

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: ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Методические рекомендации
к выполнению лабораторных работ*

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2025*

УДК 547(076.5)
ББК 24.2я73
Б20

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 6 от 27.06.2025.

Авторы: доцент кафедры 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, магистр биохимических наук **Е.А. Шатова**

Р е ц е н з е н т :
проректор по научной работе ВГУ имени П.М. Машерова,
доктор педагогических наук, профессор *Е.Я. Аршанский*

Балаева-Тихомирова, О.М.

Б20 Органическая химия: Гетерофункциональные и гетероциклические соединения : методические рекомендации к выполнению лабораторных работ / О.М. Балаева-Тихомирова, Е.А. Шатова. — Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2025. — 44 с.

Методические рекомендации подготовлены в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Органическая химия» для студентов факультета химико-биологических и географических наук дневной формы получения образования специальности 6-05-0113-03 — Природоведческое образование (биология и химия). Предназначены для использования на лабораторных занятиях и самостоятельной работы. Справочная информация содержится в виде QR-кодов.

УДК 547(076.5)
ББК 24.2я73

© Балаева-Тихомирова О.М., Шатова Е.А., 2025
© ВГУ имени П.М. Машерова, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОР- НЫХ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
МОДУЛЬ 4. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ ГАЛОГЕНОВ, СЕРЫ, ФОСФОРА, АЗОТА	7
ТЕМА. Галогенпроизводные углеводородов	7
ТЕМА. Тиолы. Фосфины, фосфорные эфиры	10
ТЕМА. Нитросоединения	12
ТЕМА. Амины	14
ТЕМА. Ароматические азо- и диазосоединения	19
МОДУЛЬ 5. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	22
ТЕМА. Гидроксикарбоновые кислоты. Кетокислоты	22
ТЕМА. Аминокислоты	25
ТЕМА. Углеводы. Моносахариды	27
ТЕМА. Углеводы. Дисахариды	30
ТЕМА. Углеводы. Полисахариды	32
МОДУЛЬ 6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	35
ТЕМА. Пятичленные гетероциклы с одним и несколькими гете- роатомами	35
ТЕМА. Шестичленные гетероциклы с одним и несколькими гетероатомами	37
ТЕМА. ТЕМА. Гетероциклы с двумя и более гетероатомами	41

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические рекомендации подготовлены для студентов факультета химико-биологических и географических наук дневной формы получения образования специальности 6-05-0113-03 — Природоведческое образование (биология и химия).

В соответствии с положением о модульно-рейтинговой системе обучения и оценки успеваемости студентов материал дисциплины «Органическая химия» разделен на три учебных модуля: 1) производные углеводов, содержащие атомы галогенов, серы, фосфора, азота; 2) углеводороды; 3) гетероциклические соединения. В данном издании представлены лабораторные занятия по модулям:

4. Производные углеводов, содержащие атомы галогенов, серы, фосфора, азота.

3. Гетерофункциональные производные углеводов.

5. Гетероциклические соединения.

В состав модуля входят темы, в соответствии с планом лабораторных занятий и лекций. Лабораторные работы, приведенные в тетради, 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 в тетради свои наблюдения, записать уравнения реакций, сделать вывод. Закреплению учебного материала способствуют приводимые после каждой темы тесты и расчетные задачи.

Содержится справочная информация, которая представлена в виде QR-кодов. Справочная информация может иметь вид картинки, ответов к тестовым заданиям или видеофайла. Для того чтобы просмотреть информацию, содержащуюся в QR-коде, необходимо взять мобильный телефон, установить на него 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.

Данный практикум может 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.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Работа в химической лаборатории связана с некоторой опасностью, т.к. многие органические вещества в той или иной степени ядовиты, огне- и взрывоопасны.

Токсичность. Органические вещества могут оказывать токсическое действие при попадании в организм через органы пищеварения, повреждённую или не повреждённую кожу и при вдыхании их паров. Избежать отравления через органы пищеварения достаточно легко, для этого надо мыть руки после работы и не принимать пищу в лаборатории. Выполнять лабораторную работу следует в защитном халате. Необходимо следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу рук и лица, и особенно в глаза. Особо опасными в этом плане являются: бром и его растворы, фенол, нитросоединения, щелочи и концентрированные растворы кислот. Берегите глаза от щелочей! Для защиты кожи рук использовать личные резиновые перчатки. Особо опасным является отравление через органы дыхания. Это связано с большой летучестью органических соединений. Работать с органическими летучими веществами 1–4 класса опасности необходимо только при включенной тяге и ни в коем случае не выливать их в раковину, а только в специальные банки для слива отработанных реактивов.

Пожароопасность. Многие органические вещества являются легковоспламеняющимися (бензин, гексан, ацетон, бензол). Нагревать и перегонять такие вещества можно только на водяных банях.

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ).

Работы проводит только под тягой. Категорически запрещается работать с растворителями, в которых обнаружены пероксиды. Нагревают ЛВЖ только на песчаных, водяных банях в колбах с обратными холодильниками, но не в открытой посуде.

Правила безопасности при возникновении пожара.

В этом случае следует выключить вентиляцию, нагревательные приборы, удалить все горючие вещества. При загорании электрических проводов следует выключить ток и тушить провода песком или углекислотным огнетушителем. Применение воды и пенных огнетушителей — недопустимо!

Для тушения ЛВЖ используют противопожарные одеяла, песок, пенные и углекислотные огнетушители. При загорании одежды на человеке нужно немедленно закутать его в огнестойкую накидку.

Взрывоопасность. Взрывоопасными являются ацетилениды серебра и меди, гремучее серебро, которое может образовываться при длительном хранении аммиачного раствора оксида серебра, смеси ацетилена, метана, водорода с кислородом или газом. В этих случаях работайте в очках или защитной маске из толстого органического стекла. Для предупреждения бурного вскипания и выбрасывания жидкости, которая нагревается до кипения, необходимо помещать в сосуд кусочки пористого фарфора - «кипяtilьники» — следует вносить только в холодную жидкость. Ни в коем случае нельзя бросать их в жидкость, нагретую до кипения. Категорически запрещается пробовать любые химические вещества на вкус!

При несчастных случаях следует поставить в известность преподавателя, использовать аптечку первой помощи в лаборатории или обратиться к врачу. Оказание первой медицинской помощи:

- При термических ожогах обожженное место промыть спиртом, смочить 5% раствором танина в 40% спирте, наложить противоожоговую мазь.
- При ожогах концентрированными кислотами промыть обожженное место сильной струей воды, а затем 1%-м раствором гидрокарбоната натрия.

- При ожогах концентрированными щелочами пораженное место промыть большим количеством воды, а затем 1%-м раствором уксусной кислоты.
- При ожогах бромом его следует смыть спиртом и смазать пораженное место мазью от ожогов.
- При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растереть глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

Однако существуют общие правила техники безопасности, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории, изложенными в юмористической форме, но достаточно серьёзными по содержанию.

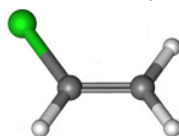
1. Если у вас нет халата, в лабораторию не входите.
2. Прежде чем что-либо сделать, подумайте.
3. Если не можете думать, не работайте.
4. Если не знаете, как это делается – спросите у преподавателя.
5. Если вы взяли в руки посуду, обращайтесь с ней как с птичкой. Держите её так крепко, чтобы она не выскользнула, и так нежно, чтобы её не раздавить.
6. Если разбили – уберите и скажите преподавателю.
7. Если открыли что-либо – закройте.
8. Если включили – выключите.
9. Если разобрали – соберите.
10. Если не можете собрать - спросите у преподавателя.
11. Если не знаете, как это действует, ради бога не трогайте!
12. Если это вас не касается - не вмешивайтесь.
13. Если вы не разбирали – не вздумайте собирать.
14. Если у вас в руках жидкое – не разлейте, порошкообразное – не рассыпьте, газообразное – не выпустите наружу.
15. Если вы что-либо одолжили – верните.
16. Если пользуетесь чем-либо – держите в чистоте и порядке.
17. Если посуда грязная – опыт не проводите, возьмите чистую посуду.
18. Если сдвинули что-либо – верните на место.
19. С летучими, токсичными веществами – работайте только под тягой.
20. Если работаете с агрессивными веществами и взрывоопасными, наденьте очки.
21. Берегите глаза от щелочей, джинсы от кислот, шерсть от щелочей.
22. Постарайтесь не взорваться. Если взрыв произошёл, отпрыгните как можно дальше, проверьте, живы ли вы, если живы, ликвидируйте следствие взрыва.
23. Не выливайте продукты реакции в раковину, выливайте только в банку для слива отходов.
24. Помните, если вы вылили что-либо в раковину, то рано или поздно оно окажется у вас в лёгких.
25. Если не усвоили этих правил, не входите в лабораторию.

МОДУЛЬ 4. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ ГАЛОГЕНОВ, СЕРЫ, ФОСФОРА, АЗОТА

ТЕМА. Галогенопроизводные углеводородов



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

Получение бромэтана

Галогенопроизводными называют производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов – фтор, хлор, бром или йод. По количеству атомов галогена они делятся на моно-, ди- и т. д. галогенопроизводные. Название галогенопроизводных углеводородов образуют путем прибавления префикса *галогено* - (*бромо*-, *хлоро*- и т.д.) к названию родоначального углеводорода. Цепь или цикл нумеруют таким образом, чтобы галоген получил наименьший номер. В ненасыщенных соединениях предпочтение в нумерации отдается кратной связи. Прочность связи углерод – галоген падает в ряду: фторид > хлорид > бромид > йодид. В этом же ряду возрастает реакционная способность галогенопроизводных углеводородов.

