



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

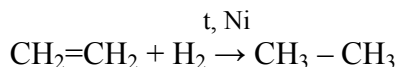
3) Галогенирование. Алкены обесцвечивают бромную воду:



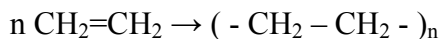
4) Окисление: а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (*реакция Вагнера*):



5) Гидрирование:



6) Реакция полимеризации:



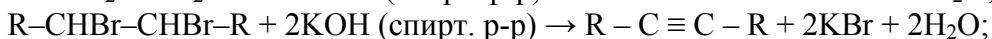
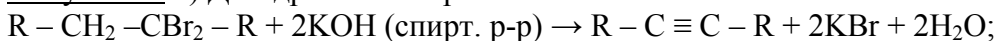
6. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

Алкины – непредельные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

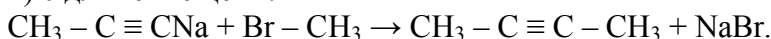
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) изомерия положения тройной связи; 3) межклассовая изомерия с алкадиенами.

Строение: sp-гибридизация атомов углерода, σ -связи располагаются на одной линии под углом 180° друг к другу, две π -связи образованы p-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:

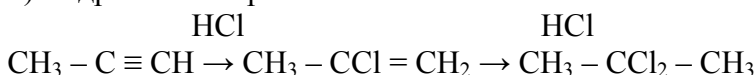


Химические свойства. 1) Реакции электрофильного присоединения протекают медленнее, чем для алкенов. Продукты определяются правилом Марковникова.

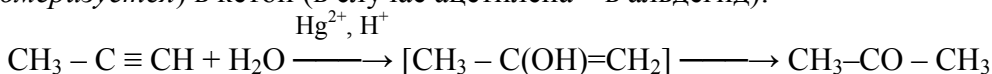
а) Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду:



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):

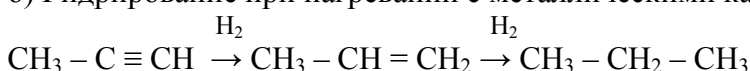


2) Реакции окисления и восстановления.

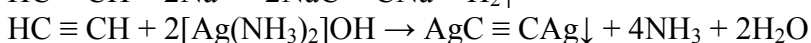
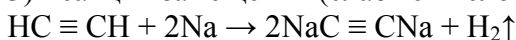
а) Окисление перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



б) Гидрирование при нагревании с металлическими катализаторами:

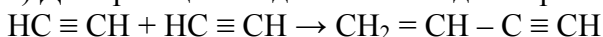


3) Реакция замещения (слабые кислотные свойства)

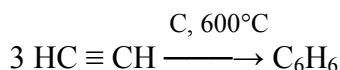


4) Полимеризация.

а) Димеризация по действием водного раствора CuCl и NH_4Cl :



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

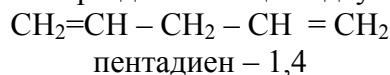


7. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения, химические свойства.

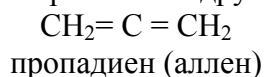
Алкадиены (диены) – непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Различают следующие типы двойных связей в алкадиенах:

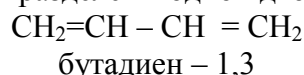
1) *изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями:



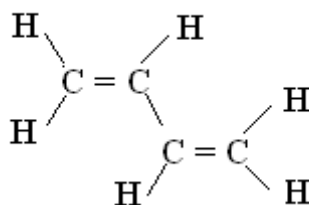
2) *кумулированные* двойные связи примыкают друг к другу:



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

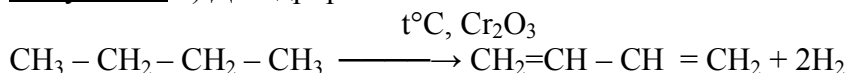


Строение: sp^2 -гибридизация атомов углерода, все атомы углерода лежат в одной плоскости:

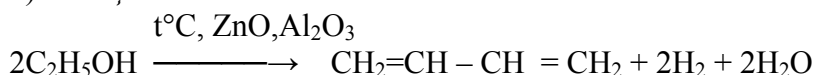


π -электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода. Порядок связей $\text{C}-\text{C}$ – промежуточный между 1 и 2.

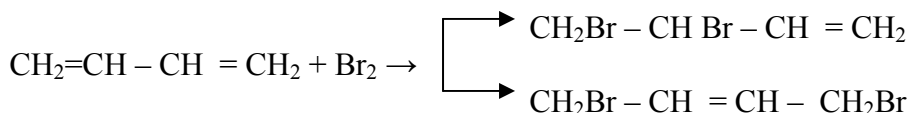
Получение: 1) Дегидрирование алканов



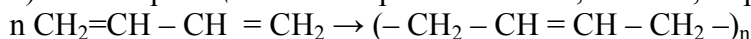
2) *Реакция Лебедева:*



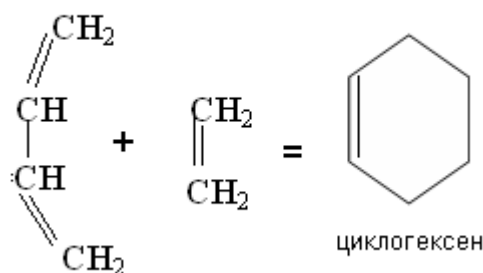
Химические свойства: 1) Реакции электрофильного присоединения. В зависимости от условий реакции может происходить 1,2- и 1,4-присоединение:



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



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



1.2. Лекция № 2 (2 часа)

Тема: «Ароматические углеводороды (Арены)»

1.2.1. 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

1.2.2. Краткое содержание вопросов:

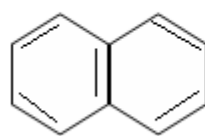
Понятие ароматичности карбоциклических соединений

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} .

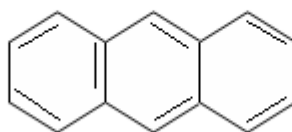
Критерии ароматичности.

- 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).

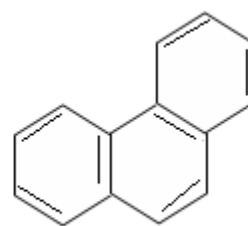
Конденсированные ароматические углеводороды – соединения, молекулы которых включают несколько бензольных колец, соединенных вдоль связи C – C. Простейшие соединения данного типа:



нафталин



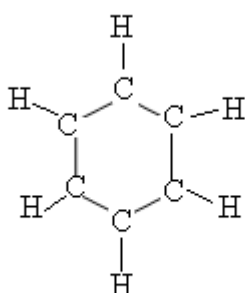
антрацен



фенантрен

Номенклатура и изомерия ряда бензола

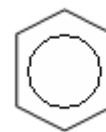
Бензол C_6H_6 – простейший ароматический углеводород.



σ -скелет молекулы бензола

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° .

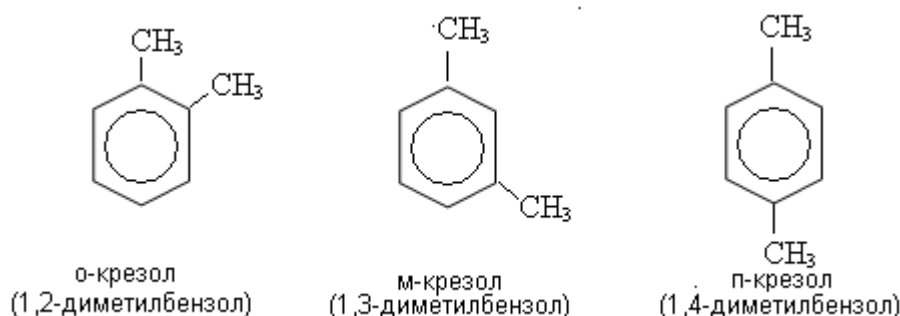
Шесть р-электронов взаимодействуют между собой, образуя единое π -электронное



облако, которое изображают кружочком внутри шестичленного цикла:

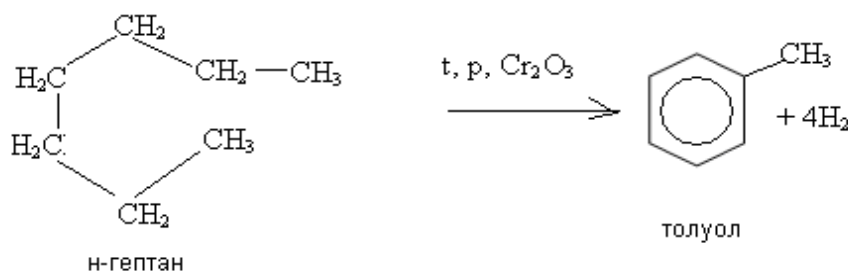
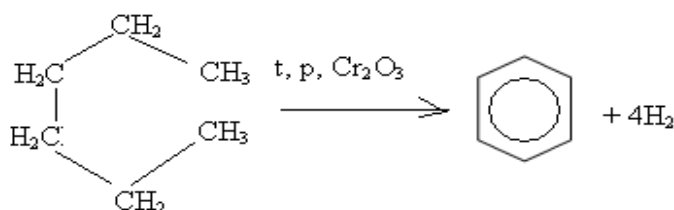
Порядок связи С – С равен 1,5.

