

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЛГПУ»)**

Кафедра химии и биохимии

**И. Н. Калашник
В. Д. Дяченко**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические рекомендации
к лабораторным занятиям
для студентов очной формы обучения
по направлению подготовки 04.03.01 Химия**

2-е изд., перераб., доп. и испр.



УДК 547 (076)

ББК 24.2р3

К17

Р е ц е н з е н т ы:

Пивовар А. К.

– заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Луганский государственный аграрный университет имени К. Е. Ворошилова», кандидат биологических наук, доцент, почетный профессор;

Сараева Т. А.

– доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат химических наук, доцент;

Полупаненко Е. Г.

– доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО «ЛГПУ», кандидат педагогических наук, доцент.

Калашник, И. Н., Дяченко, В. Д.

К17 Органическая химия : методические рекомендации / И. Н. Калашник, В. Д. Дяченко. – 2-е изд., перераб., доп. и испр. – ФГБОУ ВО «ЛГПУ». – Луганск : Книга, 2023. – 136 с.

В методических рекомендациях изложена система формирования знаний по основным вопросам строения, структуры, физико-химических, химических свойств и способов получения органических соединений.

Данные рекомендации структурированы в соответствии с учебной программой дисциплины «Органическая химия» для студентов очной формы обучения по направлению подготовки 04.03.01 Химия и предназначены для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям. Методические рекомендации могут быть полезны учителям химии, магистрантам, аспирантам, научным сотрудникам и работникам химических отраслей промышленности.

УДК 547 (076)

ББК 24.2р3

*Рекомендовано Учебно-методическим советом ФГБОУ ВО «ЛГПУ» в качестве методических рекомендаций для студентов очной формы обучения, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия
(протокол № 5 от 20.12.2023 г.)*

© Калашник И. Н., Дяченко В. Д., 2023

© ФГБОУ ВО «ЛГПУ», 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Лабораторное занятие № 1. Общие представления об органической химии	6
Лабораторное занятие № 2. Углеводороды. Алканы и циклоалканы (предельные или насыщенные углеводороды)	12
Лабораторное занятие № 3. Алкены (ненасыщенные, этиленовые или непредельные углеводороды, олефины), алкадиены и кумулены	18
Лабораторное занятие № 4. Алкины (ацетиленовые углеводороды)	30
Лабораторное занятие № 5. Ароматические углеводороды (арены)	34
Лабораторное занятие № 6. Галогенопроизводные углеводородов	45
Лабораторное занятие № 7. Гидроксипроизводные углеводородов	52
Лабораторное занятие № 8. Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	61
Лабораторное занятие № 9. Азометины, α , β -непредельные и дикарбонильные соединения, хиноны	69
Лабораторное занятие № 10. Монокарбоновые кислоты	74
Лабораторное занятие № 11. Дикарбоновые кислоты	82
Лабораторное занятие № 12. Гидрокси(окси)-, альдегидо- и кетоккарбоновые кислоты	88
Лабораторное занятие № 13. Углеводы	94
Лабораторное занятие № 14. Нитросоединения	101
Лабораторное занятие № 15. Амины	104
Лабораторное занятие № 16. Диазо- и азосоединения	109
Лабораторное занятие № 17. Аминокислоты и белки	114
Лабораторное занятие № 18. Элементорганические соединения	117
Лабораторное занятие № 19. Гетероциклические соединения	119
Перечень тем рефератов	128
Заключение	129
Рекомендуемая литература	131
Для заметок	134

Введение

Лабораторные занятия по органической химии – необходимый элемент изучения этой дисциплины. Индивидуально проводя опыты, студенты имеют возможность близко наблюдать явления, делать выводы на основании увиденных фактов. Это дает реальные и прочные знания о закономерностях органической химии, свойствах и реакциях органических веществ.

Органическая химия имеет некоторую специфичность, которая состоит в том, что все классы органических соединений взаимосвязаны между собой. Поэтому изучение каждого последующего класса не нужно начинать, не изучив предыдущих тем. Таким образом, первым условием успешного освоения курса является систематическое, строго последовательное изучение материала. Органическую химию нельзя усвоить, прочитав за короткое время весь материал учебника.

Настоящие методические рекомендации соответствуют программным требованиям курса органической химии по направлению подготовки 04.03.01 Химия и включают девятнадцать лабораторных занятий. Каждое лабораторное занятие предполагает: изучение основных теоретических вопросов; методических рекомендаций; заданий для письменных ответов; описание опытов, которые предстоит выполнить на занятии.

Рекомендации подготовлены с целью активизации познавательной деятельности студентов, оптимизации учебного процесса и представляют собой перечень заданий для самостоятельной подготовки студентов по органической химии к каждому лабораторному занятию.

Необходимую информацию для ответов на вопросы, решения задач и выполнения заданий по написанию схем превращений студенты найдут в основной и дополнительной литературе, список которой приведен в конце работы.

Рекомендации по подготовке к оформлению лабораторной работы:

– выполнить упражнения и дать письменные ответы на вопросы по изучаемой теме;

– записать в протокол краткое содержание выполняемых работ по изучаемой теме, составить уравнения реакций к каждому опыту.

Рекомендуется следующая форма записи лабораторных работ (в тетради на развернутом листе):

Название темы _____ № занятия _____ Дата _____

Название опыта	Уравнение основной реакции (с указанием возможного механизма)	Условия опыта	Результат опыта	Выводы
1	2	3	4	5

Результатом освоения курса является выработка умений и навыков:

– применять общие теоретические знания к конкретным химическим реакциям;

– рассчитывать соотношения реагентов, теоретические и практические выходы продуктов реакций;

– анализировать строение веществ на основе элементного анализа, спектроскопических и хроматографических методов идентификации;

– характеризовать химически грамотно свойства органических веществ, указывать возможные рациональные пути их технического получения (молекулярный дизайн) и применения;

– оценивать кислотно-основные свойства, растворимость веществ, поведение в реакциях в зависимости от конкретных условий (среда, катализаторы, температура, давление и т.д.).

Формы контроля: групповое собеседование по вопросам теоретической подготовки, индивидуальная защита выполненных экспериментальных работ, письменное представление результатов опытов и заданий для самостоятельной работы, коллоквиумы по темам реферативной работы, письменные контрольные работы.

Критерии оценивания: оценивается качество подготовки, полнота и правильность выполнения лабораторных, письменных контрольных, реферативных и самостоятельных работ. Оценке «5» (А) соответствует выполнение более 90% всех видов работ, «4» (В, С) – от 75 до 89%, «3» (D, E) – от 50 до 74%.

Лабораторное занятие № 1

Общие представления об органической химии (4 ч)

Программные вопросы

Основные понятия органической химии. Источники органического сырья. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений. Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения. Гомологические ряды. Формирование и основные положения теории строения органических соединений. Валентность и координационное число. Основные типы структурных фрагментов органических молекул – простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Структурная изомерия и ее разновидности. Пространственная изомерия. Молекулярные модели. Значение теории строения для развития органического синтеза.

Электронные представления в органической химии. Проявления характеристичности и аддитивности свойств атомов и связей. Взаимное влияние атомов в молекуле. Сопряжение как взаимодействие связей и атомов. Основные понятия электронного и пространственного строения молекул. Химическая связь как проявление единого взаимодействия в молекуле. Направленность связи. Приближенные математические методы описания электронного строения молекул: метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), метод валентных связей (ВС), теория резонанса и др. Молекулярные орбитали, способы их описания: σ - и π -связи, банановые связи; локализованные и делокализованные МО. Две группы характеристик электронного строения: энергетические и

связанные с распределением электронной плотности. Энергетические характеристики: полная энергия образования молекулы, потенциальная поверхность молекулы, энергия связи, потенциал ионизации, сродство к электрону, энергия граничных МО. Характеристики, связанные с распределением электронной плотности: эффективный заряд на атоме, дипольный момент отдельных связей и молекулы в целом, спиновая плотность. Теория резонанса как важный этап в формировании теоретических представлений в органической химии.

Строение и реакционная способность органических соединений. Промежуточные частицы, переходное состояние и механизм реакции. Кинетический и термодинамический контроль. Орбитальный и зарядный контроль. Электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ. Статический и динамический подходы в изучении электронного строения и реакционной способности молекул. Статический подход: индексы реакционной способности – эффективный заряд, свободная валентность, энергия граничных МО. Молекулярные диаграммы. Динамический подход: учет реагента, субстрата, среды и их взаимного влияния; энергетический профиль реакции; энергетический барьер реакции, энергия активации, энергия переходного состояния, тепловой эффект реакции.

Физические и физико-химические методы исследования в органической химии. Колебательная спектроскопия: природа ИК-спектров, групповые характеристические частоты. Электронная спектроскопия: природа спектров, типы переходов, понятие о хромофорах и ауксохромах. Спектры протонного магнитного резонанса: их природа, основные характеристики (химический сдвиг, интенсивность, мультиплетность), связь со строением молекул. Масс-спектрометрия: основные принципы, виды органических ионов, молекулярный ион, изотопный состав спектров. Понятие о методе дипольных моментов. Хроматография как метод анализа и очистки органических соединений.

Важнейшие источники информации об органических соединениях и органических реакциях. Справочник

Бейльштейна. Словарь органических соединений, справочники по физическим и химическим свойствам органических соединений. Указатели синтезов и сборники препаративных методик. Обзорная литература по органическим реакциям и спектральным характеристикам органических соединений. Научные журналы по химии. Реферативные журналы: Реферативный журнал «Химия», Chemical Abstracts (США), Chemisches Zentralblatt (ФРГ), Информационные службы и банки данных. Применение ЭВМ для хранения и поиска химической информации (ChemFinder, Spresi, Reaxys, ChemInform, Belschtein).

Литература: 1, 2, 9, 11, 12, 18, 19.

Методические указания

Органическая химия изучает соединения углерода – углеводороды и их производные, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину обусловлено большим количеством и многообразием соединений углерода, наличием специфических свойств, отличающих их от соединений других элементов и их исключительным значением в жизни человека.

В настоящее время по разным данным приводится более 10 миллионов известных органических соединений, в то время как неорганических соединений до 700 тыс.

По истории химии рекомендуется следующая литература:

1. Быков, Г. Р. История органической химии. Открытие важнейших органических соединений / Г. Р. Быков. – М. : Наука, 1979. – 312 с.

2. Джуа, М. История химии / М. Джуа. – М. : Мир, 1975. – 411 с.

3. Манолов, К. Великие химики / К. Манолов. – М. : Мир, 1985, т. 1, 2.

4. Волков, Р. А. Выдающиеся химики мира / Р. А. Волков, Е. В. Венский, Г. И. Кузнецова. – М. : Высш. школа, 1991. – 656 с.

При рассмотрении электронных воззрений необходимо

обратить внимание на то, что эффект сопряжения (или мезомерный эффект) всегда больше (по модулю), чем индуктивный. Он проявляется в момент реакции (динамический эффект). Поэтому, например, винилгалогениды устойчивы по отношению к нуклеофилам, так как одна из электронных пар атома галогена находится в сопряжении с кратной связью (*p*- π -сопряжение):



Атом галогена оказывается частично положительно заряженным и практически не подвержен замещению на нуклеофильные группы.

Для выяснения пространственных (стереохимических) вопросов необходимо использовать модели Стюарта-Бриглеба и шаростержневые модели.

Различают два основных вида химической связи между атомами органических молекул – ковалентную (гомеополярную) и электровалентную (ионную, гетерополярную). Ковалентная связь возникает в результате обобщения неспаренных валентных электронов с противоположными спинами, а электровалентная – за счет передачи неспаренного электрона одного атома другому с образованием разноименно заряженных ионов, которые взаимно притягиваются.

Разновидностью ковалентной связи является координационная (донорно-акцепторная). При её возникновении пару электронов, связывающую два ядра, предоставляет только один из атомов (донор), тогда как другой атом (акцептор) предоставляет только свою незаполненную орбиталь.

Ковалентная химическая связь характеризуется длиной, направленностью, полярностью, поляризуемостью и энергией.

Классификация реакций органических соединений основана на характере химических превращений: реакции без изменения углеродного скелета (замещения, присоединения, элиминирования (отщепления), изомеризации) и с изменением углеродного скелета (удлинение цепи, укорочение цепи, изомеризация цепи, циклизация, раскрытие цикла, сжатие и

расширение цикла (рециклизация).

Задания для письменных ответов

1. Дополните указанные формулы соединений неподеленными электронными парами у атомов и поставьте, где необходимо, заряды. Укажите типы химической связи в молекулах этих соединений:

- а) $\text{CH}_3\text{—NH}_2$; б) $[\text{CH}_3\text{—NH}_3]\text{Cl}$; в) $[\text{CH}_3\text{—OH}_2]\text{Br}$;
 г) $\text{CH}_3\text{—O—H}$; д) $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_3$; е) $\text{CH}_3\text{—Se—CH}_2\text{—Cl}$.

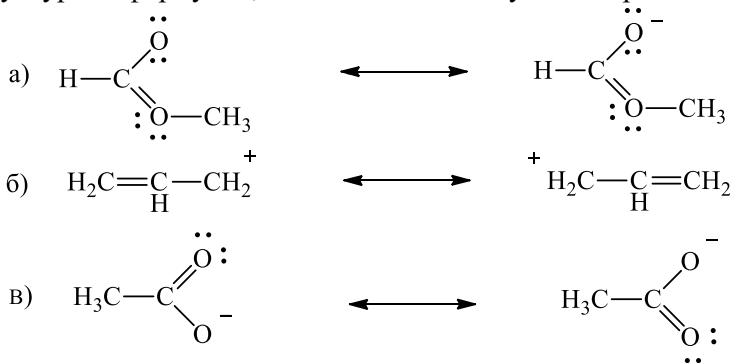
2. Дайте определение понятий: атом, катион, анион, радикал. Укажите точками все внешние электроны в следующих частицах:

- а) H , H^- , H^+ ; б) Br , Br^- , Br^+ ;
 в) CH_3 , CH_3^- , CH_3^+ ; г) H—O , H—O^- .

3. Изобразите структурные формулы, дополненные внешними электронами и формальными зарядами, следующих соединений:

- а) NH_4Cl ; б) HNO_2 ; в) HNO_3 ;
 г) $\text{CH}_3\text{—NO}_2$; д) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O}^-\text{Na}^+$; е) $\text{Cl—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$.

4. Ниже представлены предельные структуры, описывающие строение метилформиата (а), аллилкатиона (б) и ацетат-аниона (в). Опишите делокализацию электронов одной структурной формулой, дополненной изогнутыми стрелками.



5. Назовите вид гибридизации атомов углерода в следующих соединениях:

- а) CCl_4 ; б) H_2CO_3 ; в) $\text{CH}_2=\text{CH—CHO}$;

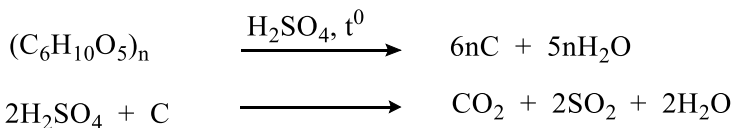
- г) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; д) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$; е) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CN}$;
 ж) CO_2 ; з) $:\text{CH}_2$; и) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$.

Подготовка к выполнению опытов

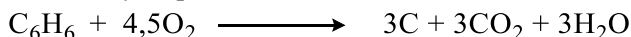
1. Обнаружение углерода пробой на обугливание

а) на белой или фильтровальной бумаге (целлюлозе) делают надпись 1%-м раствором серной кислоты. При высыхании раствора надпись не видима. При осторожном нагревании бумаги над пламенем горелки или над электрической плиткой участки бумаги, смоченные кислотой, обугливаются – надпись проявляется;

Химизм процесса:



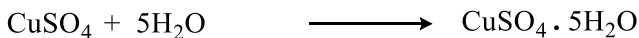
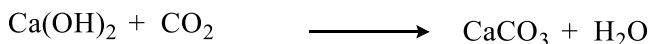
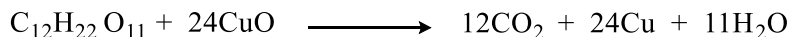
б) в фарфоровую чашку (или на крышку тигля) наливают 2 мл бензола и поджигают его. Бензол горит сильно коптящим пламенем, часть углерода выделяется в виде сажи:



2. Обнаружение углерода и водорода окислением вещества оксидом меди (II)

В сухую пробирку с газоотводной трубкой помещают 0,2 г сахарозы и 1 г порошка оксида меди (II). Содержимое пробирки тщательно перемешивают, сверху смесь засыпают слоем оксида меди (II) – примерно 1 г. В верхнюю часть пробирки (под пробку) помещают маленький комочек ваты, на которую насыпают немного безводного сульфата меди (II). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в лапке штатива с небольшим наклоном в сторону пробки. Свободный конец газоотводной трубки опускают в пробирку с известковой (или баритовой) водой так, чтобы трубка почти касалась поверхности жидкости. Сначала прогревают всю пробирку, затем сильно нагревают ту часть, где находится реакционная смесь. Отметьте, что происходит с известковой водой, почему изменяется цвет сульфата меди?

Химизм процесса:



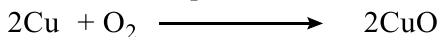
Бесцветный

Голубая окраска

3. *Проба Бельштейна на галогены*

Медную проволоку держат за пробку и прокаливают другой конец ее (петлю) в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного налета оксида меди (II). Остывшую петлю смачивают хлороформом, налитым в пробирку, и снова вводят в пламя горелки. Сначала пламя становится светящимся (сгорает углерод), затем появляется интенсивное зеленое окрашивание.

Химизм процесса:



При прокаливании органического вещества с оксидом меди (II) происходит его окисление, углерод превращается в оксид углерода (IV), водород – в воду, а галогены (кроме фтора) образуют с медью летучие галогениды, которые окрашивают пламя в ярко-зеленый цвет. Реакция очень чувствительна. Однако следует иметь в виду, что некоторые другие соли меди, например, цианиды, образующиеся при прокаливании азотсодержащих органических соединений (мочевина, производных пиридина, хинолина) также окрашивают пламя.

Лабораторное занятие № 2

Углеводороды. Алканы и циклоалканы (предельные или насыщенные углеводороды, парафины) (6 ч)

Программные вопросы

Алканы. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники. Методы синтеза:

гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе). Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы. Вращательная изомерия, конформации и их относительные энергии. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Спектральные характеристики.

Химические свойства алканов. Гомолитический тип разрыва связи. Свободные радикалы, качественная трактовка их электронного строения, факторы, определяющие их относительную стабильность. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление.

Гетеролитический тип разрыва связей в алканах. Карбокатионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность, основные пути превращения. Реакции алканов в сверхкислых системах.

Соединения включения. Основные пути использования алканов.

Циклоалканы. Классификация и номенклатура, структурная изомерия. Методы синтеза насыщенных циклов: из дигалогеналканов по реакции Вюрца, взаимодействие диазометана с алкенами, синтеза на основе малонового эфира и дикарбоновых кислот, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Расширение и сужение циклов (Демьянов). Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи, геометрическая изомерия производных циклогексана. Особенности пространственного и электронного строения циклопропанового кольца. Понятие о пространственном строении других циклоалканов.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений.

Химические свойства циклобутана, циклопентана и циклогексана. Особые свойства циклопропана. Общие представления о средних циклах и макроциклах. Трансаннулярные реакции.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спираны, конденсированные и мостиковые системы. Декалины и их пространственное строение. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов: ментол, борнеол, камфора, холестерин. Жидкие кристаллы. Каркасные соединения, адамантан и структура алмаза.

Литература: 1, 2, 9, 11, 12, 18, 19.

Методические указания

Приступая к изучению темы «Алканы», необходимо вспомнить о типах разрыва связей в молекулах органических соединений – гомолитическом и гетеролитическом.

Для алканов характерны реакции, протекающие при гомолитическом разрыве связей С–С или С–Н: расщепления и замещения. Расщепление цепи по σ -связи С–С требует меньшей энергии, так как эта связь менее прочная (350,0 кДж/моль), чем σ -связь С–Н (413,7 кДж/моль), однако химические реакции идут чаще с расщеплением связей С–Н, так как эти связи более доступны для атаки радикалами.

Процессы расщепления связей С–С или С–Н с образованием свободных радикалов требуют большой энергии активации и потому при обычной температуре алканы не реагируют с концентрированными кислотами, сильными окислителями.

Место вступления заместителя в молекулу предельного углеводорода определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью возникающего радикала. Радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода более стабильны благодаря сверхсопряжению и потому легче образуются. В соответствии с этим реакции замещения в большинстве случаев идут избирательно, наиболее

легко у третичного атома углерода.

Необходимо знать, что углеводороды являются исходным сырьем для многочисленных, в т.ч, многотоннажных производств, на их основе получают органические соединения практически любых классов (бутан → уксусная кислота, метан → ацетилен, алкан → $C + H_2$). Важно отметить, что насыщенные углеводороды – это горючие вещества с высокой теплотворной способностью и используются в качестве топлива.

Задания для письменных ответов

1. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по систематической номенклатуре:

- а) метилэтилизопропилметан;
- б) триметилизопропилметан;
- в) диметил-*n*-бутилметан;
- г) метилпропил-трет-бутилметан;
- д) диэтилизобутилметан;
- е) тетраметилметан.

2. Исходя из бромистого изобутила, получите изобутан и углеводород с удвоенным числом углеродных атомов. Назовите этот углеводород по ИЮПАК.