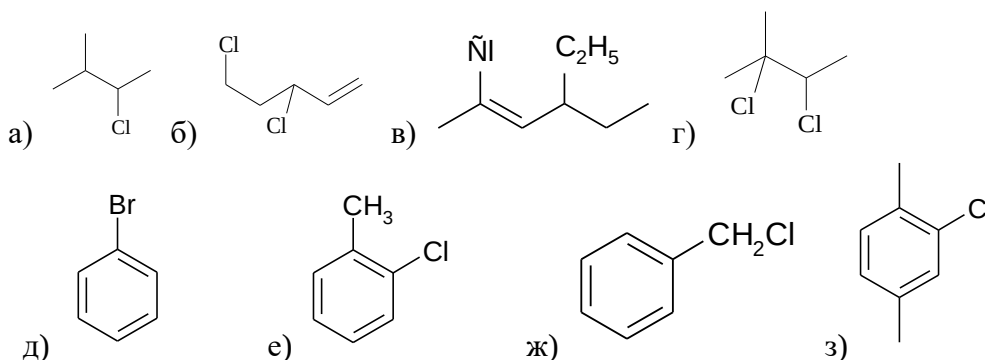
Ароматическими галогенопроизводными называют производные ароматических углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов. В зависимости от положения атомов галогенов различают две группы галогенопроизводных ароматического ряда: галогенарены – соединения, у которых атомы галогена непосредственно связаны с бензольным кольцом; арилалкилгалогениды – соединения, содержащие атомы галогена в боковой цепи (алкильном радикале).

Реакционная способность ароматических галогенопроизводных зависит от положения галогенов. Для соединений, содержащих галоген в боковой цепи, характерны все реакции галогеналканов. Соединения, в которых галоген непосредственно связан с бензольным ядром, характеризуются низкой реакционной способностью связи C-Hal.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Изобразите структурные формулы соединений: а) 2-метил-3-хлорпентан; б) 2,2-диэтил-3-хлор-гексан; в) 3-хлорпентен-1; г) 1-бром-4-метилгептен-3; д) *n*-бромбензилхлорида; е) *o*-нитрохлорбензола; ж) 2-хлор-5-трифторметилтолуола; з) *m*-иодбензолсульфокислоты. Укажите для каких из них характерна цис-транс-изомерия.

3. Зарисуйте структурные формулы изомерных алифатических соединений состава $C_6H_{13}Cl$ и назовите их.

4. Расположите следующие вещества в ряд по уменьшению их способности к нуклеофильному замещению галогена:

1) *n*-нитробромбензол, 2) бромбензол, 3) *n*-бромтолуол, 4) *n*-бромбензойная кислота.

5. Составьте уравнения реакций, протекающих при нагревании 2,4-динитрохлорбензола с: 1) водным раствором гидроксида натрия, 2) метанолом, 3) метиламином. Назовите продукты реакций и укажите условия протекания превращений.

6. Напишите механизм реакции нуклеофильного замещения на примере превращения 2-бром-2-метилбутана в соответствующий спирт.

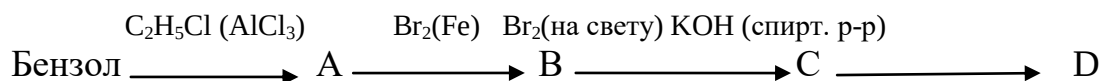
7. Запишите механизм реакции элиминирования на примере дегидробромирования 2-бром-2-метилбутана. Покажите действие правила Зайцева.

8. Запишите уравнения реакций для $CH_3-CHCl-CH_3$ с реагентами: 1) HOH ; 2) $NaOH / HOH$; 3) KCN ; 4) $NaOH /$ спиртовой; 5) Na ; 6) Mg (эфир); 7) Ag_2O . Назовите продукты реакций и укажите механизм протекания превращений.

9. Составьте уравнения реакций, соответствующих графической схеме, и укажите условия, необходимые для протекания данных реакций:

а) 1-хлорпропан $\rightarrow$ гексан $\rightarrow$ пропан $\rightarrow$ 2-хлорпропан $\rightarrow$ 2,3-диметилбутан

б)



10. Определите строение вещества состава C_4H_9I , если известно, что при действии на него спиртового раствора KOH получается углеводород, озонирование которого приводит к образованию только одного вещества. Приведите схемы реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: сухие пробирки с пробками, пипетки, спиртовки, держатели для пробирок, прямые газоотводные трубки и трубки с оттянутым концом, центры кипения; хлорид натрия (тв.), этиловый спирт, конц. серная кислота, раствор Люголя (раствор 5 % йода в йодиде калия), 10 % р-р гидроксид натрия, хлороформ, 1 % р-р нитрата серебра, 1 % р-р $KMnO_4$, 20 % р-р HNO_3 , свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида серебра.

Опыт 1. Получение хлорэтана из этанола

В пробирку наливают 3 мл смеси этилового спирта и конц. серной кислоты (2:1) и добавляют 0,1 г растертого в порошок хлорида натрия. Пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой (рис. 1), имеющей оттянутый конец, и очень осторожно нагревают (жидкость вспенивается). Поджигают выделяющийся этилхлорид у отверстия газоотводной трубки; он горит характерным _____ пламенем. Этилхлорид при обычной температуре представляет собой _____

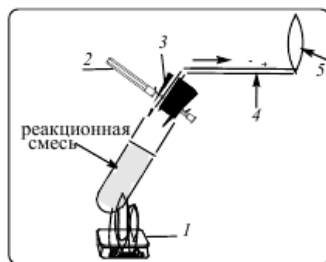


Рисунок 1 – Горение хлорэтана:

1 – спиртовка, 2 – держатель, 3 – резиновая пробка, 4 – газоотводная трубка

Укажите состав реакционной смеси и что обозначает на рисунке номер 5.

Напишите уравнения реакций:

Вывод:

Опыт 2. Свойства хлороформа

1. В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 1 мл воды. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают.

Что наблюдаете? _____

2. Наливают в пробирку 1,5–2 мл хлороформа и добавляют несколько капель раствора Люголя, встряхивают смесь.

Что наблюдаете? _____

3. В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 3 мл 10 % раствора NaOH. Закрывают пробирку пробкой с обратным холодильником и осторожно при встряхивании нагревают смесь до кипения, затем охлаждают. В условиях опыта хлороформ гидролизуются с образованием ионов хлора и муравьиной кислоты (в щелочной среде), получается формиат натрия. Для обнаружения ионов хлора отливают в пробирку треть гидролизата, подкисляют его 20 % раствором азотной кислоты и добавляют несколько капель 1 % раствора AgNO_3 .

Напишите уравнения реакций гидролиза хлороформа в щелочной среде и взаимодействия хлора с нитратом серебра.

Остаток гидролизата хлороформа делят на две части: к одной приливают свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида серебра; к другой – несколько капель 1 % раствора перманганата калия.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнения реакций:

Вывод:

Опыт 3. Подвижность галогенов в ароматических соединениях

а) взаимодействие с гидроксидом натрия

В одну пробирку помещают несколько капель хлорбензола или хлористого толуола, в другую – такое же количество хлорбензила. В каждую пробирку добавляют по 1–2 см³ 10 % раствора NaOH и нагревают на спиртовке до кипения. Затем смеси охлаждают, подкисляют разбавленной HNO_3 и добавляют несколько капель водного раствора AgNO_3 .

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

б) взаимодействие со спиртовым раствором нитрата серебра

Аналогично опыту, а) в две пробирки с несколькими каплями хлорбензола или хлористого бензила добавляют по 1 см³ спиртового раствора AgNO₃ и нагревают на спиртовке до кипения.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Расчетные задачи

1. При образовании хлороформ необходим природный газ для реакции с 20 дм³ хлора (н.у.), содержащего 5 % примесей. Укажите объём газа.
2. На холоде 21 г раствора стирола в этилбензоле обесцвечивает 16 г брома. Укажите состав исходной смеси и объём (дм³) водорода может присоединить эта смесь в условиях полного каталитического гидрирования.

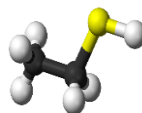
Вопросы для самоподготовки:

1. Классификация, номенклатура, изомерия галогенопроизводных углеводородов.
2. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена, их использование в синтезе органических соединений различных классов. Механизмы S_N1 и S_N2. Кинетика, стереохимия реакций. Влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакции S_N1 и S_N2 типов. Соединения с повышенной подвижностью атома галогена.
3. Реакции элиминирования галогеноводорода. Механизмы E1, E2. Правило Зайцева. Воздействие галогенопроизводных на биологические объекты. Биологическое действие галогенпроизводных, их применение.

ТЕМА. Тиолы. Фосфины, фосфорные эфиры



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К

Химические свойства

Тиолы – серосодержащие производные спиртов, имеющие общую формулу R–SH. Тиолы в номенклатуре IUPAC имеют окончание *-тиол*:

Группа -SH проявляет более сильные кислотные свойства, чем –OH. Легкая поляризуемость атома серы, вследствие большего атомного радиуса и меньшей электроотрицательности по сравнению с атомом кислорода, способствует делокализации отрицательного заряда, образующегося алкилсульфид-иона RS⁻и, следовательно, повышает его стабильность. Отличительной чертой тиолов является отвратительный запах.

Органические фосфины – фосфорорганические соединения общей формулы R_nPH_{3-n} (R – алкил или арил; n = 1–3). Различают первичные (n = 1), вторичные (n = 2)

и третичные ($n = 3$) фосфины. Известны ди- и трифосфины, циклические фосфины (несколько атомов Р в цикле, атом Р и другой гетероатом в цикле).

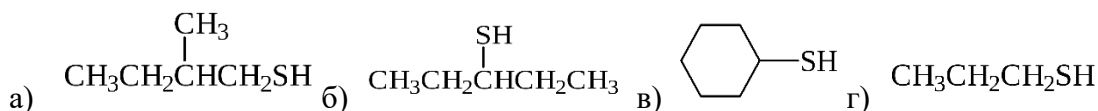
Жидкости или кристаллические вещества с неприятным запахом; хорошо растворимы в органических растворителях, плохо в воде. Легко окисляются на воздухе, низшие – самовоспламеняются. Высокотоксичны, токсичность уменьшается с увеличением молекулярной массы.

