

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии и естественнонаучного образования

О.М. Балаева-Тихомирова
Е.А. Шатова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические рекомендации
к выполнению лабораторных работ*

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2023*

УДК 547(076.5)
ББК 24.2я73
Б20

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 4 от 27.12.2022.

Авторы: заведующий кафедрой химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат биологических наук, доцент **О.М. Балаева-Тихомирова**; старший преподаватель кафедры химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова **Е.А. Шатова**

Рецензент:

профессор кафедры химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова,
доктор биологических наук, профессор *А.А. Чиркин*

Балаева-Тихомирова, О.М.

Б20

Органическая химия : методические рекомендации к выполнению лабораторных работ /
О.М. Балаева-Тихомирова, Е.А. Шатова. – Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2023. – 56 с.

Методические рекомендации к выполнению лабораторных работ подготовлены в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Органическая химия» для студентов факультета химико-биологических и географических наук дневной формы обучения специальности 1-02 04 01 Биология и химия. Издание предназначено для использования на лабораторных занятиях, а также для самостоятельной работы при изучении учебной дисциплины.

УДК 547(076.5)
ББК 24.2я73

© Балаева-Тихомирова О.М., Шатова Е.А., 2023
© ВГУ имени П.М. Машерова, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
МОДУЛЬ 1 ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВО- ДОРОВ	5
Одноатомные спирты	5
Многоатомные спирты	7
Фенолы. Ароматические спирты	9
Простые эфиры	12
Альдегиды и кетоны	14
Ароматические альдегиды и кетоны	18
Монокарбоновые кислоты	20
Ароматические карбоновые кислоты	23
Функциональные производные карбоновых кислот	25
Жиры как сложные эфиры	28
Дикарбоновые кислоты	30
МОДУЛЬ 2 ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	33
Гидроксикарбоновые кислоты. Кетокислоты	33
Аминокислоты	35
Углеводы. Моносахариды	38
Углеводы. Дисахариды	40
Углеводы. Полисахариды	43
Пятичленные гетероциклы с одним и несколькими гетероатомами ..	45
Шестичленные гетероциклы с одним и несколькими гетероатомами	48
Гетероциклы с двумя и более гетероатомами	51
ЛИТЕРАТУРА	53
ПРИЛОЖЕНИЕ	54

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Органическая химия: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ составлена для студентов факультета химико-биологических и географических наук дневной формы обучения специальности 1-02 04 01 Биология и химия.

В соответствии с положением о модульно-рейтинговой системе обучения и оценки успеваемости студентов материал дисциплины «Органическая химия» разделен на четыре учебных модуля: 1) общие представления в органической химии; 2) углеводороды; 3) гомофункциональные соединения; 4) гетерофункциональные органические соединения. В данной рабочей тетради представлены лабораторные занятия по модулю: гомофункциональные производные углеводородов гетерофункциональные органические соединения.

В состав каждого модуля входят темы, в соответствии с планом лабораторных занятий и лекций. Лабораторные работы, приведенные в методических рекомендациях, облегчают студентам изучение курса органической химии, создают возможность рассмотрения классов органических соединений в порядке усложнения структуры веществ, формируют представления о связи реакционной способности органических молекул с их строением.

При самоподготовке к занятию студенту необходимо изучить теоретический материал темы по рекомендуемой литературе, презентациям в newsdo.vsu.by и конспекту лекции и выполнить теоретические задания самостоятельно. Экспериментальная часть выполняется на лабораторном занятии, студент должен отметить свои наблюдения, записать уравнения реакций, сделать вывод. Закреплению учебного материала способствуют приводимые после каждой темы расчетные задачи.

В методических рекомендациях содержится справочная информация, которая представлена в виде QR-кодов. Справочная информация может иметь вид картинки или видеофайла. Для того чтобы просмотреть информацию, содержащуюся в QR-коде, необходимо по мобильному телефону, установить приложение для сканирования QR-кода (например, QR CodeReader или Сканер QR & Штрих-кодов). Включить передачу данных, открыть приложение для сканирования, навести объектив камеры на QR-код и получить ссылку на информацию. Далее необходимо перейти по этой ссылке.

Данные методические рекомендации могут оказать помощь преподавателям в организации управляемой самостоятельной работы студентов по дисциплине «Органическая химия», обеспечить активную роль студентов в самостоятельном получении знаний и формировании профессиональных компетенций будущего специалиста.

МОДУЛЬ 1 ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОДОВ

ТЕМА Одноатомные спирты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



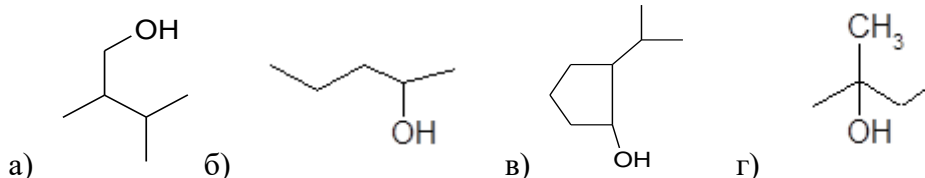
Химические свойства одноатомных спиртов

Предельные одноатомные спирты (алканола) содержат одну гидроксильную группу – OH, соединённую с насыщенным углеводородным радикалом. Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $R-OH$. В зависимости от того, при каком углеводородном атоме находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. Непредельные одноатомные спирты содержат одну гидроксильную группу – OH, соединённую с ненасыщенным углеводородным радикалом. Представителем непредельных одноатомных спиртов является виниловый, аллиловый спирт. Спирты обладают очень слабыми кислотными свойствами и поэтому реагируют только с наиболее активными металлами с образованием солей – алкоголятов. Первичные и вторичные, третичные спирты легко окисляются соответственно в альдегиды и кетоны. Непредельные спирты проявляют свойства спиртов и непредельных соединений.

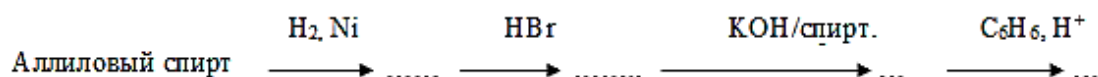


Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения



- Изобразите структурные формулы соединений: а) 1-пентанол; б) 2-метил-2-бутанол; в) аллиловый спирт; г) 2,2,4-триметил-3-гексанол; д) 2-изопропил-5-метилциклогексанол-1
- Зарисуйте структурные формулы всех изомерных спиртов состава $C_4H_{10}O$. Назовите все соединения по номенклатуре ИЮПАК. Отметьте первичные, вторичные, третичные спирты, и наличие в молекуле ассиметричного центра.
- Постройте графическую модель *n*-бутилового спирта. Приведите структурные формулы и расположите следующие соединения в порядке увеличения кислотных свойств: а) *n*-бутиловый спирт; б) *втор*-бутиловый спирт; в) *трет*-бутиловый спирт
- Укажите условия необходимые для протекания данной реакции, действующие реагенты, назовите все соединения: $C_2H_5Cl \rightarrow C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9Cl \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_9OH$.
- Приведите схемы реакций внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации изопропилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты. Продукты реакции назовите.
- Назовите и распишите механизм реакции пропанола-1 с хлороводородом.
- Составьте уравнения реакций, соответствующих графической схеме:



9. Установите строение молекулы спирта, имеющего молекулярную формулу $C_4H_{10}O$, который при нагревании с H_2SO_4 образует углеводород состава C_4H_8 , который при озонировании даёт озонид и последующем гидролизе образует уксусный альдегид.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Растворимость спиртов, отношение их к индикаторам. В четыре пробирки налейте по $0,5\text{ см}^3$ спиртов: в первую – этиловый спирт, во вторую – пропиловый или изопропиловый, в третью – бутиловый или изобутиловый, в четвёртую – амиловый или изоамиловый. В каждую пробирку добавьте по 1 см^3 воды. Все смеси встряхните. Какие спирты растворяются лучше?

Что наблюдаете? _____

Из каждой пробирки нанесите стеклянной палочкой по капле растворов на синюю и красную лакмусовые бумажки. Во все пробирки добавьте по 1 капле фенолфталеина. Наблюдается ли изменение окраски индикатора?

Вывод: _____

Опыт 2. Получение алкоголята натрия и его гидролиз. К небольшому количеству безводного сульфата меди (II) добавьте примерно $0,5\text{ см}^3$ этанола и встряхните смесь. Если спирт содержал воду, то сульфат меди (II) окрашивается в голубой цвет вследствие образования кристаллогидрата. Дайте смеси отстояться и осторожно декантируйте обезвоженный спирт в чистую пробирку. В эту же пробирку добавьте небольшой кусочек натрия и закройте ее пробкой. По окончании реакции откройте пробку и быстро поднесите к отверстию лучинку.

Что наблюдаете? _____

Для разложения образовавшегося этилата натрия к содержимому пробирки добавьте несколько капель воды и 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина.

Что наблюдаете? _____

Объясните появление окраски индикатора, запишите уравнения проделанных реакций.

Вывод: _____

Опыт 3. Окисление первичных и вторичных спиртов

а) окисление спиртов хромовой смесью. К 3 см^3 хромовой смеси осторожно при встряхивании прилейте около 1 см^3 этилового спирта. Происходит изменение окраски от _____ (цвет ионов $Cr_2O_7^{2-}$) до _____ (цвет ионов Cr^{3+}). Обратите внимание на цвет раствора и запах.

Что наблюдаете? _____

Проделайте аналогичную реакцию, взяв вместо этилового спирта изопропиловый спирт.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнения реакций.

б) окисление спиртов перманганатом калия. К 1 см³ этилового спирта. осторожно при встряхивании прилейте 1 см³ щелочного раствора KMnO₄ и нагреваем. Обратите внимание на цвет раствора и запах.

Что наблюдаете? _____

Проделайте аналогичную реакцию, взяв вместо этилового спирта изопропиловый спирт.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнения реакций.

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося с соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества спирта с натрием выделилось 8,96 дм³ газа (н.у.). Определите, какой был взят спирт.

2. Найти молекулярную формулу предельного одноатомного спирта, если известно, что из 37 г его натрий вытесняет 560 см³ водорода (н.у.).



Вопросы для самоподготовки

1. Одноатомные спирты. Номенклатура, изомерия. Электронное строение. Физические свойства спиртов, роль водородной связи.

2. Химические свойства спиртов: кислотно-основные свойства. Алкоголяты металлов, их основные и нуклеофильные свойства. Реакции нуклеофильного замещения с участием спиртов. Активация гидроксигруппы протонными кислотами и кислотами Льюиса, превращение в эфиры серной, фосфорной, ди- и трифосфорной кислот. Внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов (образование алкенов и простых эфиров). Окисление первичных и вторичных спиртов.

ТЕМА Многоатомные спирты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



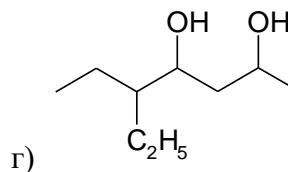
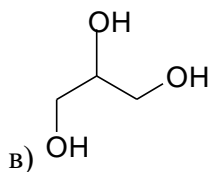
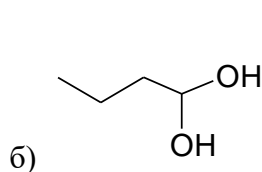
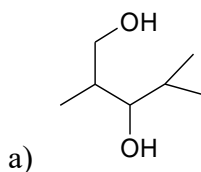
*Химические свойства
многоатомных спиртов*

Многоатомные спирты (полиспирты, полиолы) — органические соединения класса спиртов, содержащие в своём составе более одной гидроксильной группы. Двухатомные спирты, называются диолами или гликолями, трехатомные – триолы или глицерины.

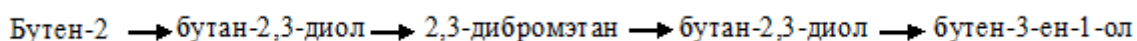


Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Изобразите структурные формулы соединений: а) этандиол-1,1; б) пропандиол-1,2; в) пропандиол-2,2; г) пропантриол-1,2,3; д) пропантриол-1,1,1. Укажите какие из них неустойчивы и в свободном виде не существует.
3. Зарисуйте структурную формулу простейшего двухатомного спирта, имеющего разветвленную углеродную цепь. Приведите для этого соединения формулы четырех изомеров и двух ближайших гомологов.
4. Постройте графическую модель этиленгликоля. Чем обусловлены кислотные свойства одноатомных и многоатомных спиртов.
5. Сравните, какой из спиртов: этандиол-1,2 или этанол является более сильной кислотой? Напишите, с помощью какой химической реакции их можно различить?
6. Напишите схему синтеза многоатомного спирта: пропилен \rightarrow глицерин
7. Укажите условия, необходимые для протекания данной реакции:



8. Определите структурную формулу вещества состава $C_8H_{18}O_2$ со следующими свойствами: 1) реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, образуя соединение $C_8H_{16}O_2Na_2$; 2) при его окислении в жестких условиях получается только метилэтилкетон. Все реакции напишите.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Качественная реакция на многоатомные спирты. В трех пробирках смешайте 10 капель 2% раствора $CuSO_4$ добавьте 2–3 см³ 10% раствора $NaOH$. К полученным голубым осадкам $Cu(OH)_2$ добавьте в одну пробирку 5 капель глицерина, в другую – 5 капель этиленгликоля, в третью – 5 капель этилового спирта. Встряхните.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнения реакций.

1. _____
2. _____

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление глицерина перманганатом калия.

В фарфоровую чашку насыпьте горку твердого перманганата калия, сделайте в ней углубление. В углубление налейте немного глицерина.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При обработке 10,5 г этиленового углеводорода водным раствором перманганата калия получили 15,2 г двухатомного спирта. При реакции этого спирта с избытком натрия выделилось 4,48 дм³ газа (н.у.). Определите строение спирта и рассчитайте его выход в первой реакции.

2. Сколько килограммов этиленгликоля можно получить из 108 м³ этилена, если известно, что выход его составляет в массовых долях 78% по сравнению с теоретическим?



Вопросы для самоподготовки

Многоатомные спирты (диолы и полиолы). Этиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, инозит. Химические свойства 1,2-диолов. Кислотность, образование хелатных комплексов, окислительное расщепление 1,2-диолов (йодной кислотой). Образование циклических простых эфиров. Эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты. Токсичность спиртов. Загрязнение окружающей среды.

ТЕМА Фенолы. Ароматические спирты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Фенолы

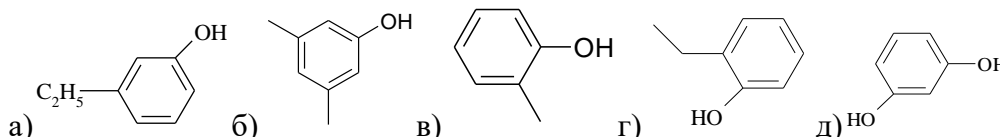
Фенолы – органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы $-OH$ связаны с атомами углерода ароматического кольца. По числу ароматических ядер различают собственно фенолы, нафтолы (2 конденсированных ядра). По числу OH -групп различают:

- одноатомные фенолы (аренолы): фенол (C_6H_5OH) и его гомологи;
- двухатомные фенолы (арендиолы): пирокатехин, резорцин, гидрохинон (соответственно 1,2-, 1,3- и 1,4-дигидроксибензолы);
- трёхатомные фенолы (арентриолы): пирогаллол, гидроксигидрохинон, флороглюцин (соответственно 1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-тригидроксибензолы);
- многоатомные фенолы.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



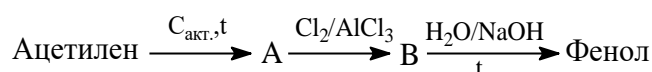
2. Изобразите структурные формулы: а) *m*-хлорфенол; б) 1-хлор-2-оксибензол; в) 1-нитро-4-оксибензол; г) *n*-бромбензиловый спирт; д) метилфенилкарбинол.

3. Зарисуйте формулы всех изомерных фенолов и ароматических спиртов C_7H_8O и назовите их по заместительной номенклатуре.