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.

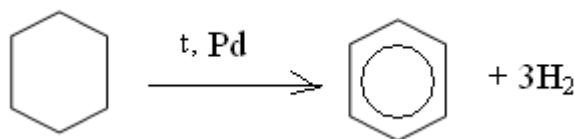


Методы получения бензола и его гомологов

1) Дегидроциклизация алканов:

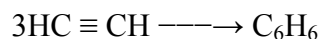


2) Дегидрирование циклогексана:

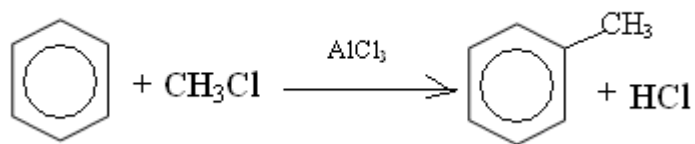


3) Тримеризация ацетилена:

C, 600°C



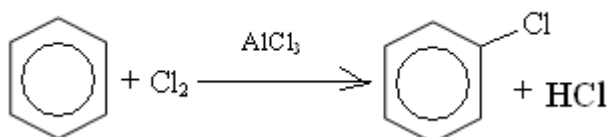
4) Реакция Фриделя-Крафтса – получение гомологов бензола:



Химические свойства.

1) Реакции электрофильного замещения.

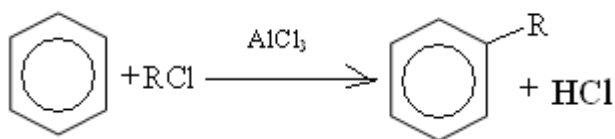
а) Галогенирование (катализаторы – кислоты Льюиса):



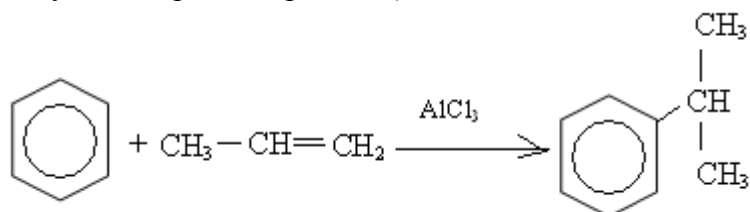
б) Нитрование. Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



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

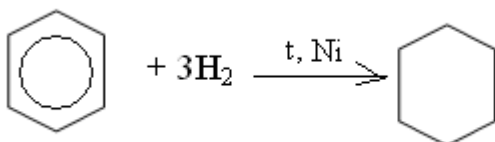


(R – углеводородный радикал).

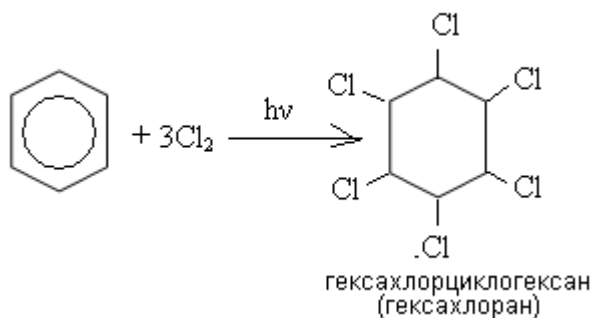


2) Реакции присоединения разрушают ароматическую систему и протекают в жестких условиях.

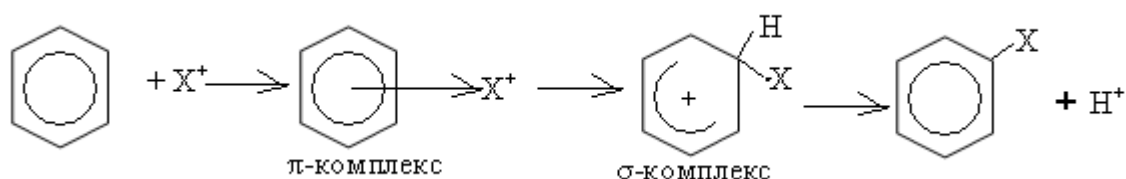
а) Гидрирование:



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.

1.3. Лекция № 3 (2 часа)

Тема: «Спирты. Простые эфиры.»

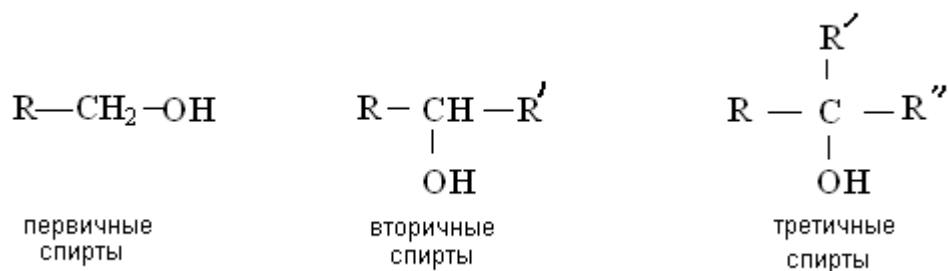
1.3.1. Вопросы лекции:

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

1.3.2. 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.

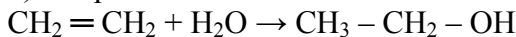
В зависимости от того, с каким атомом углерода связана группа – OH различают первичные, вторичные и третичные спирты:



- 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).

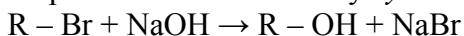
Способы получения спиртов.

- 1) Гидратация алкенов:

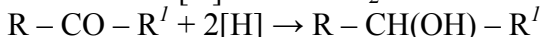
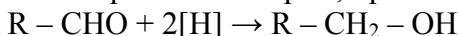


- 2) Гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей.

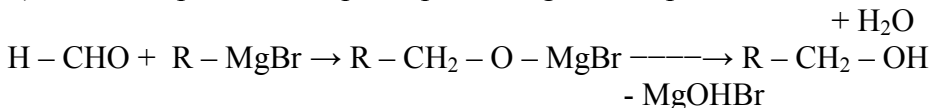
Реакция протекает по механизму *нуклеофильного замещения* (S_N):



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



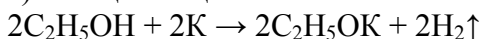
- 4) Действие реактивов Гриньяра $R - MgBr$ на карбонильные соединения:



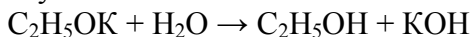
Из формальдегида в этой реакции получают первичные спирты, из других альдегидов – вторичные, из кетонов третичные.

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

- а) Реакции с щелочными металлами:

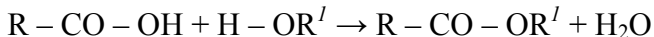


Спирты – более слабые кислоты, чем вода. Их соли (*алкоголяты*) полностью гидролизуются:



Кислотные свойства убывают от первичных к третичным спиртам.

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



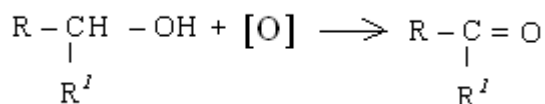
Атом водорода отщепляется от спирта, а группа – OH – от кислоты.

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

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

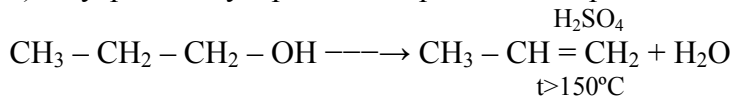


Вторичные спирты окисляются в кетоны:

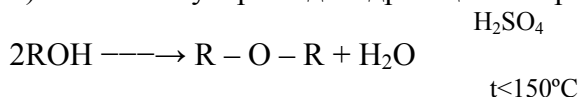


2) Реакции с разрывом связи C – O.

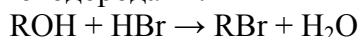
а) Внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов:



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 алкоголятов на алкилгалогениды:

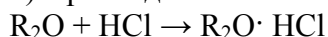


Химические свойства. Простые эфиры значительно менее реакционноспособны, чем спирты.

1) Разложение под действием йодоводорода:



2) Присоединение сильных кислот:



1.4. Лекция № 4 (2 часа)

Тема: «Фенолы и ароматические спирты»

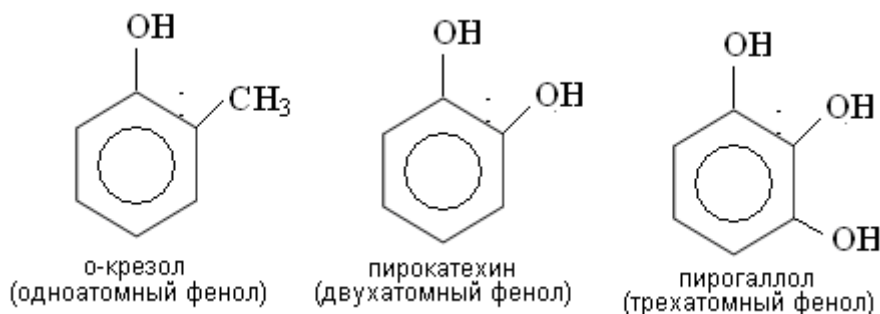
1.4.1. Вопросы лекции:

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

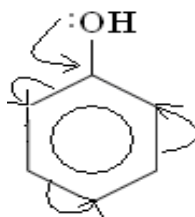
1.4.2. Краткое содержание вопросов.