Фосфорные эфиры – сложные эфиры ортофосфорной кислоты с общей формулой $(RO)_nP(O)(OH)_{3-n}$, где R – углеводородный радикал, $n=1-3$. Название органических фосфатов составляется из названий органических радикалов, входящих в состав молекулы, и окончания «-фосфат». Кислые органические фосфаты также называются органил- и диорганилфосфорными кислотами: $(CH_3O)P(O)(OH)_2$ – метилфосфат (метилфосфорная кислота); $(CH_3O)_2P(O)OH$ – диметилфосфат (диметилфосфорная кислота); $(CH_3O)_3PO$ – триметилфосфат.



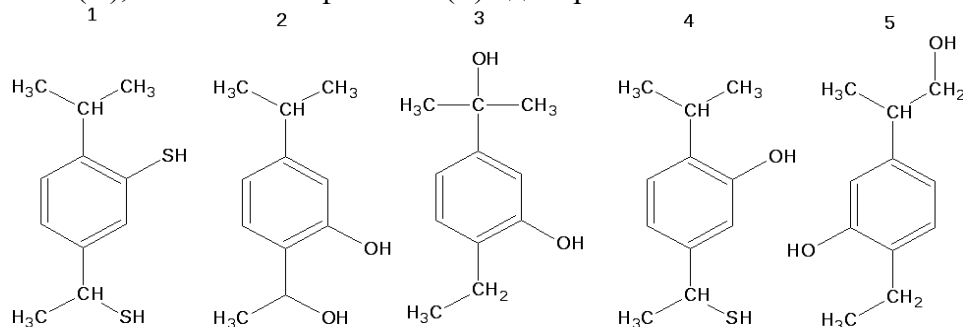
Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



2. Изобразите структурные формулы соединений: а) 2,3-метилгексантиол-3; б) унитиол (натриевая соль 2,3-диметилкаптопропан-1-сульфоокислоты); в) тиофенол; г) циклогексантиол; д) 2-метил-1-бутантиол.

3. Установите соответствие. Из приведённых соединений первичным спиртом и фенолом (А), вторичным спиртом и фенолом (В), третичным спиртом и фенолом (С), фенолом и тиолом (D), тиолом и тиофенолом (Е) одновременно являются:



4. Постройте графическую модель пропантиола-1. Докажите с помощью химических реакций, что пропантиол-1 является более сильной кислотой, чем пропиловый спирт.

5. Для получения дисульфидов используют окисление тиолов различными окислителями. Укажите окислители, которые для этого используют:

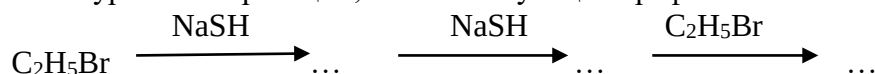
а) HJO_3 ; б) $HClO_4 + H_2SO_4$; в) Br_2 ; г) XeF_4 ; д) $HBrO_4$.

6. Установите центры кислотности в молекуле соединения $CH_2(OH)-CH(SH)-CH_2(OH)$ данного, какие из них преимущественно определяют кислотность.

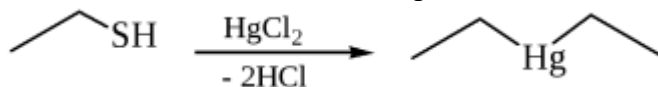
7. Напишите схемы реакций мягкого и жесткого окисления этантиола.

8. Напишите схему последовательных реакций, с помощью которых из бензола, пропанола-1 и необходимых неорганических реагентов можно получить бензилпропилсульфид.

9. Составьте уравнения реакций, соответствующих графической схеме:



10. Тиолы образуют растворимые в воде соли тиолаты – с щелочными металлами и нерастворимые – с тяжелыми металлами (ртутью, свинцом, цинком). Укажите, где это свойство тиолов нашло свое применение.



11. Запишите структурные формулы метилэтилгидрофосфата, этилдигидрофосфата, трибензилфосфата, трифенилфосфата. Охарактеризуйте их свойства.

12. Получите трифенилфосфат тремя способами: реакцией этерификации, реакцией POCl_3 с фенолом, реакцией фенолята натрия с PCl_3 . Запишите уравнения реакций для данного соединения с: 1) HON/H^+ ; 2) NaOH .



Расчетные задачи

1. Навеску соединения, не содержащего хлора, сожгли в хлоре. В качестве продукта реакции получили 21,9 г HCl , 30,8 г CCl_4 и 10,3 г SCl_2 . Какова простейшая формула этого соединения с неприятным запахом, из-за которого его добавляют в природный газ, поступающий в сеть потребителей. Запах – сигнализатор, который позволяет обнаружить даже слабую утечку газа.

Вопросы для самоподготовки:

1. Кислотность тиолов. Нуклеофильные свойства тиолов, тиолатов и органических сульфидов.
2. Окисление тиолов. Образование дисульфидов и их роль в биохимических процессах.

ТЕМА. Нитросоединения



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К, Классификация
и номенклатура



К, Химические
свойства

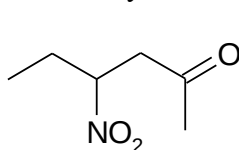
Нитросоединения – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на одну или несколько нитрогрупп ($-\text{NO}_2$): R-NO_2 .

В зависимости от радикала R , различают алифатические (предельные и непредельные), ациклические, ароматические и гетероциклические нитросоединения. По характеру углеродного атома, с которым связана нитрогруппа, нитросоединения подразделяются на первичные, вторичные и третичные. Нитрогруппа может быть связана с бензольным ядром или находиться в боковой цепи. Нитросоединения называют по систематической номенклатуре добавлением приставки нитро- к названию соответствующего углеводорода. Названия нитросоединений ароматического ряда производят от названий ароматических углеводородов с приставкой нитро-, динитро- и тринитро-. Положение нитрогрупп в ядре обозначают либо буквами (*o*, *m*, *p*) либо цифрами. Активность атома водорода расположенного у атома углерода, непосредственно связанного с нитрогруппой (CH -кислотность), позволяет первичным и вторичным нитросоединениям вступать в реакции с азотистой кислотой. Таким образом, первичные и вторичные нитросоединения, реагируя с азотистой кислотой, приводят к образованию нитроловых кислот и псевдонитролов соответственно.

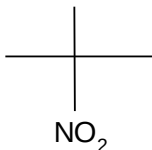


Теоретические задания

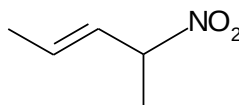
1. Назовите следующие соединения:



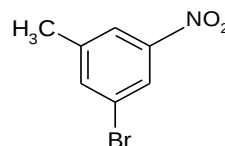
а)



б)



в)



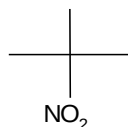
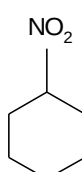
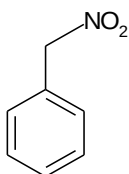
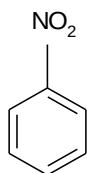
г)

2. Назовите все возможные изомеры нитрофенола.

3. Напишите структурные формулы нитросоединений: а) 3-нитропентан; в) *m*-динитробензол; б) *n*-нитрофенилнитрометан; г) 1-нитро-1-фенилэтан;

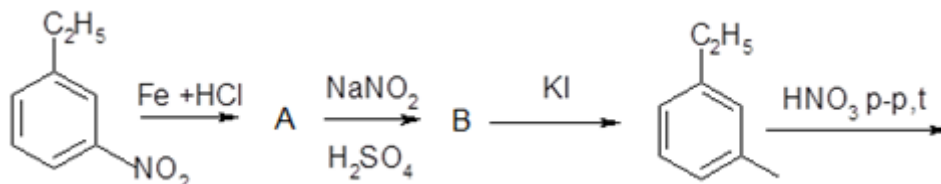
4. Выберите соединения, которые соответствуют первичным, вторичным, и третичным нитросоединениям: 1) $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NO}_2)\text{--CH}_3$; 2) $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{--CH}_2\text{--CH}_2(\text{NO}_2)$; 3) $(\text{CH}_3)_3\text{C--NO}_2$; 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{--NO}_2$.

5. Выберите из приведенных соединений те, которые будут вступать в реакцию с пропаналем. Напишите уравнения реакций, укажите условия, назовите полученные соединения.

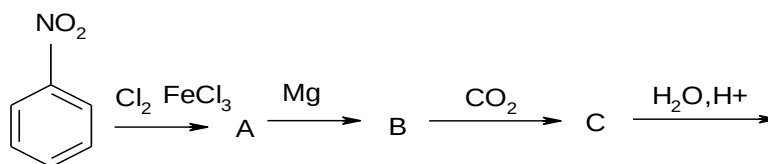


6. Расположите соединения в ряд по увеличению реакционной способности хлора под действием нуклеофильных реагентов: а) 2,4,6-тринитробромбензол, б) *n*-бромнитробензол, в) *m*-бромнитробензол, г) бромбензол.

7. Осуществите схему превращения и назовите конечный продукт реакции:



8. Укажите вещества, которые образуются в цепочке превращений.



9. Установите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, хлорирование которого избытком хлора при нагревании приводит к образованию соединения $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}_3$, при гидролизе которого образуется *n*-нитробензойная кислота.



Расчетные задачи

1. Установите массу нитробензола, которую можно получить из 312 г бензола, если выход в массовых долях составляет 75 %, по сравнению с теоретическим?

2. Нитробензол химическим количеством 432,2 моль получен из ацетилена в 2 стадии, потери производства на каждой из них составляли 8 %. Рассчитайте объем ($\text{м}^3/\text{н.у.}$) ацетилена, который был затрачен на производство нитробензола.

