

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

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

Б1.Б.11.02 Органическая химия

Направление подготовки: 36.03.02-02 – Зоотехния

**Профиль образовательной программы: Технология производства продуктов
животноводства**

Форма обучения: заочная

СОДЕРЖАНИЕ

1. **Конспект лекций**
 - 1.1 **Лекция № 1** Алифатические углеводороды: алканы, алкены, алкины. Алкадиены
 - 1.2 **Лекция № 2** Спирты. Простые эфиры
 - 1.3 **Лекция № 3** Карбоновые кислоты: классификация, способы получения, химические свойства
 - 1.4 **Лекция № 4** Углеводы.
2. **Методические указания по выполнению лабораторных работ**
 - 2.1. **Лабораторная работа № ЛР-1** Ароматические углеводороды
 - 2.2. **Лабораторная работа № ЛР-2** Фенолы: классификация, способы получения, химические свойства
 - 2.3. **Лабораторная работа № ЛР-3** Альдегиды и кетоны. Способы получения и химические свойства
 - 2.4. **Лабораторная работа № ЛР- 4** Амины. Аминокислоты. Белки

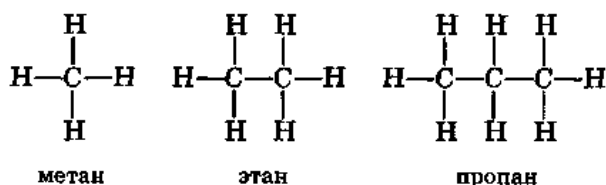
1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

1. 1 **Лекция №1 (2 часа).**
 - 2.1 **Тема:** Алифатические углеводороды: алканы, алкены, алкины. Алкадиены
 - 1.1.1 **Вопросы лекции:**
 1. Понятие о гомологическом ряде.
 2. Изомерия
 3. Номенклатура
 4. Методы получения
 5. Физические и химические свойства
 6. Алкены: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
 7. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.
 8. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения; химические свойства.

1.1.2 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 $-CH_2-$. Точно так же из этана может быть образован предельный углеводород с тремя атомами углерода — пропан и т. д.:



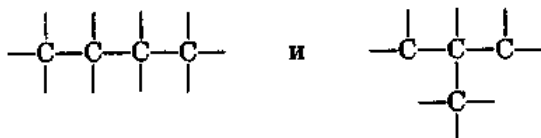
Такой ряд сходных по строению соединений, обладающих близкими химическими свойствами, в котором отдельные члены ряда отличаются друг от друга лишь числом групп $\text{—CH}_2\text{—}$, называется **гомологическим рядом**. В данном случае речь идет о гомологическом ряде алканов.

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 $\text{—CH}_2\text{—}$ 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

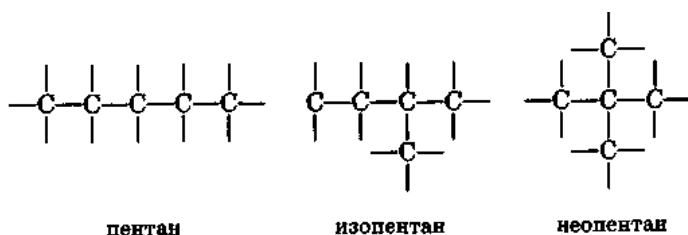
2.Изомерия. Если два или больше индивидуальных веществ имеют одинаковый количественный состав, т. е. одинаковую молекулярную формулу, но отличаются друг от друга какими-то химическими или физическими свойствами, то в общем случае они называются **изомерами**.

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

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



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



Для углеводорода C_5H_{12} существуют уже три изомера

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**.

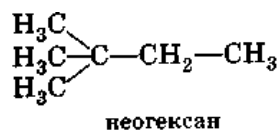
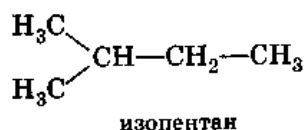
3.Номенклатура. Номенклатура ИЮПАК (систематическая номенклатура). По номенклатуре ИЮПАК названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*. Первые четыре углеводорода носят исторически сложившиеся названия, начиная с пятого в основе названия углеводорода лежит греческое название соответствующего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

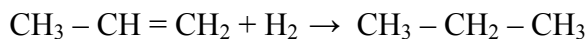
других ответвлений; приставка *нео*-указывает на наличие трех метильных групп на конце неразветвленной цепи:



CH_4	— метан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	— гептан
CH_3CH_3	— этан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	— октан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	— пропан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	— нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	— бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	— декан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	— пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	— ундекан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	— гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	— додекан

4. Методы получения.