Классификация и номенклатура фенолов.

Фенолы – производные ароматических углеводородов, в которых гидроксигруппа 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):

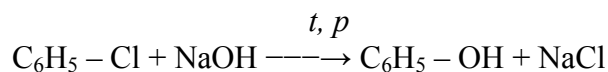


Это приводит к : а) увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, б) ослаблению связи O – H.

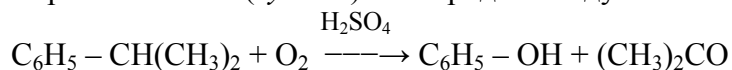
Промышленные и лабораторные способы получения фенолов

1) Выделение из каменноугольной смолы.

2) Гидролиз хлорбензола:

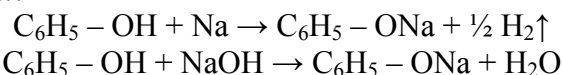


3) Окисление изопропилбензола (*кумола*) кислородом воздуха:

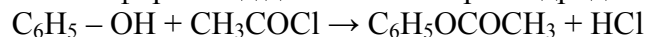


Вопрос № 3. Химические свойства

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

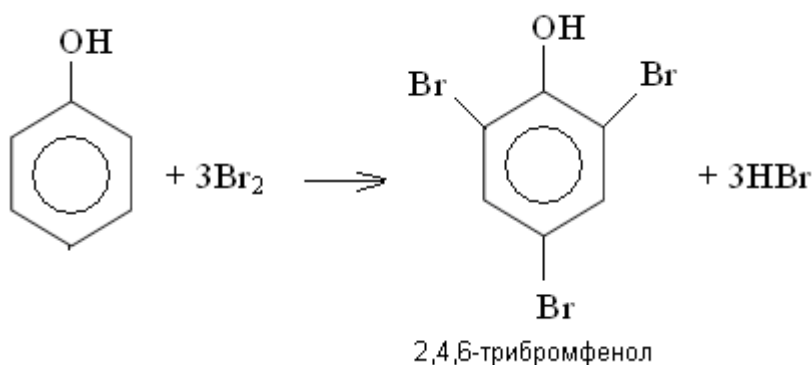


2) Образование сложных эфиров под действием хлорангидридов кислот:

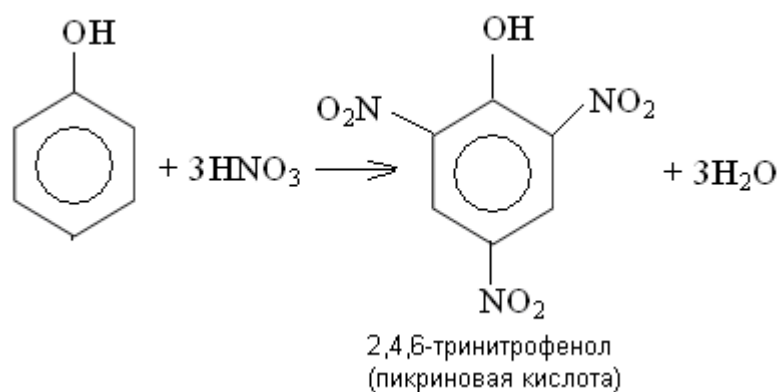


3) Реакции электрофильного замещения в феноле протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах.

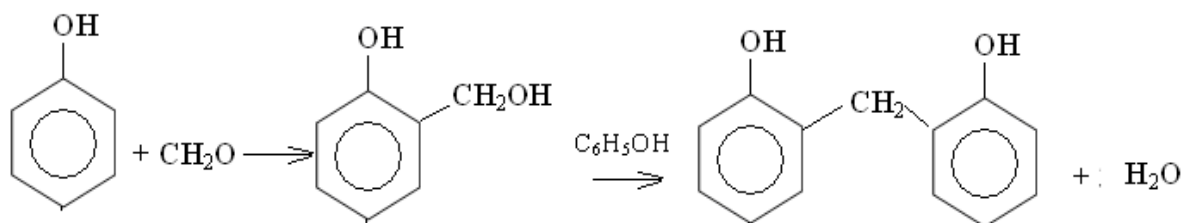
а) Бромирование (с бромной водой) – качественная реакция на фенол



б) Нитрование:

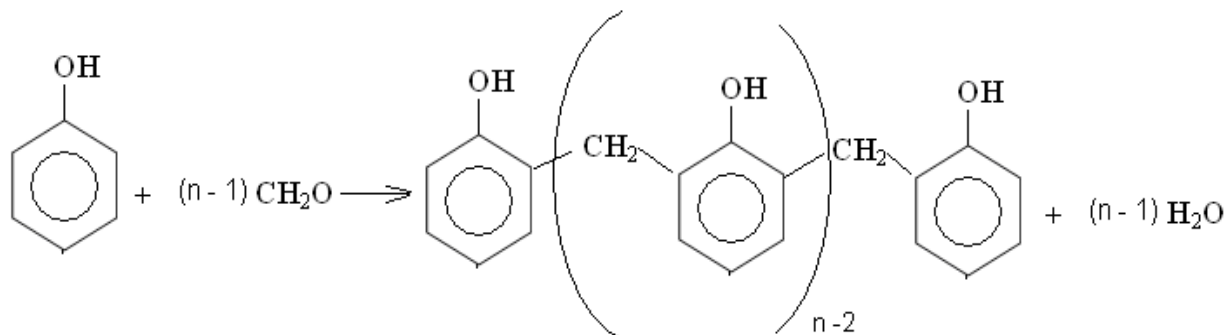


в) Реакция конденсации с формальдегидом:



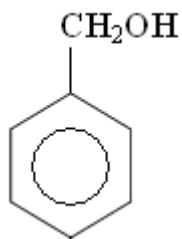
Поликонденсация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) из мономеров, сопровождающаяся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта и др.). В реакции поликонденсации вступают соединения, содержащие функциональные группы.

Пример. Поликонденсация фенола с формальдегидом:



Ароматические спирты

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



1.5. Лекция № 5 (2 часа)

Тема: «Оксосоединения: альдегиды и кетоны.»

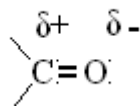
1.5.1. Вопросы лекции:

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

1.5.2. 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.

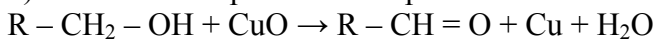
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) межклассовая изомерия с кетонами.

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

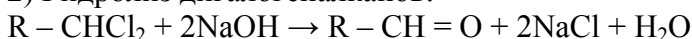
Изомерия: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения карбонильной группы; 3) межклассовая изомерия с альдегидами.

Методы получения.

1) Окисление первичных спиртов:



2) Гидролиз дигалогеналканов:



3) Окисление вторичных спиртов.

4) Гидратация алкинов.

5) Декарбоксилирование кальциевых солей карбоновых кислот:

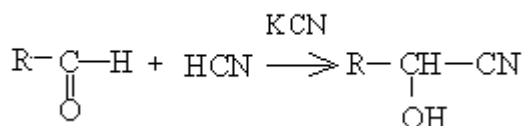


6) Гидролиз дигалогеналканов.

Химические свойства.

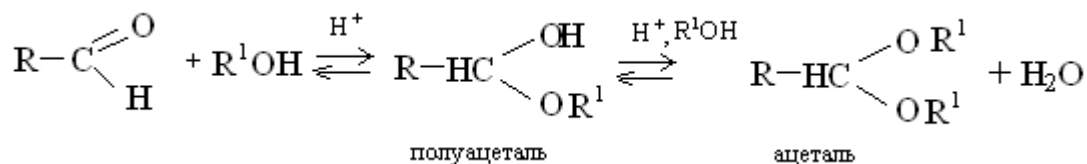
1) Реакция *нуклеофильного присоединения* по двойной связи C = O.

а) Присоединение циановодородной (синильной) кислоты:

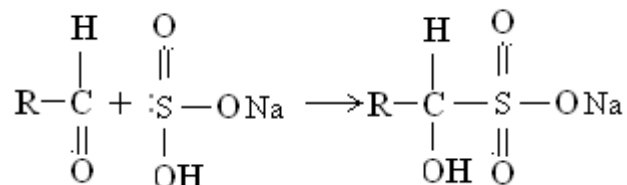


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения оксикислот.