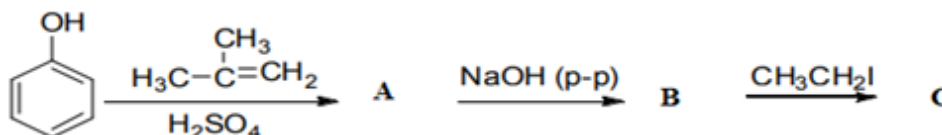
4. Постройте графическую модель фенола. Объясните, почему фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты.

5. Расположите в ряд по убыванию кислотности соединения: фенол, 2-этилфенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6 - тринитрофенол.

7. Составьте уравнения реакций, соответствующие схеме превращений:



8. Составьте уравнения реакций, соответствующих графической схеме:



9. Установите строение соединения А, которое растворяется в щелочи, алкилируется иодэтаном в соединение Б ($C_9H_{12}O$), а при взаимодействии с бромной водой образует тригалогенопроизводное. Напишите уравнения реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Образование и разложение фенолятов. В пробирку наливают эмульсию фенола в воде. По каплям прибавляют 10% р-р гидроксида натрия.

Что наблюдаете? _____

Смесь нагревать до получения однородной жидкости. К охлажденному раствору прилить 10% раствор серной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Бромирование фенола. В пробирку с 3–4 каплями бромной воды добавьте 1 каплю раствора фенола. Встряхнуть.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Окисление фенола. В пробирке растворить несколько кристаллов фенола (около 0,1 г) в 5% р-ра карбоната натрия, затем добавить при встряхивании по каплям 1% р-р перманганата калия.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Реакции фенолов с хлоридом железа (III). Одноатомные и многоатомные фенолы реагируют с раствором хлорида железа (III) с образованием интенсивно окрашенных комплексных соединений. В каждую пробирку поместите по 3–4 капли 1% растворов фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пиригаллола и галловой кислоты. В каждую из пробирок добавьте по 1 капле 5% раствора $FeCl_3$.

Результаты опытов зафиксируйте в таблице:

Исследуемое соединение	Структурная формула	Цвет комплексного соединения
Фенол		
Пирокатехин		
Гидрохинон		
Пиригаллол		

Опыты с пирокатехином и пирогаллолом можно выполнить в другом варианте. На полоску фильтровальной бумаги (3x7 см) нанесите по капле 1%-х растворов пирокатехина и пирогаллола. Когда капли растекутся в центр каждого из пятен, добавьте по 1 капле 5% раствора FeCl_3 .

Вывод: _____

Опыт 5. Реакции с фенольными группами лекарственных препаратов. Лекарственных растений. На предметное стекло поместить по 8–10 капель раствора парацетамола. Затем прибавляют несколько капель 5% раствора хлорида железа (III).

Что наблюдаете? _____

В пробирку наливают по 0,5–1 см³ отваров следующих лекарственных растений: толокнянки, чабреца, осинового коры. Затем прибавляют несколько капель 5% раствора хлорида железа (III).

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 6. Свойства пикриновой кислоты

а) образование пикраминовой кислоты. К 0,5 см³ насыщенного водного раствора пикриновой кислоты прибавьте 3 см³ 5%-ного раствора карбоната натрия. Затем добавьте немного глюкозы. Смесь кипятят несколько минут.

Что наблюдаете? _____

б) крашение пикриновой кислоты. Кусочек шерсти или шелка обвязывают ниткой, помещают в пробирку и заливают насыщенным водным раствором пикриновой кислоты. Пробирку нагревают на водяной бане 15 минут, извлекают ткань и промывают сначала в стакане с водой, затем под краном. Материал окрашивается в ярко-желтый цвет, за счет взаимодействия с аминогруппами белков.

Если Вы неаккуратно проводили опыты ба-б, то эта реакция пройдет у Вас на руках, оставив на них долго не смывающиеся желтые пятна.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Фенол массой 32,9 г обработали избытком раствора азотной кислоты. Масса образовавшейся пикриновой кислоты составила 70,0 г. Вычислите выход, с которым прошла реакция нитрования.

2. Сожгли 4,7 г фенола и получившийся оксид углерода (IV) пропустили через раствор гидроксида кальция, взятого в избытке. Сколько граммов карбоната кальция образовалось?



Вопросы для самоподготовки

Фенолы Номенклатура и изомерия. Простейшие представители: фенол, крезолы, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин, пирогаллол. Электронное строение фенола.

Кислотность фенолов. Образование простых и сложных эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения в ряду фенолов (галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование). Пикриновая кислота. Карбоксилирование фенолятов щелочных металлов (реакция Кольбе). Окисление фенолов. Хиноны и их биологическая роль. Фенольные антиоксиданты и механизм их действия. Фенольные соединения в природе. Флавоноиды. Фенолокарбоновые кислоты. Салициловая кислота и ее производные. Ацетилсалициловая кислота.

ТЕМА Простые эфиры



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



**Номенклатура
простых эфиров**



**Получение
борноэтилового эфира**
Опыт, невыполняемый
в лаборатории

Простые эфир замещение водорода гидроксильной группы в спиртах или фенолах на углеводородный остаток общей формулой: $R - O - R'$

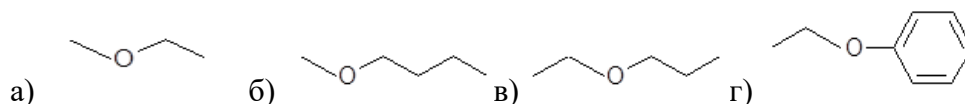
В молекуле простого эфира два углеводородных остатка соединены через кислород (эфирный кислород), которые могут быть либо одинаковыми, либо различными;

Эфир, оба радикала которого представляют собой остатки алифатических углеводородов, называют *алифатическим*. Эфир, содержащий два ароматических радикала, называют *ароматическим*. Простые эфиры подразделяются также на симметричные и несимметричные в зависимости от того, одинаковые или различные радикалы входят в их молекулу. Простые эфиры – мало реакционноспособные соединения. В отличие от сложных эфиров они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры в отличие от спиртов при обычных температурах не реагируют с металлическим натрием, т.к. в их молекулах нет активного водорода. Простые эфиры проявляют свойства оснований за счет наличия в молекуле атома кислорода, имеющего неподеленную пару электронов. Основные свойства у алифатических простых эфиров выражены сильнее, чем у спиртов, так как в молекуле простого эфира содержатся два алкильных радикала, обладающих +J-эффектом.



Теоретические задания

1. Укажите, какие соединения называются простыми эфирами? Назовите следующие соединения:



2. Изобразите структурные формулы соединений: а) дипропилового эфира; б) этилбутилового эфира; в) этил-*трет*-изобутилового эфира; г) этилвинилового эфира; д) пропилаллилового эфира. Укажите смешанные простые эфиры.

3. Зарисуйте формулы всех простых эфиров и изомерных им спиртов $C_4H_{10}O$. Назовите соединения.

4. Постройте графическую модель пропоксипропана. Укажите чем обусловлены основные свойства простых эфиров. Определите какое из соединений – пропанол-1 или пропоксипропан – является более сильным основанием.

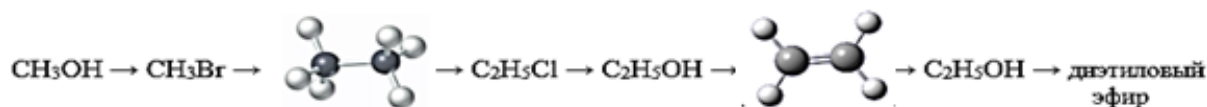
5. Объясните, могут ли простые эфиры образовывать ассоциаты.

6. При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана с этоксидом натрия вместо ожидаемого простого эфира получилось вещество состава C_5H_{10} , обесцвечивающее бромную воду и перманганат калия. Объясните этот факт, предложите оптимальный путь синтеза требуемого простого эфира, напишите схемы упомянутых реакций.

7. Напишите схему реакции взаимодействия бутилметилового эфира с избытком иодоводородной кислоты. Запишите механизм реакции.

8. Предложите схему синтеза бензилфенилового эфира из бензола и необходимых органических и неорганических реагентов. Напишите уравнения последовательно протекающих реакций, и укажите условия их осуществления.

9. Укажите условия, необходимые для протекания данной реакции:



10. Установите строение соединения А ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$), которое при взаимодействии с азотной кислотой дает только одно мононитропроизводное. При обработке соединения А избытком концентрированной иодоводородной кислоты образуется соединение Б, которое окисляется дихроматом калия в кислой среде в вещество В ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$).



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение диэтилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$). Кроме внутримолекулярной дегидратации спиртов до алкенов может наблюдаться межмолекулярная дегидратация до простых эфиров. Соотношение продуктов данных конкурирующих процессов зависит от условий их проведения. Для получения максимального выхода простого эфира необходимо использовать избыток спирта по отношению к серной кислоте и не допускать сильного нагревания смеси.

К 0,5 мл этилового спирта добавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты, двенсите центры кипения и **ОСТОРОЖНО** нагрейте смесь до ее потемнения. К горячей смеси добавляют ещё 0,5 мл этилового спирта, перемешивают и слегка нагревают. Образуется этиловый эфир с характерным запахом.

Необходимо помнить, что пары спирта, и особенно эфира, легко воспламеняются.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции получения и горения эфира.

Вывод: _____

Опыт 2. Взаимодействие диэтилового эфира с минеральными кислотами (образование солей оксония). В сухую пробирку налейте 2 см³ концентрированной соляной кислоты, охладите её в стакане с ледяной водой. Затем осторожно по каплям при встряхивании добавьте 1 см³ охлаждённого диэтилового эфира. Обратите внимание на отсутствие запаха диэтилового эфира.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Полученный раствор необходимо осторожно вылить при встряхивании и охлаждении в пробирку с 5 см³ ледяной воды. Всплывает слой эфира. При добавлении нескольких капель 10% раствора гидроксида натрия он увеличивается, т.к. в щелочной среде протекает гидролиз соли оксония.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Обнаружение пероксидов в простых эфирах. При хранении простых эфиров на воздухе, особенно на свету, они окисляются, образуя взрывчатые пероксиды.

В пробирку налейте 1 см³ 5% раствора КJ (раствор должен быть бесцветным) и 1 см³ 10% раствора серной кислоты. Затем в пробирку налейте 1 см³ окисленного эфира. Встряхните пробирку. Если окраска иода трудноразличима, добавьте по 2–3 капли 1% раствора крахмального клейстера.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

При работе с эфиром и диоксаном не забывайте о возможности образования пероксидов. Используйте для их обнаружения вышеприведённую реакцию. Если эфир будет храниться длительное время, добавляйте в сосуд с эфиром гранулы КОН.



Расчетные задачи

1. При межмолекулярной дегидратации двух соседних по гомологическому ряду алканолов выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси простых эфиров. Назовите спирты.

2. При внутримолекулярной дегидратации образуется алкен, который может присоединить 4,48 дм³ (н.у.) хлора, а при межмолекулярной дегидратации алканола образуется 7,4 г простого эфира. Установите формулу спирта.



Вопросы для самоподготовки

1. Простые эфиры. Строение. Номенклатура, классификация. Физические свойства.

2. Химические свойства. Расщепление простых эфиров. Основность, комплексы с электрофилами. Реакции нуклеофильного замещения алкокси-группы, активация нуклеофила. Расщепление кислотами. Образование гидропероксидов, их обнаружение и разложение.

3. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Оксираны: получение, взаимодействие с водой, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями. Краун-эфиры: комплексообразование с ионами металлов, применение.

ТЕМА Альдегиды и кетоны



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Химические свойства

Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, содержащие карбонильную, или оксо-группу: в альдегидах она связана с углеводородным радикалом и водородом (за исключением формальдегида), в кетонах – с двумя углеводородными радикалами. Эти соединения, являющиеся изомерами с общей формулой C_nH_{2n}O. Они сильно полярны, так как в карбонильной группе более электроотрицательный атом кислорода оттягивает к себе электроны, образуя двойную связь. При этом на атоме кислорода появляется частичный отрицательный заряд (δ⁻), а на карбонильном атоме углерода – частичный положительный заряд (δ⁺):

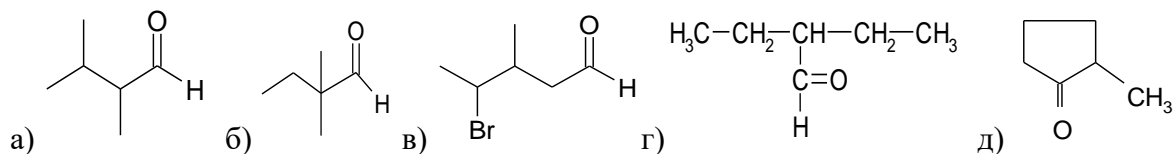
Кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, так как алкильные радикалы, проявляя положительный индуктивный эффект (+I), компенсируют в некоторой

степени частичный положительный заряд (δ^+) на карбонильном атоме углерода. Для альдегидов и кетонов характерны реакции нуклеофильного присоединения A_N по карбонильной группе.

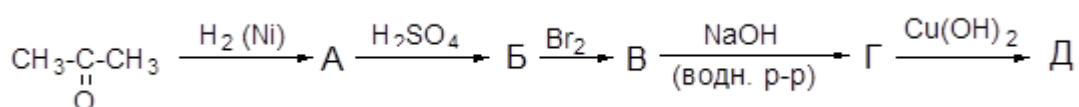


Теоретические задания

2. Назовите следующие соединения:



- Изобразите структурные формулы соединений: а) 2-бутанон; б) 3-метил-2-пентанон; в) 2-этилпентаналь; г) 2-бром-3-метилбутаналь.
- Изобразите формулы изомерных альдегидов и кетонов состава $C_5H_{10}O$. Дайте название по заместительной номенклатуре.
- Постройте графическую модель формальдегида. Расположите в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях A_N соединения: уксусный альдегид, муравьиный альдегид, ацетон.
- Сравните реакции окисления альдегидов и кетонов. Какие продукты образуются при окислении: а) бутанала; б) 2-пентанона? Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.
- Приведите схему реакций Канниццаро: 1) для триметилуксусного альдегида; 2) для муравьиного альдегида. Составьте схемы реакций конденсации (реакции Тищенко): 1) пропинового альдегида; 2) масляного альдегида.
- Рассмотрите механизм альдольно - кротоновой конденсации: 1) муравьиного альдегида и ацетона; 2) муравьиного альдегида и метилэтилкетона.
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



- Приведите структурную формулу соединения состава C_4H_8O , если известно, что оно реагирует с NaHSO_3 , фенилгидразином и при нагревании с Cu(OH)_2 . Гидрирование исходного соединения приводит к образованию спирта, межмолекулярная дегидратация которого приводит к образованию диизобутилового эфира. Запишите схемы всех реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой. В две пробирки налейте по 1–2 см³ раствора фуксинсернистой кислоты. В первую добавьте 0,5 см³ 10%-ного раствора формальдегида, во вторую – несколько капель ацетона. Через 5 минут сравните окраску пробирок на белом фоне.

Что наблюдаете? _____

Вывод _____

Опыт 2. Получение альдегидов и кетонов окислением спиртов

а) окисление этанола оксидом меди (II). В сухую пробирку налейте несколько капель этилового спирта. Вращая пробирку, смочите спиртов стенки всей пробирки. Избыток спирта вылейте. Раскалите медную спираль в пламени спиртовки и внесите её в пробирку с парами спирта. Обратите внимание на запах.