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



3) реакция Вюрца $\text{CH}_3\text{Br} + 2\text{Na} + \text{BrCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

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

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

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

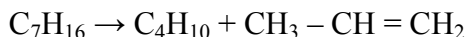
6. Алкены: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

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

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

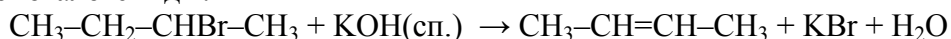
Строение: sp^2 -гибридизация атомов углерода, 3 σ -связи располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π -связь образована р-электронами соседних атомов углерода. Двойная связь является сочетанием σ - и π -связей.

Получение: 1) Крекинг алканов:

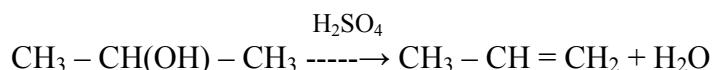


2) Реакции элиминирования — отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи.

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

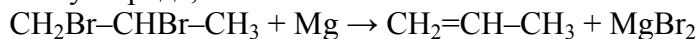


б) Дегидратация спиртов ($t > 150^\circ\text{C}$):

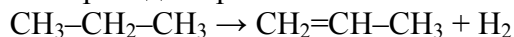


Правило Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования дегидротации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода (т.е. связанного с наименьшим числом атомов водорода).

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

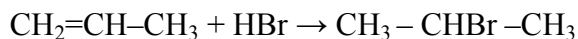


г) Дегидрирование алканов проводят при 500°C:

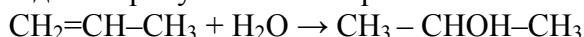


Химические свойства: Реакции присоединения протекают по электрофильному механизму (A_E).

1) Гидрогалогенирование

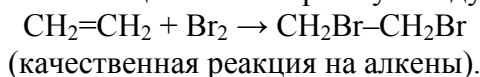


2) Гидратация происходит в присутствии минеральных кислот:



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

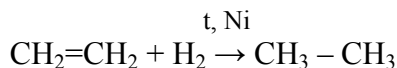
3) Галогенирование. Алкены обесцвечивают бромную воду:



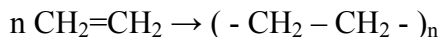
4) Окисление: а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (*реакция Вагнера*):



5) Гидрирование:



6) Реакция полимеризации:



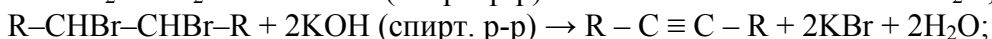
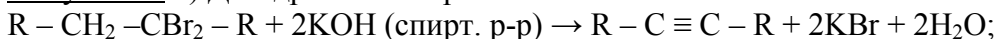
7. Алкины: номенклатура, изомерия, методы получения, физические и химические свойства.

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

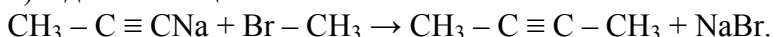
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) изомерия положения тройной связи; 3) межклассовая изомерия с алкадиенами.

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:

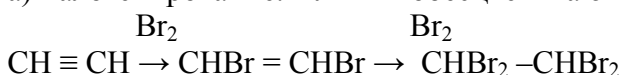


2) Удлинение цепи:

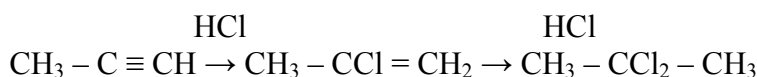


Химические свойства. 1) Реакции электрофильного присоединения протекают медленнее, чем для алкенов. Продукты определяются правилом Марковникова.

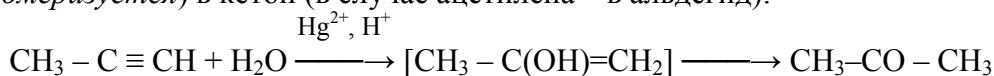
а) Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду:



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):

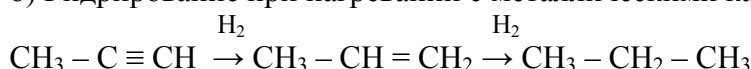


2) Реакции окисления и восстановления.

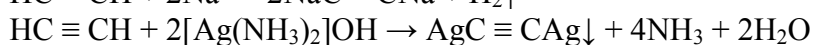
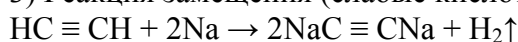
а) Окисление перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



б) Гидрирование при нагревании с металлическими катализаторами:

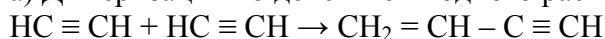


3) Реакция замещения (слабые кислотные свойства)

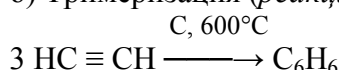


4) Полимеризация.