3. Какова формула кислоты, из натриевой соли которой может быть получен изобутан?

4. Покажите по стадиям механизм реакции фотохимического бромирования *n*-гексана с образованием 2-бромгексана.

5. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь йодистого этила и йодистого пропила?

6. Какой углеводород получится при электролизе натриевой соли масляной кислоты?

7. Представьте механизм реакции сульфохлорирования додекана. Какое практическое значение имеет её продукт? Какие побочные продукты возможны в этой реакции?

8. Исходя из циклопентана предложите схему синтеза метилциклопентана.

9. Назовите изооктан по рациональной номенклатуре.

10. Исходя из пропана составьте схему синтеза циклопропана и охарактеризуйте его электронное строение (валентные углы, гибридизация атомов углерода, особенности σ -связей).

11. Прохлорируйте циклогексан эквимольным количеством хлора на свету и введите продукт реакции во взаимодействие с металлическим натрием. Назовите полученное соединение.

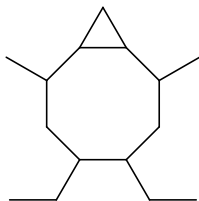
12. Расположите в порядке убывания стабильности изопропильный, метильный и третбутильный радикалы. Объясните причины их различной устойчивости.

13. С помощью какой химической реакции можно различить пропан и циклопропан?

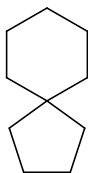
14. При фотолизе кетена или диазометана в газовой фазе в пропане были выделены не только продукты внедрения, но также и некоторые побочные продукты: *n*-гексан, 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан. С помощью какого механизма можно объяснить образование этих побочных продуктов. Выход этих побочных продуктов увеличивается в присутствии аргона и уменьшается в присутствии кислорода. Объясните эти факты.

15. Не учитывая стереоизомеров, напишите структурные формулы четырех монохлорпроизводных изопентана и назовите их по рациональной номенклатуре и ЮПАК.

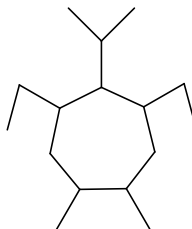
16. Назовите данные соединения по ЮПАК и укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода:



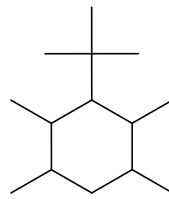
а)



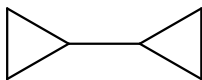
б)



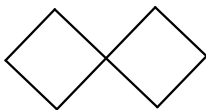
в)



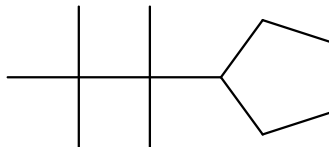
г)



д)



е)



ж)

17. Из бензола и любых необходимых реагентов синтезируйте триптицен.

Подготовка к выполнению опытов

1. Получение и горение метана

В сухую пробирку насыпают смесь для получения метана (безводный ацетат натрия и прокаленная натронная известь в соотношении 1:2) с высотой слоя около 4 см. Размещают смесь так, чтобы образующийся метан мог свободно выходить из пробирки, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе с небольшим наклоном в сторону пробки. В штатив ставят две пробирки: одну пробирку со смесью 3 мл разбавленного раствора перманганата калия и 1 мл 5%-го раствора карбоната натрия и вторую пробирку с 3 мл бромной воды.

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

2. Отношение метана к бромной воде и водному раствору $KMnO_4$

Вводят газоотводную трубку в пробирку с бромной водой и пропускают в течение 1 мин метан. Исчезает ли окраска бромной воды? Затем пропускают метан через раствор перманганата калия. Что вы наблюдаете? Сделайте вывод об отношении метана к бромной воде и к водному раствору

перманганата калия (при комнатной температуре).

3. *Отношение жидких алканов к водному раствору KMnO_4*

В пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводов, 1 мл 5%-го раствора Na_2CO_3 , затем по каплям при встряхивании добавляют раствор KMnO_4 . Изменяется ли фиолетовая окраска перманганата калия? Сделайте вывод об отношении алканов к водному раствору KMnO_4 .

4. *Отношение алканов к концентрированной H_2SO_4*

В сухую пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводов и 1 мл конц. H_2SO_4 . Содержимое пробирки взбалтывают в течение 2–3 мин. Происходят ли какие-либо изменения?

5. *Отношение алканов к концентрированной HNO_3*

К 1 мл насыщенных углеводов (в сухой пробирке) добавляют 1 мл конц. HNO_3 , смесь встряхивают в течение 2–3 мин. Сделайте вывод об отношении алканов к концентрированной HNO_3 при комнатной температуре.

6. *Горение жидких алканов*

В фарфоровую чашку наливают 1 мл жидких алканов и поджигают их. Объясните, почему в отличие от метана жидкие алканы горят коптящим пламенем. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в метане и гексане. Напишите уравнения реакций горения пентана, гексана, октана.

Лабораторное занятие № 3

Алкены (ненасыщенные, этиленовые или непредельные углеводороды, олефины), алкадиены и кумулены (6 ч)

Программные вопросы

Алкены. Номенклатура, изомерия. Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование и правило Зайцева, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), превращение карбонильной группы в группу $\text{C}=\text{C}$ (реакция Виттига). Электронное строение и геометрическая

изомерия алкенов. Физические свойства и спектральные характеристики алкенов.

Понятие о механизмах химических превращений алкенов. Гидрирование в присутствии катализаторов (Сабатье – Сандеран), гомогенное гидрирование. Присоединение электрофильных реагентов по связи $C=C$: кислот, галогеноводородов, воды, галогенов. Правило Марковникова и его интерпретация. Стереохимия электрофильного присоединения. Обращение ориентации присоединения бромистого водорода (по Карашу) как результат изменения механизма реакции (перекисный эффект). Радикальные реакции алкенов.

Координация алкенов с переходными металлами. Представление о природе связи алкен – металл. Основные стадии механизма реакции каталитического гидрирования. Проявление относительной стабильности структурных и геометрических изомеров алкенов. Оксосинтез. Гидроборирование (реакция Брауна) и его использование для получения продуктов гидрирования и гидратации двойной связи.

Окислительные превращения алкенов: эпоксицирование (реакции Прилежаева и Шарплесса), цис- и трансгидроксильрование (реакция Вагнера), расщепление связи $C=C$, озонолиз. Полимеризация: катионная, свободнорадикальная и координационная. Теломеризация.

Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Аллильная π -электронная система, p, π -сопряжение, качественное описание в терминах теории МО и характер распределения электронной плотности в аллильных катионе, радикале и анионе.

Алкадиены. Номенклатура, классификация и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения по реакциям дегидрирования, дегидрохлорирования, дегидратации. Электронное строение: сопряжение кратных связей (π, π -сопряжение), представление о делокализованных π -МО сопряженных диенов. Химические свойства 1,3-диенов:

каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов; ориентация в этих реакциях в условиях кинетического и термодинамического контроля. Диеновый синтез. Понятие о правилах Вудварда-Хоффмана; представление о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов. Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Разновидности линейной полимеризации и ее техническое значение. Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта (Лебедев), изопрена из ацетона и ацетилен (Фаворский). Вулканизация каучука. Понятие об изопrenoидах. Полиены. Каротиноиды. Полиацетилен.

Кумулены: электронное и пространственное строение. Стереохимия кумуленов.

Литература: 6, 14, 17–20, 28–30.

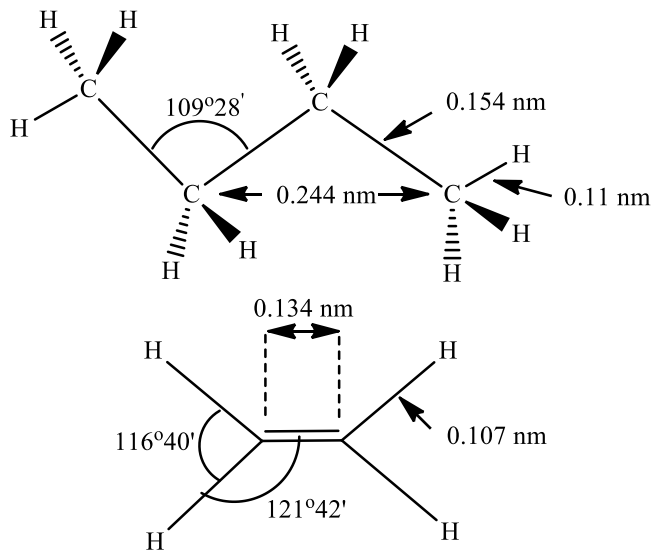
Методические указания

Главным структурным элементом, определяющим реакционную способность алкенов (олефинов), является двойная связь, представляющая собой сочетание σ - и π -связей (sp^2 -гибридизация). При сравнении структурных и энергетических параметров молекул алканов и алкенов видно, что двойная связь значительно короче и прочнее ординарной связи.

Однако энергия двойной связи меньше, чем энергия двух ординарных на 92,1 кДж/моль. Поэтому двойная связь легко переходит в две ординарные σ -связи путем присоединений по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. Скорость такого присоединения определяется характером присоединяющейся молекулы и характером заместителей у двойной связи.

Типичным представителем олефинов является этилен. Молекула этилена плоская с валентными углами, близкими к 120° . Это соответствует sp^2 -гибридизации обоих атомов углерода. В рамках модели гибридных орбиталей связи C–H образуются путем перекрывания sp^2 -гибридных АО углерода и

1 s -орбитали водорода. Связь C–H в этилене (1,076 Å, 108 ккал/моль) короче и прочнее связи C–H в этане (1,095 Å, 98 ккал/моль), который образован перекрыванием sp^3 -гибридной орбитали углерода и 1 s -орбитали водорода. Это означает, что sp^2 -орбиталь более короткая и более электроотрицательная по отношению к sp^3 -орбитали атома углерода. σ -Связь двух атомов углерода в этилене образуется за счет перекрывания двух эквивалентных sp^2 -гибридных орбиталей каждого из атомов углерода, тогда как π -связь появляется при перекрывании двух негибридных p_z -орбиталей каждого из атомов углерода. Эти орбитали параллельны, что обеспечивает их максимальное перекрывание. π -Связь обладает плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости всей молекулы этилена:



Суммарное распределение электронной плотности σ - и π -связей между атомами углерода в этилене сильно отличается от того, которое можно представить на основе только σ -связи или только π -связи. Вращение вокруг углерод–углеродной связи должно сопровождаться нарушением перекрывания p_z -орбиталей и, поэтому, энергетический барьер для такого вращения должен быть достаточно высоким.

Z, E-номенклатура алкенов является более универсальной, чем *цис*-, *транс*- номенклатура. Она позволяет однозначно относить алкены к *E*- или *Z*-ряду при любом наборе заместителей при двойной связи.

Поскольку в углерод-углеродной двойной связи π -электроны пространственно наиболее доступны, естественно ожидать, что они должны экранировать молекулу от атаки нуклеофильными реагентами. Поэтому наиболее характерными реакциями двойной углерод-углеродной связи являются реакции, инициируемые электронодефицитными частицами, такими как X^+ и X^- (радикалы можно рассматривать как электронодефицитные частицы, поскольку они стремятся присоединить еще один электрон для образования связи), причем катионы индуцируют гетеролитическое, а радикалы – гомолитическое расщепление π -связи. Первое преобладает в полярных растворителях, а второе – в неполярных, особенно при воздействии света.

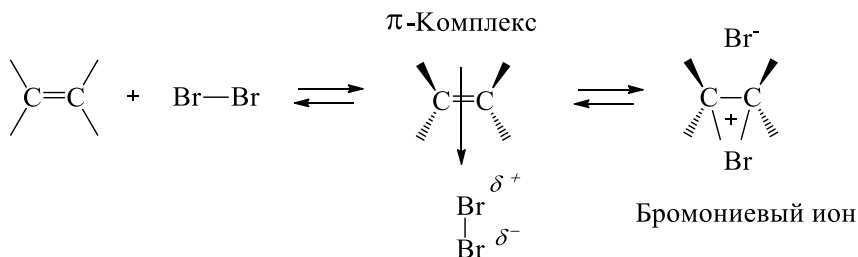
Алкены реагируют с бромом и хлором с образованием продуктов присоединения по двойной связи одной молекулы галогена с выходом близким к количественному. Фтор слишком активен и вызывает деструкцию алкенов.

Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев является обратимой реакцией, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов.

Присоединение брома и хлора к алкенам происходит по ионному, а не радикальному механизму. Этот вывод следует из того, что скорость присоединения галогена зависит от облучения, присутствия кислорода и других реагентов, которые инициируют или тормозят радикальные процессы. Для этой реакции предложен механизм, который включает несколько последовательных стадий. На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи. Атом галогена приобретает некоторый частичный положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат – π -комплекс или комплекс с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-либо конкретным

атомом углерода, в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора.

Поскольку он образуется на определяющей скорость стадии реакции, следовало бы ожидать, что и интермедиат, и переходное состояние, которое предшествует его образованию, могут быть стабилизированы электронодонорными заместителями, то есть такими заместителями, которые могли бы увеличить скорость электрофильного присоединения, а противоположный эффект наблюдался бы при наличии электроноакцепторных заместителей.

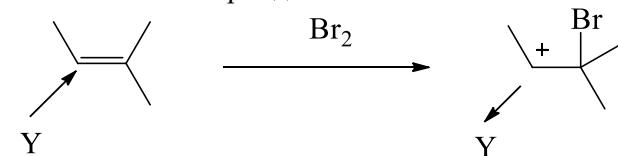
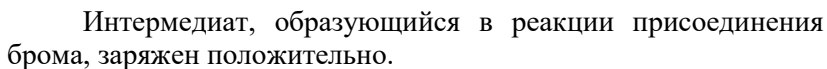


(Комплекс с переносом заряда – КПЗ)

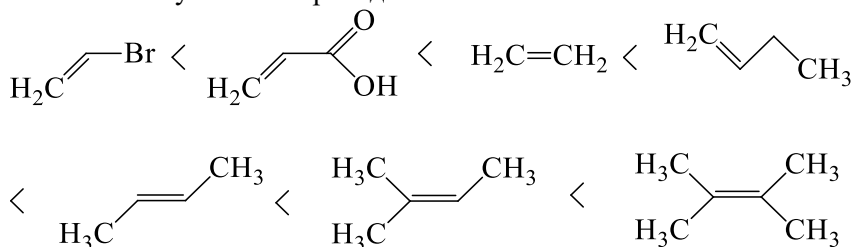
Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br–Br и вакантная p -орбиталь sp^2 -гибридизованного атома углерода перекрывается с p -орбиталью «неподеленной пары» электронов атома галогена, образуя циклический бромониевый ион.

На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию вицинального дибромид. Эту стадию формально можно рассматривать как нуклеофильное замещение S_N2 у атома углерода, где уходящей группой (нуклеофугом), является Br^+ .

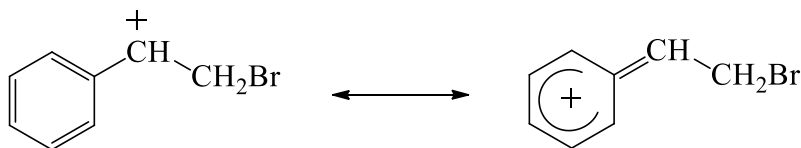
Образование продуктов присоединения с участием растворителя или какого-либо другого «внешнего» нуклеофильного агента называется реакцией сопряженного присоединения.



Относительные скорости реакций некоторых алкенов в аналогичных условиях приведены ниже:



24



Таким образом, для олефинов наиболее типичны реакции присоединения. Однако следует иметь в виду, что олефины способны и к реакциям замещения, причем некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов. Наиболее легко замещается водород у α -углеродного атома по отношению к двойной связи благодаря σ - π -сопряжению (сверхсопряжению): орбитали СН-связей в α -положении к двойной связи в некоторой степени перекрываются с негибридованными орбиталями π -связей. При разрыве таких СН-связей образуется радикал, стабилизированный сопряжением.

В реакциях присоединения двойная связь обычно выступает как донор электронов. Поэтому для олефинов характерна реакция электрофильного присоединения (A_E).

Один из высших гомологов этилена – *цис*-9-трикозен (мускалур – половой аттрактант самки домашней мухи) является феромоном – привлекает самцов домашней мухи. С помощью таких веществ осуществляют направленную борьбу с вредными насекомыми, привлекая самцов а затем, применив инсектициды, их уничтожая:



В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:

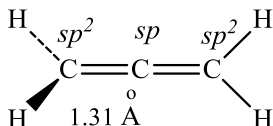
- 1) алкадиены с кумулированными двойными связями – аллен и его гомологи;
- 2) алкадиены с сопряженными двойными связями – дивинил и его гомологи;
- 3) алкадиены с изолированными двойными связями.

Для углеводородов третьего типа характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, только в них принимают участие не одна, а обе связи с большей или меньшей селективностью.

Диеновые углеводороды первых двух типов проявляют своеобразные свойства. Алкадиены с сопряженными двойными связями отличаются образованием единого π -электронного облака, вдоль сопряженной системы (перекрываются четыре атомные p -орбитали с образованием четырех молекулярных орбиталей). Делокализация электронного облака приводит к выравниванию длин связей, что энергетически выгодно. Все четыре атома углерода в бутадиене sp^2 -гибридизованы. Поэтому атака 1,3-бутадиена возможна как в положения 1–2, так и в положения 1–4.

Особое внимание следует обратить на большое практическое значение алкадиенов – синтезе высокомолекулярных соединений, а также карбо- и гетероциклов.

Кумулированные диены (аллены, 1,2-диены) имеют следующее строение:



В аллене оба крайних атома находятся в sp^2 -гибридном состоянии и, следовательно, тригональны. Центральный атом углерода sp -гибридизован и две метиленовые группы при нем расположены линейно друг к другу. Две негибридизованные p -орбитали центрального углеродного атома образуют две π -связи в результате перекрывания с p -орбиталями обоих крайних атомов углерода. Поскольку две p -орбитали центрального углерода ортогональны, две π -связи расположены также ортогонально друг к другу. Из этого следует, что заместители при крайних атомах углерода располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Пентадиен-2,3 (1,3-диметиаллен) не имеет плоскости и центра симметрии, но имеет хиральную ось и, следовательно, хирален.

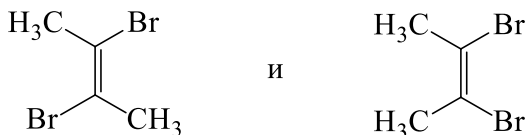
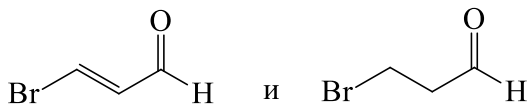
Кумулированные диены относятся к числу соединений, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к реагентам самой различной природы. Высокая степень ненасыщенности 1,2-диенов проявляется прежде всего в

их склонности к димеризации и участию в различного рода процессах циклообразования. Для алленов характерны реакции присоединения различных электрофильных реагентов. Отличительной особенностью алленов является изомеризация их в алкины или сопряженные диены. Все это определяет чрезвычайно широкий спектр химических свойств алленов.

Задания для письменных ответов

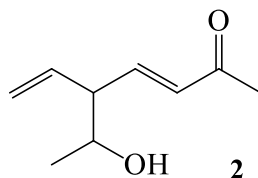
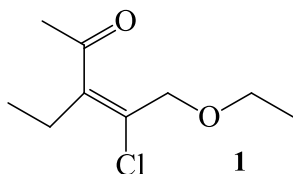
1. Отличаются ли геометрические изомеры по температурам кипения, плавления, плотности, дипольным моментам? Дайте объяснение.

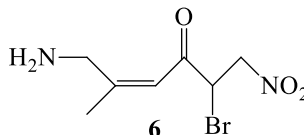
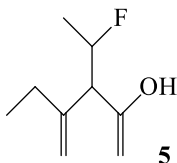
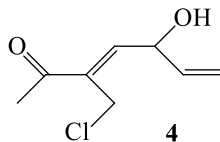
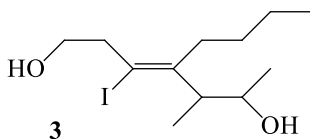
2. Укажите, какое соединение из приведенных пар имеет больший дипольный момент:



3. Дипольные моменты *цис*- и *транс*- дихлорэтилена равны 1,89 и 0,00 Д соответственно. Объясните разницу.

4. Назовите приведенные ниже соединения по систематической номенклатуре:





5. Напишите структурные формулы указанных соединений:

- а) (*E*)-3-изопропил-4-хлоргексен-3-он-2;
- б) (*Z*)-4-амино-2-винилпентен-2-овая кислота;
- в) (*Z*)-4-амино-3-пропаргилпентен-3-он-2;
- г) 5-аллил-2-гидроксигептин-3-диовая кислота.

6. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) (*E*)-3-бром-4-третбутил-5,6-диметилундецен-2;
- б) (*Z*)-2-хлор-2-этилпентен-3-овая кислота;
- в) (*Z,Z*)-цис-2-бром-5-изопропилоктадиен-2,4;
- г) (*E*)-3,4-диизопропил-2-метилгептен-3;
- д) 2-бром-4-этилгекс-1-енон-3;
- е) (*E*)-транс-1-амино-2-метоксипентадиен-2,4.

7. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:

- а) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$;
- б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$;
- в) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$;
- г) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CHF}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$.