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:

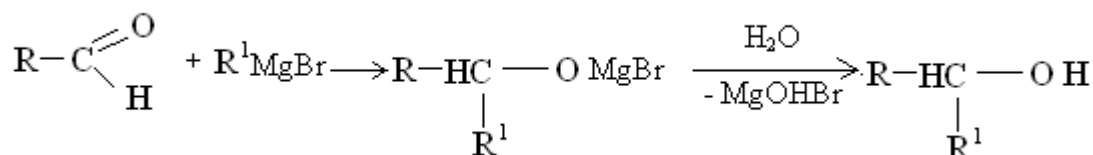


в) Присоединение гидросульфитов.

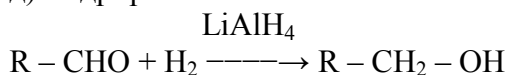


Полученные соединения нерастворимы в избытке гидросульфита. Это свойство используется для выделения альдегидов из смесей.

г) Присоединение реактива Гриньяра дает вторичные спирты.

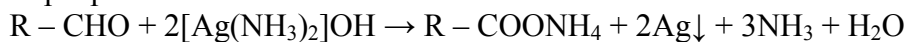


д) Гидрирование.

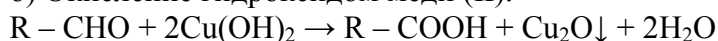


1) Окисление. Альдегиды очень легко окисляются в карбоновые кислоты или их соли – это качественная реакция на альдегиды.

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



б) Окисление гидроксидом меди (II).



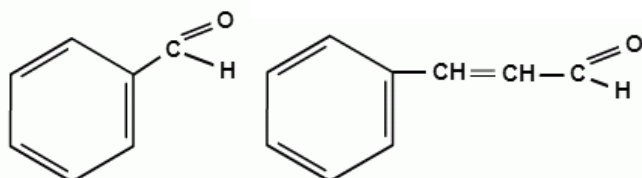
1) Кетоны менее активны в реакциях *нуклеофильного присоединения*, чем альдегиды.

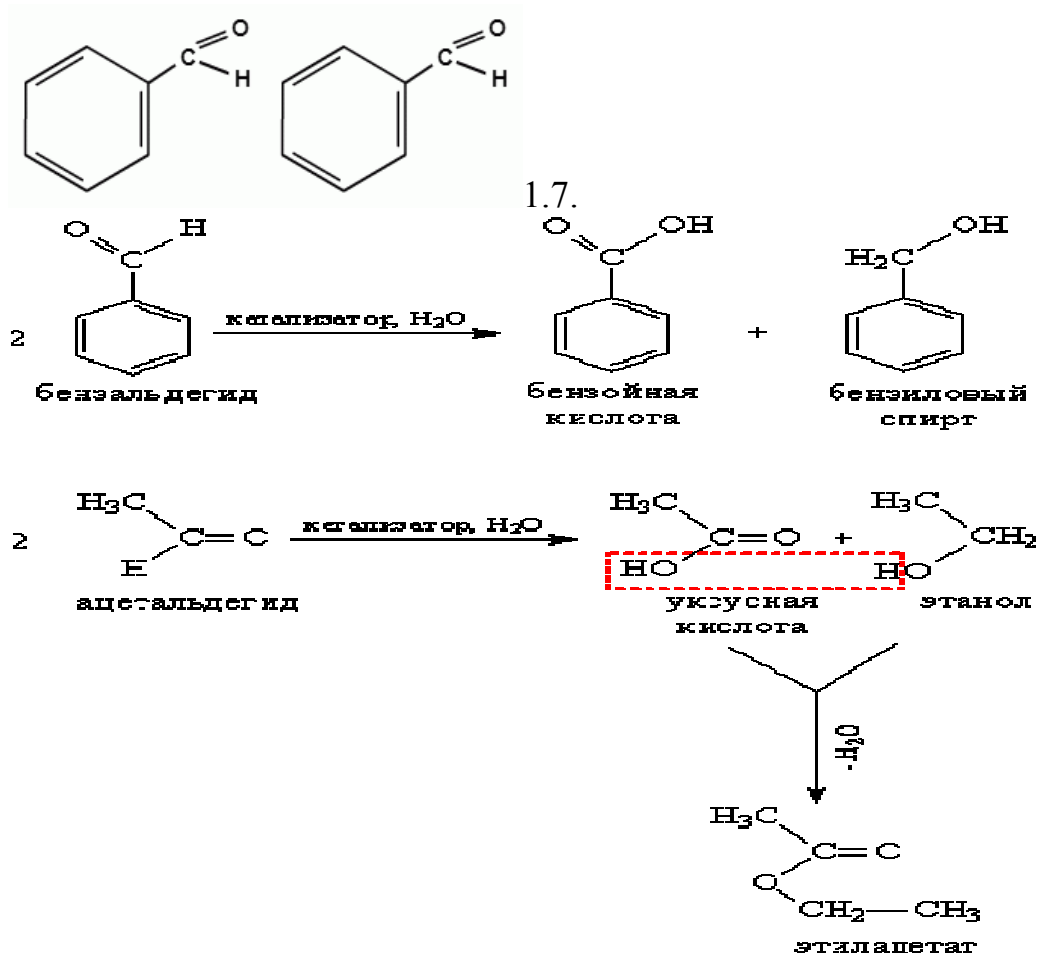
2) Присоединение реактива Гриньяра приводит к образованию третичных спиртов.

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.





1.6. Лекция № 6 (2 часа)

Тема: «Карбоновые кислоты и их производные»

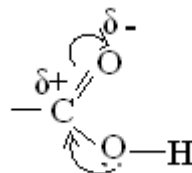
1.6.1. Вопросы лекции:

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

1.6.2. Краткое содержание вопросов.

Изомерия и номенклатура. Классификация

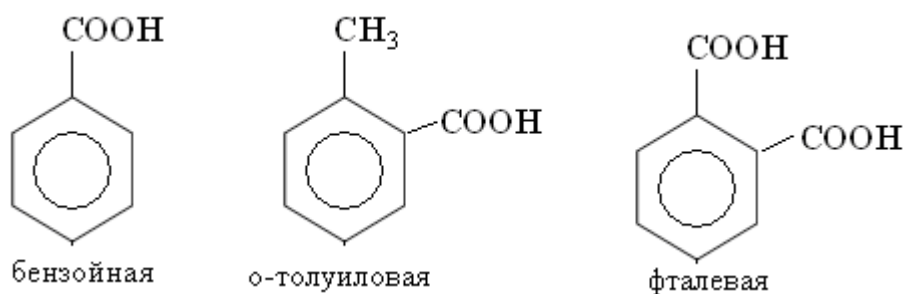
Карбоновые кислоты – соединения, молекулы которых содержат карбоксильную группу – COOH. Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, которые оказывают взаимное влияние друг на друга:



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, CH₃COOH – уксусная, C₁₇H₃₅COOH – стеариновая и т.д.), *дикарбоновые*, или двухосновные (НООС – СООН – щавелевая, НООС – (CH₂)₄ – СООН – 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*

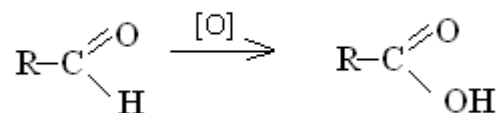


3) по наличию других функциональных групп *оксикислоты* – содержат гидроксильную группу ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ – молочная), *оксокислоты* – содержат карбонильную группу ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$ – пировиноградная).

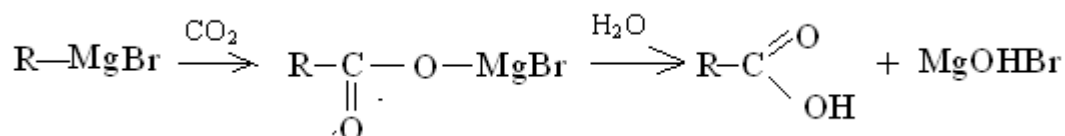
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) межклассовая изомерия со сложными эфирами.

Методы получения.

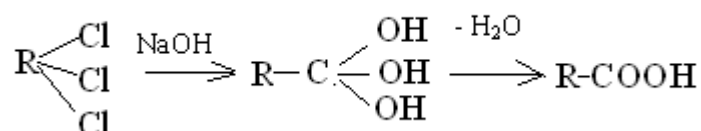
1) Окисление альдегидов. В качестве окислителей применяются KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



2) Использование *реактива Гриньяра* по схеме:

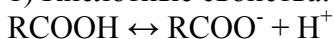


3) Гидролиз галогенозамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

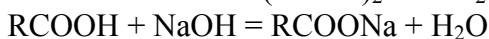
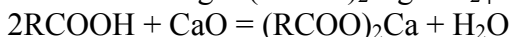
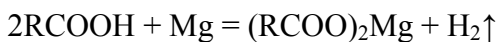


Химические свойства.