Что наблюдаете? _____

Извлеките медную спираль из пробирки, добавьте в пробирку 1–2 см³ фуксинсернистой кислоты. Закройте пробирку и хорошо встряхните, чтобы продукты реакции поглотились раствором фуксинсернистой кислоты. Через 5 минут отметьте окраску раствора на белом фоне.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

б) окисление изопропилового спирта оксидом меди (II). В сухую пробирку налейте несколько капель изопропилового спирта. Вращая пробирку, добейтесь, того, чтобы спирт смочил стенки всей пробирки. Избыток спирта вылейте. Раскалите медную спираль в пламени спиртовки и внесите её в пробирку с парами спирта. Обратите внимание на запах.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Извлеките медную спираль из пробирки, добавьте в пробирку 1–2 см³ раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Закройте пробирку и хорошо встряхните.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

в) каталитическое окисление этанола кислородом воздуха (демонстрационный опыт «блуждающие огоньки»). В фарфоровую чашку горкой насыпьте оксид хрома (III), полученный в результате разложения дихромата аммония. Смочите оксид хрома (III) несколькими каплями спирта. Подожгите спирт, а затем погасите пламя, например, накрыв его большим стаканом. Оксид хрома начинает раскаляться, по поверхности «горки» бегают огоньки. Если провести рукой над поверхностью катализатора, то мерцание огоньков усиливается. Особенно эффектно опыт выглядит в темной комнате. Обратите внимание на запах.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Образование 2,4-динитрофенилгидразонов. На предметное стекло поместите 1 каплю формальдегида и рядом 1 каплю ацетона. Добавьте к ним по одной капле раствора 2,4-динитрофенилгидразина.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций: _____

Вывод: _____

Опыт 4. Окисление формальдегида. Образование серебряного зеркала. В пробирку, вымытую со щелочью (5%) и ополоснутую дистиллированной водой, наливают 2–4 см³ аммиачного раствора оксида серебра, а затем 1 см³ 5%-го раствора формальдегида. Смесь перемешайте и содержимое пробирки нагрейте на водяной бане.

Что наблюдаете? _____
Уравнение реакции. _____

Вывод: _____

Опыт 5. Окисление гидроксидом меди (II)

а) окисление формальдегида. Поместите в пробирку 2 см³ 5% раствора гидроксида натрия и прибавьте по каплям 2% раствор сульфата меди (II). К выпавшему осадку гидроксида меди (II) прибавьте 1 см³ 5% раствора формальдегида. Нагрейте на спиртовке верхнюю часть раствора так, чтобы нижняя часть осталась для контроля холодной.

Что наблюдаете? _____
Уравнения реакций: _____

б) отношение кетонов к гидроксиду меди (II). Проведите эту реакцию, заменив альдегид ацетоном. Происходят ли какие изменения?

Что наблюдаете? _____

в) окисление альдегидов реактивом Фелинга. В пробирку налейте 2 см³ реактива Фелинга (свежеприготовленный) и прибавьте к нему 1 см³ 5% раствора формальдегида. Нагрейте смесь до кипения.

Что наблюдаете? _____
Уравнения реакций: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Ацетальдегид массой 100 г подвергли реакции «серебряного зеркала». При этом образовалось уксусной кислоты массой 120 г. Вычислите выход кислоты в % от теоретически возможного выхода.
2. Сколько по объёму воздуха потребуется для окисления метанола, если нужно получить 1 т раствора, содержащего в массовых долях 40% метанола.



Вопросы для самоподготовки

1. Функциональная карбонильная группа. Гомологические ряды альдегидов и кетонов. Изомерия, номенклатура. Физические свойства.
2. Электронное строение карбонильной группы (-I, -M-эффекты), ее влияние на углеводородный радикал. Полярность и поляризуемость карбонильной группы.
3. Способы получения: окисление и дегидрирование спиртов. Пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот. Оксосинтез – гидроформилирование алкенов. Гидролиз геминальных дигалогеналканов. Гидратация ацетиленовых углеводородов.
4. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Механизм (A_N). Реакции с участием α-водородного атома. Альдольно-кетоновая конденсация. Окислительно-восстановительные реакции. Реакции С. Канниццаро и В. Е. Тищенко. Полимеризация альдегидов. Циклические тримеры (триоксан, паральдегид), линейные полимеры (параформ, полиформальдегид). Важнейшие представители.

ТЕМА Ароматические альдегиды и кетоны



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Химические свойства

Ароматические альдегиды – органические соединения, в молекулах которых альдегидная группа связана с бензольным ядром или с атомом углерода боковой цепи.

Названия ароматических альдегидов первого типа обычно производят от названий соответствующих им ароматических кислот, в которые они превращаются при окислении. Ароматические альдегиды с функциональной группой в боковой цепи к названию соответствующего альдегида алифатического ряда добавляют название цикла. Ароматические кетоны обычно называют по рациональной номенклатуре, исходя из названий, соответствующих ароматических или алифатических радикалов в порядке возрастания сложности (или в алфавитном порядке) с добавлением слова *кетон*. Ароматические кетоны делятся на две группы: Ароматические альдегиды и кетоны вступают в ряд химических реакций, характерных для альдегидов и кетонов алифатического ряда: кроме того, они проявляют и некоторые специфические реакции.

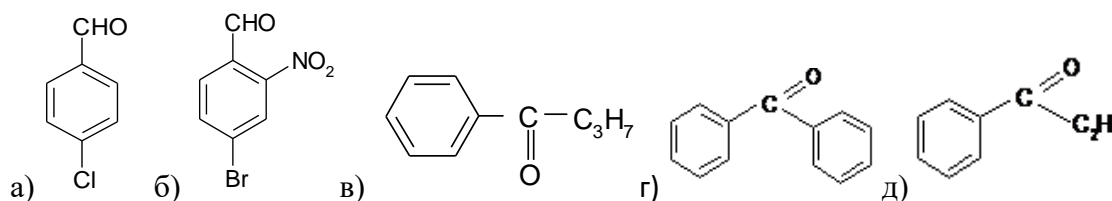
1. Чисто ароматические – соединения, содержащие карбонильную группу, связанную с двумя ароматическими радикалами.

2. Жирно-ароматические – соединения, содержащие карбонильную группу, связанную с ароматическим и алифатическим радикалами.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Изобразите структурные формулы соединений: а) *o*-нитробензальдегида, б) 2,6-дихлорбензальдегида, в) *n*-толуилового альдегида, г) фенил-*o*-толилкетона, д) бензофенона.

3. Зарисуйте структурные формулы изомерных соединений ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид). Назовите их.

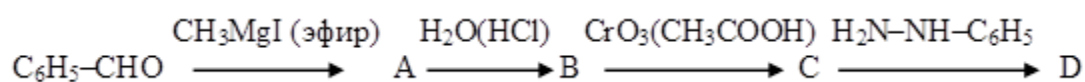
4. Постройте графическую модель бензальдегида. Укажите, какое из соединений – бензальдегид или *n*-нитробензальдегид – будет легче вступать в реакции нуклеофильного присоединения.

5. Напишите уравнение реакции и механизм альдольно-кетоновой конденсации бензойного альдегида.

6. Приведите уравнение по реакциям Канниццаро-Тищенко бензойного альдегида. Укажите условия протекания реакций.

7. Получите *p*-толуиловый альдегид тремя способами: а) синтезом Гаттермана-Коха; б) окислением; в) синтезом магний органических соединений; г) по реакции Фриделя-Крафтса получите ацетофенон и для него напишите реакции с фенилгидразином, гидросульфитом натрия.

8. Составьте уравнения реакций, соответствующих схеме:



9. Приведите структурную формулу соединения состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно дает реакцию серебряного зеркала, а при окислении хромовой смесью – бензойную кислоту.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Окисление бензальдегида

а) автоокисление. На одно часовое стекло помещают 1–2 капли бензальдегида, на другое – 1–2 капли ацетофенона и оставляют стоять на воздухе. В конце занятия сравнивают два часовых стекла. Окисление бензальдегида можно ускорить при помощи ультрафиолета,

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

б) окисление оксидом серебра. В две пробирки помещают по 1 см³ аммиачного раствора оксида серебра. В первую пробирку прибавляют 1–2 капли бензальдегида, в другую – столько же ацетофенона. Содержимое пробирок нагревают на водяной бане. Сравните различное поведение бензальдегида и ацетофенона.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Образование 2,4-динитрофенилгидразонов. На стеклянную пластинку или часовое стекло поместите 1 каплю бензальдегида и рядом 1 каплю ацетофенона. Добавьте к ним по одной капле раствора 2,4-динитрофенилгидразина.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Конденсация бензальдегида с анилином. В пробирке смешивают 1 см³ анилина и 1 см³ бензальдегида. Пробирку закрывают пробкой и сильно встряхивают. Через 10 минут охлаждают.

Что наблюдаете? _____

Тип реакции _____

Уравнение реакции _____

Вывод: _____

Опыт 4. Получение бензойной кислоты окислением бензальдегида. В пробирку помещают 3 см³ раствора перманганата калия и 3–4 капли бензальдегида и нагревают на водяной бане. Добавляют несколько крупинок щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора. Осторожно сливают раствор с бурого осадка, фильтруют и

подкисляют 20% раствором серной кислотой. При охлаждении выделяются кристаллы очищенной бензойной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При сжигании 7,5 г органического вещества образуется 4,5 г водяных паров и 11 г оксида углерода (IV). Найдите молекулярную формулу вещества и назовите его, если известно, что плотность его паров по водороду равна 15.

2. На некоторое количество бензальдегида подействовали избытком $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3$. Масса полученного при этом серебра в 2 раза больше, чем при такой же реакции уксусного альдегида массой 2,2 г. Найдите массу использованного бензальдегида.



Вопросы для самоподготовки

1. Функциональная карбонильная группа. Гомологические ряды альдегидов и кетонов. Изомерия, номенклатура. Физические свойства.

2. Способы получения. Электронное строение, взаимное влияние, реакционная способность в реакциях A_N , сравнения с алифатическими оксосоединениями.

3. Ориентация и реакционная способность в реакциях $\text{S}_\text{E}2$. Особые свойства, радикально-цепное окисление бензальдегида, бензоиновая конденсация, реакции Тищенко. Нахождение и биологическая роль в природе.

ТЕМА Монокарбоновые кислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

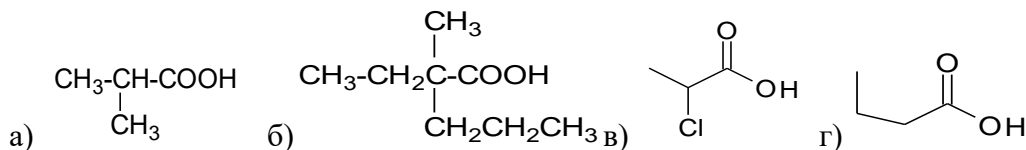
Химические свойства

Карбоновые кислоты – гомофункциональные органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп. По числу карбоксильных групп различают: монокарбоновые (одноосновные), дикарбоновые (двухосновные), трикарбоновые (трехосновные) и т.д. В зависимости от строения радикала выделяют предельные (алифатические), непредельные, ароматические карбоновые кислоты. Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации, как и в карбонильной группе. Однако карбоксильная группа имеет особое электронное строение и поэтому реакции нуклеофильного присоединения для них нехарактерны, а характерны реакции нуклеофильного замещения. Гидроксигруппа в карбоксильной группе может замещаться с образованием производных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты обладают общими свойствами кислот – изменяют окраску индикаторов, образуют соли в реакциях с металлами, гидроксидами, выделяют углекислый газ из растворов карбонатов. Однако их кислотные свойства гораздо слабее, чем у сильных неорганических кислот. Карбоновые кислоты известны с давних времён. Поэтому для многих соединений этого класса прочно утвердились тривиальные названия.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Напишите структурные формулы изомерных кислот, имеющих состав: 1) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (четыре изомера); 2) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (восемь изомеров)? Назовите их.

3. Рассмотрите электронное строение карбоксильной группы. Объясните взаимное влияние гидроксильной и карбонильной групп.

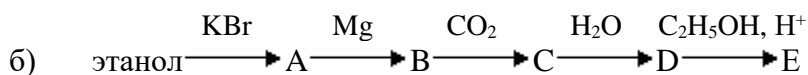
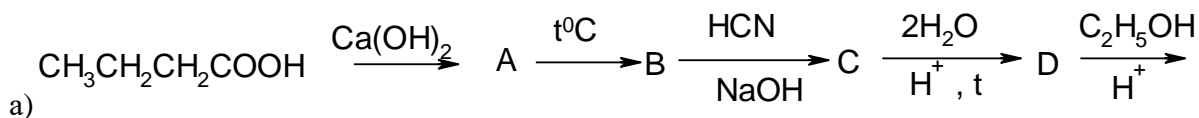
4. Расположите следующие вещества в ряду по уменьшению кислотных свойств: уксусную кислоту, метиловый спирт, муравьиную кислоту, триметилуксусную кислоту – в соответствии со значением их констант кислотности ($K_a \cdot 10^{-5}$), приведенных в произвольном порядке: 3,77; 15,5; 5,03; 4,75). Дайте объяснения, пользуясь представлениями об электронных эффектах (I и M).

5. Приведите уравнения реакций, которые характеризуют специфические свойства муравьиной кислоты, отличающие ее от других карбоновых кислот.

6. Распишите механизм реакции этерификации уксусной кислоты с метиловым спиртом в кислой среде. Укажите механизм данной реакции.

7. Запишите уравнения реакций и условия взаимодействия 2-метилпропановой кислоты с веществами: 1) хлором; 2) аммиаком; в) карбонатом натрия, г) P_2O_5 ; д) PBr_5 ; е) этиловым спиртом.

8. Осуществите цепочку превращения, назовите продукты реакций:



9. Установите строение соединения, если соединение состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ взаимодействует с гидроксидом натрия с образованием вещества $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$, которое при нагревании с натронной известью дает углеводород нормального строения C_4H_{10} . Исследуемое соединение является оптически активным.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение муравьиной кислоты. В пробирку налейте $0,5 \text{ см}^3$ хлороформа и 2 см^3 10% раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте на водяной бане с обратным холодильником (3–4 мин).

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

К аммиачному раствору гидроксида серебра ($1\text{--}2 \text{ см}^3$) прилейте $0,5\text{--}1 \text{ см}^3$ полученного раствора формиата натрия. Смесь нагрейте на водяной бане.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Разложение муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой. В пробирку поместите примерно 1 см³ муравьиной кислоты или 1 г формиата натрия, прилейте 1 см³ концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой с оттянутым концом и нагрейте смесь. Выделяющийся газ подожгите. Обратите внимание на цвет пламени. Для прекращения реакции смесь охладите, добавьте воду **ОСТОРОЖНО!** Пробирку мойте водой под тягой.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow$

Вывод: _____

Опыт 3. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия. В пробирку поместите около 0,5 г муравьиной кислоты или её соли, прилейте 1 см³ 10% раствора серной кислоты и 1 см³ 5% перманганата калия. Пробирку закройте пробкой с Г-образной трубкой, конец которой опустите в пробирку с известковой водой. Смесь нагрейте.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 4. Получение уксусной кислоты из её солей. В пробирку поместите около 0,5 г ацетата кальция или натрия добавьте 2–3 см³ концентрированной серной кислоты. Смесь нагрейте. Обратите внимание на запах.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 5. Образование и гидролиз ацетата железа (III). К 2–3 см³ мл 10% раствора ацетата натрия прибавьте 3–4 капли 3% раствора хлорида железа (III). Нагрейте раствор до кипения и кипятите 1–2 минуты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Определить формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, если известно, что на её нейтрализацию массой 11 г затратили 15,75 см³ раствора с массовой долей гидроксида натрия 25% ($\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$). Сколько изомерных кислот соответствует этой формуле?

2. Найти массовые доли муравьиной и масляной кислот в исходной смеси, если при действии аммиачного раствора оксида серебра на образец этой смеси получили 4,32 г осадка. Такой же образец смеси прореагировал с избытком карбоната натрия, в результате чего выделилось 0,336 дм³ (н.у.) газа.



Вопросы для самоподготовки

1. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.
2. Методы синтеза. Окисление спиртов и альдегидов. Реакции гидролиза. Синтезы кислот из алкилгалогенидов с увеличением углеродного скелета: металлоорганический синтез, гидролиз нитрилов.

3. Физические свойства карбоновых кислот. Структура и температура кипения, межмолекулярные водородные связи, димеры.