8. Сколько геометрических изомеров имеет:

- а) гексадиен-2,4; б) гептадиен-2,4;
- в) октадиен-2,6; г) декадиен-1,8?

9. Установите строение алкильодида, который при нагревании с HI дает изобутан, а с натрием образует 2,5-диметилгексан. Приведите схемы реакций.

10. Какие соединения образуются при взаимодействии

пропилена с НВг в присутствии пероксидов? Приведите механизм реакции. Способны ли HCl и HI к такому взаимодействию? Объясните.

Подготовка к выполнению опытов

1. Реакция этилена с бромной водой

В сухую пробирку наливают 5 мл смеси для получения этилена (этиловый спирт и конц. серная кислота в объемном отношении 1:2). При этом образуется этилсерная кислота – кислый сложный эфир.

В реакционную смесь помещают несколько кипятильников (кусочков битого фарфора) для равномерного кипения реакционной смеси, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе. В середину газоотводной трубки вставляют хлоркальциевую трубку с натронной известью (в виде кусочков).

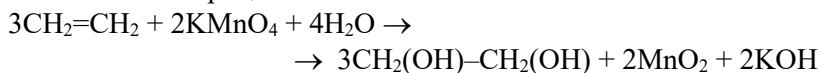
В штатив ставят пробирку с 2 мл бромной воды. Пробирку со смесью для получения этилена осторожно нагревают, следя за тем, чтобы вспенивающуюся жидкость не перебросило в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен пропускают через бромную воду, которая быстро обесцвечивается (качественная реакция на кратные связи).

Вода – полярный растворитель, поляризующий молекулы брома; она облегчает протекание реакции электрофильного присоединения брома к этилену.

2. Реакция этилена с водным раствором KMnO₄

В пробирку наливают 2 мл 2%-го раствора перманганата калия, добавляют 0,5 мл 10%-го раствора соды и пропускают этилен. Фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, образуется хлопьевидный осадок бурого цвета. Если этилен пропускать долго, то осадок может раствориться. При окислении этилена в условиях реакции Вагнера образуется двухатомный спирт – этиленгликоль.

Химизм процесса:



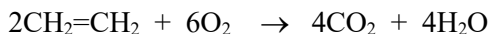
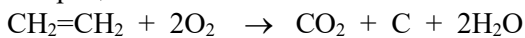
3. Окисление этилена в кислой среде

В пробирку наливают 2 мл 1%-го раствора KMnO_4 , добавляют 1 каплю конц. H_2SO_4 , и пропускают этилен. Раствор быстро обесцвечивается, бурные хлопья не образуются, так как окисление проходит более глубоко.

4. Горение этилена

Поджигают этилен у конца газоотводной трубки. Этилен горит светящимся пламенем. Вносят в пламя этилена крыжку от тигля. Объясните, почему на крышке образуется черное пятно. В избытке кислорода имеет место полное окисление.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 4

Алкины (ацетиленовые углеводороды) (2 ч)

Программные вопросы

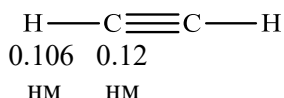
Алкины. Номенклатура и изомерия алкинов. Способы образования тройной связи. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена. Описание тройной связи на основе представления об *sp*-гибридизации. Физические свойства и основные спектральные характеристики алкинов. Химические свойства алкинов: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке, реакция Кучерова, присоединение спиртов, карбоновых кислот, галогеноводородов, цианистого водорода, реакции Фаворского и Реппе на основе ацетилена. Оксосинтез с использованием алкинов. Нуклеофильное присоединение по тройной связи. Превращение ацетилена в винилацетилен, промышленное значение этой реакции. Циклоолигомеризация алкинов, алкины как диенофилы.

Окислительные превращения алкинов. Кислотные свойства терминальных ацетиленов, ацетилениды металлов, реактивы Иодича. Использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе. Карбин.

Литература: 9, 18, 22–24, 27–29.

Методические указания

При рассмотрении химических свойств ацетиленовых углеводородов следует учитывать особенности тройной связи. По сравнению с алкенами, алкины несколько менее активны в реакциях электрофильного присоединения и более активны в реакциях с нуклеофилами (амины, алкоголяты). Эти особенности ацетиленовой группировки объясняются ее строением. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в sp -гибридном состоянии. Между тем, чем ближе доля s -орбитали в гибридном состоянии, тем ближе электроны находятся к ядру и, следовательно, тем труднее эти электроны вовлекаются в химические превращения с участием электрофилов. С другой стороны ядра атомов углерода в ацетилене гораздо более доступны для нуклеофильных реагентов благодаря его линейному строению:



Этими же особенностями ацетиленовой группировки объясняется и значительная кислотность ацетиленов с концевой ацетиленовой связью. Ацетилен на 18 порядков более сильная кислота, чем этилен, и только на 6 порядков его кислотные свойства слабее воды.

Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи $\text{C}-\text{H}$ благодаря тому, что в sp -гибридной форме углеродный атом значительно сильнее удерживает электроны, чем в sp^2 - и sp^3 -гибридных формах. Электронная пара связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле ацетилена ближе к ядру углерода, чем в случае этилена, и атом водорода способен легче отрываться в виде протона.

Задания для письменных ответов

1. Выведите структурные формулы всех изомерных ацетиленовых углеводородов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их по рациональной и систематической номенклатурам.

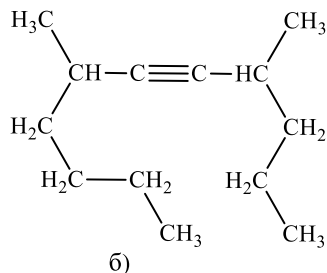
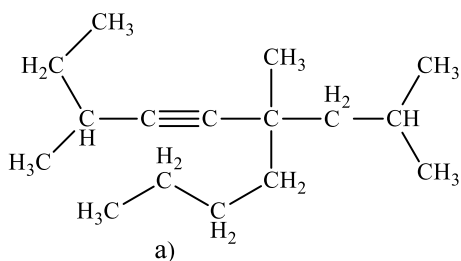
2. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2-метилпентана и назовите их по номенклатуре ЮПАК.

3. Какое диалогенпроизводное следует взять для получения:

а) пропилацетилена; б) метилизопропилацетилена; в) дивинилацетилена; г) пентилтретбутилацетилена? Составьте схемы соответствующих реакций.

4. Какое соединение образуется при последовательном действии на 1-бутин амида натрия, а затем йодистого этила?

5. Назовите следующие соединения по рациональной и систематической номенклатуре:



6. При помощи какой реакции можно отличить пропилацетилен от метилэтилацетилена?

7. Какой дибромид образуется при действии 1 моля брома на аллилацетилен?

8. Напишите структурные формулы карбоновых кислот, образующихся при окислении хромовой смесью 1-гексина и 3-гексина.

9. Сколько σ - и π -связей содержится в молекуле 2-метил-4-октина?

Подготовка к выполнению опытов

1. Получение ацетилена и его горение

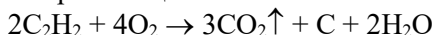
В пробирку помещают кусочек карбида кальция, приливают 1 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки.

Наблюдают характер пламени. Затем меняют газоотводную трубку на изогнутую с широким отверстием и снова поджигают ацетилен. Вносят в пламя крышку от тигля. На крышке образуется черное пятно сажи. Имеет ли ацетилен запах?

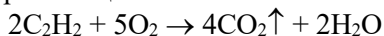
Химизм процесса:



Неполное сгорание ацетилена:



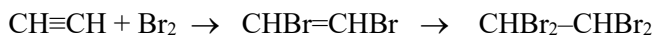
Полное сгорание ацетилена:



2. Реакция ацетилена с бромной водой

Закрывают пробирку с карбидом кальция и водой пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и пропускают ацетилен через бромную воду. Реакция осуществляется по механизму электрофильного присоединения (A_E). Первая стадия – образование π -комплекса – при реакции с ацетиленом идет медленнее, чем при реакции с этиленом, т.к. π -электронное облако ацетилена, имеющее цилиндрическую симметрию, поляризуется труднее, чем π -электронное облако этилена. Образование π -комплекса – лимитирующая стадия реакции присоединения брома к тройной связи.

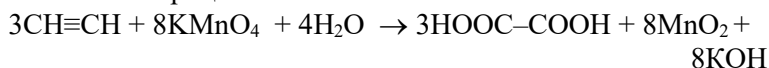
Химизм процесса:



3. Окисление ацетилена перманганатом калия

В пробирку наливают 1 мл раствора перманганата калия, добавляют такой же объем раствора карбоната натрия и затем пропускают через полученный раствор ацетилен. Постепенно фиолетовая окраска раствора исчезает, появляется хлопьевидный осадок MnO_2 бурого цвета. При окислении ацетилена образуется смесь веществ, частично происходит образование HCOOH и полное окисление до CO_2 .

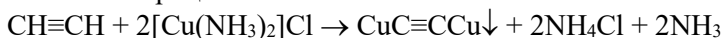
Химизм процесса:



4. Получение ацетиленида меди

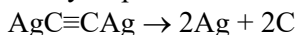
В пробирку наливают 2–3 мл бесцветного аммиачного раствора хлорида меди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и пропускают через раствор ацетилен. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет, затем выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди (I).

Химизм процесса:



Ацетилениды образуют лишь углеводороды, содержащие водород при углероде с тройной связью (проявление кислотных свойств 1-алкинов).

Суспензированные в воде ацетилениды меди и серебра в условиях опытов не представляют опасности. В сухом состоянии при нагревании или при ударе они взрываются с образованием свободных углерода и металла:



5. Растворимость ацетилена в воде и в ацетоне

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

В обычных условиях растворимость ацетилена в ацетоне в 25 раз превышает растворимость его в воде: в 5 мл воды растворяется 5 мл ацетилена, а в 5 мл ацетона – 125 мл ацетилена.

Лабораторное занятие № 5

Ароматические углеводороды (арены) (6 ч)

Программные вопросы

Ароматические углеводороды (арены). Бензол и его гомологи, номенклатура, изомерия. Источники ароматических углеводородов. Электронное строение бензольного кольца и химические свойства бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, термохимия гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена

(«необратимый катализ» Зелинского), изомеризация дьюаровского бензола. Понятие об ароматичности, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий- катионы, циклопентаденилий-анион, азулен, аннулены.

Физические свойства и основные спектральные характеристики бензола и его гомологов. Гидрирование бензола, восстановление натрием в жидком аммиаке до дигидробензола (Берч). Реакции ароматического электрофильного замещения: сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование. Значение этих реакций для переработки ароматических углеводородов, представление об их механизме и его экспериментальном обосновании.

π - и σ -Комплексы, пентаденильная π -электронная система, ее несвязывающая МО и характер распределения электронной плотности. Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Реакции радикального замещения и присоединения. π -Комплексообразование аренов с переходными металлами.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных арениевых ионов. Деалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения в боковой цепи, бензильная π -электронная система. Стирол, фенилацетилен.

Дифенил- и трифенилметан, их получение и свойства. Кислотные свойства углеводородов, шкала $C-H$ -кислотности, карбанионы, их электронное строение и факторы, определяющие относительную стабильность. Ди- и трифенилметановые красители. Стильбен, толан.

Дифенил, способы его получения, строение. Представление о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень копланарности бензольных колец.

Зависимость сопряжения π -электронных систем от степени копланарности бензольных ядер и ее проявление в электронных спектрах производных дифенила. Аromaticность дифенила, реакции электрофильного замещения, ориентация в этих реакциях и влияние на нее заместителей. Атропоизомерия в ряду дифенила.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и aromaticность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке, окисление и влияние заместителей на направление этой реакции. Реакции электрофильного замещения; факторы, влияющие на ориентацию в этих реакциях.

Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Синтез антрацена из соединений бензольного ряда. Электронное строение и aromaticность. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Фотоокисление и фотодимеризация. Антрацен в диеновом синтезе. Триптицен.

Фенантрен. Изомерия и номенклатура производных. Электронное строение и aromaticность. Синтез Пшорра. Реакции гидрирования, окисления, электрофильного присоединения и замещения. Понятие о природных соединениях с ядром фенантрена.

Полибензолы: пирен, перилен, коронен, гелицены. Бенз[*a*]пирен: понятие о канцерогенных соединениях. Оптическая активность гелиценов.

Литература: 2, 5–9, 12–15, 21–24.

Методические указания

Все aromaticческие углеводороды рассматриваются как производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Изучение современной структуры бензола позволит выяснить химические особенности aromaticческих углеводородов, которые определяются в первую очередь наличием в их молекулах циклической планарной сопряженной ($4n+2$ электронов) системы. Арены склонны к

таким реакциям, в результате которых сохраняется ароматичность, т.е. к реакциям замещения. В реакции, сопровождающиеся нарушением ароматичности, арены вступают только в жестких условиях. К таким реакциям относятся реакции окисления и присоединения. При изучении этого класса органических соединений наглядно проявляется взаимное влияние атомов в молекуле. Необходимо изучить правила замещения в бензольном ядре, имеющие большое практическое значение и позволяющие предвидеть ход реакции.

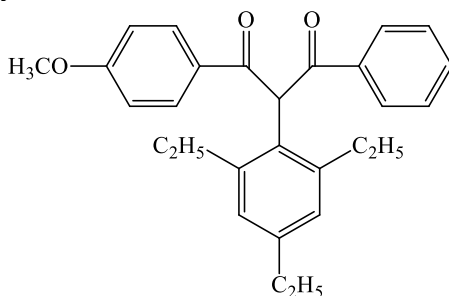
Задания для письменных ответов

1. Используя реакцию Вюрца-Фиттига, получите следующие ароматические углеводороды: пропилбензол, *м*-ксилол, 1,4-диэтил-бензол, 1,3-дипропилбензол.

2. 1-Метил-4-хлорбензол подвергли хлорированию при нагревании в отсутствие катализатора. Полученное соединение, содержащее два атома хлора, кипятили с водой в присутствии соды. Какой продукт был получен в результате реакции?

3. Хлорирование толуола проведено при нагревании в отсутствие катализатора. Продукт подвергнут реакции с цианистым калием, а затем с бромом в отсутствие катализатора при нагревании. Какое вещество образовалось?

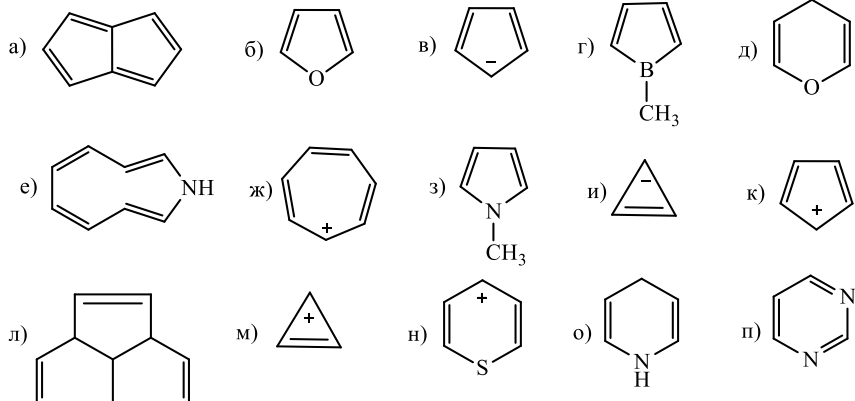
4. В распоряжении имеются бензол, анизол (метилфениловый эфир), этилбромид, ацетофенон (метилфенилкетон) и любые неорганические реагенты. Предложите путь синтеза данного соединения:



5. Получите 2-бутил-5-метоксианилин из хлорбензола и других необходимых реагентов.

6. Из анизола и других необходимых реагентов получите 1,3,5-триметоксибензол, используя реакцию нуклеофильного замещения галогена.

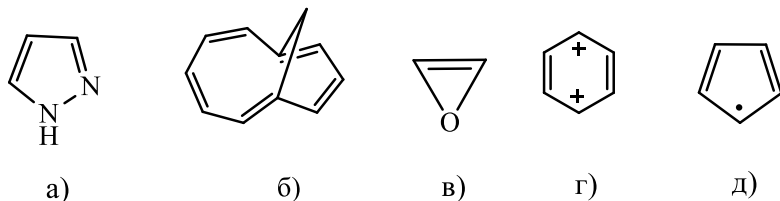
7. Среди приведенных ниже структур выберите ароматические, неароматические и антиароматические:



8. Является ли коронен ароматическим и почему?

9. Написать и дать названия изомерным ароматическим углеводородам состава C_9H_{12} .

10. Какие из приведенных ниже структур являются ароматическими, неароматическими и антиароматическими?



11. Предложите путь синтеза 1,2,4,5-тетрамethylбензола (дурила) исходя из ацетилена и любых необходимых реагентов.

12. Выведите структурные формулы всех трехзамещенных гомологов бензола состава $C_{10}H_{14}$ и назовите их.

13. Какие ароматические углеводороды образуются при каталитической дегидроциклизации октана?

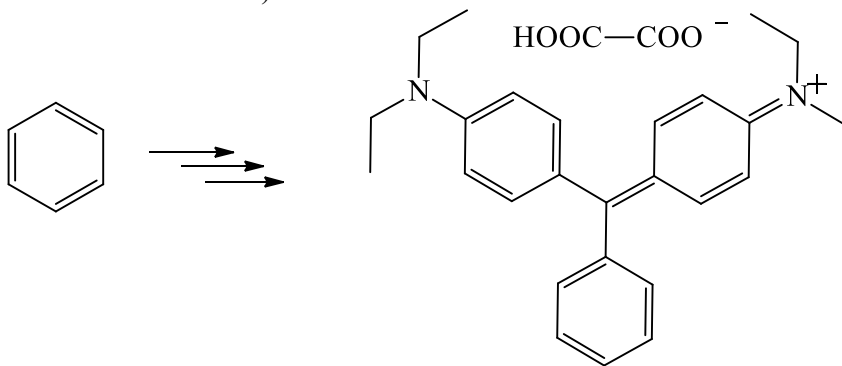
14. Какое соединение получится, если смесь циклогексана

и циклопентана нагреть до 300°C в присутствии платины?

15. Какие продукты образуются при озонлизе 1,2,4-три-метилбензола?

16. Какое соединение получится, если смесь бензола и хлора облучать солнечным светом?

17. Исходя из бензола и других необходимых реагентов предложите схему синтеза антисептического препарата бриллиантового зеленого (его 1%-й спиртовой раствор называется зеленкой):

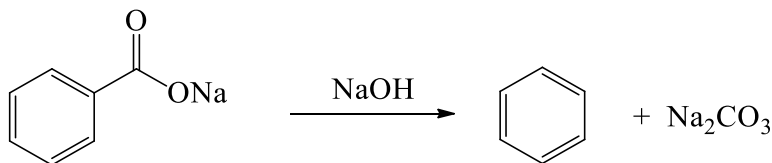


Подготовка к выполнению опытов

1. Получение бензола из бензойнокислого натрия

В сухую пробирку поместить немного заранее приготовленной смеси из бензоата натрия и натронной извести (1:1). Пробирку в штативе закрепить горизонтально и закрыть пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в другую пробирку с водой, охлажденной льдом. Реакционную пробирку нагреть в пламени горелки. Чтобы бензол переходил в приемник, вначале следует нагреть верхнюю часть пробирки, а затем реакционную смесь. Через некоторое время в приемнике на поверхности воды появляется маслянистое пятно бензола. После того как реакционная пробирка остынет, ее надо открыть. При этом ощущается характерный запах бензола.

Химизм процесса:



2. Действие бромной воды на бензол

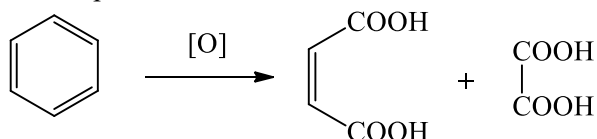
В пробирку поместить 1,5 мл бромной воды и 1 мл бензола. Содержимое пробирки энергично взболтать и дать отстояться. Нижний слой (бромная вода) обесцвечивается, а верхний слой (бензол) окрашивается в коричневато-желтый цвет. Бром легче растворяется в бензоле, чем в воде, и поэтому переходит в верхний слой бензола.

3. Окисление ароматических углеводов

В две пробирки поместить по 1 мл 5%-го раствора перманганата калия и по 1 мл разбавленной (2н) серной кислоты. Затем в одну из них добавить бензол, а в другую – толуол. Пробирки закрыть пробками со вставленными вертикально стеклянными трубками и нагреть на водяной бане. В пробирке с толуолом наблюдается побурение и выпадение осадка, а в другой никаких изменений не происходит. Бензол очень стоек к окислению, более стоек, чем парафин. Ароматическое ядро более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ядром углеводородные радикалы. Как бы ни была сложна боковая цепь, при действии сильных окислителей она разрушается, за исключением атома углерода, ближайшего к ядру. Атом углерода, соединенный с ароматическим ядром, окисляется до карбоксильной группы.

В условиях энергичного окисления ($\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5) бензол окисляется до малеиновой и щавелевой кислот.