а) Димеризация по действию водного раствора CuCl и NH_4Cl :



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

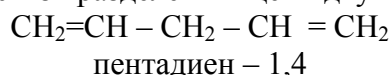


8. Алкадиены: классификация и номенклатура, эффект сопряжения; химические свойства.

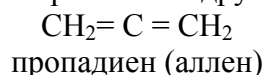
Алкадиены (диены) – непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Различают следующие типы двойных связей в алкадиенах:

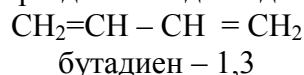
1) *изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями:



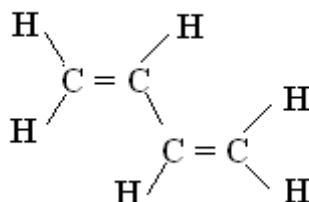
2) *кумулированные* двойные связи примыкают друг к другу:



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

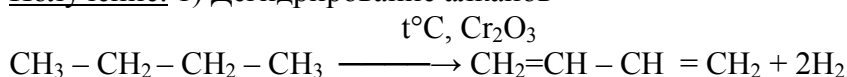


Строение: sp^2 -гибридизация атомов углерода, все атомы углерода лежат в одной плоскости:

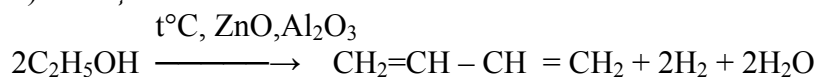


π -электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода. Порядок связей $\text{C} - \text{C} -$ промежуточный между 1 и 2.

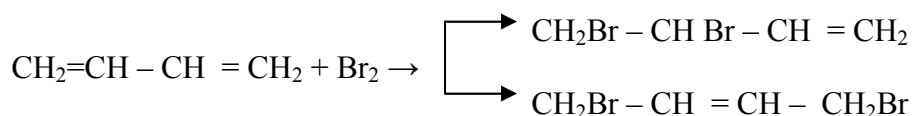
Получение: 1) Дегидрирование алканов



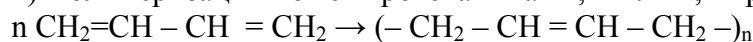
2) Реакция Лебедева:



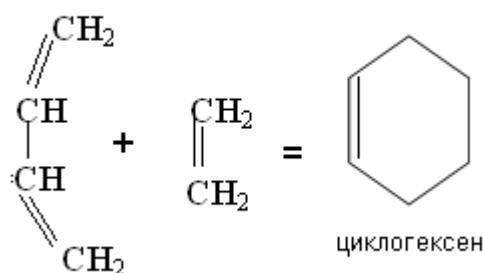
Химические свойства: 1) Реакции электрофильного присоединения. В зависимости от условий реакции может происходить 1,2- и 1,4-присоединение:



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



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



1.4. Лекция № 2 (2 часа)

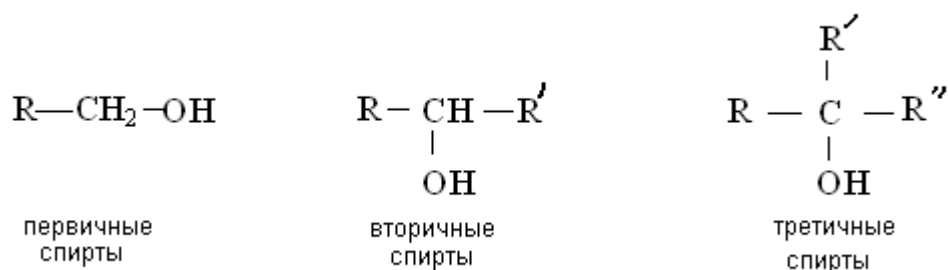
Тема: «Спирты. Простые эфиры.»

1.2.1. Вопросы лекции:

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

1.2.2. Краткое изложение вопросов.

Номенклатура, классификация и изомерия спиртов. **Спирты** – продукты замещения водорода в углеводородах на гидроксильную группу. Общая формула спиртов $\text{R}-\text{OH}$. 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:



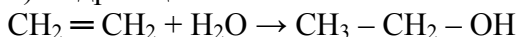
Изомерия. 1) Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$).

2) Изомерия положения гидроксильной группы (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

3) Межклассовая изомерия с простыми эфирами (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

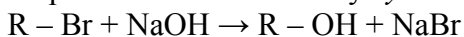
Способы получения спиртов.

1) Гидратация алкенов:

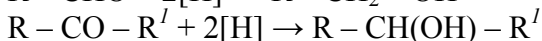
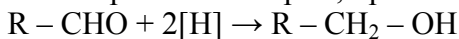


2) Гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей.