4. Электронное строение карбоксильной группы: -I-эффект, +M-эффект, предельные структуры и мезоформула. Взаимное влияние гидроксильной и карбонильной групп.

5. Химические свойства. Кислотные свойства. Сравнение кислотных свойств, органических кислот, воды и спиртов. Влияние строения радикала и заместителей в цепи на кислотные свойства карбоновых кислот. Реакции карбоновых кислот с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Влияние карбоксильной группы на подвижность α -водородного атома. Галогенирование кислот: реакция Геля-Фольгарда-Зелинского. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы (получение хлорангидридов, сложных эфиров, амидов). Механизм этерификации в кислой среде. Отдельные представители. Муравьиная кислота, ее получение, основные свойства. Уксусная кислота, получение, свойства.

ТЕМА Ароматические карбоновые кислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

Классификация и номенклатура



К

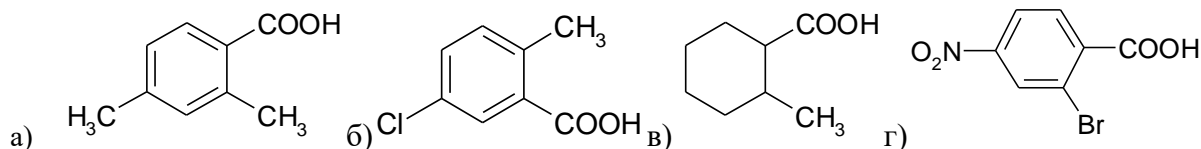
Химические свойства

Ароматические карбоновые кислоты -гомофункциональные органические соединения, производные бензола, содержащие карбоксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим ядром. Кислоты, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, рассматриваются как жирноароматические. По количеству карбоксильных групп ароматические кислоты делятся на моно-, дикарбоновые и т.д. Ароматические карбоновые кислоты могут образовывать ацильные производные (ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, соли) и нитрилы. В водных растворах ароматические монокрбоновые кислоты обнаруживают большую степень диссоциации, чем алифатические кислоты и имеют более сильные кислотные свойства.



Теоретические задания

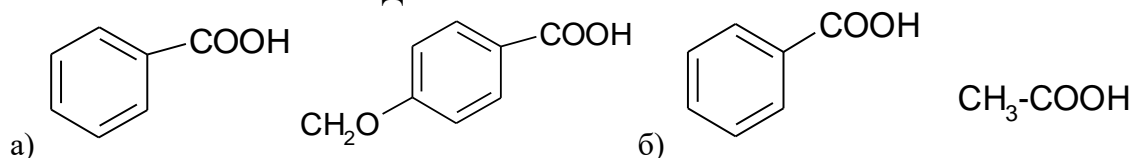
1. Назовите следующие соединения:



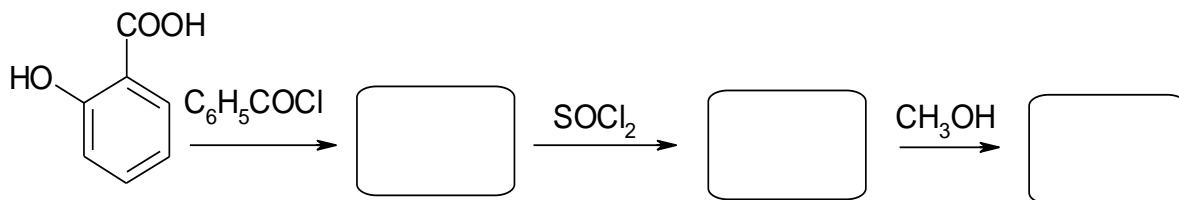
2. Напишите структурные формулы всех возможных веществ, имеющих состав: $C_8H_8O_2$. Укажите класс соединений.

3. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-нитробензойная кислота; б) *m*-толуиловая кислота; в) *n*-хлорбензойная кислота; г) фенилуксусная кислота.

4. В нижеприведенных парах соединений знаками (<или>) укажите то, которое обладает большей кислотностью. Дайте объяснение.



5. Напишите механизм реакции щелочного гидролиза метилбензоата.
6. Напишите схемы реакций нуклеофильного замещения – получения из бензойной кислоты ее производных: натриевой соли; кальциевой соли; хлорангидрида; амида; этилового эфира.
7. Осуществите схему превращения:



8. Получите из бензойной кислоты соединения: бензамид, бензол, *n*-пропилбензоат, бензоилхлорид, *n*-толилбензоат.
9. Осуществите схему превращения: карбид кальция → ацетилен → бензол → толуол → бензойная кислота → 3,5-динитробензойная кислота.
10. Установите строение вещества состава $C_8H_8O_2$ при хлорировании которого избытком хлора при нагревании без катализатора на свету образуется вещество состава $C_8H_5O_2Cl_3$ при гидролизе водой во фталевую кислоту. Напишите все превращения.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение бензойной кислоты окислением бензальдегида

В пробирку помещают 3 см^3 раствора перманганата калия и 3–4 капли бензальдегида и нагревают на водяной бане. Добавляют несколько крупинок щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора. Осторожно сливают раствор с бурого осадка, фильтруют и подкисляют серной кислотой. При охлаждении выделяются кристаллы очищенной бензойной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод: _____

Опыт 2. Очистка бензойной кислоты возгонкой

а) лабораторный опыт. 1 г бензойной кислоты помещают в пробирку и нагревают в пламени спиртовки. На холодных стенках пробирки появляются кристаллы очищенной бензойной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

б) демонстрационный опыт. В большой стакан емкостью $0,5\text{--}1\text{ дм}^3$ помещают 5–10 г бензойной кислоты. Стакан накрывают картонной или пластмассовой крышкой, к которой прикреплена еловая веточка. Стакан ставят на нагретую электрическую плитку и осторожно нагревают.

Что наблюдаете? _____

Опыт 3. Взаимодействие салициловой и бензойной кислоты с хлоридом железа (III). В две разные пробирки помещают по 1 см^3 насыщенных растворов бензойной кислоты и салициловой кислоты. К растворам кислот добавляют по несколько капель раствора хлорида железа (III).

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 4. Получение бензоата натрия. Бензойная кислота на холоду слабо растворяется в воде, но хорошо растворяется в щелочах. При этом образуются соли – бензоаты, некоторые из них широко используются в качестве консервантов в пищевой промышленности.

Насыпьте в пробирку небольшое количество (1 мм по высоте) твердой бензойной кислоты. Добавьте 0,5 мл воды, взболтайте. К полученной взвеси добавляйте 0,2М раствор NaOH до растворения осадка.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции нейтрализации бензойной кислоты:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Рассчитайте массу, бензойной кислоты, которая может быть получена при окислении толуола массой 7,36 г, если массовая доля выхода кислоты равна 55%.

2. При окислении смеси бензола и толуола, подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.



Вопросы для самоподготовки

1. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.
2. Способы получения.
3. Электронное строение. Кислотность. Химические свойства.
4. Ориентация и реакционная способность в реакциях S_E2 .
5. Нахождение и биологическая роль в природе. Фенолоксилоны.

ТЕМА Функциональные производные карбоновых кислот



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

Классификация и номенклатура



К

Химические свойства

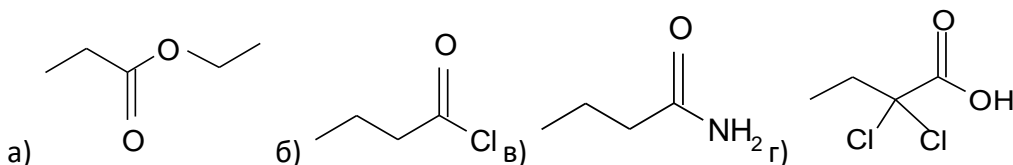
Функциональные производные карбоновых кислот – это соединения в которых гидроксильная группа карбоновой кислоты замещена другой функциональной группой.

К ним относятся галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды и др. Функциональные производные, как и сами кислоты способны вступать в реакции нуклеофильного замещения с образованием других функциональных производных. Общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот является их способность гидролизироваться в соответствующие карбоновые кислоты.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



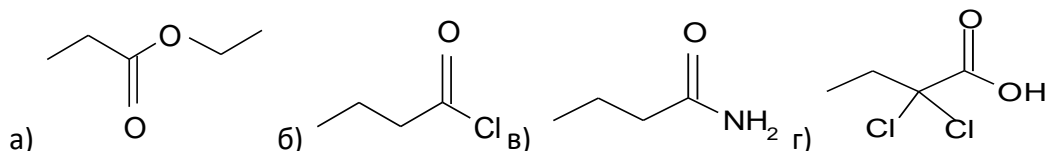
2. Составьте и запишите структурные формулы соединений: а) этилового эфира муравьиной кислоты, б) метилацетата, в) метилформиата, г) пропионилхлорида, д) ангидрида пропионовой кислоты, е) формамида, ж) уксусного эфира пропионовой кислоты.

3. Сложные эфиры и карбоновые кислоты являются межклассовыми структурными изомерами. Напишите формулы кислот и эфиров состава $C_4H_8O_2$ и назовите их.

4. Расположите нижеприведенные функциональные группы в порядке увеличения реакционной способности к нуклеофильному присоединению:

$-CHO$; $-C(CH_3)O$; $-COCl$; $-COO-$; $-COOCH_3$; $(-CO)_2O$

5. Напишите продукты, которые образуются при гидролизе нижеприведенных соединений и назовите их.



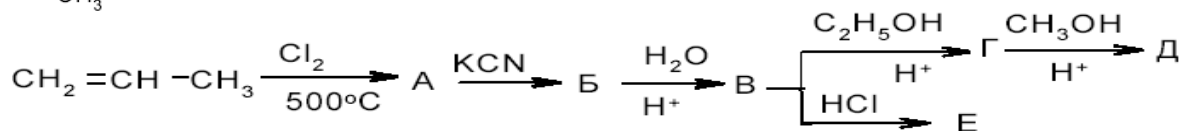
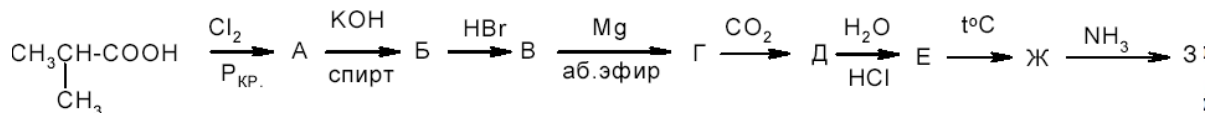
6. Напишите схему и опишите механизм реакции гидролиза а) этилацетата в щелочной среде; б) метилбензоата в кислой среде.

7. Приведите реакции, которые необходимо провести для осуществления следующей цепочки превращений (одному переходу может соответствовать несколько реакций): этилацетат \rightarrow уксусная кислота \rightarrow хлоруксусная кислота.

8. Запишите формулы веществ, которые можно получить при взаимодействии этилбутирата со следующими веществами: 1) водным раствором серной кислоты; 2) водным раствором гидроксида натрия; 3) пропилмагниййодидом; 4) водным раствором аммиака; 5) изопропиловым спиртом.

9. Установите строение вещества состава $C_{11}H_{14}O_2$, которое после щелочного гидролиза образует два соединения. Одно $C_7H_5O_2Na$ с твердой щелочью привело к бензолу, а другое вещество $C_4H_{10}O$ при нагревании с серной кислотой образовало смесь бутена-1 и бутена-2. Напишите и назовите все вещества и реакции.

10. Осуществите химические превращения по следующим схемам реакций:



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение сложных эфиров реакцией этерификации. Для выполнения этой работы разбейтесь на 3–4 группы. Каждая группа может получить сложный эфир, используя различные спирты.

а) получение этилацетата. В пробирке смешайте 2 см³ этанола и 2 см³ ледяной уксусной кислоты. Добавьте по 2 капли концентрированной серной кислоты. Закройте пробирки пробками с обратными холодильниками и нагревайте на водяной бане 5–10 мин. Для сравнения приготовьте контрольную смесь, состоящую из спирта и уксусной кислоты без катализатора – серной кислоты. После охлаждения пробирок добавьте к их содержимому 4–5 см³ насыщенного раствора хлорида натрия.

Что наблюдаете? _____

Стеклянной палочкой нанесите на полоску фильтровальной бумаги одну-две капли содержимого пробирки. Обратите внимание на запах.

Уравнение реакции:

Вывод: _____

б) получение изоамилацетата (грушевой эссенции). В пробирке смешайте 1 см³ изоамилового спирта и 2 см³ ледяной уксусной кислоты. Добавьте по 2 капли концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с обратным холодильником и нагревайте на водяной бане 5–10 мин. После охлаждения пробирки добавьте 4–5 см³ насыщенного раствора хлорида натрия.

Что наблюдаете? _____

Стеклянной палочкой нанесите на полоску фильтровальной бумаги одну-две капли содержимого пробирки. Обратите внимание на запах.

Уравнение реакции:

Вывод: _____

в) получение бензилацетата. Бензилацетат имеет запах жасмина. Для его синтеза смешайте 1 см³ бензилового спирта и 2 см³ ледяной уксусной кислоты. Добавьте по 2 капли концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с обратным холодильником и нагревайте на водяной бане 5–10 мин. После охлаждения пробирки добавьте 4–5 см³ насыщенного раствора хлорида натрия.

Что наблюдаете? _____

Стеклянной палочкой нанесите на полоску фильтровальной бумаги одну-две капли содержимого пробирки. Обратите внимание на запах.

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Аналогичным образом можно синтезировать бутилбутаноат (запах ананаса), пентилбутаноат (запах абрикосов), бензилформиат (запах хризантем) и другие сложные эфиры.

Опыт 2. Гидролиз сложных эфиров. В две пробирки налейте по 2 см³ этилацетата. В одну добавьте 1 см³ воды и каплю концентрированной серной кислоты, в другую – 1 см³ 20% гидроксида натрия. Пробирки встряхните и поставьте на водяную баню на 10 мин. После окончания опыта сравните, насколько меньше стал объем этилацетата в каждой пробирке. В какой среде скорость гидролиза сложного эфира больше?

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций гидролиза:

1. В кислой среде:

2. В щелочной среде:

3. Механизм гидролиза этилацетата в кислой среде:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Определите массу этилацетата, который можно получить в реакции этерификации этанола массой 1,61 г и уксусной кислоты массой 1,80 г, если выход продукта составляет 75%.

2. Определите массовые доли веществ в исходной смеси, если при нагревании смеси этанола и пропионовой кислоты получили 15,3 г эфира. На нейтрализацию такого же количества смеси нужно 32,8 см³ раствора NaOH ($\omega = 20\%$, $\rho = 1,22\text{г/см}^3$).



Вопросы для самоподготовки

1. Функциональные производные карбоновых кислот. Нуклеофильное замещение в ацильной группе. Общий механизм нуклеофильного замещения (гидролиз, алколиз, ацидолиз, аммонолиз).

2. Хлорангидриды. Получение. Влияние галогена на подвижность α -водородного атома и реакционную способность карбонильной группы. Хлорангидриды как ацилирующие средства

3. Ангидриды кислот. Получение. Использование ангидридов в качестве ацилирующих средств.

4. Сложные эфиры карбоновых кислот. Получение. Гидролиз сложных эфиров (кислотный и щелочной катализ). Реакции переэтерификации и аммонолиза. Сложные эфиры в природе, их значение в промышленности.

5. Понятие об амидах карбоновых кислот. Гидролиз амидов, взаимодействие с азотистой кислотой.