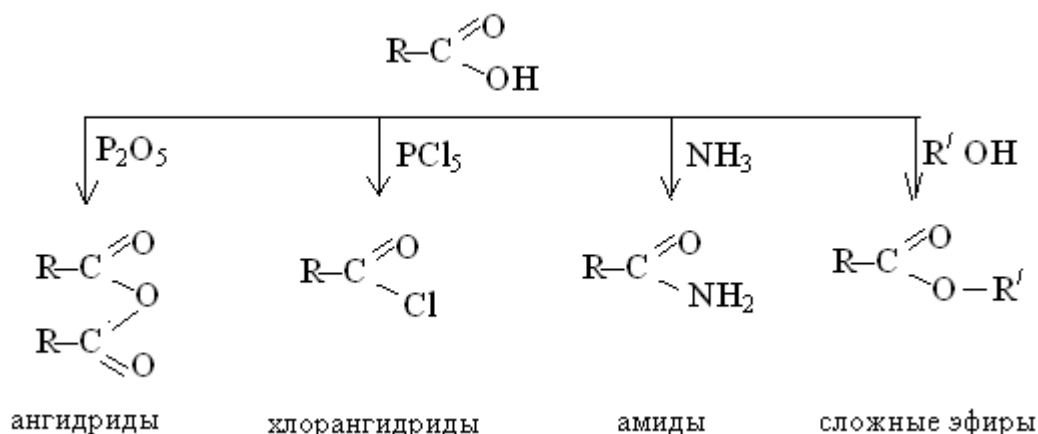
1) Кислотные свойства:



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

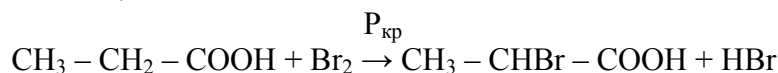


1) Образование функциональных производных



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.

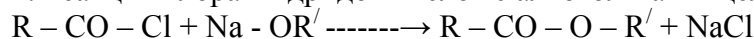
Сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды кислот

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

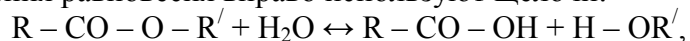
Получение. 1. Взаимодействие спиртов и кислот (реакция *этерификации*):



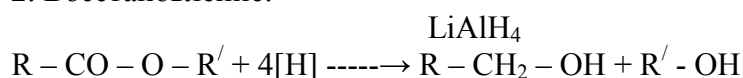
2. Реакция хлорангидридов кислот с алкоголями щелочных металлов:



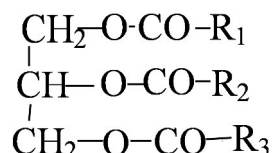
Химические свойства. 1. Гидролиз под действием воды – обратимая реакция. Для смещения равновесия вправо используют щелочи:



2. Восстановление:



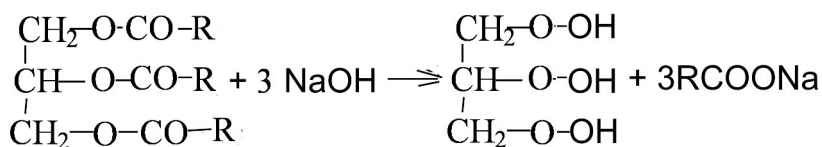
Жиры – вещества растительного и животного происхождения, состоящие из смесей триглицеридов – сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот. Общая формула триглицеридов:



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

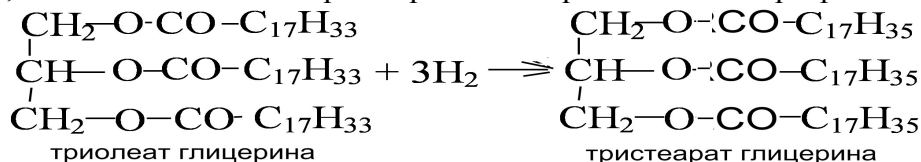
Жиры, образованные предельными кислотами, – твердые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

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:



1.7. Лекция № 7 (2 часа)

Тема: «Углеводы»

1.7.1. Вопросы лекции:

1. Классификация и строение.
2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия.
3. Циклические формы моносахаридов. Таутомерия
4. Свойства моносахаридов
5. Сложные сахара.

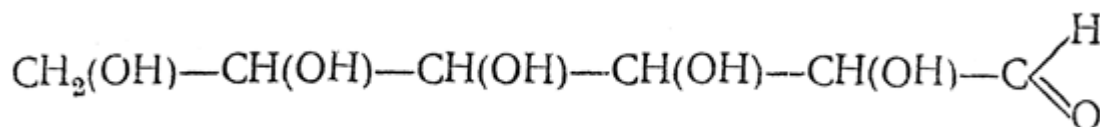
1.7.2. Краткое содержание вопросов.

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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 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, Фиттинг, 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

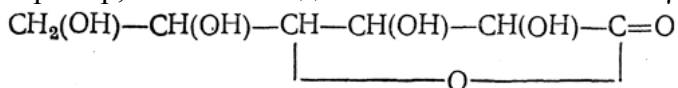
у моносахаридов мы встречаем большое число стереоизомеров, которые удобно изображать, пользуясь проекционными формулами Э. Фишера. Упрощенное проекционное изображение углеродного скелета молекулы гексозы (с четырьмя асимметрическими атомами углерода) дано на рис. 40. Для альдогексозы, имеющей четыре 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

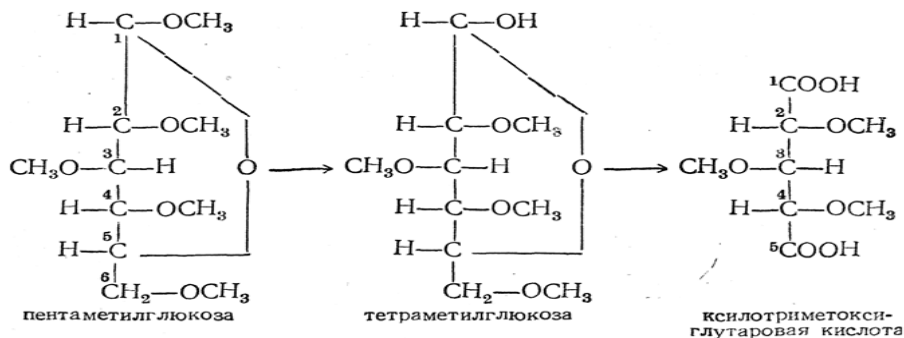
Пиранозы и фуранозы. Со времен работ Толленса, и особенно после формулирования теории напряжения Байера, для циклических полуацеталей моносахаридов принимали существование пятичленного бутиленоксидного, или γ -окисного кольца.

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.

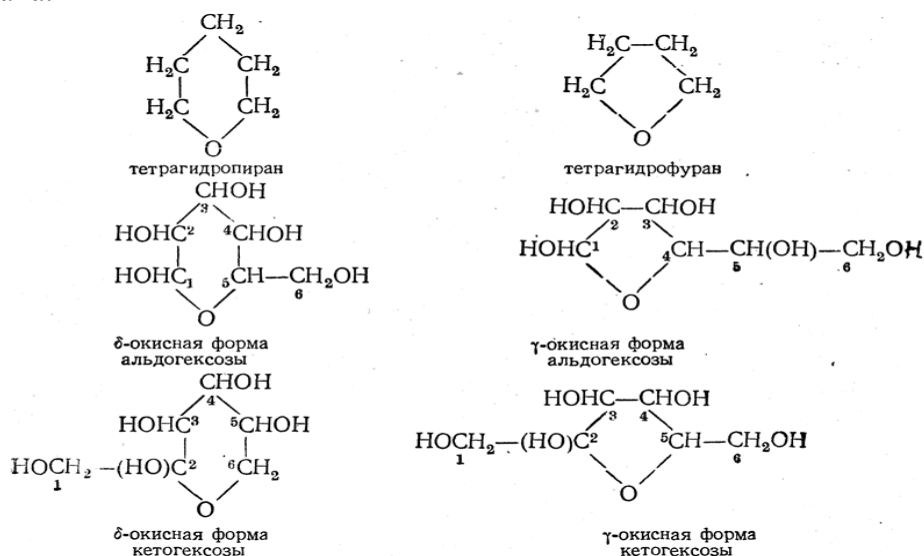
Хеуорс разработал следующий метод определения строения кольца. В молекуле моносахарида, например глюкозы, замещают во всех гидроксильных группах атомы водорода на метильные группы. Полученное пентаметильное производное гидролизуют разбавленной кислотой. При этом гидролизуется только метоксильная группа 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):



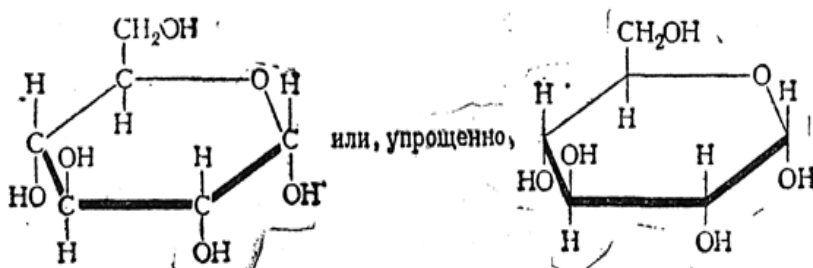
Моносахариды, входящие в состав некоторых полисахаридов, обладают иногда пятичленными циклами. Так, например, в состав тростникового сахара, а также в состав полисахарида инулина остаток фруктозы входит с пятичленным, γ -окисным, циклом.