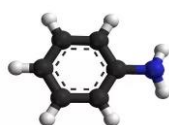
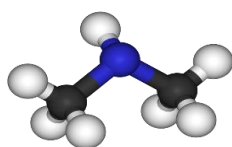
Вопросы для самоподготовки:

1. Номенклатура. Классификация нитросоединений. Изомерия. Электронное строение.
2. Химические свойства. Кислотные свойства. Взаимодействие с азотистой кислотой. Реакция конденсации с карбонильными соединениями
3. Нитросоединения: нитроалканы. Способы получения: введение нитрогруппы в кольцо и боковую цепь.

ТЕМА. АМИНЫ



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Классификация и номенклатура



Классификация и номенклатура алифатических аминов



Классификация и номенклатура ароматических аминов

Химические свойства



Химические свойства алифатических аминов



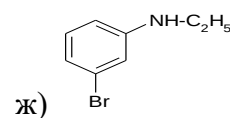
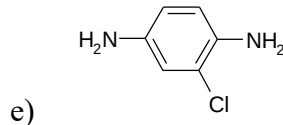
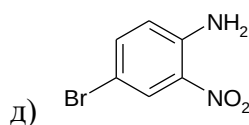
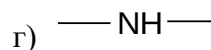
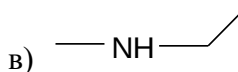
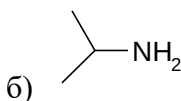
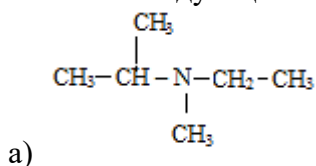
Химические свойства ароматических аминов

Амины – это гомофункциональные органические соединения, содержащие в качестве функциональной группы аминогруппу. По типу радикала амины могут быть алифатическими, алициклическими, ароматическими, ненасыщенными. У алифатических и алициклических насыщенных аминов атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Алифатические амины проявляют ряд свойств, сходных с аммиаком: их объединяет наличие неподелённой пары электронов у атома азота. Молекулы аминов являются нуклеофилами и достаточно сильными (по сравнению с другими органическими соединениями) основаниями. Ароматическими аминами называют производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на аминогруппы. Ароматические амины можно также рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены ароматическими радикалами. Анилин является родоначальником класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



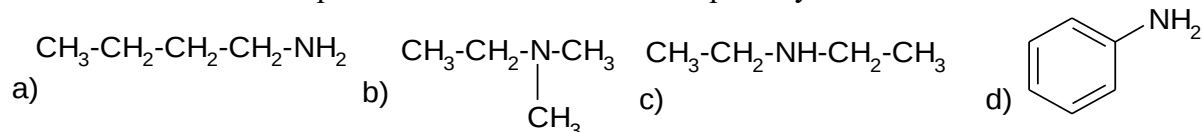
2. Укажите, какие из соединений, упомянутых из вопроса 1, являются: 1) первичными аминами; 2) вторичными аминами; 3) третичными аминами; 4) четвертичными аммониевыми солями.

3. Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава $C_5H_{13}N$ и назовите их по рациональной номенклатуре. (3 изомера)

4. Объясните, чем обусловлены основные свойства аминов. Сравните основные свойства аммиака, первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

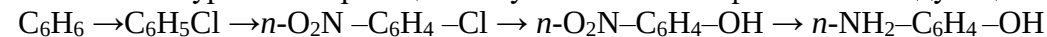
5. Завершите уравнения химических реакций: а) $NH_3 + CH_3Br \rightarrow$; б) $CH_3-NH_2 + HNO_2 \rightarrow$; в) $(CH_3)_3-NH_2 + O_2 \rightarrow$; г) $C_6H_5-NO_2 + 6[H] \rightarrow$; д) $C_6H_5-NH_2 + CH_3OH \rightarrow$; е) $C_6H_5-NH_2 + CH_3I \rightarrow$.

6. Расположите нижеприведенные соединения в порядке увеличения основности:

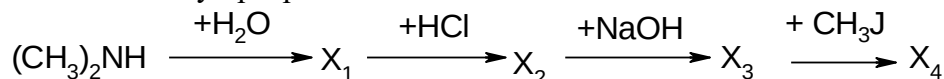


7. Предложите и запишите способ получения *n*-нитроанилина из анилина (при действии на анилин азотной кислотой происходят побочные реакции с участием аминогруппы).

8. Напишите уравнения реакций получения *n*-аминофенола по следующей схеме:



9. Осуществите схему превращения:



9. Соединение А (C_7H_9N) при взаимодействии с бромной водой превращается в вещество Б ($C_7H_7Br_2N$), а при обработке уксусным ангидридом – в вещество В ($C_9H_{11}NO$). При кипячении вещества А с избытком этилиодида образуется кристаллическое вещество Г ($C_{13}H_{22}IN$). Предложите две возможные структуры соединения А и напишите схемы упомянутых реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: хлорид метиламмония (тв.), натронная известь, 3 % раствор хлорида железа (III), 3 % раствор сульфата меди, спиртовой раствор фенолфталеина, насыщенный водный раствор пикриновой кислоты, концентрированная соляная кислота, 10 % раствор соляной кислоты, 10 % раствор нитрита натрия, дистиллированная вода; пробирки, держатели для пробирок, пробки с Г-образными трубками, пробки с трубками с оттянутым концом, спиртовки, спички, стеклянные палочки.

Опыт 1. Получение метиламина и изучение его свойств.

В пробирку поместите хлорид метиламмония 0,5 г, перемешайте его с двойным количеством натронной извести. Закройте пробирку пробкой с Г-образной трубкой, нагрейте смесь. Выделяющийся газ пропустите в раствор 3 % хлорида железа (III), затем в растворы 3 % сульфата меди, спиртового раствора фенолфталеина, насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Затем поднесите к отверстию Г-образной трубки, палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Замените Г-образную трубку на трубку с оттянутым концом и подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на цвет пламени.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:



$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ _____

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ _____

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CuSO}_4$ _____

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ _____

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$ _____

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_2$ _____

Вывод: _____

Опыт 2. Реакция первичных аминов с азотистой кислотой.

В пробирке растворите около 0,2 г хлорида метиламмония в 1 см³ воды, прилейте 1 см³ 10 % раствора нитрита натрия. В смесь добавьте 1 см³ 10 % соляной кислоты.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Образование солей ароматических аминов.

а) образование и разложение солей анилина.

К 5-6 каплям анилина добавляют 2-3 см³ воды, смесь встряхивают. В полученную эмульсию опускают красную лакмусовую бумагу. Эмульсию анилина разделите на 2 части. К одной части добавьте по каплям концентрированную соляную кислоту. Встряхните.

К другой части эмульсии анилина добавьте по каплям при встряхивании разбавленную серную кислоту. Затем добавьте 10 % раствор гидроксида натрия.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции образования соли и ее взаимодействия со щелочью.

Уравнения реакций:

Вывод: _____

б) образование и разложение солей дифениламина.

К 2 см³ раствора дифениламина (5 г на 100 см³ спирта) добавьте воду. Затем добавьте по каплям концентрированную серную кислоту.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

а) образования соли, б) гидролиза соли.

Вывод: _____

Опыт 4. Бромирование ароматических аминов.

а) бромирование парааминобензойной кислоты.

К 5 см³ водного раствора парааминобензойной кислоты по каплям добавьте бромную воду.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Опыт 5. Ацилирование анилина.

В пробирке сильно взбалтывают смесь 1 см³ анилина и 2 см³ воды. К полученной эмульсии приливают 1 см³ уксусного ангидрида. Пробирку плотно закрывают резиновой пробкой и энергично встряхивают до выпадения кристаллов.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Опыт 6. Нитрозирование дифениламина.

К 5 см³ дифениламина в спирте (20 г на 100 см³) добавьте при охлаждении ледяной водой 1 см³ концентрированной соляной кислоты и 2 см³ раствора нитрита натрия (30 г на 100 см³ воды). Смесь постепенно окрашивается в зеленый цвет, затем выделяется масло, которое постепенно закристаллизовывается.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции образования дифенил-N-нитрозамина:

Вывод:

Опыт 7. Окисление ароматических аминов.

а) окисление анилина или сульфата анилина.

В пробирку к 0,5 см³ анилина или 3-4 см³ насыщенного раствора сульфата анилина, добавьте 5 см³ воды, встряхните. Добавьте 5 см³ хромовой смеси. Смесь нагрейте.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод:

б) окисление парафенилендиамина.

В пробирку к 2 см³ водного раствора парафенилендиамина добавьте равный объем хромовой смеси или 10 см³ 3 % раствора пероксида водорода. Смесь нагрейте. Эта реакция используется для крашения волос в различные цвета от черного до пепельно-русого.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод:

в) крашение хлопчатобумажной ткани анилином или сульфатом анилина.

В стаканчик на 100 см³ поместите 10 см³ анилина или насыщенного раствора сульфата анилина и 10 см³ воды, встряхните смесь и погрузите в нее кусочек белой хлопчатобумажной ткани. Прибавьте 10 см³ хромовой смеси и нагрейте стаканчик на водяной бане. Ткань извлеките, промойте в стакане с 200 см³ воды и отожмите на фильтровальной бумаге.

Что наблюдаете? _____

Вывод:

Опыты, невыполняемые в лаборатории:

В. Окисление анилина



В. Бромирование анилина

**Расчетные задачи**

1. При сжигании органического вещества образовалось 126 г воды и выделилось 112 дм³ (н.у.) смеси азота и углекислого газа с плотностью 1,821 г/дм³. На сжигание затратили 168 дм³ (н.у.) кислорода. Установите формулу вещества.
2. Через безводную смесь анилина, фенола и бензола общей массой 120 г пропустили хлороводород. Образовавшийся при этом осадок массой 62,16 г отфильтровали. Фильтрат, обработанный водным раствором NaOH, разделился на 2 слоя. Объем верхнего слоя равен 42,5 см³ (плотность 0,58 г/см³). Определите массовые доли анилина и бензола в исходной смеси.