ТЕМА Жиры как сложные эфиры



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

Химические свойства

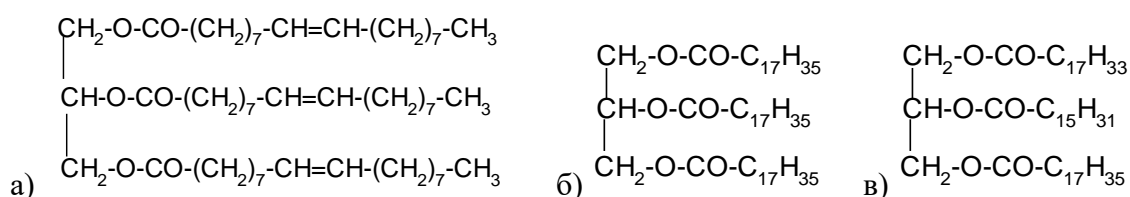
Среди сложных эфиров особое место занимают природные эфиры – жиры, которые образованы трехатомным спиртом *глицерином* и *высшими жирными кислотами*. Их называют *глицеридами* (ацилглицеринами). Глицериды, содержащие кислотные остатки (ацилы) одинаковых кислот, называют *простыми*, а включающие ацилы разных кислот – *смешанными*. Важнейшие кислоты, входящие в состав жиров: *пальмитиновая* $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{COOH}$, *стеариновая* $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{COOH}$, *олеиновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, *линолевая* $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *линоленовая* $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$.



Теоретические задания

1. Напишите молекулярную и структурную формулы важнейших жирных кислот, входящих в состав липидов: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая.

2. Назовите следующие соединения:



3. Напишите структурную формулу триацилглицеринов, образованных глицерином и следующими кислотами: бутановой, олеиновой и стеариновой.

4. В состав пчелиного воска входит сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирцилового спирта $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$. Запишите структурную формулу этого эфира.

5. Укажите отличия между кислотным и щелочным гидролизом? Объясните, почему щелочной гидролиз жиров называют омылением.

6. Напишите схему кислотного гидролиза дипальмитостеарата.

7. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений: триглицерид олеиновой кислоты \rightarrow олеиновая кислота \rightarrow триглицерид стеариновой кислоты \rightarrow глицерин \rightarrow тринитроглицерин

8. Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с йодом в соотношении 1:2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом атомов углерода.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Выделение жирных высших кислот из мыла. К 2 см³ мл водного раствора мыла прилейте такой же объём 10% раствора серной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Нагрейте содержимое пробирок.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 2. Образование нерастворимых солей высших жирных кислот

В три пробирки налейте по 1–3 см³ водного раствора мыла. В первую добавьте равный объём 0,5% раствора хлорида кальция, во вторую – 0,5% раствора ацетата свинца, в третью – 0,5% сульфата меди.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций: _____

1)

2)

3)

Вывод: _____

Опыт 3. Гидролиз натриевых солей высших жирных кислот (гидролиз мыла).

В сухую пробирку налейте 1–2 см³ спиртового раствора стеарата калия или натрия или спиртового раствора мыла. Добавьте к раствору 5–10 капель спиртового раствора фенолфталеина. В другую пробирку налейте 5–10 см³ дистиллированной воды

и осторожно по стенке прилейте содержимое первой пробирки во вторую пробирку. Рассмотрите пробирку на белом фоне.

Что наблюдаете на границе раздела фаз? _____

Уравнение реакций:

Вывод: _____

Опыт 4. Растворимость жиров. В четыре пробирки налейте по 4 капли растительного масла. В первую петролейного эфира, во вторую 2 см³ диэтилового эфира, 2 см³ этилового спирта, 2 см³ хлороформа. Содержимое пробирок встряхните.

Расположите растворители в ряд по увеличению их растворяющей способности:

Вывод: _____

Опыт 5. Эмульгирование жиров. В четыре пробирки налейте по 4 капли растительного масла. В первую налейте 3 см³ дистиллированной воды, во вторую 2–3 см³ 5% раствора гидроксида натрия, в третью 5% раствор карбоната натрия, в четвертую водный раствор мыла. Содержимое всех пробирок хорошо встряхните и поставьте в штатив на 5 минут. Определите степень устойчивости образовавшейся эмульсии в каждой пробирке.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Определите строение триглицерида насыщенной монокарбоновой кислоты, если на омыление 26 г триглицерида пошло 49,2 см³ раствора NaOH ($\omega = 20\%$, $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$).

2. Установите массу жира, содержащего 81% тристеарата глицерина по массе, необходимого для двухстадийного синтеза 45,4 г нитроглицерина, если выход равен 100% на всех стадиях.



Вопросы для самоподготовки

1. Определение и классификация липидов, их биологическое значение.
2. Высшие жирные кислоты (ВЖК), входящие в состав липидов, строение, свойства.
3. Химические свойства жиров: гидролиз, гидрогенизация, присоединение галогенов, воды, пероксидное окисление.
4. Аналитические константы жиров: йодное число, кислотное число и число омыления.

ТЕМА Дикарбоновые кислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Классификация
и номенклатура



Химические свойства

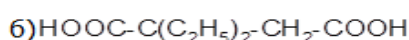
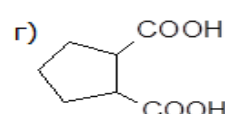
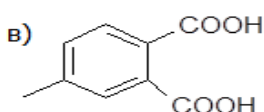
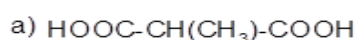
Дикарбоновые кислоты – двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов, вторые – непре-

дельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи. Названия двухосновных кислот, так же, как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых кислота была впервые обнаружена. По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, включая углеродные атомы обеих карбоксильных групп; к названию углевода добавляют окончание *-диовая* и слово *кислота*. Свойства дикарбоновых кислот похожи на свойства монокарбоновых кислот, за некоторыми исключениями, которые особенно проявляются для первых членов гомологического ряда. Начиная с адипиновой кислоты никаких особенных аномалий уже не наблюдается.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Укажите первые пять представителей гомологического ряда двухосновных предельных кислот: формулу, название кислоты по систематической IUPAC, тривиальное название кислоты и соли.

3. Сравните кислотные свойства щавелевой и уксусной кислоты. Объясните с учетом электронных эффектов.

4. Расположите в ряд в порядке понижения кислотности щавелевую, малоновую, янтарную. Объясните изменение их кислотных свойств с учетом электронных эффектов.

5. Напишите реакции взаимодействия малоновой кислоты: с гидроксидом натрия, с аммиаком, с хлоридом фосфора(V), с этиловым спиртом.

6. Напишите уравнение реакции поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

7. Напишите уравнения реакций, характеризующие отношения дикарбоновых кислот к нагреванию.

8. Напишите уравнения реакций и укажите условия протекания для бутен-2-диовой кислоты с веществами: t^0 , Br_2 , H_2O , SOCl_2 , $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, O_2 .

9. Вещество состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия с выделением газа, а при окислении перманганатом калия в воде с последующим подкислением HCl превращается в дикарбоновую кислоту, которая при нагревании до 230°C отщепляет воду и превращается в циклический ангидрид. Напишите структурную формулу исходного соединения и уравнения указанных реакций.

10. Установите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, обладающего кислыми свойствами, образующего при взаимодействии с эталоном в присутствии H_2SO_4 соединение состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. При нагревании исходное соединение выделяет CO_2 и образует вещество состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, водный раствор которого даёт кислую реакцию.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Разложение щавелевой кислоты при нагревании. В сухую пробирку вносят примерно 1 г кристаллической щавелевой кислоты. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и укрепляют в лапке штатива. Конец газоотвод-

ной трубки опускают в пробирку с известковой водой. При нагревании щавелевая кислота разлагается с выделением оксида углерода (IV), который обнаруживают по помутнению известковой воды.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 2. Получение оксалата натрия из формиата натрия. Поместите в сухую пробирку несколько крупинок формиата натрия и нагрейте над пламенем спиртовки. Сначала соль плавится, затем разлагается с выделением водорода. Попробуйте поджечь его у отверстия пробирки. Нагревать соль следует осторожно, чтобы не допустить ее обугливания.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:

Вывод: _____

Полученный оксалат натрия растворите в 5–7 каплях воды, и этот раствор используйте для следующего опыта.

Опыт 3. Качественная реакция на щавелевую кислоту. К одной капле раствора, полученного в предыдущем опыте, нанесенной на предметное стекло, добавьте 1 каплю 0,5 М CaCl_2 . Рассмотрите под микроскопом образующиеся кристаллы. Добавьте к взвеси сначала 1 каплю 2М уксусной кислоты, затем 1–2 капли 2М соляной кислоты. В каком случае происходит растворение осадка? _____

Уравнения реакций:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Установите формулу двухосновной насыщенной карбоновой кислоты, если массовая доля атомов кислорода в ней равна 54,23%. Какова масса данной кислоты нужна для полной нейтрализации 2 г NaOH с образованием средней соли?

2. В результате реакции между 2,08 г некоторой органической кислоты и 1,56 г щелочного металла, полученного 448 см³ водорода; M_r кислоты 104 г/моль. Определите формулу кислоты и металла.



Вопросы для самоподготовки

1. Дикарбоновые кислоты. Гомологический ряд. Способы получения.
2. Химические свойства. Сравнение с предельными монокарбоновыми кислотами.
3. Малоновый эфир. Электронное строение. Синтез на основе малонового эфира.
4. Химические свойства непредельных карбоновых кислот.
5. Непредельные дикарбоновые кислоты (малоновая и фумаровая). Отношение к нагреванию.

МОДУЛЬ 2 ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ТЕМА Гидроксикарбоновые кислоты. Кетокислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

Химические свойства

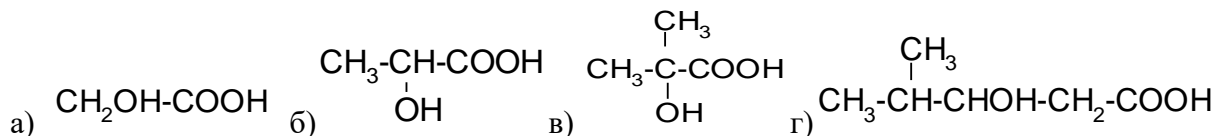
Гидроксикарбоновые кислоты – гетерофункциональные органические соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и гидроксильную группы. Оксокислоты – это соединения, содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную (оксо-)группу. Они подразделяются на альдегидо- и кетокислоты.

Изомерия окси- и оксокислот зависит от изомерии углеродного скелета и положения гидроксильной и карбонильной групп. Кроме того, для оксикислот характерна стереоизометрия, а для оксокислот – кето-енольная таутомерия. Алифатические гидроксикарбоновые кислоты проявляют свойства характерные как для карбоновых кислот, так и для спиртов. Кроме того, у них появляется ряд специфических свойств. Так как окси- и оксогруппы являются акцепторами электронной плотности, то они усиливают кислотность карбоксильной группы.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения. Укажите, какие из них являются оптически активными



2. Напишите структурные формулы следующих кислот 1) α -гидроксиянтарная, 2) 3-оксобутановая кислота, 3) 2,3-дигидроксибутандиовая, 4) γ -гидроксимасляная кислота.

3. Изобразите пространственные формулы (проекция Фишера) всех оптических изомеров хлоряблочной кислоты ($\text{HOOC}-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{COOH}$). Укажите, какие пары изомеров являются энантиомерами и диастереомерами.

4. Сравните химические свойства пропионовой и α -оксипропионовой кислот. Объясните их с учетом электронных эффектов.

5. Расположите в ряд в порядке увеличения кислотных свойств α -, β -, γ -оксимасляные кислоты. Объясните с электронной точки зрения.

6. Напишите уравнения реакций и укажите условия протекания для 2-гидроксипропановой кислоты с веществами: t^0 , Na, NaOH, HCl, PCl_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , [O].

7. Осуществите схему превращений. Укажите условия проведения реакций.



8. Запишите продукты реакций и назовите их по систематической номенклатуре, образующиеся при реакции 2-оксипропионовой кислоты с веществами: NaOH, C₂H₅OH, NH₂OH, NH₂-NH₂.

9. Определите строение вещества, имеющего состав C₄H₈O₃, если при взаимодействии с этиловым спиртом оно дает сложный эфир состава C₆H₁₂O₃. Известно, что исследуемое вещество при нагревании выделяет воду и образует соединения состава C₄H₆O₂, которое имеет кислую реакцию, присоединяет бром, а при окислении перманганатом калия дает уксусную и щавелевую кислоты.

10. Определите строение вещества, имеющего состав C₃H₆O₃. Известно, что вещество проявляет кислотные свойства, при взаимодействии с этиловым спиртом образует вещество эмпирической формулы C₅H₁₀O₃, а с уксусной кислотой – C₅H₈O₄, которое при действии щелочи вновь образует исходное соединение. Если исследуемое вещество нагреть, то образуется новое вещество состава C₆H₈O₄.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Окисление молочной кислоты. В пробирку налейте 1 см³ 10% раствора молочной кислоты, 1 см³ 20% раствора серной кислоты и 1 см³ 5% раствора перманганата калия.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Взаимодействие солей винной кислоты с гидроксидом меди. К 1 см³ 20% раствора сегнетовой соли добавьте 1 см³ 10% раствора гидроксида натрия и по каплям 5% раствор сульфата меди.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Реакция молочной кислоты с хлоридом железа. К 3 см³ 1% раствора фенола добавьте несколько капель 1% раствора хлорида железа (III). Раствор разделите на три части. В первую пробирку добавьте 1 см³ 10% раствора молочной кислоты, во вторую – обезжиренный кефир, в третью – рассол из под квашеной капусты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Реакция ацетоуксусного эфира с хлоридом железа (III). К 2 см³ раствора ацетоуксусного эфира в воде добавьте 3–4 капли 1% хлорида железа (III). К полученному раствору добавьте 1 см³ бромной воды.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Какая масса молочной кислоты образуется при брожении глюкозы массой 300 г, содержащей 5% примесей?

2. При нагревании β -гидроксикислоты состава $C_3H_6O_3$ (массой раствора 150 г и ω кислоты 75%) образуется непредельная монокарбоновая кислота. Определите ее массу, если выход продукта реакции составляет 92%.



Вопросы для самоподготовки

1. Глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная кислоты. Влияние оксогруппы на кислотные свойства, сравнение с уксусной кислотой и гидроксикислотами.

2. Особые свойства ацетоуксусной кислоты.

3. Отношение к нагреванию, подвижность α -водородного атома.

4. Ацетоуксусный эфир. Конденсация Кляйзена. Таутомерия ацетоуксусного эфира. Электронное строение. Выделение кетонной и енольной форм. Таутомерное равновесие. Реакции кетонной и енольных форм (реакции по ОН группе и двойной связи).

5. Натрийацетоуксусный эфир. Синтезы на его основе. Кетонное и кислотное расщепление. Биологическое значение.

ТЕМА Аминокислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Протеиногенные
аминокислоты*



К

Химические свойства

Аминокислоты – гетерофункциональные органические соединения, имеющие в своей структуре карбоксильную ($-COOH$) и амино- ($-NH_2$) группы. Общая формула: $(NH_2)_m-R-(COOH)_n$. В зависимости от характера углеводородного радикала аминокислоты подразделяют на циклические и ациклические. Циклические аминокислоты в свою очередь делят на ароматические и гетероциклические. По количеству функциональных групп различают моноаминокарбоновые (1 аминогруппа и 1 карбоксильная группа), моноаминодикарбоновые (1 аминогруппа и 2 карбоксильные группы) и диаминомонокарбоновые (2 аминогруппы и 1 карбоксильная группа) аминокислоты.

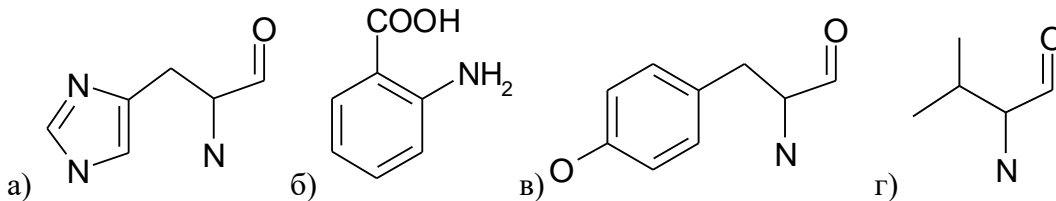
В зависимости от положения аминогруппы относительно карбоксила различают α , β , γ и т.д. аминокислоты. По биологическому значению аминокислоты делят на заменимые и незаменимые.