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:



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



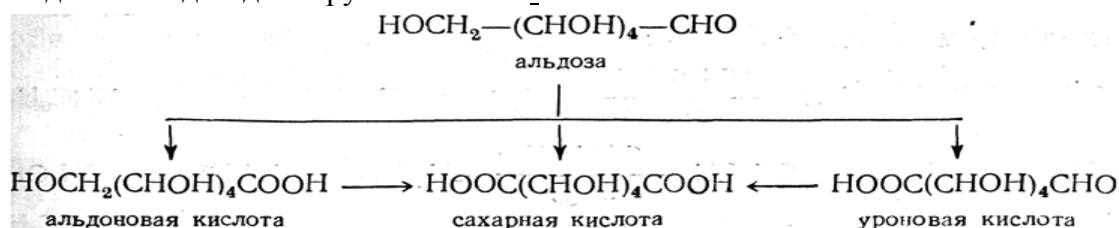
По номенклатуре Хеурса, δ -окисные формы гексоз называют пиранозами, а γ -окисные — фуранозами, добавляя к этим названиям начальные слоги обычного названия моносахарида. Таким образом, например, правовращающая глюкоза получает название глюकोпиранозы. Обычная фруктоза (с δ -окисным кольцом) называется 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.

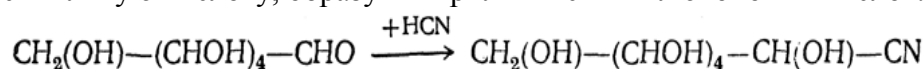
Для получения альдоновых кислот окисление альдоз обычно проводят в кислой среде хлором, бромом, гипохлоритом, разбавленной азотной кислотой. При более энергичном окислении альдоз, например концентрированной азотной кислотой, помимо альдегидной группы, окисляется первичная спиртовая и образуются двухосновные оксикислоты, так называемые сахарные кислоты. Продуктами окисления альдоз являются

также уроновые кислоты, например глюкуроновая, образующаяся из глюкозы, галактуоновая — 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.

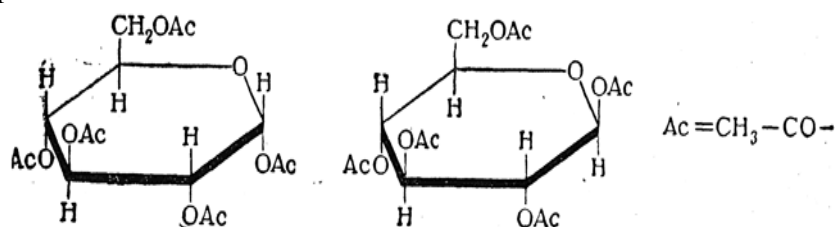
3. Присоединение синильной кислоты. Оксиальдегиды, оксикетоны и монозы присоединяют синильную кислоту, образуя нитрилы высших глюконовых кислот:



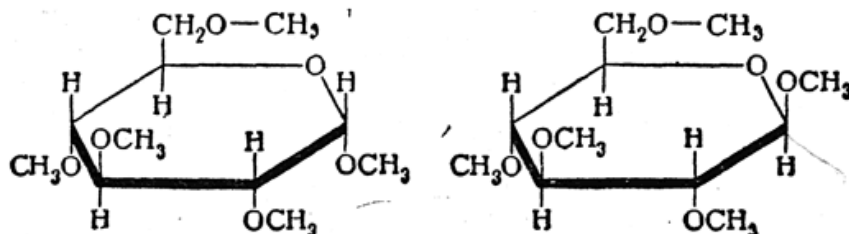
4. Замещение атомов водорода гидроксильных групп. Присутствие гидроксильных групп в молекулах моноз обнаруживается соответствующими типическими реакциями:

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 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OCOSCH}_3)_5$. 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 глюкозы

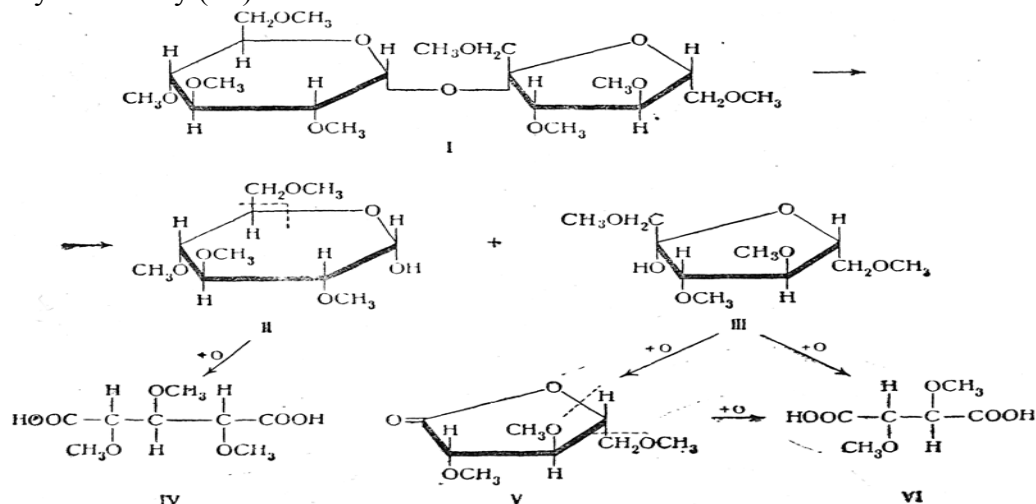


Сложные сахара

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 -метилглюкопиранозида. 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)



1.8. Лекция № 8 (2 часа)

Тема: «Амины.»

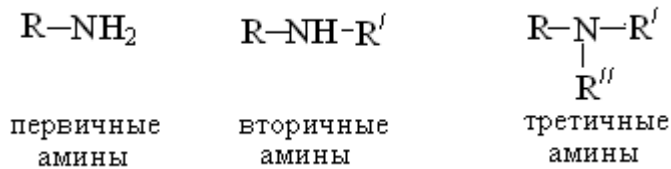
1.8.1. Вопросы лекции:

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

1.8.2. 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:

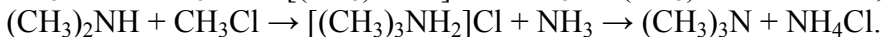
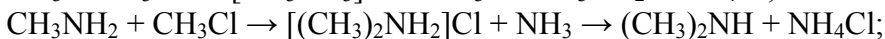
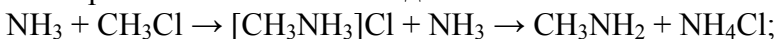


В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатическими, циклическими, ароматическими.

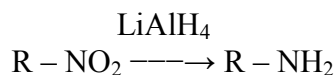
Изомерия. 1) изомерия углеродного скелета (начиная с $C_4H_9NH_2$); 2) изомерия положения аминогруппы (начиная с $C_3H_7NH_2$).

Способы получения.

1. Нагревание алкилгалогенидов с аммиаком:

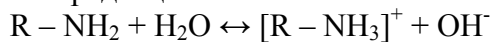


2. Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:

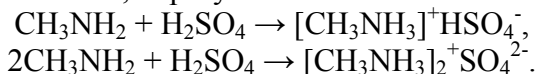


Химические свойства.

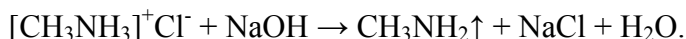
1. Основные свойства. Алифатические амины - более сильные основания, чем аммиак, поскольку предельные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота. В водных растворах аминов среда щелочная:



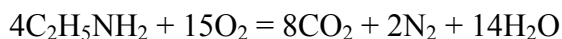
Амины реагируют с кислотами, образуя соли:



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

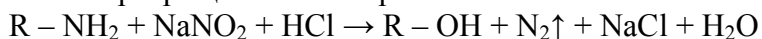


2. Горение:

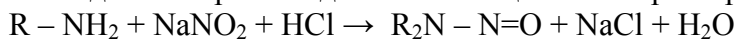


3. Реакции с азотистой кислотой.

а) Первичные амины превращаются в спирты:



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

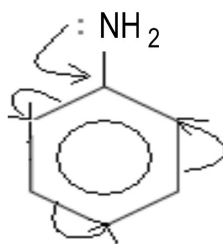


в) третичные амины с азотистой кислотой не взаимодействуют.

Ароматические амины

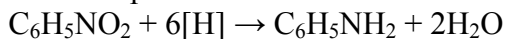
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – простейший ароматический амин.

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

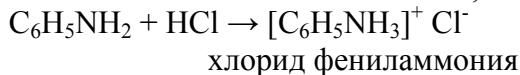


Это приводит к: а) увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, б) уменьшению электронной плотности на атоме азота и ослаблению основных свойств.