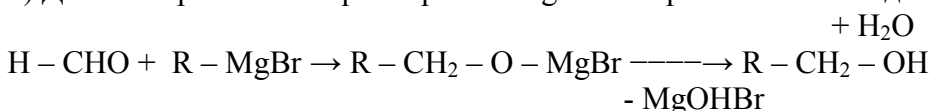
Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N):



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



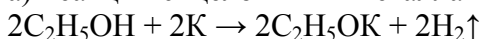
4) Действие реактивов Гриньяра $\text{R} - \text{MgBr}$ на карбонильные соединения:



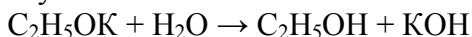
Из формальдегида в этой реакции получают первичные спирты, из других альдегидов – вторичные, из кетонов третичные.

Химические свойства. 1) Реакции с разрывом связи $\text{O} - \text{H}$.

а) Реакции с щелочными металлами:

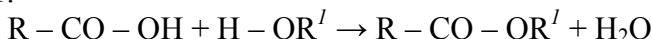


Спирты – более слабые кислоты, чем вода. Их соли (*алкоголяты*) полностью гидролизуются:



Кислотные свойства убывают от первичных к третичным спиртам.

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



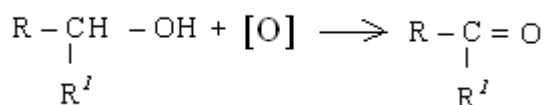
Атом водорода отщепляется от спирта, а группа – OH – от кислоты.

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

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

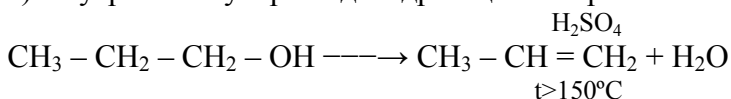


Вторичные спирты окисляются в кетоны:

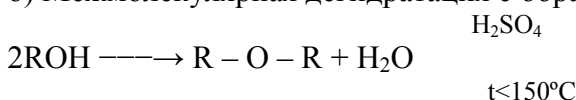


2) Реакции с разрывом связи $\text{C} - \text{O}$.

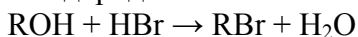
а) Внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов:



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 – $R - O - R^1$ – 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:

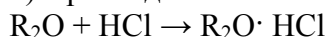


Химические свойства. Простые эфиры значительно менее реакционноспособны, чем спирты.

1) Разложение под действием йодоводорода:



2) Присоединение сильных кислот:



1.3. Лекция № 3 (2 часа)

Тема: «Карбоновые кислоты и их производные»

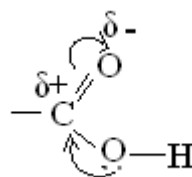
1.3.1. Вопросы лекции:

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

1.3.2. Краткое содержание вопросов.

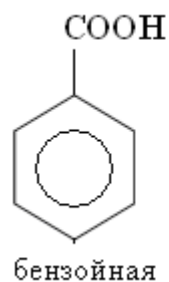
Изомерия и номенклатура. Классификация

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

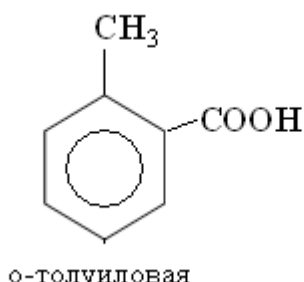


Неподеленная электронная пара кислорода в гидроксильной группе смещена в сторону карбонильного углерода (+М-эффект группы OH). Это ослабляет связь $O - H$ (увеличивает кислотные свойства) и уменьшает частичный положительный заряд на атоме углерода (ослабляет активность карбонильной группы).

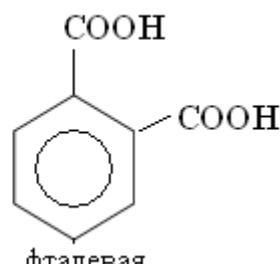
Карбоновые кислоты делятся: 1) по числу карбоксильных групп на *монокарбоновые*, или одноосновные ($HCOOH$ – муравьиная, CH_3COOH – уксусная, $C_{17}H_{35}COOH$ – стеариновая и т.д.), *дикарбоновые*, или двухосновные ($HOOC - COOH$ – щавелевая, $HOOC - (CH_2)_4 - COOH$ – адипиновая и т.д.); 2) по строению углеводородного радикала на *алифатические* – насыщенные, ненасыщенные ($CH_2=CH - COOH$ – акриловая, $C_{17}H_{33}COOH$ – олеиновая), *ароматические*



бензойная



о-толуиловая



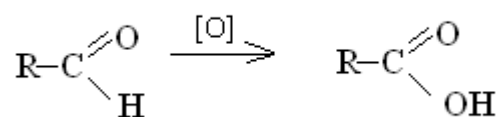
фталевая

3) по наличию других функциональных групп *оксикислоты* – содержат гидроксильную группу ($CH_3 - CHOH - COOH$ – молочная), *оксокислоты* – содержат карбонильную группу ($CH_3 - CO - COOH$ – пировиноградная).