Для аминокислот характерна структурная и пространственная изомерия. Структурная изомерия может быть обусловлена разветвлением углеродной цепи и положением аминогруппы относительно карбоксила. Для аминокислот характерны реакции по карбоксильной группе (как для карбоновых кислот) и по аминогруппе (как и для аминов). Аминокислоты проявляют амфотерные свойства.



Теоретические задания

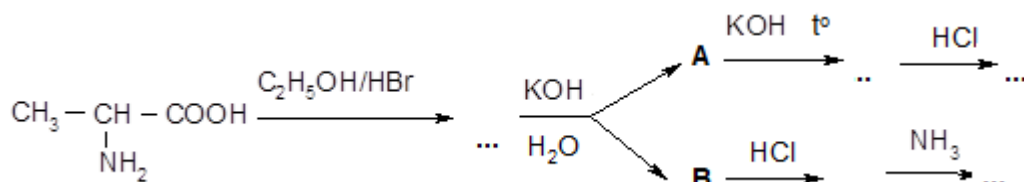
1. Назовите следующие соединения:



2. Приведите структурные формулы кислот и дайте тривиальные название. Отметьте незаменимые аминокислоты: а) аминокусусная; б) α -аминопропионовая; в) 2-амино-3-сульфанилпропановая кислота; г) 2-амино-3-фенилпропановая кислота.

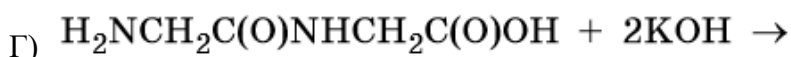
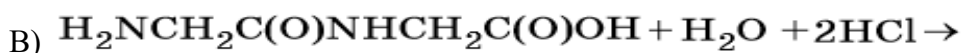
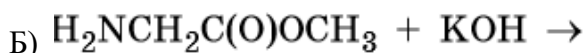
3. Приведите структурные формулы и выберите аминокислоты, способные существовать в виде энантимеров: 1) 2-амино-2-метилпропановая, 2) 2-аминопропановая, 3) 4-аминобутановая, 4) 2-амино-3-метилбутановая. Постройте проекционные формулы энантимеров.

4. Осуществите схему превращений, назовите продукты реакций:



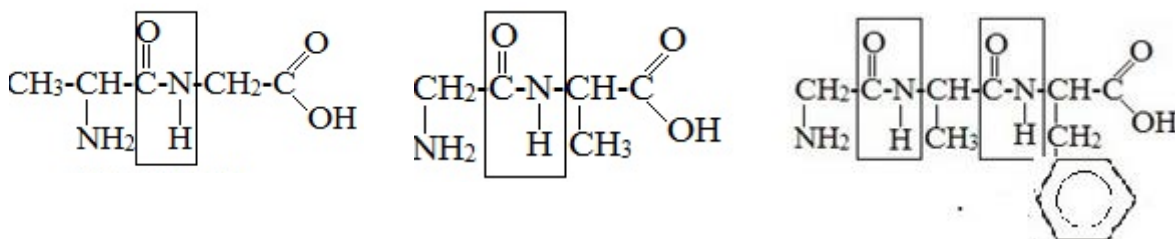
5. Напишите уравнение реакции поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты.

6. Запишите уравнения реакций:



7. Изобразите структурную формулу тетрапептида Вал-Лей-Мет-Цис. Обведите пептидные связи.

8. Запишите строение аминокислот, из которых в следующих схемах получают пептиды. В каждом пептиде назовите N- и C-концевые аминокислоты. Назовите пептид.



9. Предложите схему синтеза α -аминобутановой кислоты, используя метан в качестве единственного источника органических соединений.

10. Установите строение вещества, имеющего состав $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$, если известно, что из него можно получить соединение состава $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам. В две пробирки внесите по 5 капель 2% раствора аминокислоты (глицина) и добавьте по 2 капли растворов индикаторов: в одну пробирку – метилового оранжевого, в другую – лакмуса. Меняется ли окраска индикаторов? Объясните результаты опыта.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции диссоциации глицина в нейтральной среде:

Вывод: _____

Опыт 2. Реакция глицина с формальдегидом. В пробирку к 2 см³ 2% раствора аминокислоты прибавьте 1 каплю индикатора метилового красного. Добавьте к раствору аминокислоты 1 см³ нейтрализованного формалина.

Напишите уравнения реакций аминокислоты с 1 моль формальдегида и с 2 моль формальдегида.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Взаимодействие аминокислот с азотистой кислотой. К 2 см³ 10% раствора аминокислоты прилейте 2 см³ 10% нитрита натрия и 2 см³ 10% серной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Взаимодействие аминокислот с нингидрином. К 2 см³ 1% раствора аминокислоты прилейте 2–3 капли 0,1% раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхните и поставьте в штатив. Через некоторое время происходит появление окраски.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Вычислите объем 10%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/см³), который может прореагировать с глицином, полученным из 32 г карбида кальция.

2. Определите массу соли, которая может быть получена в реакции между 111,25 г раствора анилина с массовой долей его 20 % и 24 г раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 35 %?



Вопросы для самоподготовки

1. Аминокислоты. Номенклатура, стереоизомерия. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Основные представители природных α-аминокислот.

2. Важнейшие химические свойства. Кислотно-основные свойства (изоэлектрическая точка). Три группы реакций аминокислот: реакции, свойственные карбоновым кислотам (образование солей с основаниями, образование сложных эфиров, галогенан-

гидридов); реакции, свойственные аминам (образование солей с кислотами, ацилирование, алкилирование); реакции с участием amino- и карбоксильной группы. Отношение к нагреванию. Лактамы. Дикетопиперазины.

3. Пептидная связь. Синтез пептидов: активация и защита функциональных групп аминокислот. Белки, их строение и биологическая роль

ТЕМА Углеводы. Моносахариды



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

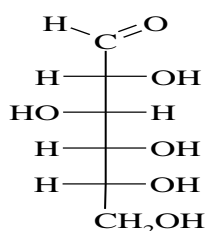
*Классификация
и номенклатура*



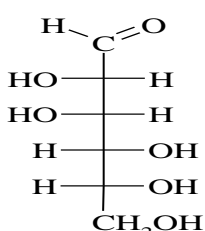
К

Химические свойства

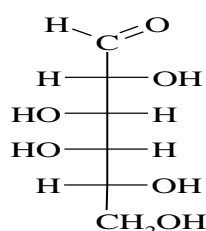
Углеводы – это природные органические соединения, имеющие общую формулу $C_m(H_2O)_n$ ($m, n > 3$). Углеводы делят на группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды. Моносахариды – гетерофункциональные соединения; содержащие несколько гидроксильных групп, а также карбонильную группу. Моносахариды – углеводы, которые не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. по числу атомов углерода моносахариды делятся на тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$) и гексозы ($C_6H_{12}O_6$). молекулы всех моносахаридов могут существовать в линейной и циклической формах. Моносахариды проявляют свойства многоатомных спиртов и некоторые свойства карбонильных соединений. Важнейшие гексозы:



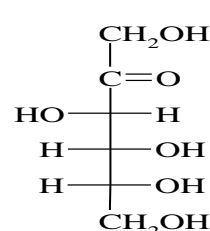
D-глюкоза
(альдоза)



D-манноза
(альдоза)



D-галактоза
(альдоза)

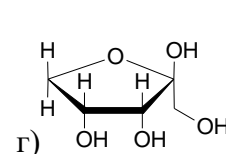
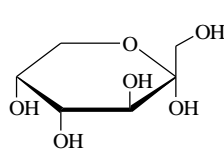
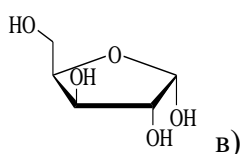
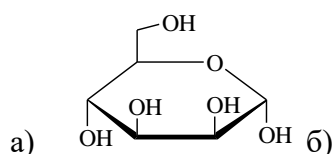


D-фруктоза
(кетоза)



Теоретические задания

1. Дайте названия нижеприведенным соединениям по номенклатуре ИЮПАК.



2. Изобразите структурные формулы следующих соединений: 1) метил- α -D-глюкопиранозид; 2) метил- β -L-глюкопиранозид; 3) метил- α -D-фруктофуранозид.

3. Запишите пиранозные формы D-глюкозы и назовите их. Назовите тип гликозидной связи. Укажите в формулах гликозидный гидроксил.

4. Укажите, являются ли изомеры с задания 3: эпимерами; аномерами.

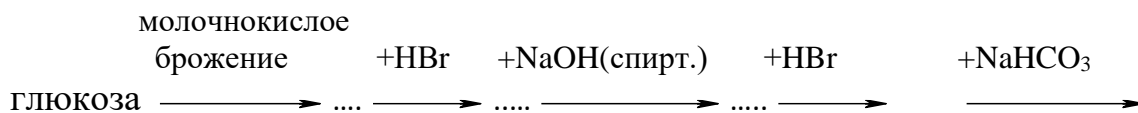
5. Напишите α -фуранозную и β -пиранозную формы D-маннозы. Изобразите их аномеры в виде проекций Фишера.

6. Напишите уравнения реакций: Фруктоза + а) синильная кислота; б) гидросиламин; в) уксусный ангидрид.

7. Назовите соединения, которые образуются из глюкозы: 1) при ее осторожном окислении в мягких условиях; 2) при ее восстановлении гидридами щелочных металлов или при ее каталитическом гидрировании. Запишите уравнения реакций.

8. Укажите на основании чего определяется принадлежность моносахаридов к D- или L-стереохимическому ряду и отметьте, чем по отношению друг к другу являются D-глюкоза и L-глюкоза. Запишите их строение.

9. Осуществите схему превращения, запишите продукты реакций:



10. Известно, что соединение C₃H₆O₃, полученное из глюкозы, в реакции с натрием образует соединение состава C₃H₄Na₂O₃, с карбонатом кальция – C₆H₁₀CaO₆, с этанолом в присутствии серной кислоты – C₅H₁₀O₃. Назовите это соединение и напишите уравнения соответствующих реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Реакция на гидроксильные группы. Налейте в одну пробирку примерно 1 см³ раствора глюкозы и примерно 1 см³ 10%-го раствора NaOH, затем по каплям добавьте раствор CuSO₄. Повторите опыт с раствором фруктозы. Полученные растворы сохраните для следующего опыта.

Что наблюдаете? _____

Напишите схему реакции глюкозы с Cu(OH)₂ с образованием хелата:

Вывод: _____

Опыт 2. Реакции на альдегидные группы

а) окисление моносахаридов гидроксидом меди (II) в щелочной среде (проба Троммера). Верхнюю часть полученного в предыдущем опыте щелочного синего раствора сахарата меди нагрейте осторожно до кипения. Повторите опыт с раствором сахарата меди, полученным из фруктозы.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

б) окисление моносахаридов реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)

В пробирку поместите 5 капель 5% нитрата серебра, прибавьте 10 капель 10% гидроксида натрия и 5–10 капель водного раствора аммиака до растворения образующегося осадка оксида серебра. Полученный прозрачный аммиачный раствор оксида серебра является реактивом, окисляющим глюкозу (реактив Толленса). В одну пробирку добавьте 5 капель 1%-го раствора глюкозы, а в другую – 5 капель 1%-го раствора фруктозы и слегка подогрейте их только до начала побурения раствора.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Обнаружение фруктозы по образованию гидроксиметилфурфуrolа

В две пробирки налейте примерно по 2 см³ реактива Селиванова (раствор резорцина в разбавленной соляной кислоте), затем в одну пробирку добавьте 2 капли 1%-ного раствора фруктозы, в другую – 2 капли 1%-ного раствора глюкозы. Обе пробирки поместите в водяную баню с температурой воды 80^о±3^оС и нагревайте при этой температуре до 10 минут.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Найдите массовые доли веществ в растворе после брожения. Известно, что раствор массой 500 г с массовой долей глюкозы 20 % подвергли спиртовому брожению, выделившийся при этом газ с 200 см³ раствора NaOH ($w=10\%$, $p = 1,1\text{ г/см}^3$) образует кислую соль.

2. Определите массу глюкозы, которая была взята для брожения, если при спиртовом брожении глюкозы получили этанол, который полностью окислили в кислоту. При действии избытка KHCО₃ на эту кислоту получили 8,96 дм³ (н.у.) газа.



Вопросы для самоподготовки

1. Классификация: тетозы, пентозы, гексозы, альдозы и кетозы. Стереизомерия моноз, вывод стереоизомерных формул.

2. Доказательство строения моноз. Формулы Фишера, Колли-Толленса и Хеурса. Пиранозы и фуранозы.

3. Гликозидный гидроксил и его особенности. Конформационные изомеры.

4. Химические свойства моноз. Реакции гидроксильных групп моноз: алкилирование, ацетилирование, образование сахаратов.

5. Гликозиды и особые свойства гликозидного гидроксила. Реакции на карбонильную группу: образование оксимов, озаонов.

6. Эпимеры и эпимеризация. Методы удлинения и укорочения цепи моноз. Реакции окисления и восстановления.

ТЕМА Углеводы.

Дисахариды



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Ж

Сахароза



Ж

Лактоза

Дисахариды – углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.

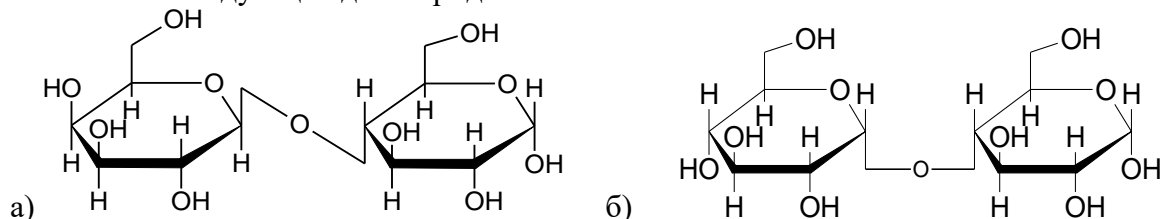
Если образование гликозидной связи произошло за счёт двух полуацетальных гидроксильных групп, то дисахарид не может проявлять восстановительных свойств и называется невосстанавливающим. Примером такого дисахарида является сахароза. Если дисахарид образуется за счёт полуацетального гидроксила одного моносахарида и спиртового гидроксила другого, то благодаря одному сохранившемуся полуацетальному гидроксиду дисахарид является восстанавливающим. Примером такого дисахарида является лактоза.



Теоретические задания

1. Изобразите структурные формулы дисахаридов: а) D-манноза [пираноза] α -(1 \rightarrow 3) D-сорбоза [фураноза]; б) D-фруктоза [фураноза] β -(2 \rightarrow 6) D-гулоза [пираноза]; в) D-рибоза [фураноза] α -(1 \rightarrow 4) D-аллоза [пираноза]

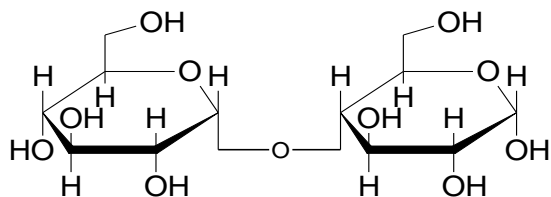
2. Назовите следующие дисахариды:



3. Напишите формулу Хеурса мальтозы, в которой 2 остатка D-глюкопиранозы связаны α -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью. Укажите, является ли мальтоза восстанавливающим дисахаридом?

4. Напишите формулу Хеурса дисахарид, образованного двумя остатками β -D-галактозы, которые связаны между собой 1,4-гликозидной связью. Известно, что галактоза – это изомер глюкозы, отличающийся от нее положением гидроксильной группы при 4 атоме углерода.

5. Укажите моносахариды, из остатков которых образован дисахарид, тип гликозидной связи между ними, восстанавливающее звено, невосстанавливающее звено, полуацетальный гидроксил. Назовите дисахарид.



6. Напишите формулу Хеурса дисахарид мальтозы, в котором 2 остатка D-глюкопиранозы связаны α -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью. Обладает ли мальтоза восстановительными свойствами?