Химизм процесса:



4. Бромирование ароматических углеводородов (*тяга!*)

Для проведения опыта необходимы две сухие пробирки. В одну пробирку поместить 1 мл бензола, в другую – 1 мл толуола. В обе пробирки прилить по 0,5 мл раствора брома в четыреххлористом углеводе. Пробирки закрыть пробкой с вертикально вставленной трубкой и энергично встряхивать в течение 1–2 мин. Признаком реакции бромирования является выделение бромистого водорода, дымящего на воздухе, и обесцвечивание брома. В пробирке с бензолом реакция не обнаруживается, толуол в этих условиях бромится медленно, но отчетливо. Пробирки поместить в кипящую водяную баню. Толуол при этом бромится очень легко, а бромирование бензола не происходит даже при кипячении. Бромирование толуола может протекать по двум направлениям в зависимости от условий проведения реакций. В присутствии катализатора галоген включается в ядро по механизму электрофильного замещения (что характерно и для бензола):

Без катализатора, при нагревании или освещении реакция протекает по радикальному механизму с образованием бензилбромида.

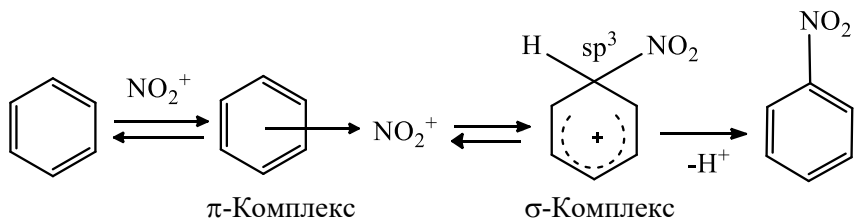
5. Нитрование ароматических углеводородов (*тяга!*)

В большой пробирке смешать 2 мл конц. серной кислоты с 1,5 мл конц. азотной кислоты. К полученной смеси прилить по каплям 1,5 мл бензола, сильно встряхивая содержимое пробирки (температура не должна подниматься выше 40°C), охлаждая в случае необходимости водой. Закрыв пробирку трубкой с воздушным холодильником, нагревать ее 15 мин на водяной бане до 60°C, встряхивая. Затем реакционную смесь охладить и вылить в стаканчик с 10 мл ледяной воды. На дно опускаются капли тяжелого нитробензола, мутного от присутствия влаги.

Атакующей частицей является нитроний-катион NO_2^+ , который образуется при взаимодействии азотной и серной кислот.

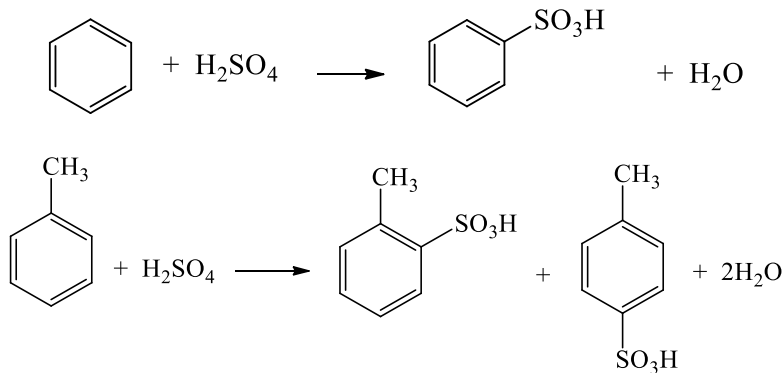
Химизм процесса:





6. Сульфирование ароматических углеводородов

В две пробирки поместить по 1 мл углеводородов (в первую бензол, во вторую толуол) и добавить по 1,5 мл конц. серной кислоты. Пробирки закрыть пробками с вертикально вставленными трубками и нагреть на кипящей водяной бане, часто встряхивая смесь. Нагревание вести до растворения углеводородов. Отметить различия во времени, которое потребовалось для полного растворения исследуемых углеводородов при одинаковом режиме нагревания и встряхивания. После окончания растворения пробирки охладить и вещества из них вылить в стаканчики с 10 мл воды и отметить, выделяется ли исходный углеводород или продукт реакции.



7. Получение фенолфталеина

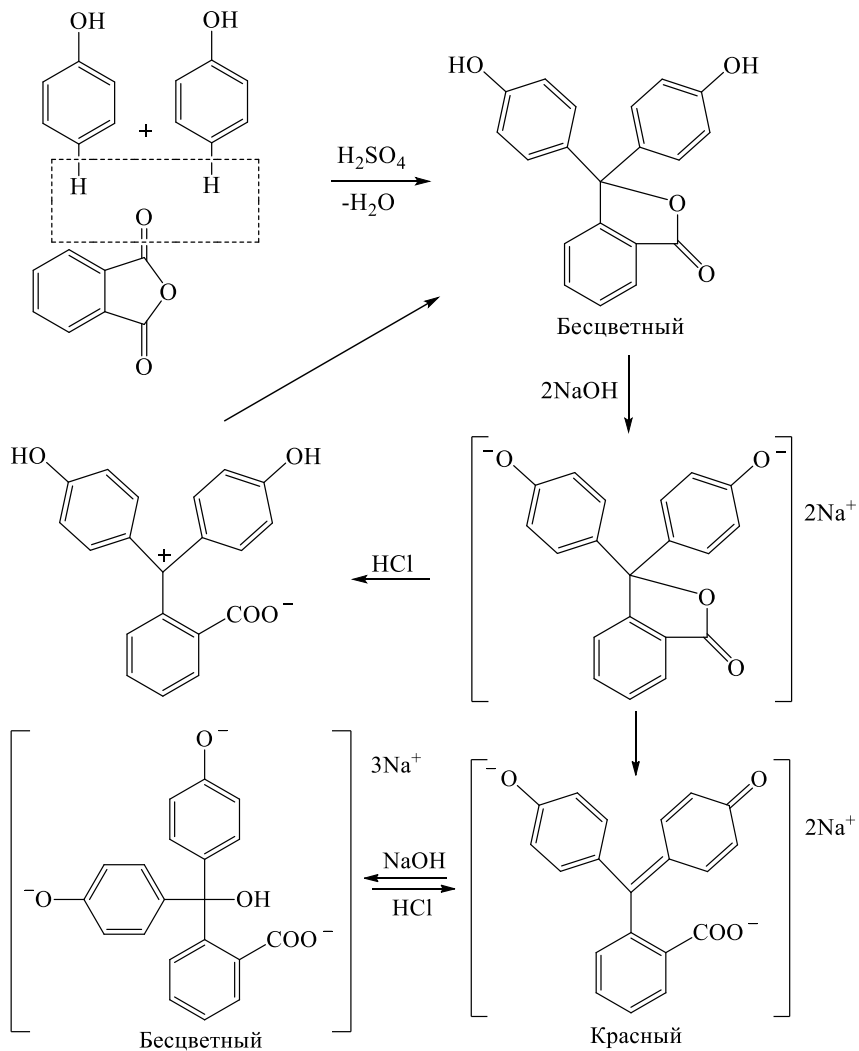
В пробирке смешать при встряхивании 0,05–0,1 г тонкорастертого фталевого ангидрида с двойным количеством фенола, а затем к смеси добавить 1–2 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно нагреть 2–3 мин до расплавления смеси и образования темно-красного окрашивания. К остывшей массе, содержащей фенолфталеин,

прилить при встряхивании 5 мл горячей воды. К 3–5 каплям водного кислого раствора фенолфталеина, помещенного в пробирку, прибавить 2н раствор гидроксида натрия. Появляется малиновое окрашивание. При добавлении избытка гидроксида натрия окраска исчезает. К полученной сильнощелочной бесцветной жидкости добавить по каплям соляную кислоту. Раствор сначала становится малиновым, а при избытке кислоты – бесцветным.

Фталевый ангидрид в присутствии серной кислоты или хлорида цинка вступает в реакцию конденсации с фенолом, имеющими незамещенный водород в *n*-положении кольца. При этом образуются производные трифенилметана.

В присутствии гидроксида натрия бесцветный фенолфталеин претерпевает структурные изменения с разрывом лактонного кольца и образованием дианиона хиноидного строения красного цвета ($\text{pH} = 8,2\text{--}10$), в котором отрицательный заряд делокализован за счет сопряжения. При действии избытка гидроксида натрия на натриевое производное фенолфталеина происходит атака гидроксил-иона на метановый атом углерода и образование карбинола. При этом исключается возможность образования хиноидной формы и образуется бесцветный трианион карбинольной формы фенолфталеина – происходит обесцвечивание фенолфталеина. При добавлении кислоты отщепляется гидроксильная группа, появляется возможность образования хиноидной структуры и превращения происходят в обратной последовательности.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 6

Галогенопроизводные углеводов (6 ч)

Программные вопросы

Элементы стереохимии и оптическая изомерия органических соединений. Хиральность молекул. Асимметрический атом углерода. *R*-, *S*-Номенклатура. Проекционные формулы. Энантиомеры и рацематы. Конфигурационные ряды. *D,L*-Номенклатура. Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода, диастереомеры, эритро- и трео-формы, мезо-формы. Число стереоизомеров. Способы разделения (расщепления) рацематов (работы Пастера). Обращение конфигурации и рацемизация. Связь механизма реакции и стереохимии продуктов на примере реакции присоединения по двойной связи. Понятие об асимметрическом синтезе. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода.

Галогенопроизводные углеводов. Моногалогенопроизводные алифатических углеводов, их номенклатура и изомерия. Способы образования связи *C-Hal*: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы. Отличительные особенности синтеза и свойств фторалканов. Полярность связи *C-Hal* и ее зависимость от природы атома галогена.

Химические свойства моногалогеналканов: нуклеофильное замещение атомов галогенов и дегидрогалогенирование. Представление о механизмах S_N1 , $E1$, S_N2 , $E2$ как об «идеализированных» механизмах реакций нуклеофильного замещения и элиминирования и обоснование вкладов каждого из них данными кинетики и стереохимии. Зависимость соотношения продуктов реакции от природы и концентрации нуклеофила и основания, строения алкилгалогенида, природы растворителя; учет этих зависимостей в планировании синтеза с использованием химических свойств галогеналканов. Амбидентные ионы. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и с

кислотами Льюиса на примере реакции Фриделя-Крафтса как способ увеличения их электрофильной активности. Восстановление галогеналканов водородом, их взаимодействие с металлами: образование металлоорганических соединений, реакция Вюрца.

Полигалогенопроизводные простейших углеводов. Способы получения: хлорирование метана, галоформная реакция. Комбинация реакций галогенирования алканов, присоединения галогенов к ненасыщенным соединениям и дегидрогалогенирования как общий подход к синтезу полигалогеналканов на примере производных этана. Получение геминальных дигалогенопроизводных из карбонильных соединений и присоединение дигалокарбенов по двойной связи. Получение полифторпроизводных метана и этана, фреоны. Гексахлорциклогексан.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств. Хлорметилирование ароматических соединений (реакция Блана). Ди- и трифенилхлорметаны. Стабильные свободные радикалы и карбокатионы. Бензальхлорид и бензотрихлорид: получение хлорированием толуола, гидролиз.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Хлористый винил и хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение. Полихлорированные и полифторированные производные этилена, полимеры на их основе. Тефлон.

Ароматические галогенопроизводные. Способы получения. Галогенирование ароматических углеводов, синтез из солей диазония. Реакции, затрагивающие связь углерод-галоген. Особенности протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре, представление об их механизме, катализ, влияние заместителей. Нуклеофильное замещение с промежуточным образованием анион-радикалов (SR_N1). Взаимодействие арилгалогенидов с металлами: получение металлоорганических соединений, синтез алкилароматических соединений и диариллов. Дегидробензол и

механизм кинезамещения. Реакции электрофильного замещения. Понятие об индукционном и мезомерном эффектах заместителей в ароматическом ряду. Эффекты атомов галогенов как заместителей.

Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами, основные пути использования. Полихлорпроизводные дифенила и нафталина, их техническое значение.

Магний- и литийорганические соединения. Способы получения из галогенопроизводных и углеводородов, обладающих высокой $C-H$ -кислотностью. Значение растворителя в синтезе реактивов Гриньяра. Природа связи углерод-металл. Химические свойства: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенопроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, эпоксидами и углекислотой.

Литература: 6, 8, 11, 22, 27, 30.

Методические указания

Галогеноалканы — один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. С их помощью вводят в различные органические соединения алкильные радикалы, т.е. они являются алкилирующими реагентами. Наиболее характерны для них реакции нуклеофильного замещения (S_N), а также отщепления (E).

Скорость замещения различных галогенов определяется энергией связи $C-Hal$ (чем ниже энергия, тем легче ее разрыв), поляризуемостью (чем выше поляризуемость, тем легче разрыв связи) и устойчивостью уходящего иона (чем более устойчив анион, тем легче протекает реакция). Следовательно, связь $C-I$ разрывается легче, чем $C-Br$, а $C-Br$ легче, чем $C-Cl$.

Скорость замещения галогенов в алкилгалогенидах зависит от строения радикала, который определяет путь (механизм) реакции. Замещение может протекать мономолекулярно (S_N^1) либо бимолекулярно (S_N^2). Реакции S_N^1

характерны для третичных производных (двухстадийный асинхронный процесс), реакции S_N^2 свойственны первичным алкилгалогенидам (одностадийный синхронный процесс). Вторичные алкилгалогениды часто реагируют по смешанному типу $S_N^1 + S_N^2$). Замещение по S_N^1 -механизму часто сопровождается мономолекулярным отщеплением E_1 и образованием олефина.

В реакциях S_N^1 скорость процесса зависит исключительно от концентрации исходного алкилгалогенида; в реакциях S_N^2 скорость превращения зависит от концентрации субстрата и реагента (алкилгалогенида и нуклеофила).

Галогенопроизводные находят применение в различных областях органического синтеза (растворители – хлороформ, дихлорэтан; пестициды и ядохимикаты – гексахлоран; препараты медицинского назначения – фторотан).

Ароматические галогенпроизводные разделяются по строению, свойствам и методам получения на две группы: 1) соединения, содержащие галоген в ядре и 2) соединения, содержащие галоген в боковой цепи.

Галогены могут реагировать с ароматическими углеводородами тремя путями: а) присоединяться к бензольному кольцу, б) замещать водородный атом бензольного кольца с образованием галогенарила, в) замещать водородный атом в алкильной группе боковой цепи с образованием арилалкилгалогенида.

Хлорпроизводные технически и экономически наиболее доступны, бром- и йодпроизводные значительно дороже. Фторпроизводные в последнее время получают распространение вследствие ценных свойств, которые приобретают ароматические соединения при введении в них атомов фтора (повышение качества красителей, проявление биологических свойств, использование в технике).

Задания для письменных ответов

1. Приведите структурные формулы соединений
 - а) 1,4-дихлор-4-метилпентан;
 - б) 1-бром-4-хлор-2,3-диметилбутан;

- в) 5-фтор-1-пентин;
г) 3-йодпентен-4-ин.

2. Напишите реакции и приведите их механизмы.

Рассмотрите распределение зарядов в исходных соединениях и переходном состоянии:

- а) бромэтан + йодид натрия; б) 2-бромпропан + аммиак.

Сравните тип заряда переходных состояний этих реакций и выберите наиболее подходящий растворитель для их осуществления: спирт, ацетон.

3. На 1-бромбутан последовательно действовали спиртовым раствором гидроксида калия, бромом, затем снова спиртовым раствором щелочи и, наконец, аммиачным раствором нитрата серебра. Приведите структурную формулу полученного вещества и назовите его по систематической номенклатуре.

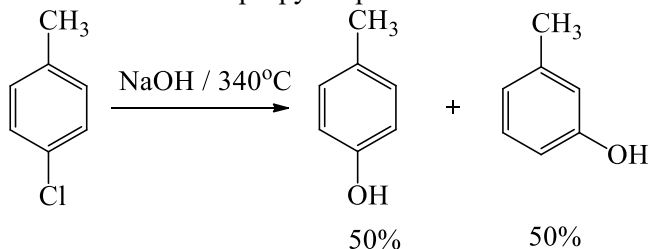
4. Предложите способы получения приведенных соединений из пропилена:

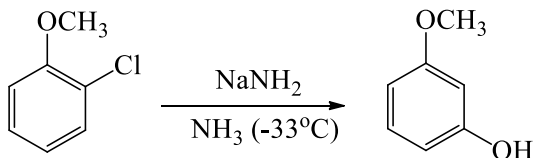
- а) 1,4-дихлорбутан; б) 1-бром-5-хлорпентан;
в) 2-хлор-3-бромгексан; г) 2,3-дибромпропанол.

5. Какое вещество получится, если *n*-хлортолуол обработать хлором при нагревании, а полученное дихлорпроизводное нагреть с водным раствором соды?

6. Напишите структурные формулы всех изомерных монобромпроизводных пропилбензола и назовите их.

7. Объясните, почему в следующих реакциях нуклеофильное замещение атома хлора сопровождается частичной или полной перегруппировкой:





Подготовка к выполнению опытов

1. Получение этилхлорида

В пробирку наливают 3 мл смеси этилового спирта и конц. H_2SO_4 (2:1), добавляют 0,1 г растертого в порошок хлорида натрия. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец, и очень осторожно нагревают (жидкость вспенивается). Поджигают выделяющийся этилхлорид у отверстия газоотводной трубки. При этом появляется пламя с характерной зеленой каймой.

2. Получение этилбромиды

В пробирку наливают 1,5 мл этилового спирта и 1 мл воды, затем добавляют по каплям при встряхивании и охлаждении 1,5 мл конц. H_2SO_4 . После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры в нее добавляют 1,5 г растертого в порошок бромида калия. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и укрепляют в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опускают в воду (1 мл), налитую в пробирку-приемник и охлаждают снаружи льдом. Содержимое пробирки подогревают и затем очень осторожно нагревают до кипения (образуется пена). Постепенно кристаллы бромида калия исчезают, а в пробирке-приемнике собираются бесцветные тяжелые капли этилбромиды. Пипеткой из пробирки-приемника удаляют верхний годный слой. Вносят каплю этилбромиды в пламя горелки (стеклянной палочкой). Пламя по краям окрашивается в зеленый цвет. Для обнаружения брома в этилбромиде можно использовать реакцию Бельштейна. Механизм реакции – S_N^2 .

Для смещения равновесия в реакцию вводят избыток этилового спирта и удаляют из реакционной смеси продукт реакции ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) по мере его образования. Воду добавляют в реакционную смесь для того, чтобы уменьшить летучесть HBr .

Процесс получения бромистого этила сопровождается несколькими побочными реакциями. Среди них следует отметить наиболее важные: образование диэтилового эфира и этилена, а также окислительно-восстановительные реакции.

3. Свойства хлороформа

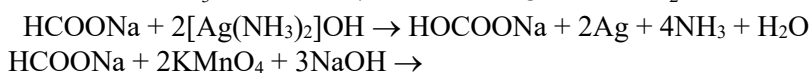
а) в пробирку наливают 1 мл хлороформа и 1 мл воды. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают. Через некоторое время образуется два слоя: нижний – хлороформ ($\rho = 1,499$), верхний – вода;

б) наливают в пробирку 1,5–2 мл хлороформа и добавляют несколько капель раствора йода с KI, смесь встряхивают. Нижний слой окрашивается в розовый цвет. Хлороформ хорошо растворяет йод; при встряхивании йод переходит из водного слоя в хлороформ, окрашивая его в розовый цвет;

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

Остаток щелочного гидролизата хлороформа делят на две части. К одной приливают свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида серебра, а к другой – несколько капель 1%-го раствора KMnO_4 . В первой пробирке выпадает металлическое серебро (реакция «серебряного зеркала»), во второй – раствор окрашивается в зеленый цвет (в щелочной среде перманганат восстанавливается в манганат, раствор которого и обуславливает цвет).

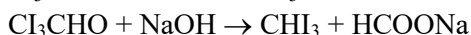
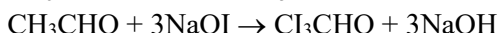
Химизм процесса:



4. Получение йодоформа

При встряхивании растворяют в пробирке 0,5 г йода в 1 мл спирта. К спиртовому раствору йода добавляют 5 мл воды (йод при этом выпадает в осадок), затем при встряхивании по каплям приливают 10%-й раствор NaOH до тех пор, пока не исчезнет бурый цвет йода и реакционная смесь не приобретет светло-желтую окраску. Избыток щелочи недопустим, т.к. щелочь гидролизует йодоформ. Для ускорения реакции пробирку осторожно подогревают в водяной бане (температура воды в бане 70–80°C). При охлаждении выпадает обильный осадок йодоформа в виде светло-желтых кристаллов со специфическим запахом.

Химизм процесса:



5. Цветная реакция на галоформы

В три пробирки наливают по 1 мл 10%-го раствора резорцина и по 5 капель 10%-го раствора NaOH. В первую пробирку добавляют 5 капель хлороформа, а во вторую – столько же бромформа, в третью – очень немного йодоформа. Смесь нагревают. Появляется окрашивание.

Лабораторное занятие № 7

Гидроксипроизводные углеводов (6 ч)

Программные вопросы

Одноатомные насыщенные спирты. Номенклатура, изомерия, классификация, Способы образования спиртовой гидроксильной группы: присоединение воды по связи C–C, гидролиз связи C–галоген, восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтеза с использованием металлоорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола. Электронная природа и полярность связей C–O и O–H, водородная связь и ее проявление в спектральных характеристиках и физических свойствах спиртов. Химические

свойства: кислотно-основные свойства, замещение гидроксильной группы при действии серной кислоты, галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиций общих представлений о механизме нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Синтез, свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, образование простых эфиров, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными. Окисление и дегидрирование спиртов; реакция Опенауэра. Основные пути применения спиртов.