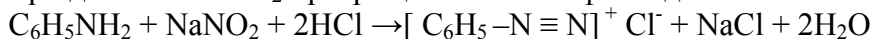
Получение. Восстановление нитробензола железом в кислой среде:



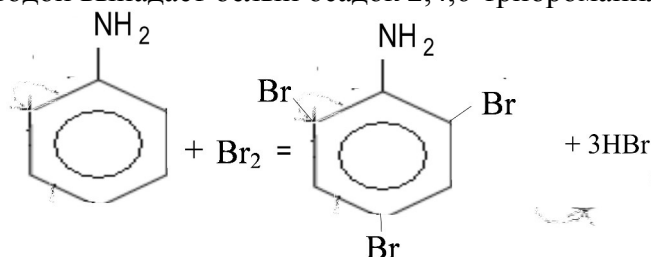
Химические свойства. 1. Анилин – более слабое основание, чем аммиак.



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.

1.9. Лекция № 9 (2 часа)

Тема: «Гетероциклические соединения»

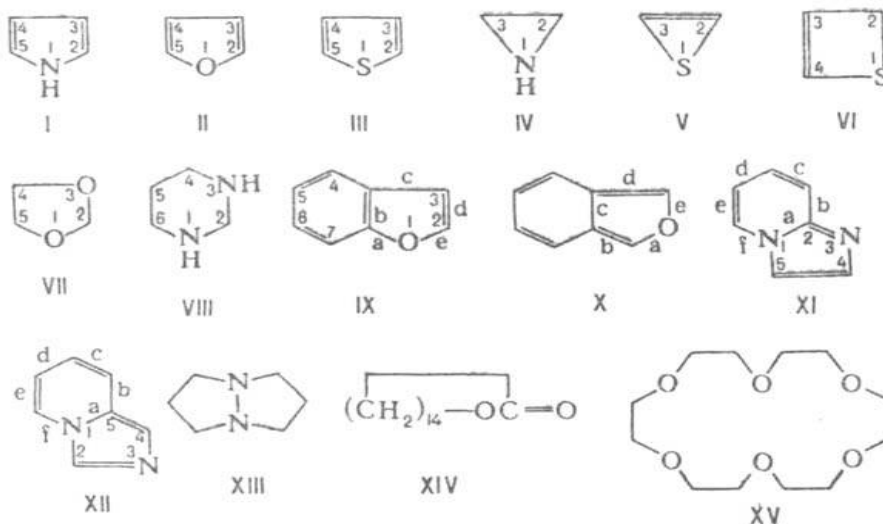
1.9.1. Вопросы лекции:

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

1.9.2. 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), пергидропиридин (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 секстетэлектронов делокализован между пятью атомами цикла, что обуславливает их повыш. активность по отношению к электроф. агентам. Дефицитным относят 6-членные гетероциклы с шестьюэлектронами, 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 соед. с открытой цепью-амины, эфиры, сульфиды и др.

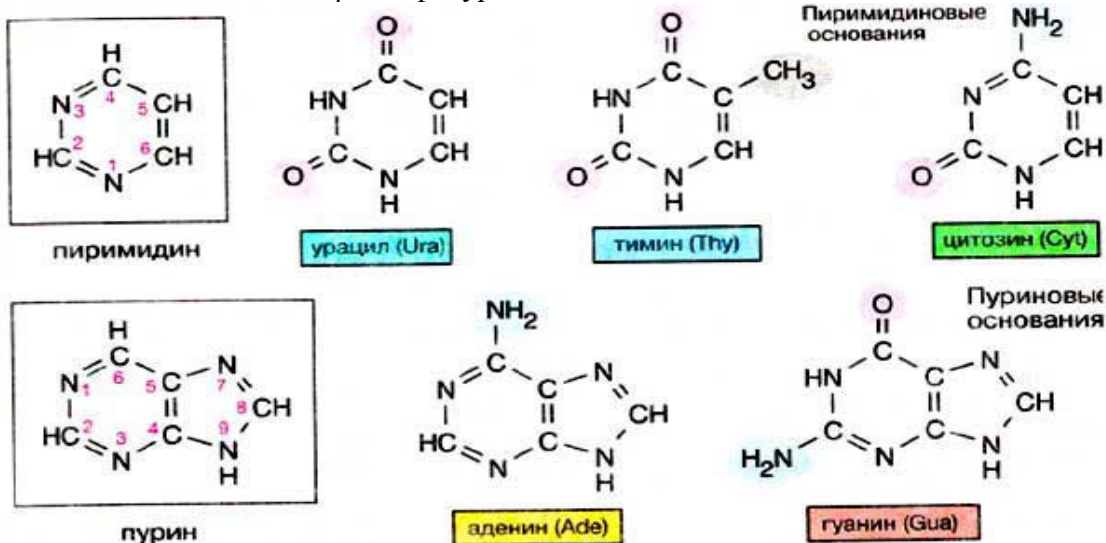
Азотистые основания

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.

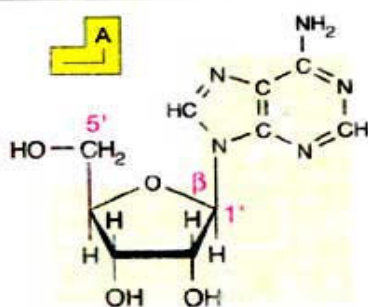
Б. Нуклеозиды, нуклеотиды

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'-дезоксаденозин (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.

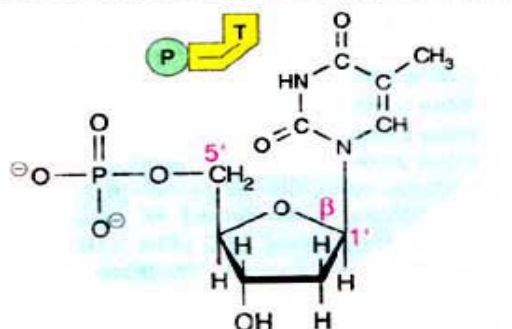
В нуклеозидах и нуклеотидах пентоза находится в фуранозной форме (см. с. 40). Углеводный остаток и азотистое основание связаны N-гликозидной связью между C-1' углеводного звена и N-9 пуринового или соответственно N-1 пиримидинового цикла. Гликозидная связь находится в β-конфигурации.



А. Азотистые основания

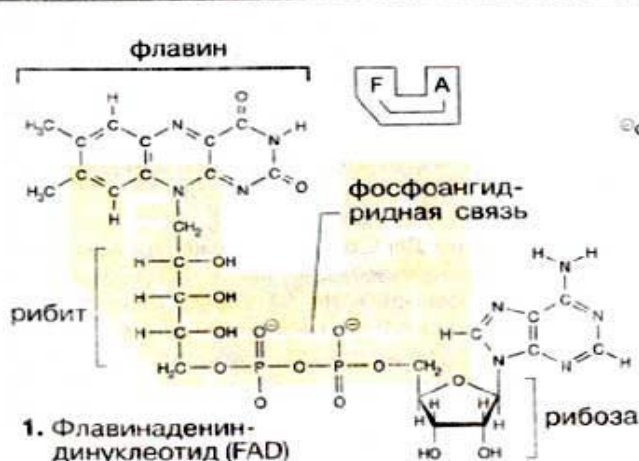


1. Аденозин (A)

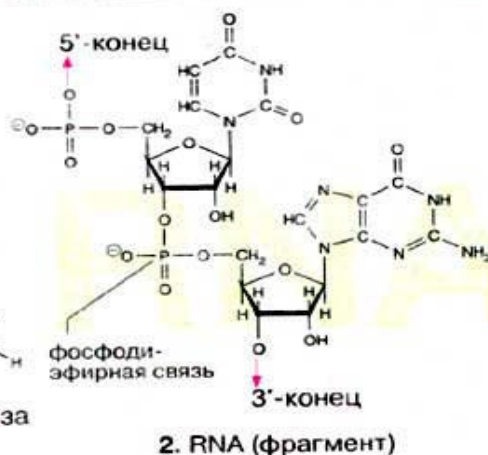


2. Дезокситимидин-5-фосфат (dTMP)

Б. Нуклеозиды, нуклеотиды



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 (Д-дезоксирибозы или Д-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 АСGТ).

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1. Лабораторная работа № 1 (2 часа)

Тема: «Предельные углеводороды. Алканы»

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

2.1.3 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.

2.1.4 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).

2.2. Лабораторная работа № 2 (2 часа)

Тема: «Непредельные углеводороды. Алкены, Алкины. Алкадиены»

2.2.1 Цель работы: Изучить способы получения и химические свойства непредельных углеводородов.

2.2.2. Задачи работы:

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

2.2.3. 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.

2.2.4. 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 170^0 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 карбоната 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.

Получение ацетилинида 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 ацетилинида 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.

Непределельный 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.

2.3. Лабораторная работа № 3 (2 часа)

Тема: «Алициклические углеводороды. Изопреноиды»

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

2.3.2. Задачи работы:

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

2.3.3. 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.

2.3.4. 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.

2.4. Лабораторная работа № 4 (2 часа)

Тема: «Ароматические углеводороды»

2.4.1. Цель работы: Изучить химические свойства ароматических углеводородов на примере бензола.

2.4.2. Задачи работы:

1. Дать понятие явления ароматичности в органической химии. Критерии ароматичности Хюккеля.