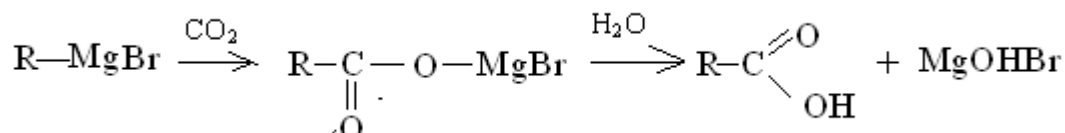
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) межклассовая изомерия со сложными эфирами.

Методы получения.

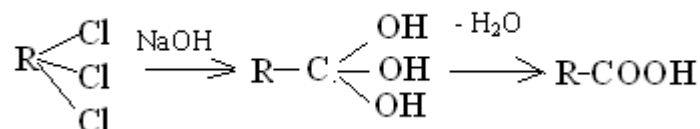
1) Окисление альдегидов. В качестве окислителей применяются KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



2) Использование *реактива Гриньяра* по схеме:

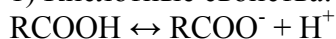


3) Гидролиз галогенозамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

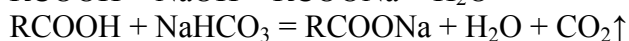
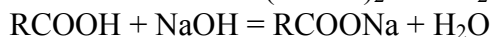
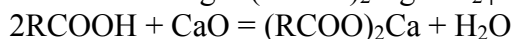
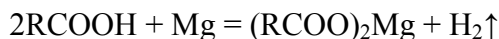


Химические свойства.

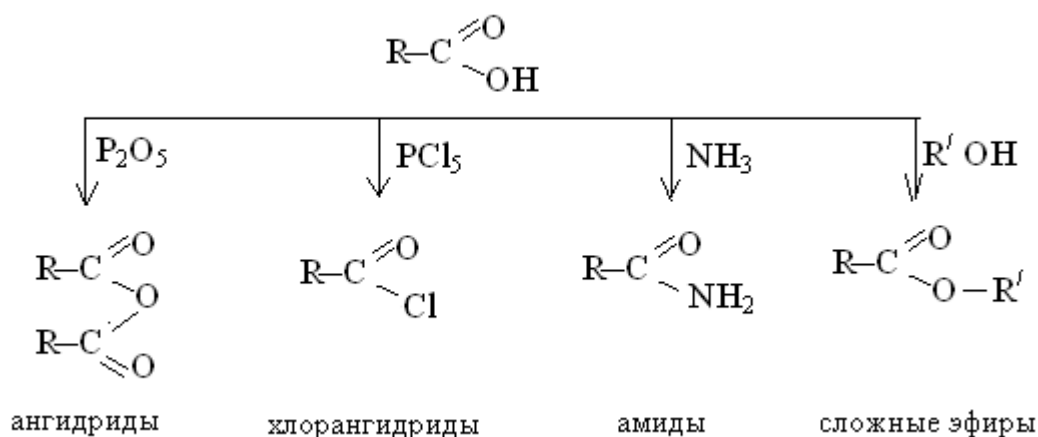
1) Кислотные свойства:



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

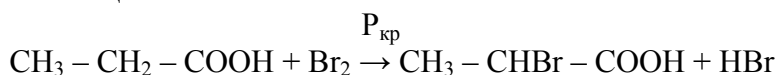


1) Образование функциональных производных



Все функциональные производные легко гидролизуются с образованием исходной кислоты.

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

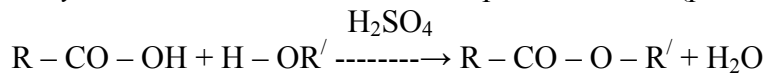


α -Галогенозамещенные кислоты – более сильные кислоты, чем карбоновые, за счет I-эффекта атома галогена.