Многоатомные спирты. Гликоли, способы их получения, химические свойства: окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой (реакция Малапрада), взаимодействие с борной кислотой, превращение в α -окиси, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, его свойства. Ди- и полиэтиленгликоли. Глицерин: методы синтеза, основанные на использовании пропилена; образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация. Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит. Ксилит, сорбит. Азотные эфиры многоатомных спиртов.

Ненасыщенные и ароматические спирты. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства и их особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Пропаргиловый спирт. Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства. Виниловый спирт и его производные. Виналацетат и полимеры на его основе.

Гидроксипроизводные ароматических углеводов. Номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенопроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола (Сергеев, Удрис). Химические свойства. Причины повышенной

кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей. Образование фенолятов, простых и сложных эфиров. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухерера). Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка (Фриса) сложных эфиров фенолов как способ ацилирования по кольцу. Конденсация фенолов с формальдегидом, фенолоформальдегидные смолы. Реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью: карбоксилирование, нитрозирование, азосочетание, введение ацильной группы (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

Многоатомные фенолы. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства, образование моно- и диэфиров, циклические эфиры пирокатехина. Гидрохинон и другие фенолы как проявители фотографических материалов. Представление о природных соединениях – производных пирокатехина. Резорцин: получение, реакции, характерные для фенолов, восстановление до дигидрорезорцина.

Флороглюцин: получение, образование эфиров, алкилирование йодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерному превращению (реакции с аммиаком и гидроксиламином). Понятие о льдообразующих веществах. Пирогаллол.

Простые эфиры. Номенклатура, классификация. Диалкиловые, эфиры: способы получения, взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса, расщепление, окисление. Образование гидроперекисей, их обнаружение и удаление. Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Краун-эфиры. Комплексообразование с ионами металлов. Применение в межфазном катализе.

α -Окиси: получение, изомеризация, взаимодействие с

галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магнийорганическими соединениями. Эпихлоргидрин.

Виниловые эфиры. Получение из ацетилен и этилена. Гидролиз и причины большей легкости его протекания по сравнению с диалкиловыми эфирами, полимеризация. Алкиловые эфиры фенолов: получение, расщепление при действии кислот и его механизм, перегруппировки. Алкоксигруппа как заместитель в реакциях ароматического электрофильного замещения. Дифениловый эфир: получение и применение.

Литература: 3, 8, 11, 15, 17, 24, 26, 29.

Методические указания

Гидроксилсодержащие органические соединения называются спиртами. Число гидроксильных групп определяет атомность спирта. Различный характер радикала (первичного, вторичного или третичного), по А. М. Бутлерову, определяет свойства спиртов.

Спирты несколько более слабые кислоты, чем вода, но более сильные кислоты, чем ацетилен.

Реакционная способность первичных, вторичных и третичных спиртов изменяется закономерно с ростом пространственных препятствий (уменьшается кислотность, затрудняется окисление). При изучении многоатомных спиртов обратите внимание на увеличение кислотных свойств в связи с увеличением атомности.

Химические превращения спиртов связаны с замещением водорода в функциональной группе OH; преобразованием гидроксильной группы (S_N -реакции), дегидратацией до алкенов (обратимая реакция), при этом протонирование гидроксильной группы усиливает способность к отрыву гидроксильной группы; образованием простых и сложных эфиров.

Усвоив общие способы получения спиртов, необходимо обратить внимание на промышленные способы получения этанола, используемого в производстве каучуков, фармацевтических препаратов. Он используется как

растворитель, горючее. Применяемый еще до настоящего времени способ получения этилового спирта из пищевого сырья (зерна, картофеля) методом брожения не может быть признан рентабельным и вытеснен практически синтетическими способами.

Фенолы – производные ароматических углеводов, у которых один или несколько атомов водорода в ядре замещены гидроксильными группами. Таким образом, функциональной группой фенолов, как и спиртов, является гидроксил. Но следует обратить внимание, что, несмотря на сходство общей формулы, фенолы отличаются от спиртов, в первую очередь, наличием кислотных свойств. Кислотность фенолов намного превышает таковую у спиртов, т.к. сопряжение неподелённой пары электронов гидроксильной группы с π -электронами бензольного ядра приводит к повышению электронной плотности ядра преимущественно в орто- и пара-положениях и, одновременно, к повышению кислотности гидроксильной группы. При изучении химических свойств фенолов, следует выделить типы реакций, характерные и для спиртов: реакции замещения водорода гидроксильной группы и реакции замещения гидроксила на различные атомы или атомные группы. Ароматические окиссоединения легко вступают в реакции электрофильного замещения.

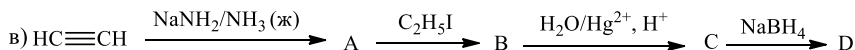
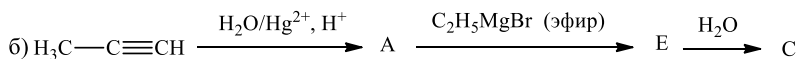
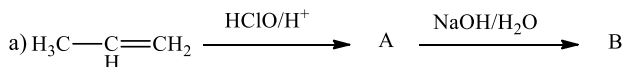
Задания для письменных ответов

1. Приведите структурные формулы соединений. Назовите их по рациональной номенклатуре:

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| а) 2-пентанол; | г) 2,3-диметил-3-пентанол; |
| б) 2-метил-2-бутанол; | д) 2,2,4-триметил-3-гексанол; |
| в) 4-метил-2-пентанол; | е) 3-гептанол. |

2. Объясните, почему третичные спирты устойчивы к окислителям в нейтральной и щелочной средах, но легко реагируют с ними в кислой среде? Напишите реакцию 3-метил-3-пентанола с KMnO_4 в воде в присутствии H_2SO_4 .

3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК спирты, которые являются конечными продуктами следующих превращений:

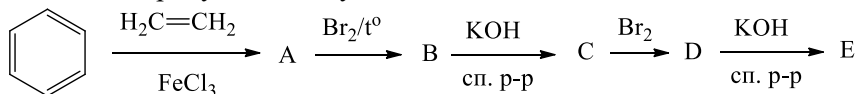


4. Соединение $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ при взаимодействии с металлическим натрием выделяет 2 моля водорода. При нагревании в присутствии Al_2O_3 превращается в соединение C_6H_{10} , легко полимеризующееся. Полимер при озонлизе образует 2,5-гександион. Установить строение и написать реакции.

5. Напишите структурные формулы изомерных ароматических гидроксисоединений состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ и назовите их.

6. Какие соединения получаются при щелочном гидролизе следующих соединений: хлорбензола, *o*-нитрохлорбензола, 2,4,6-тринитрохлорбензола? Для какого соединения реакция гидролиза идет труднее и почему?

7. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продукта в следующих синтезах:



Подготовка к выполнению опытов

1. *Растворимость спиртов, отношение их к индикаторам, горение*

а) в 4 пробирки наливают по 0,5 мл спиртов: этилового, пропилового, бутилового и амилового (или изоамилового). Отмечают запах спиртов. Амиловый (изоамиловый) спирт раздражает дыхательные пути, вызывает кашель, поэтому нюхать спирты надо осторожно. В каждую пробирку добавляют по 1 мл воды и содержимое пробирок встряхивают. Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде;

б) из каждой пробирки стеклянной палочкой наносят по капле растворов на синюю и красную лакмусовую бумагу. В пробирки добавляют по одной капле раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикаторов?

в) в фарфоровые чашки (или тигли) наливают по 2 мл спиртов, располагая их в порядке увеличения молекулярной массы (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или изоамиловый). Поджигают спирты лучинкой и сравнивают характер пламени.

Объясните опыт. Рассчитайте процентное содержание углерода в спиртах, использованных для опыта. Напишите уравнения реакций горения спиртов.

г) в пробирки со спиртами добавляют по 0,5 мл раствора йода в йодиде калия и встряхивают их. Что вы наблюдаете?

2. Абсолютирование этилового спирта

В маленькую фарфоровую чашку помешают 1 г кристаллического сульфата меди (II) и прокаливают его в пламени горелки до исчезновения голубой окраски.

В сухую пробирку наливают 2–3 мл этилового спирта-ректификата и вносят в него полученный сульфат меди (II) (белого цвета). Слегка нагревают пробирку в водяной бане и размешивают ее содержимое. (Почему изменяется цвет сульфата меди?). Полученный абсолютный этиловый спирт переливают в сухую пробирку. Его используют для получения алкоголята натрия (опыт 3). Сколько процентов воды содержится в этиловом спирте-ректификате? Почему воду нельзя удалить перегонкой?

3. Образование и гидролиз алкоголятов натрия

В три сухие пробирки наливают по 2 мл спиртов: в первую – абсолютный этиловый, во вторую – пропиловый (или изопропиловый), в третью – амиловый (или изоамиловый). В каждую пробирку вносят по кусочку (размером с горошину) очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Пробирки закрывают пробками с газоотводными трубками, концы которых оттянуты. Отметьте, в какой пробирке реакция идет наиболее интенсивно. Через 1–2 мин после начала реакции поджигают выделяющийся газ у отверстий газоотводных

трубок.

После завершения реакции этанола с натрием на дне пробирки образуется белый твердый этилат натрия (кусочков натрия в пробирке не должно быть!). Добавляют в пробирку 1–1,5 мл воды (осадок растворяется) и добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикатора?

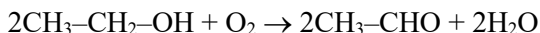
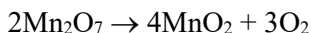
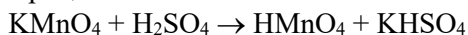
4. Окисление спиртов хромовой смесью

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

5. Окисление этанола перманганатом калия

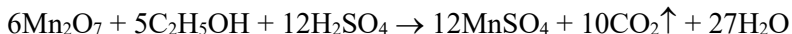
Пипеткой аккуратно не смачивая стенок, вносят в сухую пробирку, закрепленную в штативе, 5 мл конц. H_2SO_4 . Затем по стенке другой пипеткой осторожно приливают 5 мл этанола так, чтобы получилось два слоя. Затем осторожно мелкими порциями прибавляют мелкодисперсный перманганат калия. На границе двух слоев появляются яркие вспышки, ощущается запах уксусного альдегида.

Химизм процесса:



Вспышки на границе двух слоев обусловлены полным окислением этанола.

Химизм процесса:

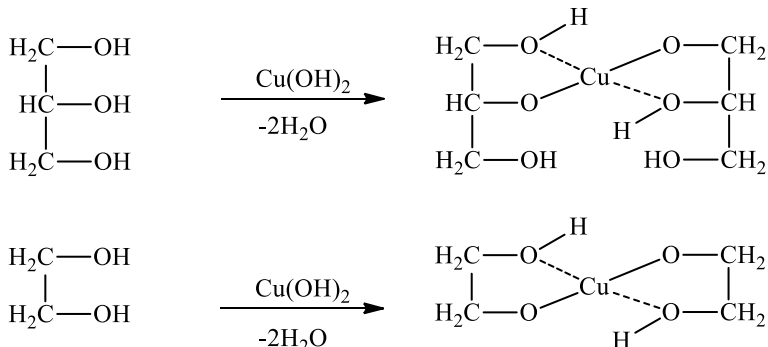


6. Получение глицерата и глицолята меди

В пробирку наливают 3–4 капли 2%-го раствора CuSO_4 и 2–3 мл 10%-го раствора NaOH . К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь

перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения – глицерата меди. Опыт повторяют, но вместо глицерина вводят в реакцию этиленгликоль. При этом образуется гликолят меди.

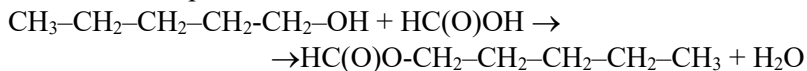
Химизм процесса:



7. Реакции этерификации

Смешивают в пробирке по 2 мл амилового спирта и муравьиной кислоты и добавляют 1–1,5 мл конц. серной кислоты. Ставят пробирку на 3–5 мин в кипящую воду (**под тягой!**). Затем пробирку охлаждают и выливают её содержимое в стакан с холодной водой. Продукт реакции – амилформиат обладает запахом вишни (нюхать осторожно с соблюдением правил техники безопасности).

Химизм процесса:



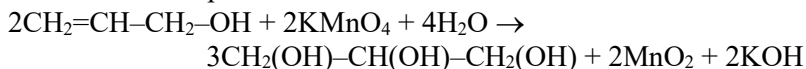
Аналогично получают масляноэтиловый сложный эфир (обладает запахом абрикосов) из этанола и масляной кислоты и маслянобутиловый сложный эфир (обладает запахом ананаса) из бутанола и масляной кислоты

8. Обнаружение двойной связи в аллиловом спирте реакцией Вагнера

В пробирку наливают 5 мл воды и 1 мл аллилового спирта, затем при встряхивании по каплям (пипеткой) добавляют 2%-й раствор KMnO_4 , к которому добавлен 10%-й

раствор Na_2CO_3 . Фиолетовая окраска перманганата калия исчезает.

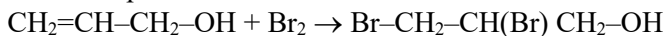
Химизм процесса:



9. *Обнаружение двойной связи в аллиловом спирте реакцией с бромной водой*

В пробирку наливают 0,5 мл аллилового спирта и при встряхивании добавляют бромную воду. Раствор обесцвечивается.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 8

Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) (6 ч)

Программные вопросы

Номенклатура, классификация. Способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкилароматических углеводородов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова), гидролиз геминальных дигалогенопроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, окислительное расщепление гликолей, действие уротропина на алкилгалогениды (реакция Соммле). Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда-Зайцева), восстановление нитрилов, реакции карбоновых кислот и их производных с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (Ружичка). Мускон, цибетон. Получение ароматических карбонильных соединений ацилированием ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса). Электронное строение группы $\text{C}=\text{O}$, распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Основные спектральные характеристики и физические свойства.

Химические свойства. Сравнение реакционной способности и путей превращения альдегидов и кетонов. Реакции с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, взаимодействие со спиртами (полуацетали, ацетали и кетали), пятихлористым фосфором, бисульфитом натрия. Взаимодействие с азотсодержащими нуклеофилами: образование оксимов, гидразонов, азинов, замещенных гидразонов и семикарбазонов, взаимодействие со вторичными аминами и образование енаминов, взаимодействие с первичными аминами и образование оснований Шиффа, взаимодействие с аммиаком (уротропин), реакция Манниха. Взаимодействие с C-нуклеофилами: образование циангидринов, присоединение магнийорганических соединений. Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кнёвенагеля). Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей (правило Попова). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна-Понндорфа-Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл-кетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакция Канниццаро), бензоиновая конденсация. Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Литература: 1, 5, 9, 12–15, 17, 23–26.

Методические указания

Химические свойства карбонильных соединений (оксосоединений) определяются присутствием полярной электроноакцепторной карбонильной группы, способной присоединять различные нуклеофилы (реакции нуклеофильного присоединения-отщепления). Реакции, протекающие по α -положению. Енолизация. Реакции электрофильного присоединения (взаимодействие с кислотами).

При рассмотрении реакций карбонильных соединений необходимо обращать внимание на некоторые отличия в реакционной способности альдегидов и кетонов. Как правило, альдегиды являются более активными и, кроме того, они легче кетонов окисляются до карбоновых кислот (это связано со структурными особенностями альдегидов).

Надо заметить, что имеются так же неенолизирующиеся карбонильные соединения, не содержащие подвижного α -водородного атома.

Особенностью альдегидов и кетонов является способность их к реакциям конденсации, протекающим по механизму нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.

Ароматические альдегиды и кетоны содержат альдегидную или кетогруппу, связанную с ароматическим ядром. Следует обратить внимание на то, что реакционная способность их будет по отношению к нуклеофильным реагентам различной. Они менее реакционноспособны по сравнению с кетонами и альдегидами алифатического ряда. Необходимо отметить, что карбонильная группа в ароматических оксосоединениях находится в π, π -сопряжении с бензольным кольцом и наряду с $-I$ -эффектом проявляет $-M$ -эффект. Оксогруппа, являясь эффективным электроноакцептором, понижает электронную плотность бензольного кольца и, следовательно, затрудняет атаку электрофильными реагентами. Рассматривая ароматические альдегиды, можно отметить, что они, как и альдегиды алифатического ряда, реагируют с гидросульфитом натрия, синильной кислотой, фенилгидразином, легко окисляются до кислот. Большой интерес представляет конденсация альдегидов

с веществами, в которых метиленовые и метильные группы активированы сопряжением с электроноакцепторными заместителями.

Задания для письменных ответов

1. Напишите уравнения, реакций бутанала с H_2 (катализ), PCl_5 , NH_3 , $NH_2-NHC_6H_5$, $NaHSO_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, H_2SO_4 (конц), $NaOH$.

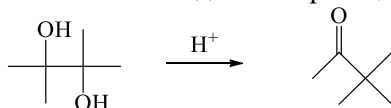
2. Из уксусного альдегида, ацетона, бензальдегида и других необходимых реагентов получите 3-гидрокси-3-метил-5-фенилпентаналь – душистое вещество с запахом ландыша, используемое в парфюмерии.

3. Приведите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов ароматического ряда, имеющих формулу C_8H_8O . Назовите их по ИЮПАК.

4. Составьте уравнение реакции получения салицилового альдегида из фенола.

5. Приведите уравнение смешанной реакции Канниццаро, протекающей при нагревании бензойного альдегида с избытком муравьиного альдегида в присутствии концентрированного раствора гидроксида натрия.

6. Предложите механизм для этой реакции:



7. Напишите формулы кетонов, изомерных капроновому альдегиду и назовите их по ИЮПАК.

8. При помощи реакции Гриньяра получите пропионовый альдегид.

9. Получите метилэтилкетон озонлизом олефина.

10. Какое соединение получается при гидратации бутилацетилена по реакции Кучерова?

11. Объясните, почему альдегиды и кетоны кипят ниже соответствующих спиртов?

Подготовка к выполнению опытов

1. Получение формальдегида окислением метанола CuO

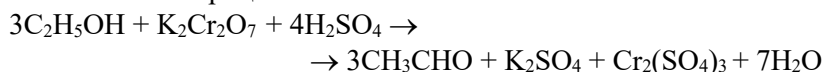
Смачивают метиловым спиртом стенки сухой пробирки. Нагревают спираль из медной проволоки в пламени горелки до образования на ее поверхности черного налета оксида меди (II). Раскаленную докрасна спираль опускают в подготовленную пробирку. Эту операцию повторяют несколько раз. Метиловый спирт превращается в формальдегид, имеющий резкий запах (**осторожно!**). Для обнаружения формальдегида в пробирку наливают 1 мл фуксинсернистой кислоты. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска.

При проведении опыта черная пленка CuO мгновенно исчезает и медная спираль становится золотистой: происходит восстановление CuO в металлическую медь.

2. Получение ацетальдегида окислением этанола дихроматом калия

В пробирку насыпают 0,5 г $K_2Cr_2O_7$, приливают 2 мл 10%-го раствора H_2SO_4 и постепенно при встряхивании – 2 мл этанола. Происходит разогревание смеси и изменение ее окраски. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной изогнутой трубкой, конец которой опущен в пробирку-приемник с 2 мл воды. Приемник находится в стакане с ледяной водой. Осторожно нагревают пробирку с реакционной смесью и отгоняют летучие продукты в течение 2–3 мин.

Химизм процесса:



Полученный водный раствор ацетальдегида делят на 3 части. К первой прибавляют 1 мл фуксинсернистой кислоты, ко второй – аммиачный раствор гидроксида серебра, к третьей – гидроксид меди (II).

3. Цветная реакция на формальдегид с резорцином

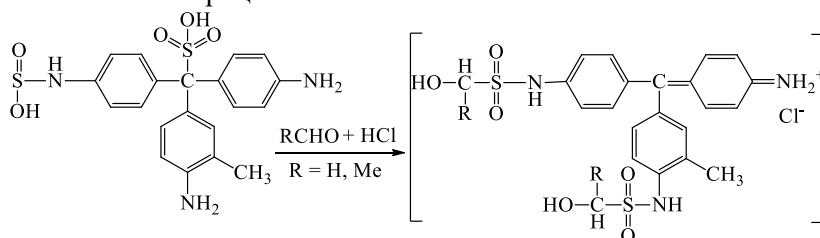
В пробирку наливают 3 мл 0,5%-го раствора резорцина и 1 мл 10%-го раствора формальдегида. Пипеткой осторожно по стенке добавляют 1–2 мл H_2SO_4 (конц.). На границе двух жидкостей появляется малиновое кольцо.

4. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой

В пробирку наливают 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют несколько капель 10%-го раствора

формальдегида. Пробирку ставят в штатив. Во вторую пробирку к фуксинсернистой кислоте добавляют такое же количество 10%-го раствора ацетальдегида и оставляют ее. Через несколько минут в пробирке с формальдегидом появляется фиолетовая окраска, а в пробирке с уксусным альдегидом – розово-фиолетовая. При добавлении к окрашенным растворам по 0,5 мл HCl (конц.) происходят следующие изменения: окраска в пробирке с формальдегидом переходит в фиолетово-синюю, а в пробирке с ацетальдегидом – через несколько минут она исчезает. При присоединении альдегидов к бесцветной фуксинсернистой кислоте возникает сопряженная система с делокализованным положительным зарядом, оттенок окраски этих соединений зависит от природы альдегида, вступившего в реакцию с фуксинсернистой кислотой. Продукты присоединения альдегидов к фуксинсернистой кислоте реагируют с избытком SO₂, находящимся в растворе и от них отщепляются гидросульфитные производные альдегидов, при этом снова образуется фуксинсернистая кислота (раствор обесцвечивается). При добавлении избытка минеральных кислот происходит расщепление продуктов присоединения альдегидов к фуксинсернистой кислоте, при этом аминогруппы красителя освобождаются и присоединяются протоны. Образование солей по двум (или трем) аминогруппам фуксина приводит к обесцвечиванию (нарушению цепи сопряжения). Исключение составляет производное формальдегида – более устойчивое соединение, оно сохраняет окраску в сильноокислой среде.