7. Осуществите превращения, укажите условия протекания процессов: фруктоза \rightarrow сахароза \rightarrow глюкоза \rightarrow этанол \rightarrow этилэтаноат \rightarrow ацетат натрия \rightarrow метан \rightarrow углекислый газ \rightarrow глюкоза \rightarrow молочная кислота

8. Установите строение дисахарид $C_{12}H_{22}O_{11}$, если он показывает реакцию серебряного зеркала, образуя кислоту, кислотный гидролиз которой дает D-глюкозу и D-галактоновую кислоту.

9. Установите структуру дисахарид, если при его гидролизе образуется глюкоза и манноза, а при осторожном окислении и последующем гидролизе образуются глюконовая кислота и манноза. Определите восстанавливающим или невосстанавливающим является данный дисахарид.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Реакции дисахаридов со щелочным раствором гидроксида меди (II).

Поместите в одну пробирку 1 см³ 1% раствора сахарозы, в другую – 1 см³ 1% раствора мальтозы и в обе – по 1 см³ 5% раствор NaOH и по каплям прилейте 5% раствор CuSO₄. Вместо ожидаемого осадка гидроксида меди (II) Cu(OH)₂ получают растворы сахаратов меди светло-синего цвета. Сохраните их для следующего опыта.

Напишите уравнение реакции взаимодействия сахарозы с гидроксидом меди (II):

Вывод: _____

Опыт 2. Сравнение восстанавливающей способности сахарозы и мальтозы

а) Проба Троммера. Растворы сахаратов меди, полученные в предыдущем опыте, нагрейте до кипения. Через несколько секунд нагретая часть раствора меняет цвет на оранжево-желтый CuOH , а затем образуется желто-красный осадок оксида меди (I) Cu_2O .

На какие различия указывает проба Троммера?

Напишите уравнение окисления мальтозы до мальтобионовой кислоты:

Вывод: _____

б) Реакция с реактивом Фелинга. В одну пробирку налейте 1 см^3 1%-го раствора мальтозы, в другую – 1 см^3 раствора сахарозы. В каждую пробирку добавьте равный объем реактива Фелинга (№ 1 и № 2), встряхните и нагрейте верхние части пробирок до начинающегося кипения.

На какие различия указывает реакция с фелинговой жидкостью?

Напишите формулу лактозы (молочного сахара), является ли этот дисахарид восстанавливающим?

Вывод: _____

Опыт 3. Инверсия сахарозы. В пробирку налейте около 3 см^3 1%-ного раствора сахарозы и прибавьте 1 см^3 10% раствора серной кислоты. Полученный раствор прокипятите в течение 1–2 минут, затем охладите и разделите на две части.

Одну часть раствора нейтрализуйте сухим гидрокарбонатом натрия, добавляя его небольшими порциями при перемешивании (**осторожно!**). После нейтрализации, когда прекратится выделение углекислого газа, прилейте равный объем реактива Фелинга и нагрейте верхнюю часть жидкость до начинающегося кипения.

Во второй части раствора определите фруктозу реакцией Селиванова.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции гидролиза сахарозы:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Рассчитайте массу сахарозы, которая подверглась гидролизу, если при взаимодействии продуктов гидролиза с аммиачным раствором оксида серебра получено 21,6 г металлического серебра.

2. Установите массу мальтозы, которую необходимо подвергнуть гидролизу, чтобы из продукта брожения получить этанол в количестве, достаточном для синтеза $11,2 \text{ дм}^3$ (н.у.) дивинила.



Вопросы для самоподготовки

1. Дисахариды. Восстанавливающие и невосстанавливающие.
2. Мальтоза, целлобиоза, сахароза и лактоза. Строение. Инверсия.
3. Химические свойства.
4. Качественные реакции на дисахариды.
5. Получение дисахаридов, применение, распространение в природе.
6. Доказательства строения дисахаридов. Формулы Фишера, Хеурса.

ТЕМА Углеводы.

Полисахариды



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

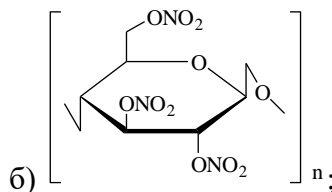
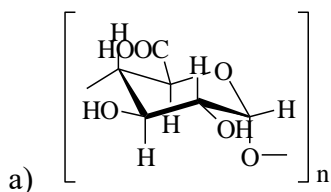
*Химические
свойства*

Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, состоящие из сотен и даже тысяч остатков моносахаридов. Высокомолекулярные полисахариды содержат от десятков до нескольких десятков тысяч остатков моноз, поэтому они нерастворимы в воде, безвкусны и не имеют ярко выраженного кристаллического строения. Макромолекулы полисахаридов состоят из остатков моносахаридов в циклической форме (чаще всего это D-глюкопираноза). Полисахариды, состоящие из остатков одного моносахарида, относят к гомополисахаридам (крахмал, гликоген, целлюлоза, хитин). Природный крахмал состоит из двух полисахаридов: неразветвленного – амилозы (растворимый крахмал – образует коллоидный раствор) и разветвленного – амилопектина.

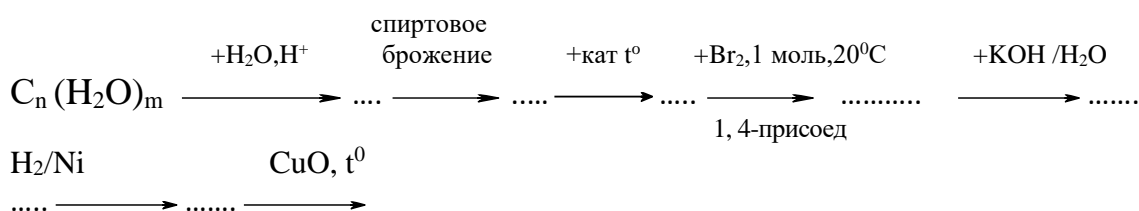


Теоретические задания

1. Дайте названия нижеприведенным соединениям по номенклатуре ИЮПАК.



2. Напишите формулами Хеурса дисахаридный фрагмент хитина. Укажите стрелкой гликозидную связь и подпишите ее тип.
3. Напишите схему образования полисахарида из остатков данного моносахара: β -D-галактоза, связанного (1 \rightarrow 6)-гликозидной связью. Дайте название полисахарида.
4. Осуществите схему превращений, назовите продукты реакций:



5. Определите какими связями (1,6-ацетальными связями, 1,4-ацетальными связями) монозы соединены в молекуле крахмала.
6. Напишите реакции получения триацетилцеллюлозы, тринитрата целлюлозы, метилцеллюлозы. Укажите условия реакции.
7. Напишите фрагмент целлюлозы и укажите тип гликозидной связи. Укажите мономер данного биополимера и изобразите его конформацию.
8. Напишите схему реакции кислотного гидролиза крахмала. Укажите мономер данного биополимера и изобразите его конформацию.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Качественные реакции на углеводы

а) реакция с йодом. В пробирку налейте 1 мл 1%-го раствора крахмала и добавьте 1 каплю разбавленного водой раствора йода в йодиде калия (растворе Люголя).
Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

б) реакция высших полисахаридов с реактивом Фелинга. В пробирку с 1 см³ 1%-го раствора крахмала добавьте по 1 см³ растворов Фелинга № 1 и № 2. Нагрейте верхнюю часть раствора до начала кипения.
Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 2. Кислотный гидролиз крахмала. Налейте в колбочку 3 см³ 1% раствора крахмала и 3 см³ 10% раствора серной кислоты. В 4 пробирки налейте по 1 см³ раствора Люголя (соломенно-желтого цвета), и поставьте их в штатив. В первую пробирку внесите 1–2 капли подготовленного для опыта раствора крахмала. Отметьте окраску раствора. Затем поставьте раствор крахмала в кипящую водяную баню и через каждые 40 секунд отбирайте 1–2 капли крахмального раствора и добавляйте их в последующие пробирки с разбавленным раствором Люголя. Изменение окраски запишите в таблицу:

№ пробы	Окраска
1	
2	
3	
4	

Затем смесь кипятят еще 3 минуты, охлаждают и нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH до розовой окраски фенолфталеина.

3 см³ нейтрализованного раствора помещают в пробирку, добавляют равный объем Фелинговой жидкости и нагревают верхнюю часть пробирки до начинающегося кипения.

Что наблюдаете? _____

Запишите схему процесса гидролиза крахмала (по стадиям) в общем виде:

Вывод: _____

Опыт 3. Получение растительного пергамента. В три фарфоровые чашки наливают: в первую – 80% раствор серной кислоты, во вторую – дистиллированную воду, в третью – 5%-ный раствор аммиака. В раствор серной кислоты опускают на 10 сек среднюю часть фильтровальной бумаги (20x3 см), сухие концы бумаги держат в руке. Затем быстро промывают участок бумаги, обработанный кислотой, в воде, налитой во вторую чашку. Далее нейтрализуют остатки кислоты разбавленным раствором аммиака. Просушивают полученный растительный пергамент между листами фильтровальной бумаги и сравнивают вид и прочность обработанного кислотой участка бумаги с необработанным. Наносят каплю разбавленного раствора йода на обработанный кислотой участок бумаги.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Рассчитайте массу глюкозы, которая может быть получена из картофеля массой 405 кг. Выход продукта равен 70 % продукта.

2. Установите массу триацетилцеллюлозы, которую можно получить из 3,24 т древесины с массовой долей целлюлозы 50 %. Определите объем (дм³) раствора с массовой долей уксусной кислоты 80 % ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$), который потребуется для этого.



Вопросы для самоподготовки

1. Полисахариды. Их классификация. Нахождение в природе и значение.
2. Крахмал, его выделение, свойства и доказательство строения.
3. Гликоген, его строение и свойства.
4. Целлюлоза, ее строение и свойства. Производные целлюлозы, их получение, свойства и применение в технике.

ТЕМА Пятичленные гетероциклы с одним и несколькими гетероатомами



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

*Химические
свойства*

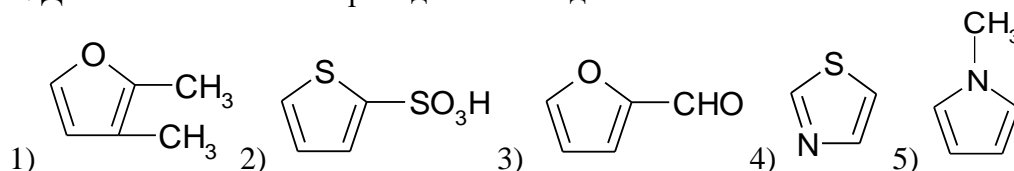
Гетероциклическими называются соединения, содержащие в цикле кроме атомов углерода еще какой-либо иной атом (гетероатом). В качестве гетероатомов чаще всего встречаются азот, кислород и сера. Гетероциклические соединения делят по размерам цикла и по числу гетероатомов в цикле. Наиболее важными являются 5-членные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами. Важнейшими гетероциклами с одним гетероатомом являются пиррол, фуран, тиофен. Если в формулах фурана, тиофена или пиррола заменить группу СН атомом азота, то получатся формулы важнейших представителей азолов. При замещении СН-группы в положении 3 соответственно образуются оксазол, имидазол и тиазол. Аналогичное замещение в положении 2 приводит к изоксазолу, пиразолу и изотиазолу. В молекулах пиррола, фурана, тиофена неподеленная пара электронов гетероатома входит в состав ароматической π -электронной системы, поэтому эти соединения также легко вступают в реакции электрофильного замещения. В отличие от ароматических соединений для многих гетероциклов характерны реакции обмена гетероатомов.

Как правило, гетероциклические соединения группы азолов, с одной стороны, более устойчивы, чем соединения группы фурана, пиррола и тиофена (например, в кислой среде), но, с другой стороны, менее реакционноспособны, чем соответствующие производные гетероциклов с одним гетероатомом.



Теоретические задания

1. Дайте названия нижеприведенным соединениям.

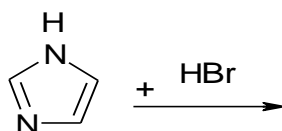


2. Запишите структурные формулы следующих соединений: а) α -метилфуран б) 2-бром-4-метилфуран в) 5-нитрофурфурол г) N-метилпиррол д) 2-карбокспиррол е) α -тиофенсульфокислота

3. Приведите электронное строение атома азота в тиазоле и укажите, какими свойствами обладает тиазол.

4. Расположите фуран, тиофен, бензол и пирол в порядке увеличения их реакционной способности в реакции электрофильного замещения.

5. Закончите схему реакции

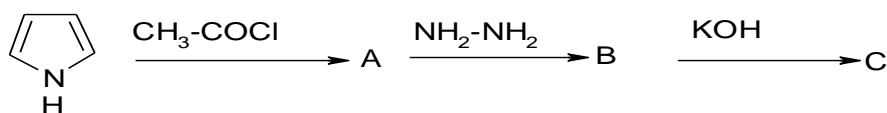


6. Напишите уравнения реакций взаимодействия магнийбромпиррола с: а) оксидом углерода (IV); б) пропионилхлоридом; в) уксусным ангидридом и последующим гидролизом; Учтите, что сначала образуются производные N-пиррола, которые в момент реакции изомеризуются в α -производные.

7. Напишите схемы реакций сульфирования пиррола и имидазола, используя соответствующие реагенты. Какое из соединений будет более активным в этой реакции?

8. Напишите схемы реакций: а) сульфирования фурана, б) ацетилирования и восстановления тиофена, в) бромирования и нитрования пиррола. Укажите условия протекания реакций.

9. Осуществите схему превращения:



10. Определите, какое строение имеет соединение состава $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_2$, которое дает реакцию серебряного зеркала, образуя при этом вещество состава $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClO}_3$. Последнее при нагревании отщепляет CO_2 и дает α -хлорфуран.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Получение фурфурола.

В пробирку помещают 1–2 г древесных опилок и пропитывают их разбавленной соляной кислотой (1:1), осторожно нагревают смесь на спиртовке. Обратите внимание на запах. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу,

на которую стеклянными палочками предварительно наносят по капле анилина и конц. уксусной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Получение 2,4-динитрофенилгидразона фурфурола.

Несколько капель фурфурола помещают в пробирку, добавляют 0,5 см³ спирта и столько же раствора 2,4-динитрофенилгидразина.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Качественные реакции обнаружения аналгина.

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов аналгина, в 2–3 каплях воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю 10% раствора серной кислоты и 1 каплю 5% раствора нитрита натрия. В пробирках наблюдается характерное окрашивание.

Что наблюдаете? _____

Напишите схему реакции аналгина с азотистой кислотой. По какому механизму протекает эта реакция?

Уравнение реакции:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 1,2 л углекислого газа, 0,8 л паров воды и 0,4 л азота (н. у.). Установите возможную структуру соединения.

2. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.



Вопросы для самоподготовки

1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: фурана, тиофена, пиррола. Ароматический характер. Замещения в пятичленных ароматических гетероциклах и их отличие от реакций в ряду бензола: нитрование, сульфирование, галогенирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Реакции присоединения.

2. Пиррол как NH-кислота. Пирролкалий при присоединении. Пиррол как NH-кислота. Пирролкалий и пирролмагнийгалогениды, их реакции с электрофильными реагентами. Пиррол как структурная единица порфирина.

3. Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пирозол, имидазол, их основность и кислотность. Особенности протекания реакций электрофильного замещения в этих гетероциклах.

ТЕМА Шестичленные
гетероциклы
с одним и несколькими
гетероатомами



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

*Химические
свойства*

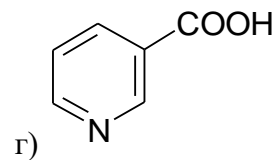
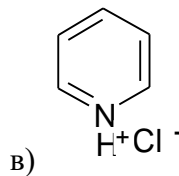
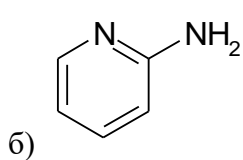
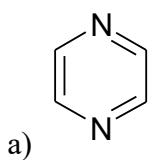
К важнейшим шестичленным гетероциклам с одним гетероатомом относится пиридин. Согласно теории строения должно существовать три монозамещенных и шесть или двенадцать дизамещенных продуктов в зависимости от того, одинаковые или разные эти заместители. Монометилпиридины называются пиколинами, диметилпиридины – лутидинами, триметилпиридины – коллидинами.