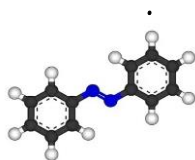
Вопросы для самоподготовки:

1. Номенклатура. Классификация аминов. Изомерия. Электронное строение. Химические свойства. Амины как основания. Четвертичные аммониевые основания и их соли.
2. Реакции алкилирования и ацилирования аминов, взаимодействия с карбонильными соединениями. Взаимодействие первичных, вторичных, третичных алифатических аминов с азотистой кислотой.
3. Методы получения: алкилирование аммиака и аминов (Гофман), фталимида калия (Габриэль), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений. Применение аминов.

ТЕМА. Ароматические азо- и диазосоединения



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Классификация
и номенклатура



Химические
свойства

Среди большого числа различных органических азотсодержащих соединений выделяют два класса соединений: диазо- и азосоединения. Эти соединения содержат двухвалентную группу из двух атомов азота $-N=N-$, называемую *азогруппой*.

Диазосоединения – общее название органических веществ, содержащих группировку из двух атомов азота, связанную с одним атомом углерода. Выделяют две группы диазосоединений: ароматические диазосоединения и диазоалканы. Ароматические диазосоединения – класс органических соединений общей формулы $ArN_2^+X^-$, содержащие группировку из двух атомов азота ($-N_2^+$ или $-N_2^-$), связанную только с одним углеводородным радикалом. Ароматические диазосоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул. Фрагмент X может быть анионом сильной кислоты (Cl^- , Br^- , HSO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) или ковалентно связанной группой ($-OH$, $-O-$, $-CN$, CH_3COO- , $I-$).

Азосоединения – это вещества, в молекулах которых содержится группа $-N=N-$ (азогруппа), связанная с двумя углеводородными радикалами, чаще всего эти радикалы являются ароматическими.

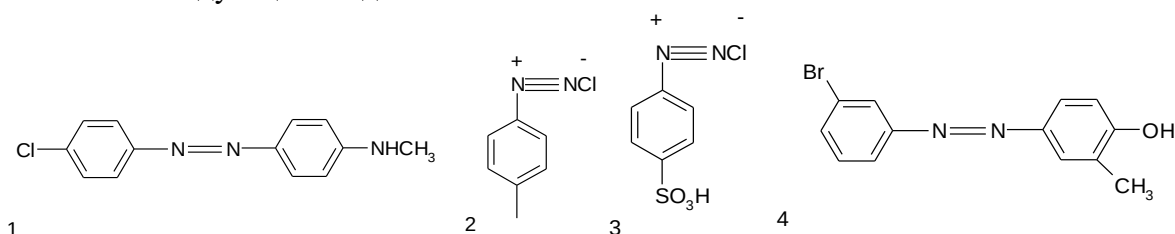


Теоретические задания

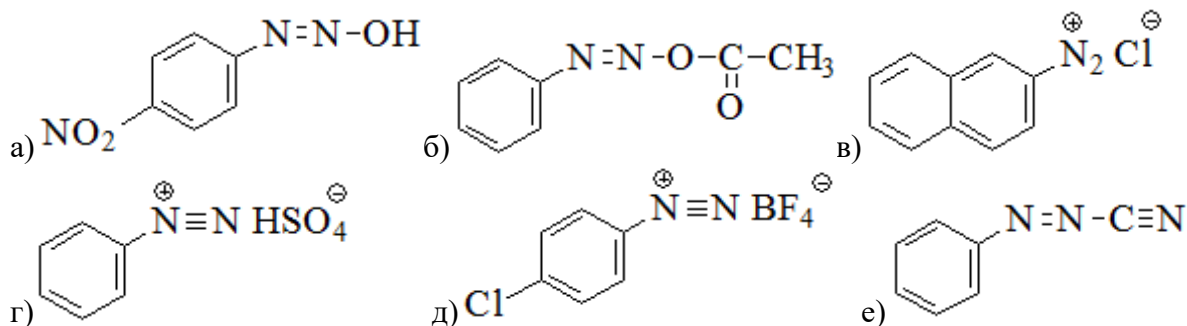
1. Составьте структурные формулы следующих соединений:

- 1) диазоэтан; 2) бромистый п-нитробензолдиазоний;
- 3) 2-метил-4'-нитроазобензол; 4) *n*-(*n*-бромфенилазо)-*N,N*-диметиланилин.

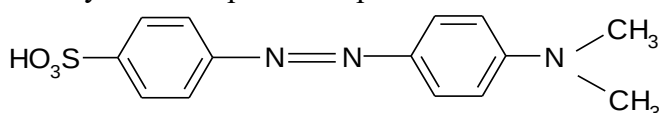
2. Назовите следующие соединения:



3. Выберите среди приведенных ниже соединений те, которые относятся к диазопроизводным:

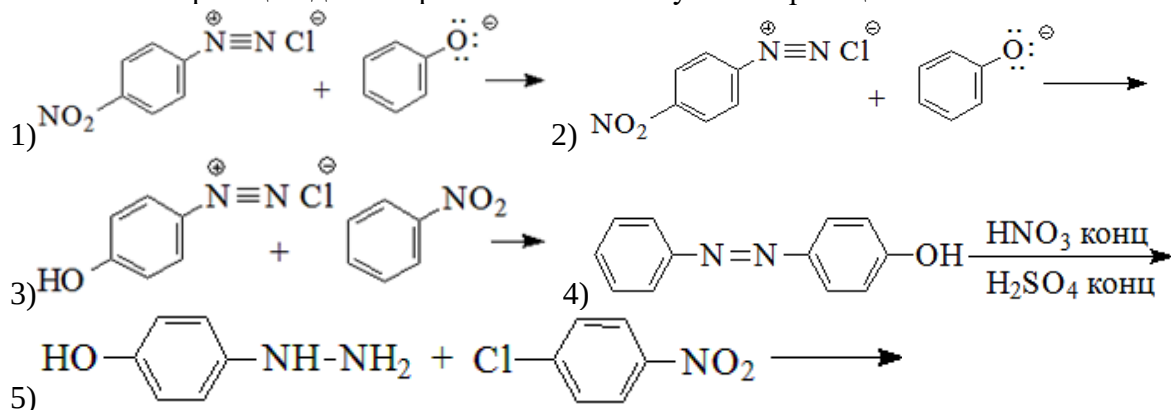


4. Получите азокраситель реакцией азосочетания:

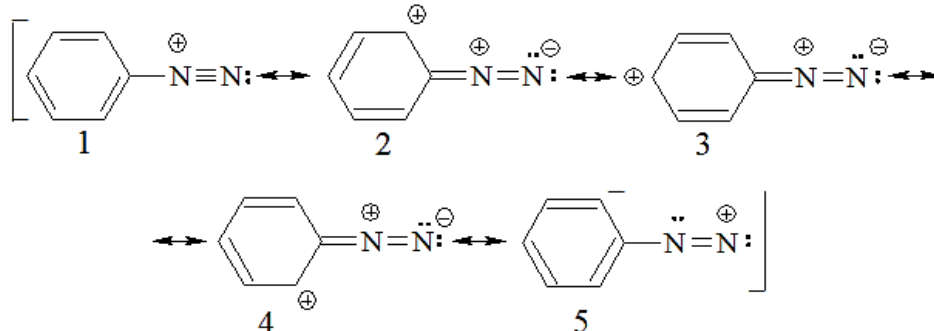


Укажите диазо- и азосоставляющие, приведите механизм реакции. Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

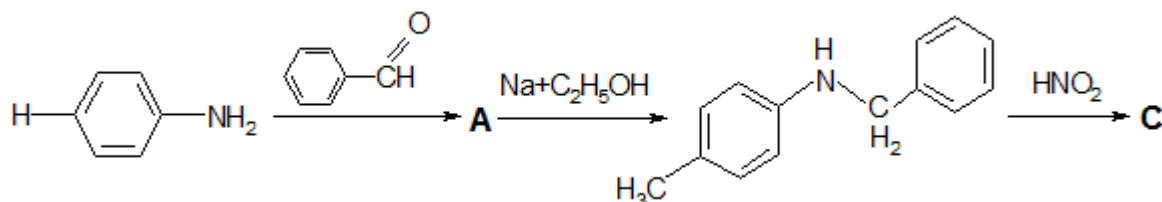
5. Напишите реакции диазотирования. Укажите условия реакции.



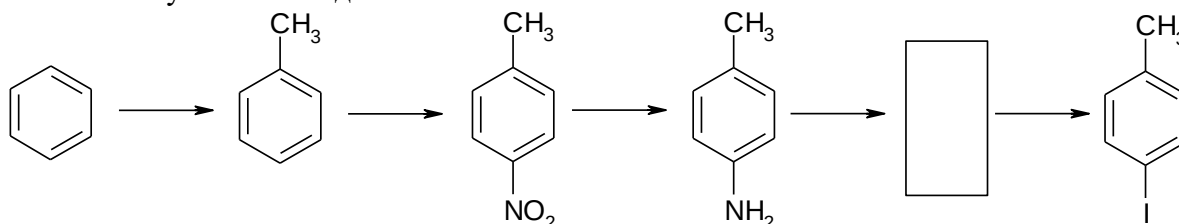
6. Укажите номер резонансной структуры, имеющей минимальную энергию и вносящей наибольший вклад в резонансную стабилизацию бензодиазониевого иона.



7. Осуществить превращения:



8. Укажите условия протекания реакций при проведении цепочки превращений. Назовите все полученные соединения.



9. Определите строение соединения $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ желтого цвета, нерастворимого в воде, но дающее соли с кислотами. При его восстановлении ($\text{Sn} + \text{HCl}$) образуются два продукта состава $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ и $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Вещество $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ при окислении хромовой смесью дает *n*-бензохинон, а вещество $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ при диазотировании и последующем нагревании с водой образует *o*-крезол.