Химизм процесса:



Фуксинсерная кислота
(бесцветная)

Продукт присоединения альдегидов к фуксинсерной кислоте
(окрашенный)

5. Открытие ацетона пробой Легалья

К 10 мл воды прибавляют 5–6 капель свежеприготовленного 10%-го раствора нитропрусида натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$); 2–3 капли ацетона и 3–4 капли 10%-го раствора гидроксида натрия. Появляется темно-красное окрашивание, переходящее в оранжевое. При добавлении по каплям ледяной уксусной кислоты раствор становится вишнево-красным. Пробой Легалья пользуются для клинического обнаружения ацетона в моче (при сахарном диабете).

6. Окисление формальдегида аммиачным раствором гидроксида серебра

Для получения «серебряного зеркала» необходимо предварительно хорошо вымыть пробирку. Для этого в пробирке кипятят (**осторожно!**) в течение 1–2 мин около 5 мл 10%-го раствора NaOH , а затем споласкивают ее дистиллированной водой. В вымытой пробирке готовят аммиачный раствор гидроксида серебра: к 2–3 мл 1%-го раствора AgNO_3 прибавляют по каплям при встряхивании 5%-й раствор аммиака до тех пор, пока образующийся сначала осадок полностью не растворится. Избыток аммиака в растворе снижает чувствительность реакции. К полученному бесцветному раствору прибавляют несколько капель 5%-го раствора формальдегида и опускают пробирку на несколько минут в водяную баню с температурой воды 60–70°C. На стенках пробирки постепенно выделяется серебро (иногда в виде темного осадка).

7. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II)

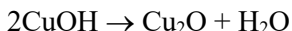
В пробирку наливают 2 мл 5 %-го раствора формальдегида, 2 мл 10%-го раствора NaOH и при встряхивании добавляют по каплям 2%-й раствор CuSO_4 до появления исчезающего окрашивания. Верхнюю часть жидкости нагревают до начинающегося кипения. Голубая окраска меняется на жёлтую (осадок), а затем на красную (осадок). Эта реакция, как и реакция серебряного зеркала, является качественной реакцией на альдегиды.

Химизм процесса:



Голубой цвет

Желтый

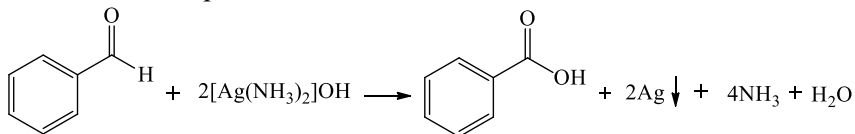


Красный

8. Окисление ароматических альдегидов

В две тщательно вымытые пробирки помещают по 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и добавляют 1–2 капли бензальдегида, а во вторую – 1–2 капли ацетофенона. Содержимое пробирок нагревают на водяной бане. Сравните изменения, происходящие в каждой пробирке. Ароматические альдегиды легко окисляются под действием различных окислителей с образованием ароматических кислот. Кетоны окисляются в значительно более жестких условиях под действием сильных окислителей, при этом происходит расщепление молекулы.

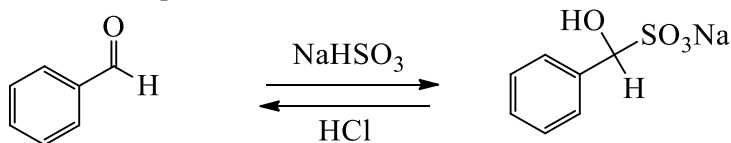
Химизм процесса:



9. Реакция бензальдегида с гидросульфитом натрия

В пробирке смешивают 2 мл водно-спиртового раствора гидросульфита натрия с 0,5 мл бензальдегида. Пробирку закрывают пробкой и интенсивно встряхивают. Выделяется белый осадок гидросульфитного соединения бензальдегида. Осадок отделяют от раствора и помещают в две пробирки. В одну из них прибавляют соляную кислоту, а в другую – раствор щелочи. Содержимое пробирок слабо нагревают. При взаимодействии альдегидов с гидросульфитом натрия происходит нуклеофильное присоединение последнего. При действии кислот наблюдается разрушение гидросульфита с выделением сернистого газа, а также разрушение бисульфитного соединения с образованием исходного карбонильного соединения. При действии щелочей происходит связывание гидросульфита, распад продукта присоединения и выделение исходного карбонильного соединения.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 9

Азометины, α , β -непредельные и дикарбонильные соединения, хиноны (6 ч)

Программные вопросы

Азотсодержащие производные карбонильных соединений.

Общие представления о сходстве электронного строения и химических свойств карбонильной и азометиновой группы. Восстановление оксимов, гидразонов, шиффовых оснований, восстановительное аминирование карбонильных соединений. Оксими: геометрическая изомерия, превращения, катализируемые кислотами, перегруппировка (Бекмана) оксима циклогексанона и её промышленное значение. Катализируемое основанием разложение гидразонов как способ восстановления карбонильных соединений (реакция Кижнера-Вольфа). Кислотный гидролиз бисульфитных производных, оксимов, гидразонов, ацеталей и кеталей как метод выделения и очистки карбонильных соединений.

Дикарбонильные соединения. Номенклатура и классификация. Способы получения, основанные на реакциях окисления, нитрозирования и конденсации, α -Дикарбонильные соединения. Глиоксаль, метилглиоксаль: образование устойчивых гидратов, катализируемые основаниями превращения в гидроксикислоты. Реактив Чугаева и комплексы металлов на его основе. Бензил, бензиловая перегруппировка. β -Дикарбонильные соединения, кето-енольная таутомерия, алкилирование, образование хелатных комплексов с ионами металлов на примере ацетилаcetона. Глутаконовый альдегид. γ -Дикарбонильные соединения, использование в синтезе гетероциклических соединений.

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Общие методы синтеза: окисление олефинов по аллильному положению и спиртов аллильного типа, кротоновая конденсация карбонильных соединений. Синтез акролеина дегидратацией глицерина. Электронное строение и его связь с реакционной способностью α,β -непредельных карбонильных соединений. Химические свойства. Сходство и различие химических свойств α,β -непредельных альдегидов и кетонов: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами, восстановление металлами в присутствии источников протонов. Селективное окисление альдегидной группы. Реакции присоединения воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, цианистого водорода, магнийорганических соединений. Реакции конденсации с C–H-активными соединениями (реакция Михаэля). Эффект винилоггии и C–H-активность α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Халконы. Кетены: методы синтеза, реакции присоединения к кетенам как разновидность реакций ацилирования, димеризации.

Хиноны. Получение *o*-, *n*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α,β -непредельных кетонов. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об ион-радикалах. Антрахинон: получение, представление о свойствах и применении.

Литература: 4, 7, 10, 12–16, 20–23.

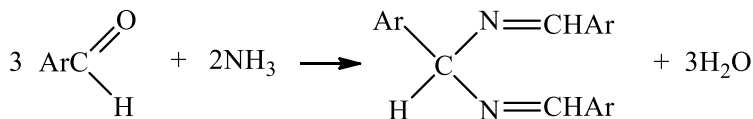
Методические указания

При реакции карбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами образуются азометины $RR^1C=NR^2$. Производные алифатических альдегидов и кетонов имеют высокую реакционную способность.

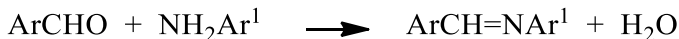
Метиленамин $CH_2=NH$ (метанимин) существует только в разбавленных растворах, легко превращаясь в уротропин.

Этилендиамин $CH_3CH=NH$ тримеризуется в производное

гексагидро-1,3,5-триазина. Аренкарбальдегиды с аммиаком образуют бис(арилметилендиамино)метиларены:



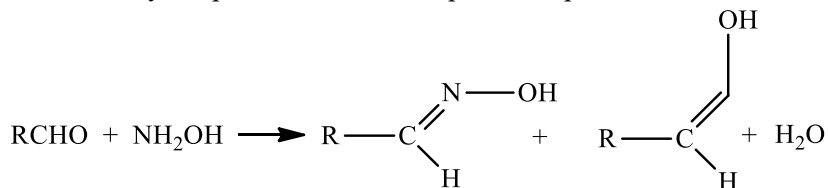
Стабильные азометины (основания Шиффа) образуются из первичных аминов, особенно ариламинов и аренкарбальдегидов:



Азометины являются слабыми основаниями. При протонировании атома азота получают соли иммония. Они присоединяют нуклеофильные реагенты подобно карбонильным соединениям. В кислых водных растворах они присоединяют воду и реакция заканчивается отщеплением амина в виде соли и образованием карбонильного соединения – происходит гидролиз.

Азометины и продукты их олигомеризации или конденсации используются для получения гетероциклических соединений – пиридина и хинолина.

Оксимы легко образуются при реакции карбонильных соединений с гидроксиламином. Альдегиды и несимметричные кетоны могут образовывать два стереоизомерных оксима:



анти-(транс)-изомер син-(цис)-изомер

Более стабильна *анти*-форма. Изомеризация происходит при нагревании, освещении и обработке щелочами.

Оксимы являются слабыми ОН-кислотами (слабее фенолов) и N- и О-основаниями. В водных растворах кислот происходит гидролиз оксимов до карбонильных соединений и гидроксиламина. В присутствии сильных кислот оксимы перегруппировываются в амиды (перегруппировка Бекмана).

Гидразоны образуются при взаимодействии карбонильных соединений с гидразином и его алкил- и арилпроизводными.

Классификация дикарбонильных соединений основана на положении карбонильных групп:

- а) 1,2-, или α -дикарбонильные соединения;
- б) 1,3-, или β -дикарбонильные соединения;
- в) 1,4-, или γ -дикарбонильные соединения;
- г) 1,5-, 1,6- и другие дикарбонильные соединения.

Для 1,2-дикарбонильных соединений характерны все реакции карбонильной группы, только они протекают энергичнее, чем в случае монокарбонильных соединений.

β -Дикарбонильные соединения являются высокореакционноспособными веществами. Характерны реакции как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. Особое место занимают кислотность, енолизация и образование солей (внутренних комплексов) этих соединений. β -Дикарбонильные соединения представляют собой кислоты. Дикарбонильная форма является СН-кислотой, а енольная форма – ОН-кислотой. В таутомерной смеси всегда преобладает форма, имеющая меньшую кислотность. В случае ацетилацетона это дикетоформа.

Ненасыщенные альдегиды и кетоны реагируют в реакциях электрофильного присоединения против правила В. В. Марковникова. Путь реакции напоминает 1,2- и 1,4-присоединение у диенов. Сначала к атому кислорода присоединяется протон, в результате чего образуется аллильный катион, нуклеофил атакует его по двум возможным положениям. При этом атака по атому углерода, связанному с гидроксилом, приводит к исходному альдегиду, а атака по концевому атому углерода – к конечному продукту реакции.

Задания для письменных ответов

1. Исходя из метилэтилкетона и пропионового альдегида получите 2,3-диметилпентен-2-аль (А), 2,3-диметилпентаналь (Б) и 2,3-диметилпентен-2-ол (В). Используйте любые органические или неорганические основания и восстановители.

2. Из малонового эфира и этиленоксида получите

γ -бутиролактон – циклический эфир 4-гидроксипропановой кислоты.

3. Составьте формулы геометрических изомеров оксима бензойного альдегида и назовите их.

4. Предскажите продукт реакции халкона с малононитрилом в этаноле при катализе процесса морфолином.

5. Приведите формулу хелатного комплекса ацетилацетона с хлоридом меди (II).

6. Бензилиденацетоуксусный эфир взаимодействует с ацетоуксусным эфиром в этаноле при катализе процесса пиперидином с образованием замещенного циклогексанона. Представьте возможную схему данного взаимодействия и дайте полное название по ИЮПАК конечного продукта реакции.

7. При самоконденсации ацетона образуется окись мезитила. Представьте схему этой реакции и назовите ее продукт по ИЮПАК.

8. Перегруппировка Бекмана нашла промышленное применение: из оксима циклогексанона в присутствии серной кислоты получают капролактан – важное исходное сырье для производства синтетического волокна. Составьте схему этой реакции.

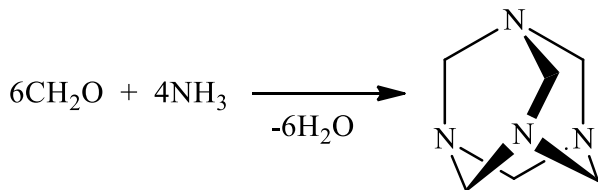
9. Взаимодействие димедона с 2-фурфурилен-малонитрилом в этаноле в присутствии морфолина не останавливается на стадии аддукта Михаэля. Конечным продуктом реакции является замещенный 4Н-пиран. Составьте схему данной реакции.

Подготовка к выполнению опытов

1. Конденсация формальдегида с аммиаком

В фарфоровой чашке готовят смесь из 10 мл формалина (30–40%-й раствор формальдегида в воде) и 10 мл раствора аммиака. Помещают чашку со смесью на водяную баню и выпаривают до полного улетучивания жидкости. На дне чашки остаются бесцветные кристаллы уротропина (сухой спирт, сухое горючее, гексаметилен-тетрамин).

Химизм процесса:



2. Реакция бензальдегида с фенилгидразином

В пробирке растворяют 0,2 г ацетата натрия и 0,1 г гидрохлорида фенилгидразина в 3 мл воды и добавляют 2–3 капли бензальдегида. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают. Выделяются желтые кристаллы фенилгидразона бензальдегида.

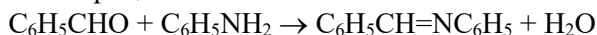
Химизм процесса:



3. Конденсация бензальдегида с анилином

В пробирке смешивают равные объемы (по 1 мл) анилина и бензальдегида. Пробирку закрывают пробкой и сильно встряхивают в течение нескольких минут. Оставляют стоять на 10 мин, затем добавляют 1 мл спирта. При охлаждении пробирки из смеси выделяются кристаллы основания Шиффа. Таким путем получают азометины.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 10

Монокарбоновые кислоты и их производные (4 ч)

Программные вопросы

Классификация и номенклатура. Методы получения: окисление углеводов, спиртов и альдегидов, синтеза с использованием магний- и литийорганических соединений, оксида углерода, малонового и ацетоуксусного эфиров, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-

аниона. Физические свойства карбоновых кислот и их производных. Водородные связи и образование димерных ассоциатов. Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре. Понятие о корреляционных уравнениях. Константы Гаммета как количественная характеристика заместителей. Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, нитрилы. Представление о механизме взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа на примере реакций этерификации и омыления. Восстановление и галогенирование кислот (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского). Высшие карбоновые кислоты: маргариновая, пальмитиновая, стеариновая. Реакции замещения в бензольном кольце кислот ароматического ряда. Представление об основных путях использования карбоновых кислот.

Производные карбоновых кислот. Соли: реакция декарбоксилирования и ее каталитические варианты, анодное окисление карбоксилат-анионов (реакция Кольбе), действие галогенов на серебряные соли (реакция Бородина-Хунсдиккера). Практическое использование солей карбоновых кислот. Мыла. Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, реакция Розенмунда-Зайцева, реакции с магнийорганическими соединениями. Хлористый бензоил – получение, реакционная способность при взаимодействии с нуклеофилами, использование в качестве реагента бензоилирования. Сложные эфиры: каталитическое гидрирование, восстановление комплексными гидридами металлов, реакция Буво-Блана. Реакции перезетерификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров. Ангидриды карбоновых кислот: реакции с нуклеофилами (ацилирование), реакция Перкина. Амиды: кислотно-основные свойства, причины пониженной основности

и повышенной кислотности по сравнению с аммиаком и аминами, основные пути превращения в амины (восстановление, реакция Гофмана и родственные ей превращения гидразидов, азидов и гидроксамовых кислот), реакция с азотистой кислотой (Буво), представление об основных путях использования амидов. Взаимопревращения амидов и нитрилов. Свойства нитрилов: каталитическое гидрирование, восстановление алюмогидридом лития, реакции с магнийорганическими соединениями. Амидины: причины повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

Литература: 1, 5, 11, 13–18, 22–25.

Методические указания

Карбоновым кислотам присуща полярная функциональная группа. Неподелённая пара электронов атома кислорода гидроксильной группы находится в сопряжении с электронами карбонильной группы (*p*- π -сопряжение, +M). Это увеличивает полярность связи O–H, в то же время уменьшает положительный заряд по сравнению с карбонильными соединениями на углеродном атоме. Одновременно с этим проявляется индуктивный эффект (-I) атомов кислорода.

Итак, в карбоксильной группе имеются два электрофильных центра, находящиеся на углеродном и водородном атомах и два нуклеофильных центра, находящихся на атомах кислорода.

Поэтому для карбоновых кислот характерны многочисленные превращения, что определяется главным образом, реакциями карбоксильной группы (отщепление и присоединение протона, нуклеофильные реакции присоединения-отщепления).

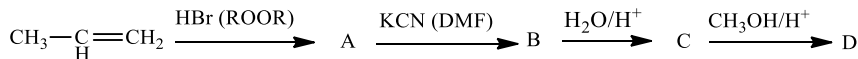
Известны также реакции замещения у α -углеродного атома. Возможны термические превращения (декарбоксилирование, образование кетенов).

При изучении химических свойств монокарбоновых кислот целесообразно сопоставить свойства органических кислот и неорганических кислот (способность к диссоциации; образованию солей, ангидридов).

Задания для письменных ответов

1. Напишите схему переэтерификации этилацетата метанолом. Приведите механизмы реакций в условиях кислотного (H_2SO_4) и основного (KOH) катализа.

2. Заполните схему превращений. Назовите все органические соединения:



3. Как реагирует пропионовая кислота с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{H}^+)$, PCl_5 , Cl_2 ?

4. Какие вещества образуются, если взаимодействуют следующие химические соединения:

- а) хлористый ацетил и этанол;
- б) хлористый пропионил и пропионат натрия;
- в) ангидрид пропионовой кислоты и гидроксид натрия;
- г) бромангидрид масляной кислоты и этилат калия;
- д) хлористый ацетил и аммиак.

5. Написать уравнение реакции получения бензойной кислоты через литийорганические производные.

6. Какими способами можно получить *n*-хлорбензойную кислоту из *n*-хлортолуола?

7. Какая ароматическая кислота образуется при окислении:

- а) ацетофенона;
- б) этил(*n*-толил)кетона?

8. Получить перекись бензоила взаимодействием хлористого бензоила и перекиси натрия.

9. Как получают из салициловой кислоты аспирин и салол?

Подготовка к выполнению опытов

1. *Кислотные свойства высших предельных карбоновых кислот*

В сухой пробирке растворяют 0,5 г стеарина в диэтиловом эфире (без нагревания) и добавляют 2 капли 1%-го спиртового раствора фенолфталеина, затем по каплям приливают 10%-й

раствор NaOH. Появляющаяся вначале малиновая окраска исчезает при встряхивании.

2. Выделение высших жирных кислот из мыла

В стакане растворяют 1 г мыльной стружки в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор разливают в 2 пробирки. К 1 части (вторая – для опыта 3) приливают 2 мл 10%-го раствора серной кислоты. При этом происходит помутнение раствора вследствие выделения нерастворимых в воде высших карбоновых кислот. Далее смесь нагревают до кипения. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, затвердевающего при охлаждении пробирки.

К охлажденной смеси добавляют 3 мл диэтилового эфира. Пробирку закрывают корковой пробкой и энергично встряхивают. Водный слой становится прозрачнее, жирные кислоты растворяются в эфире. Эфирный раствор осторожно с помощью пипетки переносят на часовое стекло. После испарения эфира на стекле остается остаток, напоминающий парафин.

В состав твердого мыла входят натриевые соли следующих предельных кислот: стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$), миристиновой ($C_{13}H_{27}COOH$), лауриновой ($C_{11}H_{23}COOH$). В высококачественных мылах в большом количестве содержатся натриевые соли миристиновой и лауриновой кислот. Такие мыла отличаются лучшей растворимостью в воде.

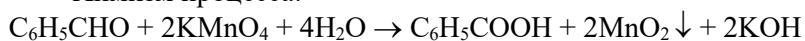
3. Эмульгирующие свойства мыла

В 2 пробирки наливают по 2–3 капли подсолнечного масла. В одну из них приливают 2 мл дистиллированной воды, а в другую – 2 мл 1%-го раствора мыла. Энергично встряхивают обе пробирки. В пробирке с мылом образуется довольно устойчивая молочно-белая эмульсия, в пробирке с водой капельки масла выделяются и постепенно всплывают: эмульсия масла в воде неустойчива. Моющие свойства мыла объясняются его эмульгирующими свойствами, понижающими поверхностное натяжение капелек масла. Это приводит к значительному увеличению устойчивости пены и эмульсии.