2. Дать характеристику химическим свойствам ароматических углеводородов на примере бензола.

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

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

2.4.4. 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.

2.5. Лабораторная работа № 5 (2 часа)

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

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

2.5.2. 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.

2.5.3. 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.

2.5.4. 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?

2.6. Лабораторная работа № 6 (2 часа)

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

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

2.6.2. Задачи работы:

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

2.6.3. 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.

2.6.4. 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.

2.7. Лабораторная работа № 7 (2 часа)

Тема: «Фенолы и ароматические спирты: классификация, способы получения»

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

2.7.2. Задачи работы:

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

2.7.3. 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).

2.7.4. 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 *n*-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?

2.8. Лабораторная работа № 8 (2 часа)

Тема: «Фенолы: химические свойства»

2.8.1. Цель работы: Изучить химические свойства фенолов.

2.8.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть химические свойства фенолов.
2. Рассмотреть химические свойства многоатомных фенолов.

2.8.3. 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).

2.8.4. Описание (ход) работы.

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 бурно-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.

2.9. Лабораторная работа № 9 (2 часа)

Тема: «Альдегиды и кетоны»

2.9.1. Цель работы: Изучить классификацию, способы получения и химические свойства альдегидов и кетонов.

2.9.2. Задачи работы:

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

2.9.3 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 нитропруссид 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.

2.9.4. 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 нитропруссид 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 глициринового 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 глициринового альдегида пропускают в 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты, наливают в пробирку-приемник; появляется красно-фиолетовое окрашивание.

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

2.10. Лабораторная работа № 10 (2 часа)

Тема: «Карбоновые кислоты»

2.10.1. Цель работы: Изучить классификацию и химические свойства карбоновых кислот.

2.10.2. Задачи работы:

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

2.10.3. 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.

2.10.4. 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.

2.11. Лабораторная работа № 11 (2 часа)

Тема: «Производные карбоновых кислот»

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

2.11.2. Задачи работы:

1. Изучить химические свойства жиров на примере реакции гидролиза.

2. Изучить способы получения солей карбоновых кислот.

2.11.3. 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, конопля 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.

2.11.4. 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).

2.12. Лабораторная работа № 12 (2 часа)

Тема: «Окси- и оксокислоты. Оптическая изомерия»

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

2.12.2. Задачи работы:

1. Дать характеристику окси- и оксокислотам, как бифункциональным соединениям.

2. Рассмотреть явление оптической изомерии.

2.12.3. 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.

2.12.4. 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 (тарtrat 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.

2.13. Лабораторная работа № 13 (2 часа)

Тема: «Моносахариды. Альдозы и кетозы»

2.13.1. Цель работы: Изучить химические свойства моносахаридов на примере глюкозы и фруктозы.

2.13.2. 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.

2.13.3. 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.

2.13.4. 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.

2.14. Лабораторная работа № 14 (2 часа)

Тема: «Дисахариды»

2.14.1. Цель работы: Изучить строение и химические свойства дисахаридов.

2.14.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть строение дисахаридов и их деление на восстанавливающие и невосстанавливающие.

2. Рассмотреть химические реакции дисахаридов.

2.14.3. 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).

2.14.4. 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.

2.15. Лабораторная работа № 15 (2 часа)

Тема: «Сложные сахара»

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

2.15.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть строение полисахаридов на примере крахмала и целлюлозы.
2. Рассмотреть химические свойства полисахаридов на примере крахмала.

2.15.3. 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.

2.15.4. 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.

2.16. Лабораторная работа № 15 (2 часа)

Тема: «Амины»

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

2.16.2. Задачи работы:

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

2.16.3. 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, кипятивники, химические воронки, изогнутые газоотводные трубки, стаканы (100 мл), лед.

2.16.4. 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.

2.17. Лабораторная работа № 16 (2 часа)

Тема: «Аминокислоты»

2.17.1. Цель работы: Изучить классификацию и химические свойства аминокислот.

2.17.2 Задачи работы:

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

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

1. 2%-ный раствор аминокислотной кислоты (глицина), 10%-ный раствор аминокислотной кислоты, 1%-ный раствор аминокислотной кислоты, 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.

2.17.4. Описание (ход) работы.

а) *Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам.* В три пробирки наливают по 1 мл 2%-ного раствора аминокислотной кислоты (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 аминокислотной кислоты с формальдегидом.* В пробирку к 2 мл 2%-ного раствора аминокислотной кислоты 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 аминокислотной кислоты имеет нейтральную реакцию.

Добавляют к раствору аминокислотной кислоты 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 аминокислотной кислоты с 1 моль формальдегида (образование N-монооксиметиламиноуксусной кислоты) и с 2 моль формальдегида (образование N, N – диоксидиметиламиноуксусной кислоты).

в) *Образование медной соли аминокислотной кислоты.* В пробирке нагревают при встряхивании смесь 0,5 г оксида меди (II) и 2 – 3 мл 2%-ного раствора аминокислотной кислоты. 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 следящей водой. Постепенно выпадают кристаллы труднорастворимой медно соли аминокислотной кислоты. Образование комплексных окрашенных в синий цвет медных солей характерно для α -аминокислот.

Напишите уравнение реакции образования комплексной медной соли аминокислотной кислоты.

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 аминокислотной кислоты 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 аминокислотной кислоты 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.

2.18. Лабораторная работа № 18 (2 часа)

Тема: «Гетероциклические соединения»

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

2.18.2. Задачи работы:

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

2.18.3. 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.

2.18.4. 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.

3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

3.1 Практическое занятие №1 (2 часа).

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

3.1.1 Задание для работы:

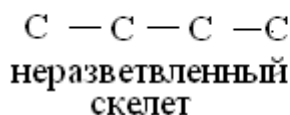
1. Познакомиться с основными положениями теории строения органических соединений А.М. Бутлерова.
2. Ознакомиться с классификацией органических соединений.
3. Изучить типы химических превращений в органической химии.

3.1.2 Краткое описание проводимого занятия:

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 ≡ 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	Галогенопроизводны

- OH \ C = O / - COOH - NO ₂ - NH ₂	Гидроксил Карбонил Карбоксил Нитрогруппа Аминогруппа	е Спирты, фенолы Альдегиды, кетоны Карбоновые кислоты Нитросоединения Амины
---	--	--

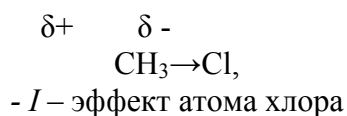
Углеводород – соединение, в котором атомы углерода связаны только с атомами водорода.

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

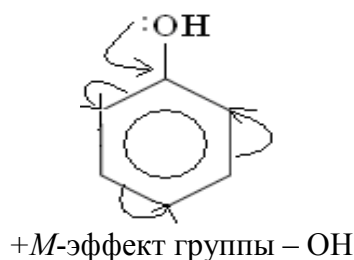
Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул.

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:

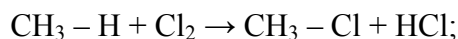


Мезомерный эффект (M) – смещение электронной плотности по цепи π-связей. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. +M – эффект характерен для групп – OH и - NH₂, -M – эффект – для групп – CH=O, - COOH и - NO₂. Направление смещения электронной плотности обозначается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

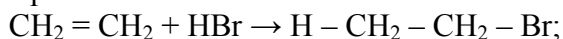


Если молекула содержит сопряженную цепь π-связей, то мезомерный эффект передается без затухания.

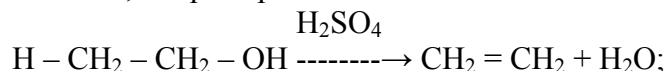
По типу химического превращения органические реакции делятся на: 1) *реакции замещения (S)*, сопровождающиеся образованием новых ковалентных связей при замещении одного атома (или группы атомов) на другие атомы или группы атомов, например



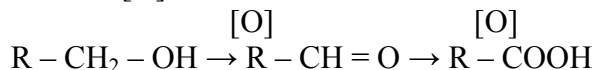
2) *реакции присоединения (A)*, сопровождающиеся образованием новых σ-связей за счет разрыва π-связи, например



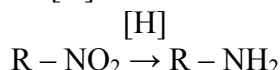
3) *реакции элиминирования (отщепления)*, сопровождающиеся образованием новых π -связей за счет разрыва σ -связей, например



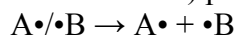
4) *окислительно-восстановительные реакции* связаны с потерей и приобретением атомов водорода. Вещество окисляется, если оно теряет атомы H и (или) приобретает атомы O. Окислитель обозначается [O].



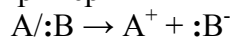
Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы H и (или) теряет атомы O. Восстановитель обозначают символом [H].



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).

3.1.3 Результаты и выводы:

1. Органическая химия изучает углеводороды и их производные.
2. Свойства органических соединений зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от их строения.
3. На свойства молекул органических веществ влияют атомы и группы атомов, отличные от углерода (функциональные группы).

4. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ПРОВЕДЕНИЮ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ (не предусмотрено РУП)