10. Укажите, какую структуру имело исходное соединение, если азосоединение с молекулярной формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ при восстановлении с помощью цинка в соляной кислоте дало *n*-фенилендиамин и *n*-аминофенол. Предложите способ получения (или синтеза) данного соединения из бензола.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: насыщенный раствор сульфата анилина, концентрированная серная кислота, 30 % раствор нитрита натрия, тв. мочевины, 50 % раствор иодида калия, тиосульфат натрия (тв.), 10 % раствор фенола, 10 % раствор гидроксида натрия, дистиллированная вода; пробирки, колбы на 50-100 см³, стеклянные палочки, кристаллизаторы, лёд, йодкрахмальная бумага, стаканы на 100 см³, водяная баня.

Опыт 1. Диазотирование анилина.

В колбочку на 50-100 см³ наливают 10 см³ воды и, при перемешивании стеклянной палочкой, приливают 3 см³ концентрированной серной кислоты. К полученному раствору прибавляют 2 см³ насыщенного раствора сульфата анилина. Колбочку охлаждают в маленьком кристаллизаторе ледяной водой и добавляют в колбочку маленький кусочек льда. Затем при перемешивании по каплям добавляют 5 см³ 30 % раствора нитрита натрия. После добавления каждого мл, каплю раствора при помощи стеклянной палочки помещают на йодкрахмальную бумагу (при окончании диазотирования должно наблюдаться посинение). При посинении бумажки прекращают добавление раствора нитрита натрия. Раствор соли диазония оставляют во льду и используют для дальнейших опытов.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Опыт 2. Получение иодбензола.

В пробирку помещают 5 см³ раствора соли фенилдиазония (из опыта 1), охлаждают в стаканчике с ледяной водой и прибавляют малыми порциями мочевины для удаления избытка азотистой кислоты. Наблюдается выделение газа. Мочевину прибавляют до прекращения выделения газа и отсутствия реакции с йодкрахмальной бумагой. Затем прибавляют 3 см³ 50 % раствора йодида калия и нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота. Если жидкость окрашена в бурый цвет, прибавляют немного сухого тиосульфата натрия.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Опыт 3. Реакция азосочетания.

В пробирку наливают 5 см³ 10 % раствора фенола и 10 % NaOH, затем приливают 3-4 см³ раствора соли диазония, полученной в опыте 1.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:

Вывод:

Аналогичным образом можно получить другие азокрасители азосочетанием соли диазония со щелочными растворами других фенолов, например с β-нафтолом.

Вопросы для самоподготовки:

1. Соли диазония. Сравнительная характеристика алифатичных и ароматических производных диазосоединения.
2. Реакции с выделением азота. Использование ароматических солей диазония в органическом синтезе (замещение аминогруппы на Н, ОН, Cl, Br, I, F, NO₂, CN, алкил и др.: понятие об основных механизмах; синтез замещенных гидразинов).
Использование в органическом синтезе алифатичных солей диазония.
3. Реакции азосочетания. Синтез азосоединений. Влияние pH на формы азосоединений.
Азокрасители: примеры синтезов, их использование.

МОДУЛЬ 5. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

ТЕМА. Гидроксикарбоновые кислоты. Кетокислоты



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



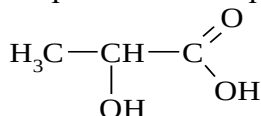
Классификация
и номенклатура



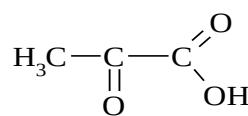
Химические свойства

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. В зависимости от природы углеводородного радикала гидроксикислоты могут быть алифатическими и ароматическими (фенолокислоты). В зависимости от количества карбоксильных групп гидроксикислоты подразделяют на одноосновные (один карбоксил), двухосновные (два карбоксила), трёхосновные (три карбоксила) и т.д. По расположению карбоксильной группы относительно карбоксила гидроксикислоты подразделяют на α, β, γ и т.д. При названии гидроксикислот используют тривиальную, радикально-функциональную и заместительную номенклатуру.

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.



молочная кислота
(оксикислота)

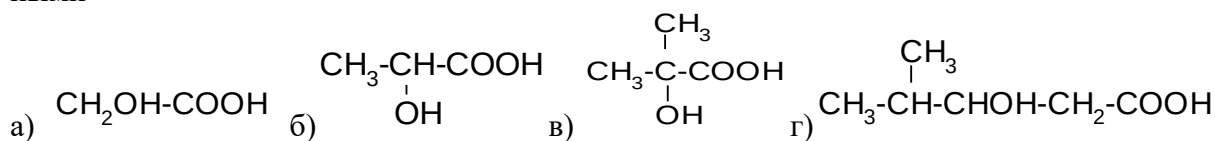


пировиноградная кислота
(оксокислота)

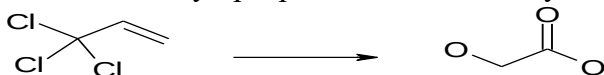


Теоретические задания

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



- Напишите структурные формулы следующих кислот 1) α -гидроксиянтарная, 2) 3-оксобутановая кислота, 3) 2,3-дигидроксипропановая, 4) γ -гидроксимасляная кислота.
- Изобразите пространственные формулы (проекции Фишера) всех оптических изомеров хлоряблочной кислоты ($\text{HOOC}-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{COOH}$). Укажите, какие пары изомеров являются энантиомерами и диастереомерами.
- Сравните химические свойства пропионовой и α -оксипропионовой кислот. Объясните их с учетом электронных эффектов.
- Расположите в ряд в порядке увеличения кислотных свойств α -, β -, γ -оксимасляные кислоты. Объясните с электронной точки зрения.
- 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].
- Осуществите схему превращений. Укажите условия проведения реакций.



- Запишите продукты реакций и назовите их по систематической номенклатуре, образующиеся при реакции 2-оксипропановой кислоты с веществами: NaOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_2OH , NH_2-NH_2 .
- Определите строение вещества, имеющего состав $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, если при взаимодействии с этиловым спиртом оно дает сложный эфир состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Известно, что исследуемое вещество при нагревании выделяет воду и образует соединения состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, которое имеет кислую реакцию, присоединяет бром, а при окислении перманганатом калия дает уксусную и щавелевую кислоты.
- Определите строение вещества, имеющего состав $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Известно, что вещество проявляет кислотные свойства, при взаимодействии с этиловым спиртом образует вещество эмпирической формулы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, а с уксусной кислотой – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, которое при действии щелочи вновь образует исходное соединение. Если исследуемое вещество нагреть, то образуется новое вещество состава $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.



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 C₃H₆O₃ (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 ($-\text{COOH}$) и амино- ($-\text{NH}_2$) группы. Общая формула: $(\text{NH}_2)_m\text{-R-(COOH)}_n$. 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.

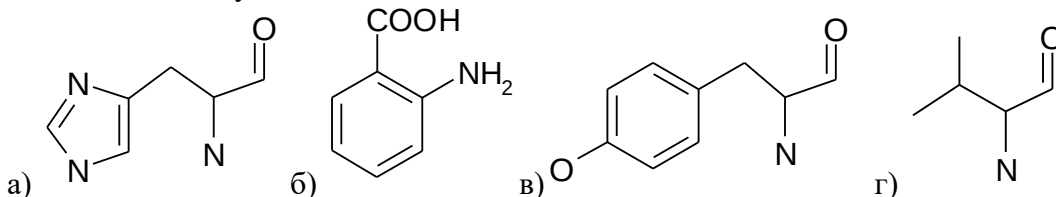
В зависимости от положения аминогруппы относительно карбоксила различают α , β , γ и т.д. аминокислоты. По биологическому значению аминокислоты делят на заменимые и незаменимые.

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

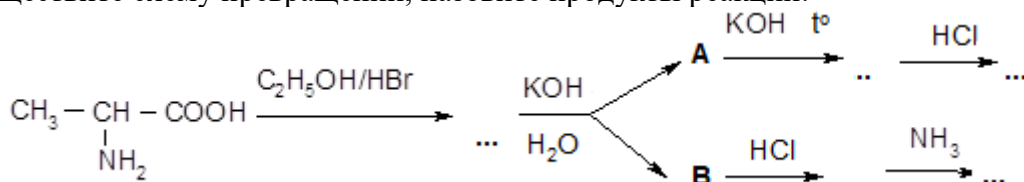
1. Назовите следующие соединения:



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

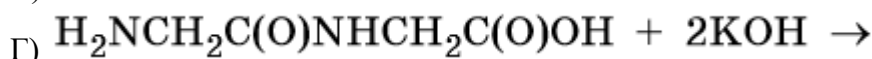
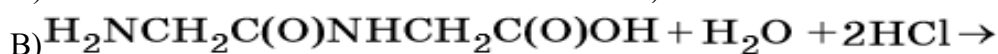
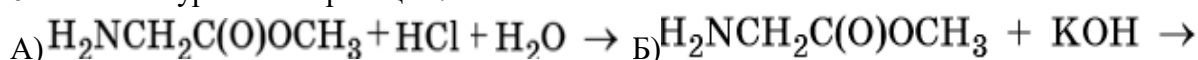
3. Приведите структурные формулы и выберите аминокислоты, способные существовать в виде энантиомеров: 1) 2-амино-2-метилпропановая, 2) 2-аминопропановая, 3) 4-аминобутановая, 4) 2-амино-3-метилбутановая. Постройте проекционные формулы энантиомеров.

4. Осуществите схему превращений, назовите продукты реакций:



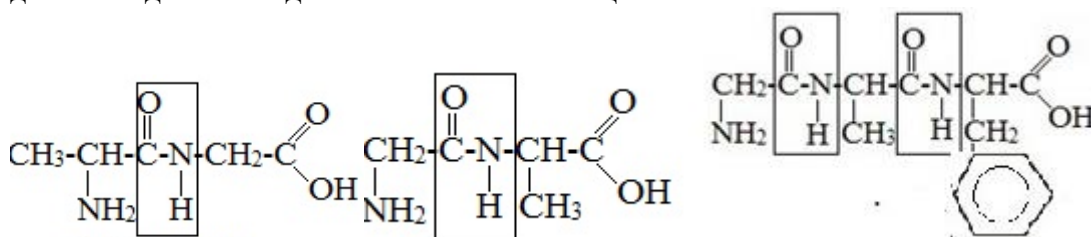
5. Напишите уравнение реакции поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты.