4. Получение бензойной кислоты окислением бензальдегида

Пробирку со смесью 2–3 мл раствора перманганата калия и 1–2 капли бензальдегида нагревают при встряхивании на водяной бане до исчезновения запаха бензальдегида, после чего добавляют несколько капель спирта (фиолетовая окраска раствора исчезает). Затем горячий раствор отфильтровывают от бурого осадка через складчатый фильтр. При подкислении бесцветного фильтрата разбавленной серной кислотой выделяются кристаллы бензойной кислоты, хорошо растворимой в щелочах и горячей воде, но мало растворимой в холодной воде.

Химизм процесса:

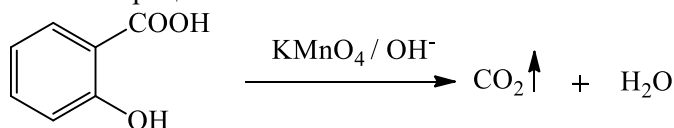


5. *Взаимодействие бензойной и салициловой кислот с перманганатом калия*

В одну пробирку помещают 0,1 г бензойной кислоты, а в другую – 0,1 г салициловой кислоты и растворяют их в минимальном количестве воды. Затем в каждую пробирку добавляют равный объем раствора карбоната натрия и по каплям при встряхивании прибавляют раствор перманганата калия. После добавления первых капель раствора в одной из пробирок происходит обесцвечивание раствора, а затем побурение его и выпадение коричневых хлопьев.

Объясните различие в поведении кислот по отношению к перманганату калия.

Химизм процесса:



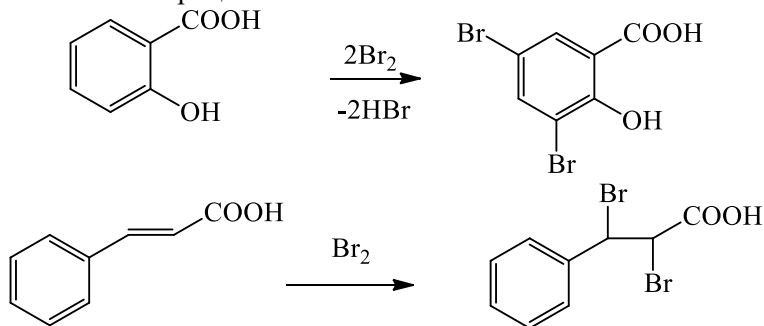
6. *Взаимодействие бензойной, салициловой и коричной кислот с бромом*

В трех пробирках готовят насыщенные растворы бензойной, салициловой и коричной кислот в 3 мл воды. В каждую из пробирок прибавить несколько капель бромной воды и наблюдать за происходящими изменениями. К пробиркам подносят влажную синюю лакмусовую бумагу. Что при этом наблюдается?

Салициловая кислота реагирует с бромом подобно фенолу, так как фенольный гидроксил активизирует ядро по отношению к электрофильным агентам.

Бензойная кислота без катализатора не бромруется бромом. Коричная кислота присоединяет бром.

Химизм процесса:



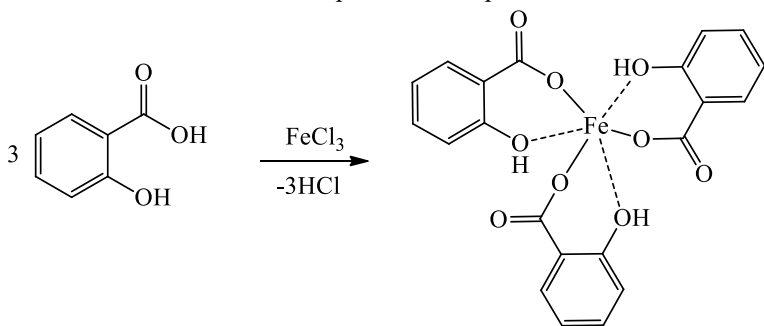
7. Взаимодействие бензойной и салициловой кислот с хлоридом железа (III)

В одну пробирку поместить несколько кристаллов бензойной кислоты, в другую – салициловой, затем прилить по несколько капель воды и пробирки нагреть для растворения кислот. К полученным растворам кислот добавить по капле раствора хлорида железа (III). Что при этом наблюдается? Объясните результаты опытов.

Химизм процесса:



Красновато-коричневый осадок



Интенсивно-фиолетовый хелатный комплекс

8. Отношение бензойной и салициловой кислот к нагреванию

В одну пробирку поместить небольшое количество бензойной кислоты, а в другую – салициловой кислоты, закрыть пробками с газоотводными трубками и почти горизонтально закрепить в штативе. Концы трубок поместить в пробирки с 1 мл раствора гидроксида бария в каждой. Пробирки с кислотами осторожно нагреть. Наблюдается расплавление кислот и возгонка их с образованием белого налета на стенках пробирки. Усилить нагрев всей пробирки. При этом в одной из пробирок с баритовой водой раствор мутнеет, а в пробирке с реакционной массой после открывания пробки ощущается характерный запах.

Сравните и объясните происходящие процессы при нагревании кислот.

9. Получение эфиров карбоновых кислот ароматического ряда

При охлаждении в пробирке смешать 5 мл спирта с 2 мл концентрированной серной кислоты. Смесь разделяют на две части: к одной добавляют при встряхивании 0,5 г бензойной кислоты, к другой – 0,5 г салициловой кислоты. Пробирки закрывают пробками с обратным воздушным холодильником и кипятят на водяной бане в течение 15 мин, затем выливают в стаканы с 15 мл воды. На поверхности водных слоев появляется слой сложного эфира с сильным характерным запахом. В присутствии минеральных кислот происходит этерификация.

Напишите уравнения реакций этерификации бензойной и салициловой кислот.

10. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот.

К нескольким каплям бензойноэтилового эфира прибавить 1–2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия, смесь кипятить на водяной бане в течение 10 мин при встряхивании. Затем охладить и подкислить концентрированной соляной кислотой. Выпадает осадок. Сложный эфир гидролизруется щелочью с образованием соли кислоты и спирта. При подкислении реакционной массы выделяется осадок свободной кислоты.

Лабораторное занятие № 11

Дикарбоновые кислоты и их производные (4 ч)

Программные вопросы

Дикарбоновые кислоты. Номенклатура и классификация.

Методы синтеза: окисление циклоалканов, алициклических спиртов и кетонов, ароматических и алкилароматических углеводородов, гидролиз моно- и динитрилов, синтеза с использованием малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение щавелевой кислоты из формиата натрия. Химические свойства. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Образование производных по одной и обеим карбоксильным группам, смешанные производные. Щавелевая кислота: реакции декарбоксилирования, декарбонилирования, окисления. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их синтетическое использование, малоновая кислота: декарбоксилирование и причины повышенной легкости его протекания, конденсации с карбонильными соединениями. Свойства малонового эфира и их синтетическое использование: конденсации с карбонильными соединениями (реакция Кнёвенагеля), присоединение по кратной связи, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), образование, алкилирование и окислительная конденсация натриймалонового эфира, превращение продуктов этих реакций в карбоновые кислоты (синтезы Конрада). Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Соль АГ (адипат гексаметилентетрамина). Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид и его применение для синтеза антрахинона и его производных, триарилметановых красителей; фталимид и его использование для синтеза аминов (реакция Габриеля) и антраниловой кислоты; сложные эфиры и их практическое применение. Репелленты, пластификаторы. Терефталевая кислота, диметилтерефталат и его использование.

Производные угольной кислоты: фосген, мочеви́на и ее производные, сложные эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Гуанидин, причины высокой основности. Пути практического использования производных угольной кислоты.

Непредельные монокарбоновые кислоты. Классификация. Методы получения α,β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$. Присоединение воды, аммиака, галогеноводородов, причины ориентации, наблюдаемой в этих реакциях. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Плексиглас. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры. Олифа и другие высыхающие масла.

Непредельные дикарбоновые кислоты. Способы получения малеиновой кислоты и ее ангидрида.стереоизомерия и взаимопревращения малеиновой и фумаровой кислот, проявление стереоизомерии в различиях их химических свойств и в пространственном строении продуктов их реакций, протекающих по связи $C-C$. Ацетилендикарбоновая кислота как диенофил в реакции Дильса-Альдера.

Литература: 3, 6, 10, 15–19, 21–26.

Методические указания

Для синтеза ненасыщенных карбоновых кислот можно использовать методы, аналогичные методам получения насыщенных кислот. Известны специфические методы: карбонилирование алкинов, реакции отщепления, реакции Виттига, Кнёвенагеля.

Следует обратить внимание на α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты, в молекулах которых имеется сопряженная система связей (π,π -сопряжений) вследствие этого, α,β -ненасыщенные монокарбоновые кислоты (особенно с тройной связью) являются более сильными кислотами по сравнению с насыщенными карбоновыми кислотами.

Для ненасыщенных монокарбоновых кислот характерны реакции алкенов (алкинов), например, реакции присоединения, полимеризации. Наиболее легко полимеризуются α,β -ненасыщенные моно- карбоновые кислоты и их эфиры, что связано с увеличенной стабильностью свободного радикала $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ ввиду делокализации неспаренного электрона.

При рассмотрении свойств двухосновных предельных карбоновых кислот следует заметить, что это более сильные кислоты, чем одноосновные. Это объясняется взаимным влиянием карбоксильных групп, облегчающим ионизацию. Уменьшение расстояния между ними приводит к увеличению констант ионизации. Поэтому наиболее сильная кислота – щавелевая. В концентрированном водном растворе ионизирована только одна из карбоксильных групп, а в сильно разбавленных водных растворах частично ионизируется и вторая карбоксильная группа.

В синтезе двухосновных непредельных карбоновых кислот преобладают частные, а не общие методы.

Изучение дикарбоновых кислот необходимо начать с фталевой кислоты. Производные фталевой кислоты имеют большое значение, применяются для получения глифталевых смол, трифенилметановых красителей, антрахинона и его производных, индикаторов, люминофоров, α -аминокислот. Фталевый ангидрид является исходным продуктом при получении синтетического волокна – лавсана. Нужно обратить внимание на химические превращения фталевого ангидрида, так как именно он служит источником для получения различных производных фталевой кислоты. Более половины производимого в мире фталевого ангидрида расходуется на получение средних (полных) эфиров фталевой кислоты – диметил-, диэтил- и диоктилфталатов. Эти эфиры добавляют в качестве пластификаторов к поливинилхлориду с целью придания эластичности изделиям из него.

Ароматические карбоновые кислоты – производные ароматических углеводов, имеющие в своем составе одну или несколько карбоксильных групп. Отметить, что ароматические кислоты диссоциируют в водных растворах в

большей степени, чем жирные кислоты, т.е. являются более сильными кислотами. При изучении химических свойств следует установить подобие свойств кислот жирного и ароматического рядов. Подобно кислотам жирного ряда, ароматические кислоты дают: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, другие функциональные производные. Следует обратить внимание на то, что карбоксильная группа за счет -I и -M-эффектов понижает электронную плотность бензольного кольца и тем самым оказывает дезактивирующее действие, которое выражается в затруднении реакций электрофильного замещения в бензольном ядре. Характеризуя гидроксикислоты, можно отметить, что в них сочетаются химические свойства ароматических кислот и фенолов.

Задания для письменных ответов

1. Какое строение имеют следующие кислоты:

- | | |
|-------------------|----------------|
| а) акриловая; | б) кротоновая; |
| в) винилуксусная; | г) щавелевая; |
| д) малоновая; | е) янтарная; |
| ж) адипиновая; | з) малеиновая. |

Назовите их по номенклатуре ЮПАК. Для каких кислот возможна *цис-транс*-изомерия?

2. Рассмотрите строение малонового эфира, объясните, почему он является C-H-кислотой? Какие реакции протекают при действии на этот эфир следующих реагентов:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| а) C_3H_7ONa в спирте; | б) $NaNH_2$ в $NH_3(ж)$; |
| в) $H_3CCHO / (C_2H_5)_3N$; | г) $Br_2 / h\nu$; |
| д) H_2O/H^+ ; | е) CH_3I / C_2H_5ONa . |

3. Предложите путь синтеза диэтилмалонового эфира из уксусной кислоты.

4. По реакции Кнёвенагеля синтезируйте *м*-бромбензилиденцианоуксусный эфир.

5. Напишите и назовите структурные формулы всех изомерных кислот состава $C_{10}H_{10}O_4$.

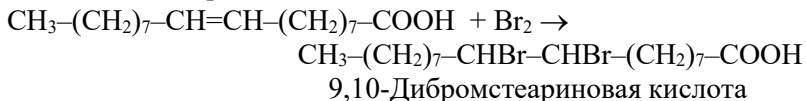
6. Из ацетилена синтезируйте пропаргиловую кислоту.

Подготовка к выполнению опытов

1. Реакция олеиновой кислоты с бромной водой

В пробирку наливают 2 мл бромной воды и вносят 0,5 г олеиновой кислоты. Смесь энергично взбалтывают. Происходит обесцвечивание бромной воды.

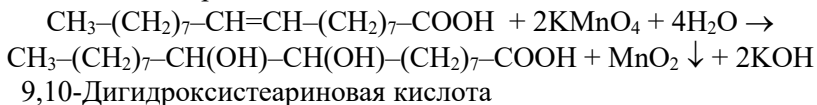
Химизм процесса:



2. Окисление олеиновой кислоты перманганатом калия

В пробирку помещают 1 мл 5%-го раствора KMnO_4 , 1 мл 10%-го раствора Na_2CO_3 и 0,5 мл олеиновой кислоты. Смесь энергично перемешивают. Фиолетовая окраска раствора исчезает, выпадает осадок MnO_2 бурого цвета.

Химизм процесса:



3. Определение степени непереносимости жира реакцией с бромной водой

В пробирку наливают 0,5 мл подсолнечного масла и 3 мл бромной воды. Содержимое пробирки энергично взбалтывают (происходит обесцвечивание бромной воды). Эта реакция служит доказательством наличия остатков непереносимых кислот в растительном масле.

Для сравнения степени непереносимости растительного масла и животного жира поступают следующим образом. В одну пробирку наливают 2 капли подсолнечного масла, в другую – 2 капли растопленного животного жира (свиного сала, говяжьего или бараньего жира). Растворяют масло и жир, добавляя в пробирки по 1 мл CCl_4 . Затем приливают из бюретки 3%-й раствор брома в CCl_4 до тех пор, пока не появится устойчивая желтая окраска брома. Сравнивают, какое количество раствора брома израсходовано на бромирование подсолнечного масла и животного жира, и делают выводы о степени непереносимости исследуемых жиров.

4. Получение оксалата натрия (щавелевокислого натрия)

из формиата натрия

В сухую пробирку помещают 1 г формиата натрия и нагревают ее пламенем горелки. Кристаллы соли плавятся, после удаления кристаллизационной воды формиат натрия становится твердым. В этот момент пробирку закрывают газоотводной трубкой с оттянутым концом и нагревание продолжают. Соль разлагается с выделением газообразного водорода, который поджигают у отверстия газоотводной трубки. Нагревание продолжают до прекращения выделения водорода. Щавелевую кислоту, образовавшуюся в пробирке, обнаруживают следующим образом. После охлаждения содержимое ее растворяют в 4 мл воды. Раствор фильтруют и к фильтрату добавляют по каплям 10%-й раствор CaCl_2 . Выпадает осадок оксалата кальция.

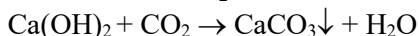
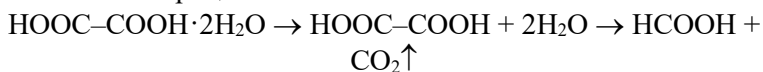
Химизм процесса:



5. Разложение щавелевой кислоты при нагревании

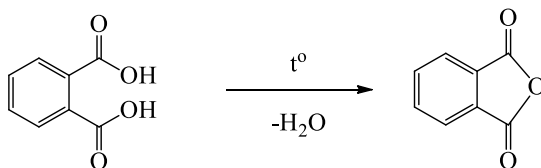
В сухую пробирку вносят примерно 1 г кристаллической щавелевой кислоты. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и укрепляют в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с известковой (или баритовой) водой. При нагревании щавелевая кислота разлагается с выделением CO_2 , легко обнаруживаемого по помутнению известковой воды.

Химизм процесса:



6. Образование фталевого ангидрида

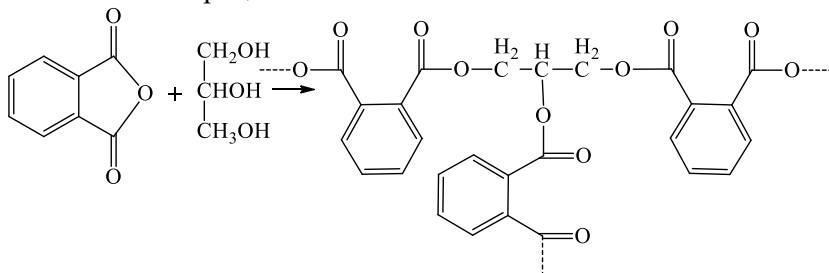
В сухую пробирку поместить 0,5 г *о*-фталевой кислоты и нагреть на небольшом пламени. Образуется возгоняющийся фталевый ангидрид, оседающий на стенках пробирки (в наиболее холодной части её) в виде белого налета. При нагревании части пробирки с образовавшимся продуктом в пламени горелки он легко плавится в отличие от фталевой кислоты.



7. Получение глифталевой смолы (полиэфирной смолы)

В пробирке смешать 3 г тонкорастёртого фталевого ангидрида с 2 мл безводного глицерина. Смесь нагреть 15 мин. Часть жидкости вылить на стекло. Она постепенно застывает и превращается в прозрачную смолу – продукт неполной конденсации. Другую часть жидкости продолжают осторожно нагревать еще 5 мин, следя за тем, чтобы смесь не выбросило из пробирки. Затем содержимое пробирки вылить на стекло. Образуется твердая смола бледно-желтого цвета. Прозрачную смолу растворить в этиловом спирте при перемешивании. Этим раствором покрыть кусочек фанеры. После высыхания образуется твердый блестящий слой.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 12

Гидрокси(окси)-, альдегидо- и кетокарбоновые кислоты (6 ч)

Программные вопросы

Гидроксикислоты. Номенклатура и классификация. Аليفатические гидроксикислоты. Общие методы синтеза, основанные на свойствах непредельных, галоген-, кето- и аминокарбоновых и дикарбоновых кислот, многоатомных спиртов, гидроксиальдегидов и гидроксинитрилов. Синтез

β -гидроксикислот по реакции Реформатского. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот. Гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Химические свойства. Реакции дегидратации и зависимость результата от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы. Представление о стереохимии гидроксикислот, реакции с обращением и сохранением конфигурации хирального центра (Вальден). Ароматические гидроксикислоты: получение карбоксилированием фенолятов и нафтолятов по Кольбе-Шмитту, взаимопревращения солей гидроксibenзойных кислот и влияние природы катиона щелочного металла и температуры на направление этих реакций. Получение простых и сложных эфиров, реакции азосочетания. Салициловая кислота, аспирин, салол. Пути использования гидроксibenзойных и нафтольных кислот и их производных (медицина и сельское хозяйство).

Альдегидо- и кетокислоты. Номенклатура и классификация. Простейшие α -альдегидо- и α -кетокислоты. Получение из кетонов, карбоновых кислот и их производных. Химические свойства.

β -Альдегидо- и β -кетокислоты, специфика их свойств. Получение сложных эфиров по реакции Кляйзена. Ацетоуксусный эфир, его $S-N$ -кислотность и таутомерия, образование металлических производных, их строение, двойственная реакционная способность и использование в синтезе кетонов и карбоновых кислот. Конденсация с карбонильными соединениями, присоединение по связи $C=C$, активированной электроноакцепторными заместителями (реакция Михаэля), и синтетическое использование этих реакций. Взаимодействие с бисульфитом натрия, цианистым водородом, гидроксиламином и производными гидразина. Реакция бромирования, нитрозирования, азосочетания, ацетилирования, взаимодействие с магнийорганическими соединениями и diaзометаном.

Литература: 7, 9, 12–17, 19, 25–30.

Методические указания

Оксикислотами называют органические карбоновые

кислоты, содержащие кроме карбоксильных групп одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность оксикислоты. По числу гидроксильных, включая и входящие в состав, карбоксильных групп, определяют атомность оксикислот.

Оксикислоты проявляют свойства кислот и спиртов, но для них характерны свойства, обусловленные способностью двух различных функциональных групп взаимодействовать между собой.

Реакции спиртового или гидроксильного карбоксильной группы определяются выбором реагента и условиями реакции. Во всех превращениях оксикислот приходится считаться с взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп. Особенно это влияние велико, если эти группы находятся в α -положении.

По сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом углеродных атомов оксикислоты (в первую очередь α -оксикислоты) обнаруживают более сильно выраженные кислотные свойства. Так, константа диссоциации гликолевой кислоты в 8,5 раз больше, чем уксусной.

Альдегидокислотами называют органические соединения, содержащие в молекуле альдегидную и карбоксильную группы. Соответственно кетокислоты – это карбоновые кислоты, имеющие в молекуле и кетонную группировку.