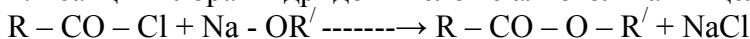
Сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды кислот

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

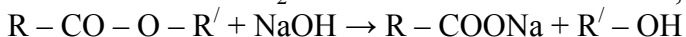
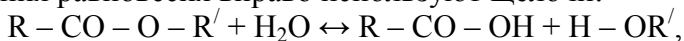
Получение. 1. Взаимодействие спиртов и кислот (реакция *этерификации*):



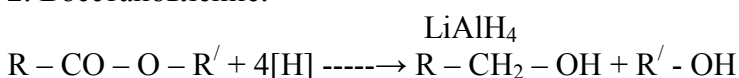
2. Реакция хлорангидридов кислот с алкоолятами щелочных металлов:



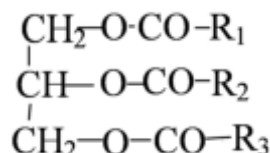
Химические свойства. 1. Гидролиз под действием воды – обратимая реакция. Для смещения равновесия вправо используют щелочи:



2. Восстановление:



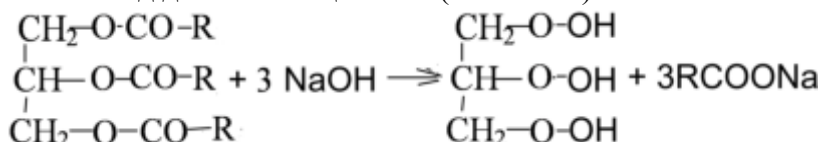
Жиры – вещества растительного и животного происхождения, состоящие из смесей триглицеридов – сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот. Общая формула триглицеридов:



R_1, R_2, R_3 – радикалы высших жирных кислот.

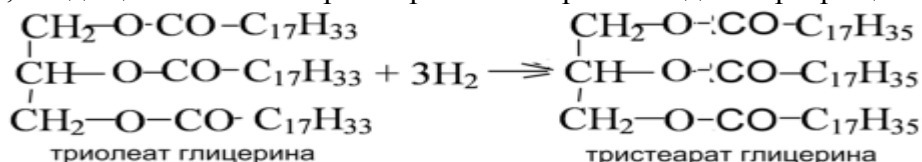
Жиры, образованные предельными кислотами, – твердые вещества, а непредельными – жидкие. Все жиры плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

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:



1.4. Лекция № 4 (2 часа)

Тема: «Углеводы»

1.4.1. Вопросы лекции:

1. Классификация и строение.
2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия.
3. Циклические формы моносахаридов. Таутомерия

4. Свойства моносахаридов

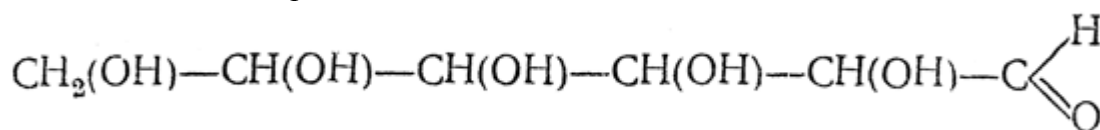
1.4.2. Краткое содержание вопросов.

Классификация и строение

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

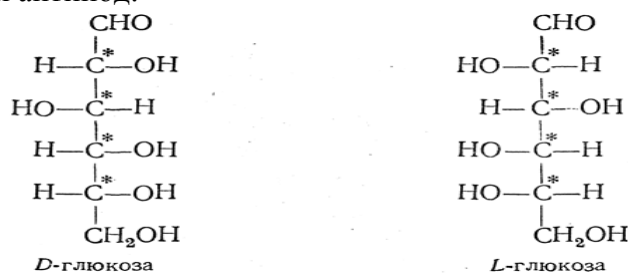
Альдегидные (кетонные) формулы моносахаридов. Первые сведения о строении углеводов были получены в 1860 г. Бертелло. На основании факта образования глюкозой $C_6H_{12}O_6$ сложных эфиров при нагревании ее с органическими кислотами Бертелло заключил, что глюкоза является многоатомным спиртом.

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



Вопрос № 2. Моносахариды. Альдозы. Изомерия

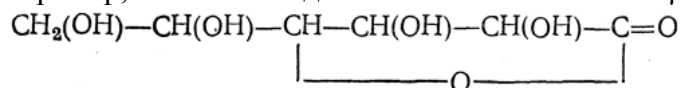
Моносахариды содержат асимметрические углеродные атомы: тетразы — два асимметрических углеродных атома, пентозы — три, гексозы — четыре. Благодаря этому у моносахаридов мы встречаем большое число стереоизомеров, которые удобно изображать, пользуясь проекционными формулами Э. Фишера. Упрощенное проекционное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