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 C₆H₁₂O₃S₂N₂, если известно, что из него можно получить соединение состава C₃H₉O₆S₂N.



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 аминоуксусной кислоты 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, галогенангидридов); реакции, свойственные аминам (образование солей с кислотами, ацилирование, алкилирование); реакции с участием амино- 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

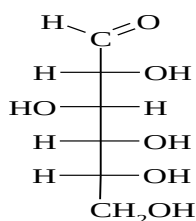


Классификация и номенклатура

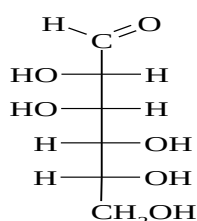


Химические свойства

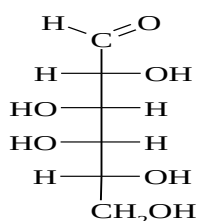
Углеводы – это природные органические соединения, имеющие общую формулу $C_m(H_2O)_n$ ($m, n > 3$). Углеводы делят на группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды. Моносахариды – гетерофункциональные соединения; содержащие несколько гидроксильных групп, а также карбонильную группу. Моносахариды – углеводы, которые не могут гидролизироваться с образованием более простых углеводов. по числу атомов углерода моносахариды делятся на тетразы ($C_4H_8O_4$), 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:



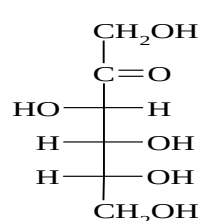
D-глюкоза
(альдоза)



D-манноза
(альдоза)



D-галактоза
(альдоза)

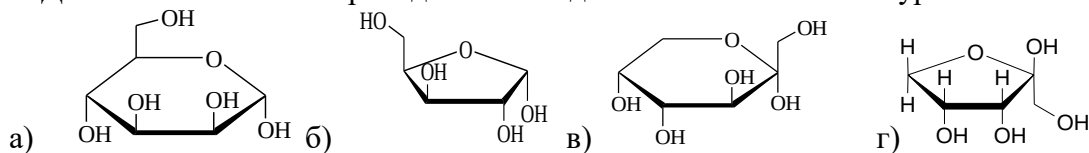


D-фруктоза
(кетоза)



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.

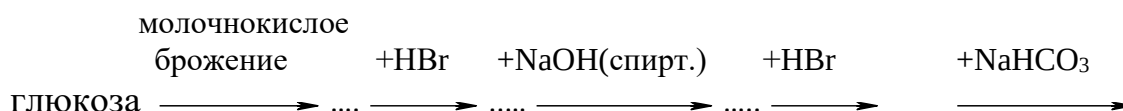
5. Напишите α -фуранозную и β -пиранозную формы D-маннозы. Изобразите их аномеры в виде проекций Фишера.

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 $C_3H_6O_3$, полученное из глюкозы, в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с карбонатом кальция – $C_6H_{10}CaO_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты – $C_5H_{10}O_3$. 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 добавляйте 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 гидроксиметилфурфурола

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°±3°С 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 ($w=10\%$, $\rho = 1,1\text{ г/см}^3$) 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 KHCO_3 на эту кислоту получили 8,96 дм³ (н.у.) газа.

Вопросы для самоподготовки:

1. Классификация: тетразы, пентозы, гексозы, альдозы и кетозы. Стереоизомерия моноз, вывод стереоизомерных формул.

2. Доказательство строения моноз. Формулы Фишера, Колли-Толленса и Хеуорса. 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, озазонов.

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

ТЕМА. Углеводы. Дисахариды



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Сахароза



Лактоза

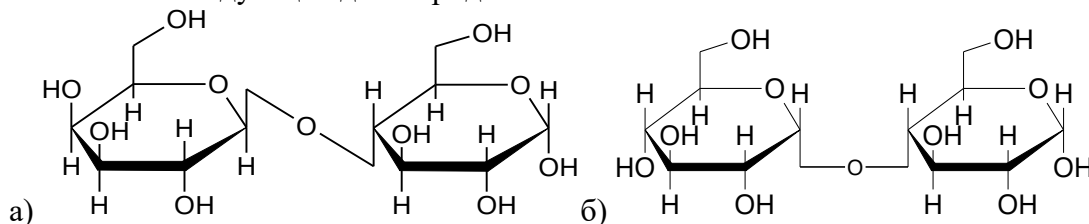
Дисахариды – углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.

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 гидроксильного остатка одного моносахарида и спиртового гидроксильного остатка другого, то благодаря одному сохранившемуся полуацетальному гидроксильному остатку дисахарид является восстанавливающим. Примером такого дисахарида является лактоза.

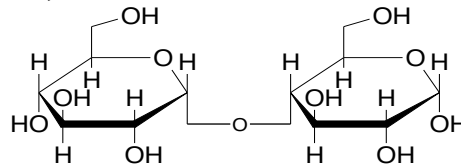


Теоретические задания

- 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]
- Назовите следующие дисахариды:



- Напишите формулу Хеуорса мальтозы, в которой 2 остатка D-глюкопиранозы связаны α -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидной связью. Укажите, является ли мальтоза восстанавливающим дисахаридом?
- Напишите формулу Хеуорса дисахарида, 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.
- Укажите моносахариды, из остатков которых образован дисахарид, тип гликозидной связи между ними, восстанавливающее звено, невосстанавливающее звено, полуацетальный гидроксил. Назовите дисахарид.



но, полуацетальный гидроксил. Назовите дисахарид.

- Напишите формулу Хеуорса дисахарида мальтозы, в котором 2 остатка D-глюкопиранозы связаны α -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидной связью. Обладает ли мальтоза восстановительными свойствами?
- Осуществите превращения, укажите условия протекания процессов: фруктоза $\rightarrow$ сахароза $\rightarrow$ глюкоза $\rightarrow$ этанол $\rightarrow$ этилэтанойл $\rightarrow$ ацетат натрия $\rightarrow$ метан $\rightarrow$ углекислый газ $\rightarrow$ глюкоза $\rightarrow$ молочная кислота
- Установите строение дисахарида $C_{12}H_{22}O_{11}$, если он показывает реакцию серебряного зеркала, образуя кислоту, кислотный гидролиз которой дает D-глюкозу и D-галактоновую кислоту.

9. Установите структуру дисахарида, если при его гидролизе образуется глюкоза и манноза, а при осторожном окислении и последующем гидролизе образуются глюконо-вая 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 получаются 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) Cu₂O.

На какие различия указывает проба Троммера?

Напишите уравнение окисления мальтозы до мальтобионовой кислоты:

Вывод:

б) Реакция с реактивом Фелинга. В одну пробирку налейте 1 см³ 1%-го раствора мальтозы, в другую – 1 см³ 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 см³ 1%-ного раствора сахарозы и прибавьте 1 см³ 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 дм³ (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, Хеуорса.

ТЕМА. Углеводы. Полисахариды



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

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.



Классификация
и номенклатура

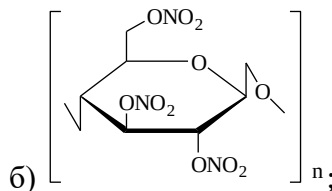
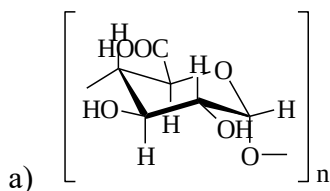


Химические
свойства



Теоретические задания

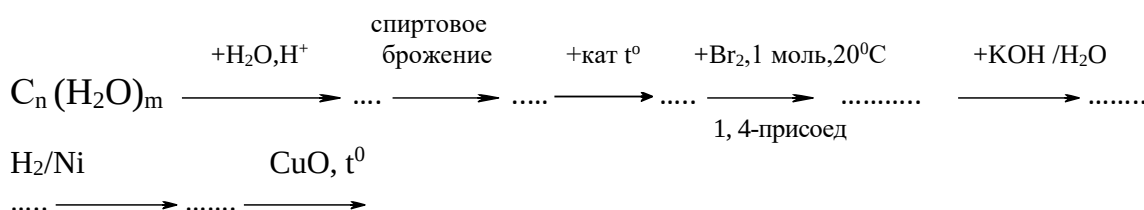
1. Дайте названия нижеприведенным соединениям по номенклатуре ИЮПАК.



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 -Д-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 пергаменты. 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 (20х3 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.

МОДУЛЬ 6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ТЕМА. Пятичленные гетероциклы с одним и несколькими гетероатомами



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



К
Классификация
и номенклатура



К
Химические
свойства

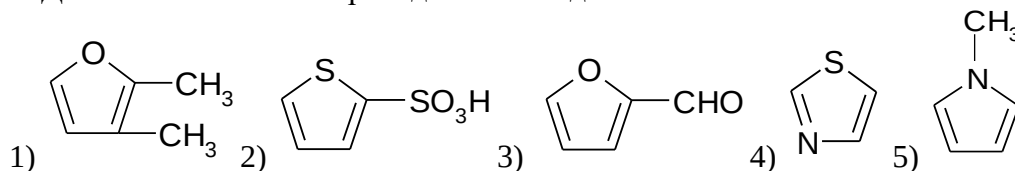
Гетероциклическими называются соединения, содержащие в цикле кроме атомов углерода еще какой-либо иной атом (гетероатом). В качестве гетероатомов чаще всего встречаются азот, кислород и сера. Гетероциклические соединения делят по размерам цикла и по числу гетероатомов в цикле. Наиболее важными являются 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 реакционно способны, чем соответствующие производные гетероциклов с одним гетероатомом.



Теоретические задания

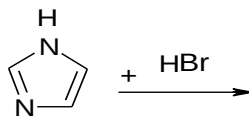
1. Дайте названия нижеприведенным соединениям.



2. Запишите структурные формулы следующих соединений: а) α -метилфуран б) 2-бром-4-метилфуран в) 5-нитрофурфурол г) N-метилпиррол д) 2-карбоксипиррол 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 реакциях электрофильного замещения. Объясните.