Из всех ароматических гетероциклических соединений пиридин проявляет наибольшее сходство с бензолом, как в структурном отношении, так и по устойчивости. Из данных по энергии стабилизации ($21 \text{ ккал/моль}^{-1}$) и измерению длин связей С–С и С–N (длины связей имеют промежуточные значения между длинами простой и двойной связей) следует наличие циклического сопряжения в молекуле пиридина. В пиридине атом азота, подобно любому из атомов углерода в цикле, связан с другими атомами углерода кольца при помощи sp^2 -орбиталей. Неподделенная пара электронов атома азота в пиридине свободна, поэтому пиридин (в отличие от пиррола) проявляет свойства слабого основания.



Теоретические задания

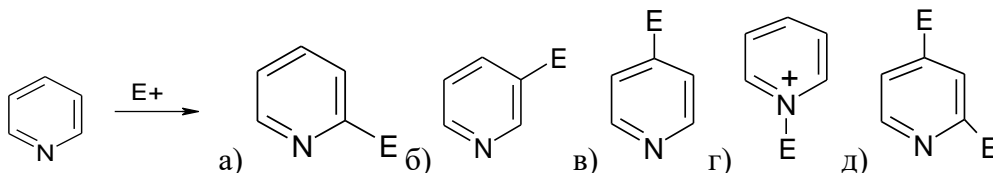
1. Дайте названия нижеприведенным соединениям по номенклатуре ИЮПАК.



2. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов: имидазол, пиразол, 1,3-тиазол, пирозолидон. Пронумеруйте атомы, укажите кислотные и основные центры.

3. Выберите и объясните, у каких соединений легче протекают реакции электрофильного замещения – у бензола, анилина, пиридина или α -аминопиридина? Приведите уравнения соответствующих реакций.

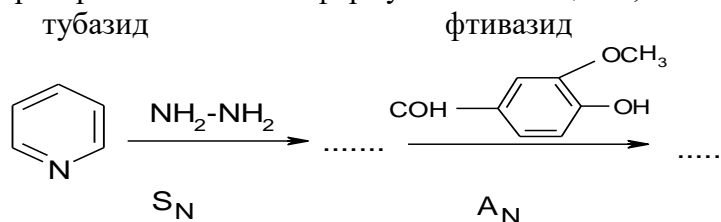
4. Выберите формулу продукта взаимодействия пиридина с электрофильным агентом:



5. Приведите реакции и назовите продукты взаимодействия 2-этилпиридина со следующими реагентами:

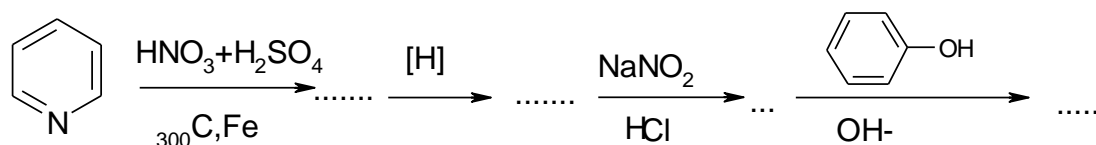
- бензилхлорид;
- изобутилмагний бромид;
- анилин.

6. Производные изоникотиновой кислоты – *тубазид* и *фтивазид* – используются как противотуберкулезные препараты. Напишите формулы этих веществ, используя нижеприведенную схему:



7. Запишите уравнения реакций для пиридина со следующими веществами: NaNH₂, HNO₃, KOH, Br₂, H₂SO₄.

8. Осуществите схему превращения:



9. При действии каких реагентов можно осуществить следующие превращения: пиррол → пиррокалий → N-метилпиррол → α-метилпиррол → пиридин? Сравните ароматические свойства пиррола и пиридина.

10. Гетероцикл C₆H₇N, проявляющий слабые основные свойства, был окислен сильным окислителем до амфотерного соединения C₆H₅O₂N, изомером которого является витамин PP. Это соединение при реакции с этанолом дает сложный эфир, проявляющий только основные свойства. Гидрирование исходного гетероцикла приводит к сильному нагреванию. Определить строение вещества.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Техника безопасности: многие гетероциклы и их производные являются токсичными веществами. Пиридин имеет сильный неприятный запах. В лаборатории долго будет ощущаться неприятный запах пиридина, если вы прольете хотя бы одну его каплю. Все опыты проводятся под тягой. Опыты с пиридином проводят аккуратно в одном экземпляре. После проведения опытов пробирку промывают разбавленной соляной кислотой до исчезновения запаха.

Опыт 1. Основные свойства пиридина

а) растворимость в воде. В пробирку поместите 2 капли пиридина и 10–12 капель воды.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Полученный водный раствор пиридина используйте для проведения последующих реакций.

б) проба на лакмус

На полоску красной лакмусовой бумаги нанесите с помощью стеклянной палочки 1 каплю водного раствора пиридина.

Что наблюдаете? _____

На что указывает изменение окраски индикаторной бумаги?

Вывод: _____

Опыт 2. Цветная реакция с хлоридом железа (III). В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина и добавьте 1 каплю 1% раствора хлорида железа (III). Как окрашен выпавший осадок?

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 3. Отношение пиридина к окислению. В пробирку поместите по 3 капли водного раствора пиридина, 2% раствора перманганата калия и 5% раствора карбоната натрия. Содержимое пробирки тщательно встряхните и нагрейте до кипения. Происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия? Объясните устойчивость пиридина.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 4. Образование комплексных солей. В пробирку поместите каплю пиридина, 0,5 см³ воды и по каплям добавьте 2%-ный раствор сульфата меди.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____

Опыт 5. Пикраты лекарственных препаратов на основе гетероциклов. К 1 см³ водных растворов лекарственных препаратов: папаверина, витамина В₆ и др. прибавьте 1 см³ насыщенного спиртового или водного раствора пикриновой кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Рассчитайте объем кислорода (н.у.), который требуется для полного сгорания 10 г 2-метилпиридина?

2. Через 150 г водного раствора, в котором массовые доли пиридина и диметиламина составляют по 5,00%, пропустили 4,48 л (н.у.) бромоводорода. Вычислите массы солей, которые можно выделить из полученного раствора.



Вопросы для самоподготовки

1. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
2. Пиридин, его ароматический характер, основные свойства и реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.
3. Таутомерия 2- и 4-оксипиридинов.
4. Шестичленные азотсодержащие гетероциклы с двумя гетероатомами.

ТЕМА Гетероциклы с двумя и более гетероатомами



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

*Классификация
и номенклатура*



К

*Химические
свойства*

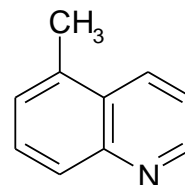
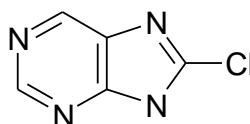
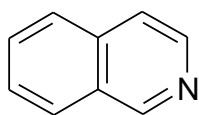
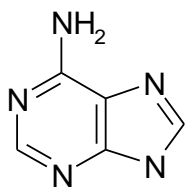
Введение в положения 2 и 3 фурана, пиррола и тиофена конденсированного с ними бензольного ядра приводит соответственно к бензофурану (I), индолу (II) и бензотиофену (III). Описание молекулярных орбиталей I, II, III и соответственно фурана, пиррола и тиофена весьма сходно. Однако в отличие от моноциклических гетероциклов, имеющих в своей структуре систему из шести π -электронов, структура I – III состоит из десяти π -электронов. Бензофуран, индол и бензотиофен получают из каменноугольной смолы. Химия индола и его производных изучена более подробно, чем химия бензофурана, бензотиофена и их производных. Это связано с широким распространением производных индола в природных продуктах, а также их применением для получения биологически активных препаратов и красителей. Хинолин можно рассматривать как α,β -бензопиридин или как нафталин, в котором группа СН в α -положении замещена атомом азота. Соответственно, изохинолин представляет собой β,γ -бензопиридин или нафталин, в котором СН-группа в β -положении замещена атомом азота.

Хинолин и изохинолин извлекают из продуктов перегонки каменноугольной смолы. Также большое число их производных выделено из некоторых нефтей. К важнейшим конденсированным гетероциклическим системам относятся индол и пурин.



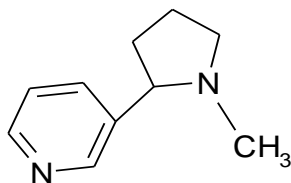
Теоретические задания

1. Дайте названия нижеприведенным соединениям:

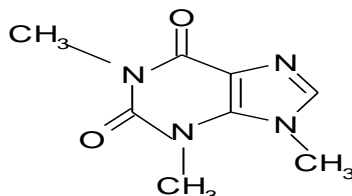


2. Запишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-бензофуран; б) 3,4-бензотиофен; в) мочева кислота; г) о-гидроксипиразол; д) цитозин; е) аденин.

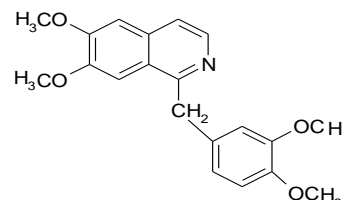
3. Выделите в формулах различных алкалоидов известные вам гетероциклы и назовите их.



никотин

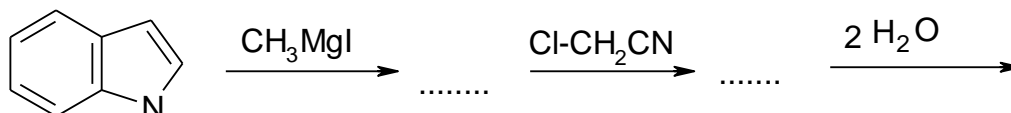


кофеин

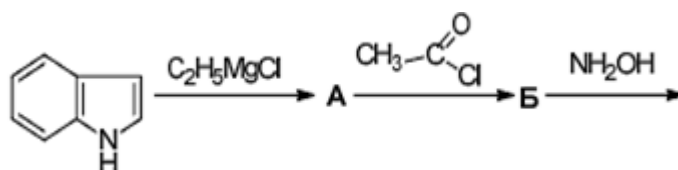


папаверин

4. Осуществите следующие превращения и назовите продукты реакций:



5. Напишите графические формулы пиримидиновых оснований: урацила, тимина, цитозина, 5-метилцитозина. Укажите их таутомерные формы. Перечислите, в состав каких природных соединений входят пиримидиновые основания? Охарактеризуйте химические свойства урацила.
6. Напишите графические формулы пурина и пуриновых оснований (аденина, гуанина, 2-метиладенина). Какие гетероциклы входят в состав пурина? Охарактеризуйте химические свойства пурина. Перечислите, в состав каких природных соединений входят пуриновые основания?
7. Укажите, какими методами получают индиго в промышленности. Напишите уравнения реакций по следующей схеме: бензол → нитробензол → анилин → фенилглицин → индоксил → индиго
8. Осуществите схему превращения:



9. Установите строение производного хинолина, если после его окисления получается 5-бромпиридин-2,3-дикарбоновая кислота.
10. При окислении природного алкалоида никотина получается та же пиридинкарбоновая кислота что и при окислении каменноугольного β-пиколина. Установите строение этой кислоты.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

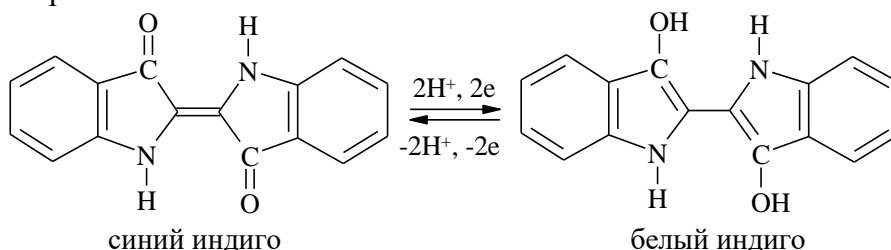
Опыт 1. Образование труднорастворимого урата аммония. К раствору средней двузамещенной натриевой соли мочево́й кислоты добавьте 2–3 капли насыщенного раствора хлорида аммония. Посмотрите кристаллы под микроскопом. Напишите уравнение реакции, учитывая, что оба иона натрия замещаются в урате натрия на ионы аммония.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 2. Реакция восстановления индиго глюкозой. Поместите в пробирку 10 капель 0,5%-го раствора индигокармина и 10 капель 0,5%-го раствора глюкозы. Подщелочите 10 каплями $2\text{MNa}_2\text{CO}_3$ и разбавьте 3 мл воды. Нагрейте до кипения.

При энергичном встряхивании пробирки и соприкосновении обесцвеченной жидкости с воздухом раствор краснеет и даже синее. Белый индиго под влиянием кислорода воздуха вновь окисляется в синий индиго. На этом примере можно наблюдать окисление глюкозы кислородом воздуха с участием индиго, который здесь является катализатором.



В жёлтый щелочной раствор белого индиго погрузите полоску белой ткани и нагревайте её в течение 1–2 мин. Эта реакция используется для крашения тканей.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При обработке продуктов гидролиза 4,830 г дезоксирибонуклеотида, содержащего 8,7% азота по массе, избытком известковой воды, выпало 2,325 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

2. При обработке продуктов гидролиза 3,63 г нуклеотида, содержащего 19,28% азота по массе, избытком известковой воды, выпало 1,55 г осадка. Установите структурную формулу рибонуклеотида и напишите уравнения реакций.



Вопросы для самоподготовки

1. Конденсированные пятичленные гетероциклы: бензофуран, индол, бензотиофен. Природные продукты: триптофан, серотонин и индольные алкалоиды

2. Производные ряда пиримидина (урацил, тимин, цитозин) и пурина (аденин, гуанин). Нуклеозиды, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Понятие об их строении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Травень, В.Ф. Органическая химия: в 3 т.: учеб. пособие для вузов [Электронный ресурс] / В.Ф. Травень. – 2020. – 550 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/151523>.

2. Тюкавкина, Н.А. Органическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина [и др.]; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2019. – 640 с.

3. Иванов, В.Г. Сборник задач и упражнений по органической химии: учеб. пособие / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. – 3-е изд. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2022. – 320 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОБОБЩЕНИЕ И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ЗНАНИЙ

ОБОБЩЕНИЕ СВЕДЕНИЙ О КЛАССАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Признаки сравнения	Спирты			Карбонильные соединения	
	одноатомные	многоатомные	фенолы	алифатические	ароматические
ОБЩАЯ ФОРМУЛА					
НОМЕНКЛАТУРА					
ВИДЫ ИЗОМЕРИИ					
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ (ВИД И ТИП СВЯЗИ)					
ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА					
РЕАКЦИЯ С АКТИВНЫМИ МЕТАЛЛАМИ					

РЕАКЦИЯ С ГИДРОКСИ- ДОМ НАТРИЯ					
РЕАКЦИЯ С ОКСИДОМ МЕДИ (II)					
РЕАКЦИЯ С ГИДРОКСИ- ДОМ МЕДИ (II) ПРИ ОБЫЧНЫХ УСЛОВИЯХ					
РЕАКЦИЯ С ГИДРОКСИ- ДОМ МЕДИ (II) ПРИ НАГРЕВАНИИ					
ГИДРОЛИЗ					
ОКИСЛЕНИЕ					
ДРУГИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА					
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ					

Учебное издание

БАЛАЕВА-ТИХОМИРОВА Ольга Михайловна
ШАТОВА Елена Алексеевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические рекомендации
к выполнению лабораторных работ

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Л.В. Рудницкая

Подписано в печать 10.03.2023. Формат 60x84 ¹/₈. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 2,60. Тираж 31 экз. Заказ 20.

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

Свидетельство о государственной регистрации в качестве издателя
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/255 от 31.03.2014.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

210038, г. Витебск, Московский проспект, 33.