Циклические формы моносахаридов. Таутомерия

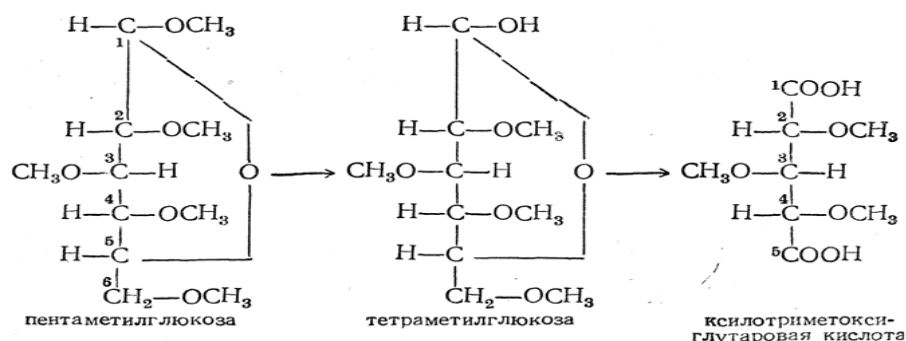
Пиранозы и фуранозы. Со времен работ Толленса, и особенно после формулирования теории напряжения Байера, для циклических полуацеталей моносахаридов принимали существование пятичленного бутиленоксидного, или γ -окисного кольца.

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



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

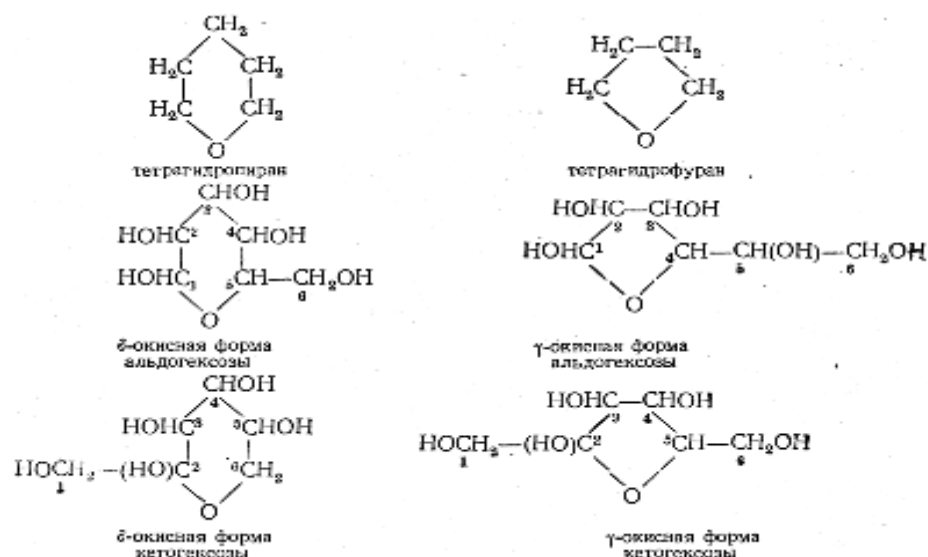
Хеурс разработал следующий метод определения строения кольца. В молекуле моносахарида, например глюкозы, замещают во всех гидроксильных группах атомы водорода на метильные группы. Полученное пентаметильное производное гидролизуют разбавленной кислотой. При этом гидролизуется только метоксильная группа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



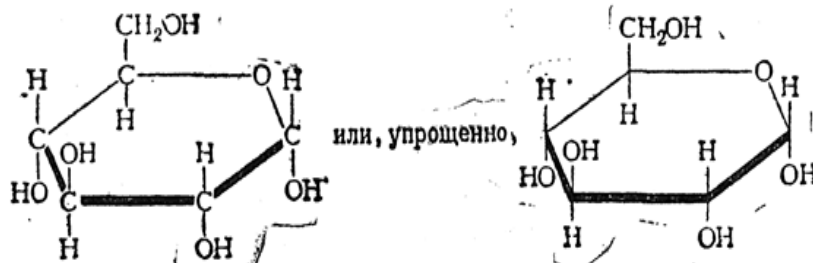
Моносахариды, входящие в состав некоторых полисахаридов, обладают иногда пятичленными циклами. Так, например, в состав тростникового сахара, а также в состав полисахарида инулина остаток фруктозы входит с пятичленным, γ -окисным, циклом.

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

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



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

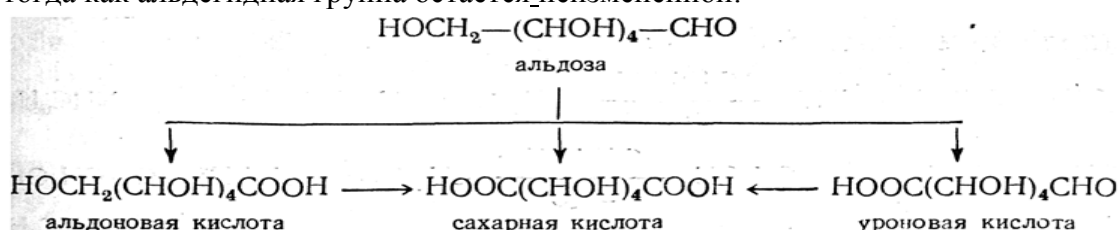


По номенклатуре Хеуорса, δ -окисные формы гексоз называют пиранозами, а γ -окисные — фуранозами, добавляя к этим названиям начальные слоги обычного названия моносахарида. Таким образом, например, правовращающая глюкоза получает название глюकोпиранозы. Обычная фруктоза (с δ -окисным кольцом) называется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