5. Закончите схему реакции

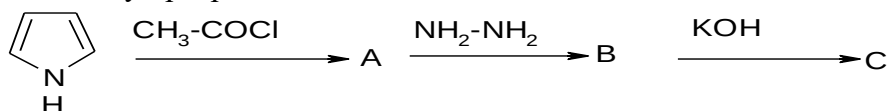


6. Напишите уравнения реакций взаимодействия магнийбромпиррола с: а) оксидом углерода (IV); б) пропионилхлоридом; в) уксусным ангидридом и последующим гидролизом. Учтите, что сначала образуются производные N-пиррола, которые в момент реакции изомеризуются в α -производные.

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 анальгина.

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов анальгина, 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 анальгина 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 бензола: нитрование, сульфирование, галогенирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения и ее объяснение. Реакции присоединения.

2. Пиррол как NH-кислота. Пирролкалий и присоединения. 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



Классификация
и номенклатура



Химические
свойства

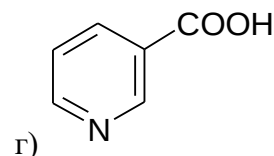
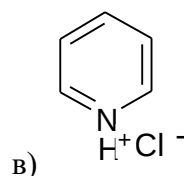
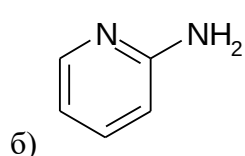
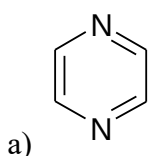
К важнейшим шестичленным гетероциклам с одним гетероатомом относится пиридин. Согласно теории строения должно существовать три монозамещенных и шесть или двенадцать дизамещенных продуктов в зависимости от того, одинаковые или разные эти заместители. Монометилпиридины называются пиколинами, диметилпиридины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

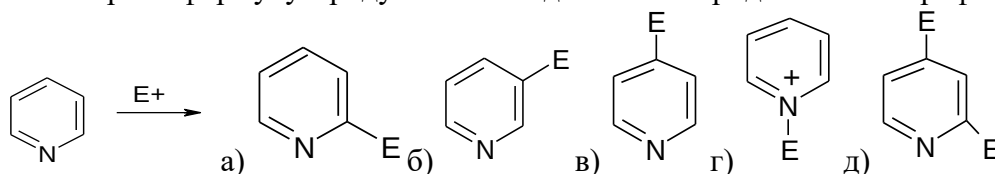
1. Дайте названия нижеприведенным соединениям по номенклатуре ИЮПАК.



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

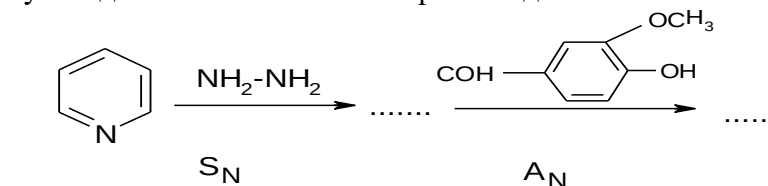
3. Выберите и объясните, у каких соединений легче протекают реакции электрофильного замещения – у бензола, анилина, пиридина или α -аминопиридина? Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Выберите формулу продукта взаимодействия пиридина с электрофильным агентом:



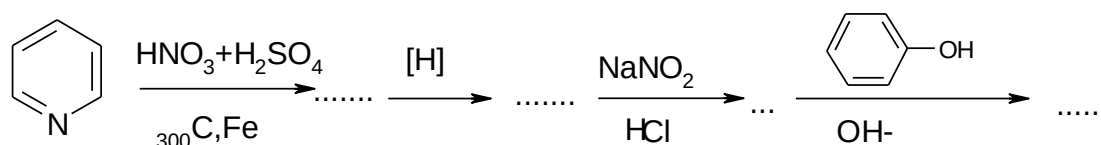
5. Приведите реакции и назовите продукты взаимодействия 2-этилпиридина со следующими реагентами: а) бензилхлорид; б) изобутилмагний бромид; в) анилин.

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: NaNH_2 , HNO_3 , KOH , Br_2 , H_2SO_4 .

8. Осуществите схему превращения:



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

10. Гетероцикл C_6H_7N , проявляющий слабые основные свойства, был окислен сильным окислителем до амфотерного соединения $C_6H_5O_2N$, изомером которого является витамин РР. 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. Образование пикрата пиридина. В пробирку поместите 1 каплю водного раствора пиридина и добавьте 2-3 капли насыщенного раствора пикриновой кислоты. Постепенно при встряхивании в течение 5-10 мин выделяются игольчатые кристаллы. Часть кристаллов поместите на предметное стекло и рассмотрите их форму под микроскопом.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 4. 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 5. 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 6. 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 диметилamina 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



Классификация и номенклатура



Химические свойства

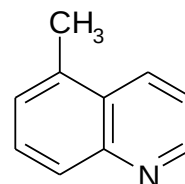
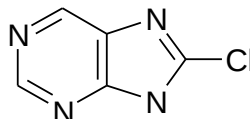
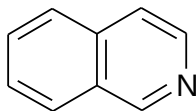
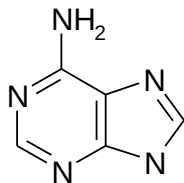
Введение в положения 2 и 3 фурана, пиррола и тиюфена конденсированного с ними бензольного ядра приводит соответственно к бензофурану (I), индолу (II) и бензотиофену (III). Описание молекулярных орбиталей I, II, III и соответственно фурана, пиррола и тиюфена весьма сходно. Однако в отличие от моноциклических 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.



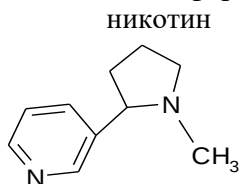
Теоретические задания

1. Дайте названия нижеприведенным соединениям:

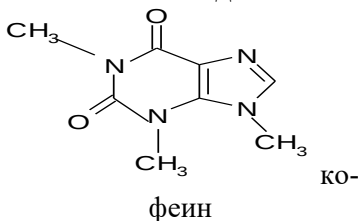


2. Запишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-бензофуран; б) 3,4-бензотиофен; в) мочевиная кислота; г) о-гидроксипиразол; д) цитозин; е) аденин.

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

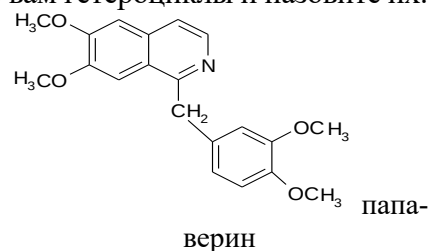


никотин



феин

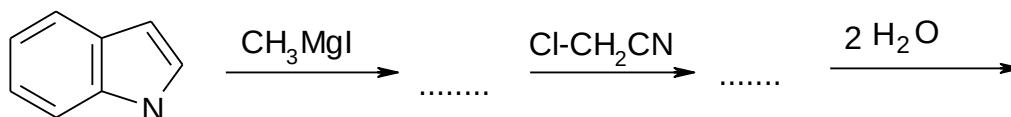
КО-



верин

папа-

4. Осуществите следующие превращения и назовите продукты реакций:



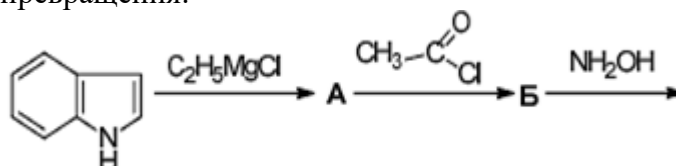
5. Напишите графические формулы пиримидиновых оснований: урацила, тимина, цитозина, 5-метилцитозина. Укажите их таутомерные формы. Перечислите, в состав каких

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. Растворимость мочевой кислоты и ее средней натриевой соли в воде

Поместите в пробирку небольшое количество мочевой кислоты, добавьте 0,5 мл воды. Растворение мочевой кислоты почти не наблюдается. Добавьте 0,5 см³ 2 М NaOH, мутный раствор просветлится вследствие образования средней двузамещенной соли натрия. Полученный раствор соли используйте для следующего опыта.

Напишите уравнение равновесия лактамной и лактимной форм мочевой кислоты, а также уравнение реакции получения двузамещенной соли урата натрия из лактимной формы.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

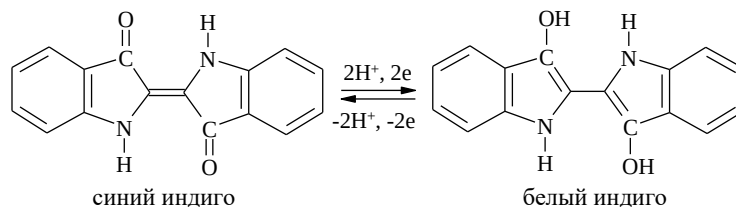
Опыт 2. Образование труднорастворимого урата аммония. К раствору средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты (из предыдущего опыта) добавьте 2-3 капли насыщенного раствора хлорида аммония. Посмотрите кристаллы под микроскопом. Напишите уравнение реакции, учитывая, что оба иона натрия замещаются в урате натрия на ионы аммония.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 3. 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 синеет. 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:

- Конденсированные пятичленные гетероциклы: бензофуран, индол, бензотиофен. Природные продукты: триптофан, серотонин и индольные алкалоиды
- Производные ряда пиримидина (урацил, тимин, цитозин) и пурина (аденин, гуанин). Нуклеозиды, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Понятие об их строении.

Учебное издание

БАЛАЕВА-ТИХОМИРОВА Ольга Михайловна
ШАТОВА Елена Алексеевна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Методические рекомендации
к выполнению лабораторных работ

Технический редактор
Компьютерный дизайн

Г.В. Разбоева
Л.В. Рудницкая

Подписано в печать 01.10.2025. Формат 60х84 ¹/₈. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 5,12. Уч.-изд. л. 2,56. Тираж 35 экз. Заказ 111.

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.