Свойства моносахаридов

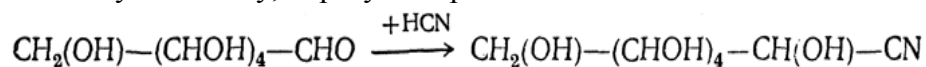
1. Окисление. Оксигидриды и монозы легко окисляются, причем в зависимости от условий получают весьма разнообразные продукты окисления. Осторожным окислением оксигидридов можно получить одноосновные оксикислоты с тем же числом атомов углерода; из альдоз получают альдоновые кислоты.

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, галактуриновая — из галактозы и т. д. При образовании уроновых кислот окисляется первичный спиртовый гидроксил альдозы и в конце цепи образуется карбоксильная группа, тогда как альдегидная группа остается неизменной:



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

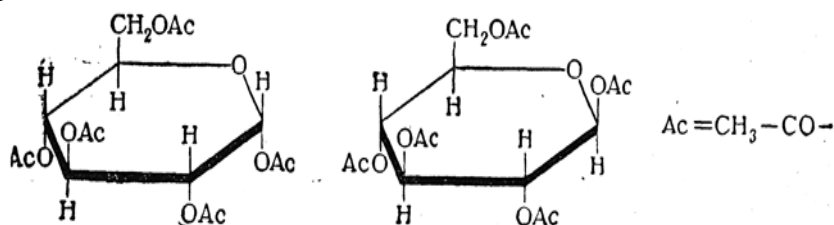
3. Присоединение синильной кислоты. Оксиальдегиды, оксикетоны и монозы присоединяют синильную кислоту, образуя нитрилы высших глюконовых кислот:



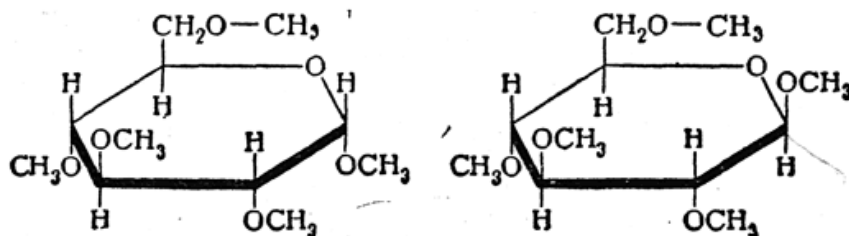
4. Замещение атомов водорода гидроксильных групп. Присутствие гидроксильных групп в молекулах моноз обнаруживается соответствующими типическими реакциями:

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

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



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



2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1. Лабораторная работа № 1 (2 часа)

Тема: «Ароматические углеводороды»

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

2.1.2. Задачи работы:

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

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

1. бензол,
2. концентрированная азотная и серная кислоты

3. нитрат натрия.

2.1.4. 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 углеводов.* 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.

2.2. Лабораторная работа № 2 (2 часа)

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

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

2.2.2. Задачи работы:

1. Рассмотреть отличие фенолов от алифатических спиртов и ароматических спиртов.

2. Рассмотреть химические свойства фенолов.

2.2.3. 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).

2.2.4. 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?

2.3. Лабораторная работа № 3 (2 часа)

Тема: «Альдегиды и кетоны»

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

2.3.2. Задачи работы:

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

2.3.3 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.

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

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

2.4. Лабораторная работа № 4 (2 часа)

Тема: «Амины. Аминокислоты. Белки»

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

2.4.2. Задачи работы:

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

2.4.3. 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 рН, 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, кипятильники, химические воронки, изогнутые газоотводные трубки, стаканы (100 мл), лед.

2.4.4. Описание (ход) работы.

1) *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 синееет, 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.

2) *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).

3) *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.

4) *Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам.* В три пробирки наливают по 1 мл 2%-ного раствора аминуксусной 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.

5) *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-монооксиметиламиноразветвленной кислоты) и с 2 моль формальдегида (образование N, N – диоксидиметиламиноразветвленной кислоты).

6) *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 в 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 медной соли аминокислотной кислоты. Образование комплексных окрашенных в синий цвет медных солей характерно для α -аминокислот.

Напишите уравнение реакции образования комплексной медной соли аминокислотной кислоты.

7) *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.

8) *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.