Поскольку оксогруппа – сильная электроноакцепторная группа, обладающая резко выраженными -I и -M-эффектами, оксикислоты являются более сильными кислотами, чем родоначальные карбоновые кислоты, а α -оксикислоты относятся к самым сильным карбоновым кислотам. Этот класс органических гетерофункциональных соединений широко используется для получения кислородсодержащих гетероциклов.

Задания для письменных ответов

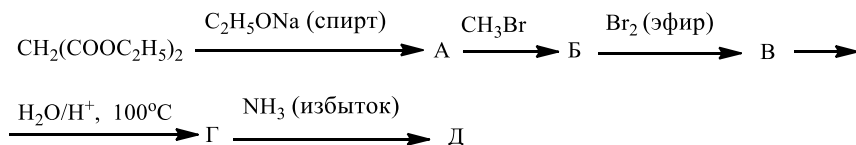
1. Назовите соединения:

- а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(Cl)-CH(OH)-CH(Br)-C(O)-CH}_2\text{-C(O)O-CH}_3$;
 б) $\text{CH}_3\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$;
 в) $\text{CH}_2\text{(OH)-CH(F)-CH}_2\text{-C(O)NH}_2$

2. Как будет реагировать молочная кислота с данными реагентами в указанных условиях? Приведите реакции:

- а) $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}^+, t^\circ$; г) $\text{Ca(OH)}_2 / t^\circ$;
 б) $\text{HBr (конц.)} / t^\circ$; д) $(\text{H}_3\text{CCO})_2\text{O} / t^\circ$;
 в) $\text{PCl}_5 / \text{эфир}, t^\circ$; е) $\text{HI (конц.)} / t^\circ$.

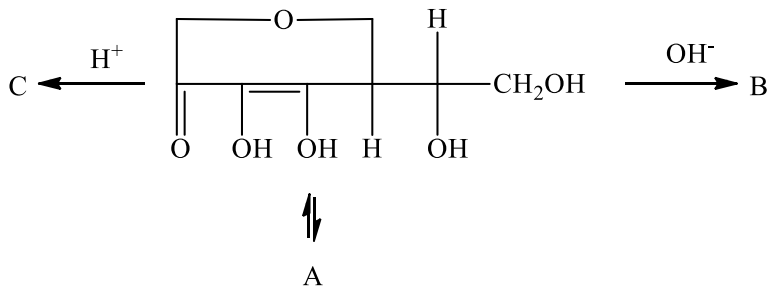
3. Заполните следующую схему превращений и назовите продукты реакций:



4. Из ацетофенона, ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов получите 1-фенилпентандион-1,4.

5. Из *o*-дихлорбензола и других необходимых реагентов получите 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид.

6. Предскажите пути трансформации аскорбиновой кислоты (витамина С) по варианту прототропной таутомерии (А) а также в щелочной (В) и кислой (С) средах:



Подготовка к выполнению опытов

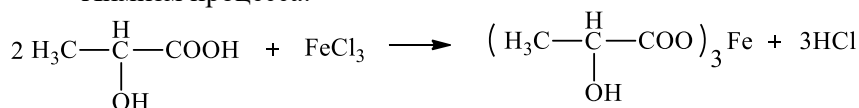
1. Реакция молочной кислоты с FeCl_3

К 3–4 мл 1%-го раствора фенола добавляют несколько капель 1%-го раствора FeCl_3 . Раствор становится фиолетовым.

Его делят на 3 части, к одной части раствора приливают 0,5 мл молочной кислоты, к другой – 0,5 мл уксусной кислоты и к третьей – 0,5 мл молочной сыворотки. В пробирках с молочной кислотой и молочной сывороткой появляется характерное для α -оксикислот зеленовато-желтое окрашивание. В пробирке с уксусной кислотой такого окрашивания нет.

α -Оксикислоты образуют с ионами Fe^{3+} окрашенные комплексные соли. Раствор FeCl_3 окрашен в желто-коричневый цвет, поэтому для большей четкости перехода окраски применяют раствор фенолята железа фиолетового цвета. α -Оксикислота связывает ионы Fe^{3+} , разрушает фенолят, фиолетовая окраска раствора при этом переходит в зеленовато-желтую.

Химизм процесса:



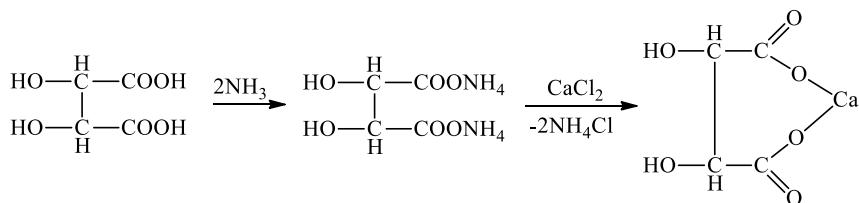
2. Окисление молочной кислоты перманганатом калия в кислой среде

В пробирку наливают 0,5 мл молочной кислоты, 0,5 мл разбавленной (1:2) серной кислоты и 1 мл 5%-го раствора перманганата калия. Смесь осторожно нагревают. Реакционная смесь быстро обесцвечивается (молочная кислота разлагается). Образующаяся при этом муравьиная кислота окисляется перманганатом калия, а часть уксусного альдегида отгоняется – реакционная смесь имеет запах уксусного альдегида.

3. Получение кальциевой соли винной кислоты

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

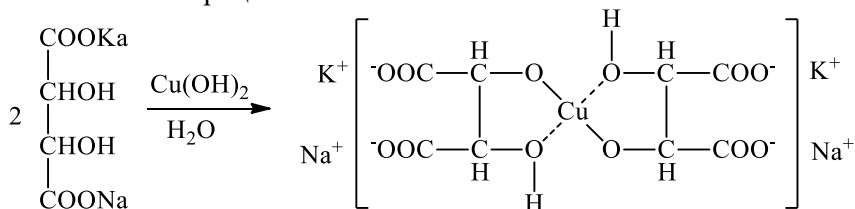
Химизм процесса:



4. Взаимодействие соли винной кислоты с гидроксидом меди (II)

К 1 мл 35%-го раствора сегнетовой соли (смешанной натриево-калиевой соли винной кислоты) добавляют 1 мл 15%-го раствора гидроксида натрия и при встряхивании по каплям добавляют 5%-й раствор CuSO_4 . От каждой капли вначале получается осадок голубого цвета – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при встряхивании он растворяется. Образуется интенсивно окрашенный раствор василькового цвета. Винная кислота содержит две гидроксильные группы и способна в щелочном растворе образовывать комплексные соединения типа алколюатов с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ подобно многоатомным спиртам.

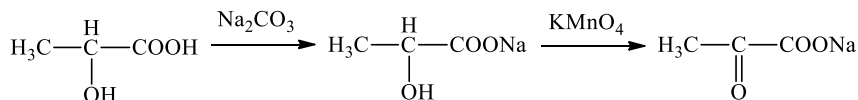
Химизм процесса:



5. Получение пировиноградной кислоты окислением молочной кислоты

В пробирку наливают 2 мл 5%-го раствора молочной кислоты и добавляют по каплям при встряхивании 10%-й раствор Na_2CO_3 до нейтральной реакции по лакмусу. Затем приливают 1 мл 1%-го раствора KMnO_4 и смесь нагревают до кипения. В условиях опыта молочная кислота окисляется до пировиноградной кислоты, выделяющейся в виде натриевой соли.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 13

Углеводы (2 ч)

Программные вопросы

Углеводы. Номенклатура и классификация. Характерные химические свойства. Моносахариды. Stereoизомерия, конфигурационные ряды. Кольчато-цепная таутомерия, мутаротация. Реакции, используемые для выяснения структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно. Ди- и полисахариды, представление о нахождении углеводов в природе и путях их использования.

Литература: 6, 10, 14–19, 22, 25, 19–23.

Методические указания

Углеводы очень распространены в природе и играют важную роль в жизни растений, животных и человека. Приступая к изучению темы «Углеводы» необходимо знать классификацию и изомерию моносахаридов. Все альдозы и кетозы содержат ассиметрические атомы углерода и существуют в виде нескольких оптических изомеров, общее число которых N можно определить по формуле Фишера: $N = 2^n$, где n – число ассиметрических атомов углерода. Основные представители моноз – глюкоза и фруктоза, они имеют одинаковый качественный и количественный состав атомов $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (изомеры). Поэтому строение моносахаридов можно рассмотреть на примере глюкозы и фруктозы.

В кристаллическом виде молекулы моноз имеют циклическое строение, а в растворах они таутомерно переходят

в открытую форму: устанавливается сложная система динамического равновесия между циклическими и линейными (открытыми, цепными) формами.

Химические свойства моносахаридов определяются наличием в их молекулах карбонильной и гидроксильной групп. Поскольку в водных растворах моносахариды представляют собой смесь открытых и циклических форм, то они могут проявлять свойства альдегидов или кетонов, полуацеталей, многоатомных спиртов.

Важно отметить, что в зависимости от того, за счет каких гидроксильных групп образуется вода и осуществляется связь между остатками монозы подразделяются на восстанавливающие и невосстанавливающие.

Необходимо знать, что полисахариды являются продуктами поликонденсации большого количества молекул моносахаридов. Остатки моносахаридов связаны кислородными мостиками в длинные прямые или разветвленные цепи. При образовании цепей гликозидный гидроксил одной молекулы взаимодействует с спиртовым гидроксильным (обычно с четвертым, реже с шестым и очень редко с третьим) другой молекулы.

Химические свойства полисахаридов обусловлены строением их молекул. Для образования гликозидных связей большинство моносахаридов использовали свои гликозидные гидроксилы, а свободные альдегидные группы содержатся только на концах молекулы. Поэтому восстанавливающих свойств полисахариды практически не имеют.

Задания для письменных ответов

1. Сколько хиральных центров содержат молекулы глюкозы и фруктозы в открытой и циклической формах? Обозначьте их. Рассчитайте, сколько пространственных изомеров могут иметь данные соединения.

2. Приведите примеры реакций глюкозы, доказывающих, что в ее молекуле имеется пять гидроксильных групп и одна альдегидная.

3. Напишите схему образования из целлюлозы

бензилцеллюлозы, условно считая, что алкилированию подвергаются все гидроксильные группы.

4. Покажите строение тринитрата целлюлозы, используя пиранозную формулу.

5. Объясните различия в строении крахмала и целлюлозы, используя их структурные формулы.

Подготовка к выполнению опытов

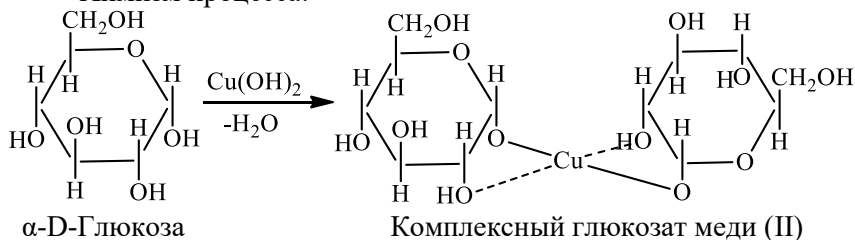
1. Реакции гидроксильных групп в моносахаридах

В пробирку поместить 2 мл 1%-го раствора глюкозы и 1 мл 10%-го гидроксида натрия. К полученной смеси добавить 1–2 капли 5%-го раствора сульфата меди и встряхнуть содержимое пробирки. Образующийся вначале голубоватый осадок гидроксида меди (II) мгновенно растворяется, получается синий прозрачный раствор сахара меди (II).

Растворение гидроксида меди (II) — доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе. Моносахариды взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов, подобно многоатомным спиртам.

Полученный раствор сохранить до следующего опыта.

Химизм процесса:

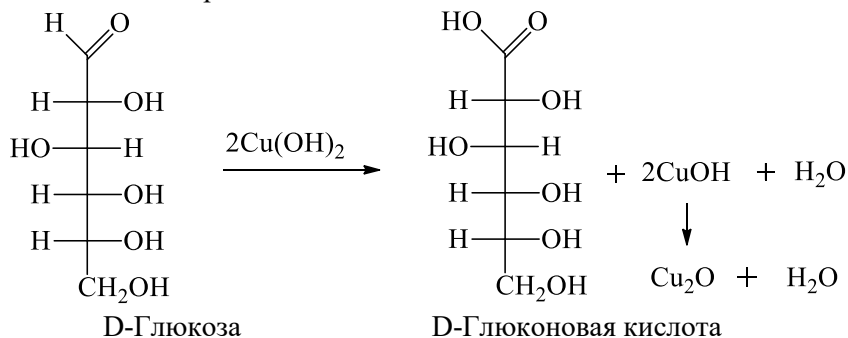


2. Окисление глюкозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде

К полученному в предыдущем опыте щелочному раствору сахара меди добавить 5–6 капель воды (высота слоя жидкости должна быть 10–14 мм). Содержимое пробирки нагреть над пламенем горелки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагрева (для контроля). При осторожном нагревании до кипения нагретая часть синего раствора окрашивается в

оранжево-желтый цвет. Дальнейшее нагревание приводит к образованию осадка оксида меди (I).

Химизм процесса:



3. Окисление глюкозы реактивом Фелинга (сернокислая медь и виннокислый калий-натрий в воднощелочном растворе)

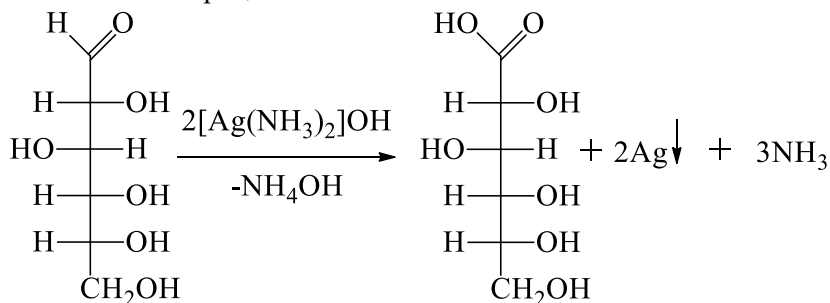
Налить в пробирку 1,5–2 мл 1%-го раствора глюкозы и равный объем реактива Фелинга. Перемешать содержимое пробирки и держа пробирку наклонно, осторожно нагреть верхнюю часть до начала кипения. При этом нагретая часть раствора окрашивается в оранжево-красный цвет вследствие образования гидроксида меди (I), который в дальнейшем переходит в красный осадок оксида меди (I). Реактивом Фелинга удобнее проводить окисление, чем гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи, так как при нагревании смеси его с раствором моносахарида не происходит образования черного осадка оксида меди (II), маскирующего красный цвет осадка оксида меди (I). При окислении реактивом Фелинга сегнетова соль связывает избыток гидроксида меди (II), и основная реакция окисления глюкозы протекает быстрее. Обычно применяется готовый раствор Фелинга, который готовят заранее, добавляя к раствору щелочи раствор сульфата меди и сегнетовой соли (калий-натрий виннокислый).

4. Окисление глюкозы аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала)

В пробирку налить 0,5 мл 1%-го раствора нитрата серебра, 1 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и прилить по каплям 5%-й раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка

гидроксида серебра. Затем добавить 1 мл 1%-го раствора глюкозы и нагревать содержимое пробирки 5–10 мин на водяной бане при 70–80°C. Металлическое серебро выделяется на стенках пробирки в виде зеркального налета. Во время нагревания пробирку нельзя встряхивать, иначе металлическое серебро выделится не на стенках пробирки, а в виде темного осадка. Чтобы получить хорошее зеркало, в пробирке предварительно кипятят 10%-й раствор гидроксида натрия, затем ополаскивают дистиллированной водой.

Химизм процесса:



Моносахариды легко окисляются, причем в зависимости от условий получают разнообразные продукты окисления. При осторожном окислении альдоз в кислой или нейтральной среде образуются альдоновые кислоты (одноосновные многоатомные оксикислоты). Кетозы (например, фруктоза) в этих условиях не окисляются. При окислении моносахаридов в щелочной среде происходит их глубокое расщепление с образованием ряда продуктов, в том числе легко окисляющихся. Среди продуктов окисления глюкозы найдена и альдоновая (глюконовая) кислота. Поэтому моносахариды являются сильными восстановителями. Подобно альдегидам, альдозы восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра (дают реакцию серебряного зеркала). Окисление моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра служит качественной реакцией на альдозы.

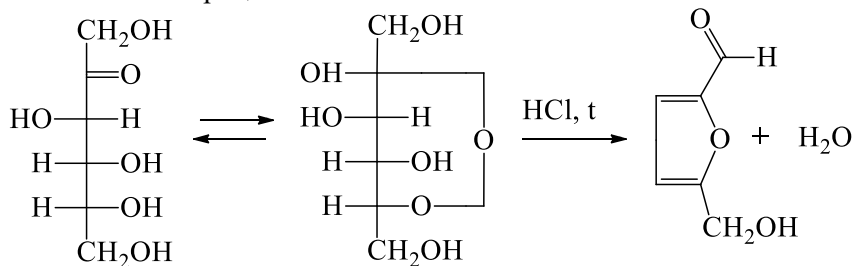
5. Реакция Селиванова на кетогексозы

В пробирку налить 2 мл реактива Селиванова (раствор

резорцина в разбавленной соляной кислоте), прибавить 2 капли 1%-го раствора фруктозы, поместить пробирку на водяную баню с температурой воды 80°C и выдержать при этой температуре в течение 8 мин. При нагревании с минеральными кислотами молекулы гексоз постепенно расщепляются, образуя смесь различных продуктов. В числе других веществ они образуют оксиметилфурфурол, который конденсируется с резорцином, входящим в состав реактива Селиванова, образуя окрашенное соединение красного цвета. Эта реакция позволяет быстро обнаружить в смеси сахаров наличие кетогексоз.

Альдозы также могут образовывать оксиметилфурфурол и давать с резорцином окрашенные продукты конденсации, но у альдоз эта реакция идет гораздо медленнее.

Химизм процесса:



5-Оксиметилфурфурол

6. Реакции на гидроксильные группы дисахаридов

В пробирку поместить 1,5 мл 1%-го раствора сахарозы и 1,5 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. В другой пробирке смешать такие же количества 1%-го раствора лактозы (или мальтозы) и 10%-го раствора щелочи. Затем в каждую пробирку по каплям добавить 5%-й раствор сульфата меди. Образующийся вначале бледно-голубой осадок гидроксида меди (II) при встряхивании растворяется, растворы приобретают синеватую окраску вследствие образования комплексных сахаратов меди (II).

Растворы сохранить для следующих опытов.

7. Отношение сахаратов (лактозы и сахарозы) меди (II) к нагреванию

Растворы сахаратов меди (II) (лактозы и сахарозы) осторожно нагреть до кипения над пламенем горелки, держа пробирку так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора. Сахароза в этих условиях не окисляется, что указывает на отсутствие в ее молекуле свободной альдегидной группы. Лактоза, имея свободную альдегидную группу, окисляется, гидроксид меди (II) восстанавливается в гидроксид меди (I).

8. Реакция крахмала с йодом

В пробирку налить 1 мл 1%-го раствора крахмального клейстера и затем добавить несколько капель разбавленного водой йода в йодиде калия. Содержимое пробирки окрашивается в синий цвет. Полученную темно-синюю жидкость нагреть до кипения. Окраска при этом исчезает, но при охлаждении появляется вновь. Крахмал является неоднородным соединением. Он представляет собой смесь двух полисахаридов – амилозы (20%) и амилопектина (80%).

Амилоза растворима в теплой воде и дает с йодом синее окрашивание. Амилоза состоит из почти неразветвленных цепей глюкозных остатков, обладающих структурой винта или спирали. Внутри спирали остается свободный канал диаметром около 5 мк, в который внедряются молекулы йода, образуя окрашенные комплексы. При нагревании эти комплексы разрушаются.

Амилопектин в теплой воде не растворим, он набухает в ней, образуя крахмальный клейстер. В его состав входят разветвленные цепи остатков глюкозы. С йодом он образует красновато-фиолетовое окрашивание.

9. Реакция целлюлозы со щелочью

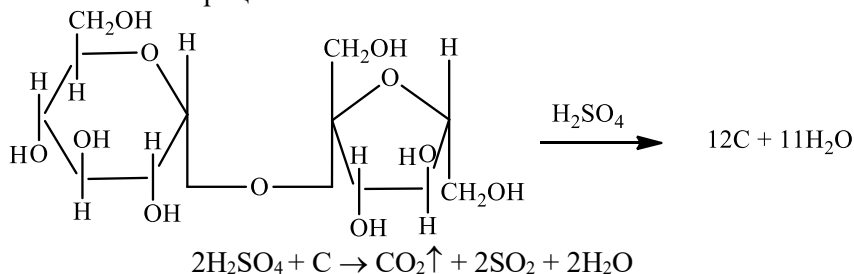
В пробирку поместить 5 мл воды и опустить в нее полоску фильтровальной бумаги так, чтобы она доходила до дна пробирки. В другую пробирку поместить 5 мл 40%-го раствора гидроксида натрия и такую же полоску фильтровальной бумаги. Через 5–7 мин вынуть бумажную полоску из воды и просушить. Затем вынуть полоску из раствора гидроксида натрия, промыть водой, 10%-м раствором соляной кислоты (заранее налить в третью пробирку) и снова водой и высушить (чтобы ускорить сушку, полоски, вынутые из жидкости, слегка отжать между

листами фильтровальной бумаги). Полоска, лежавшая в растворе концентрированной щелочи, плотнее и короче, чем полоска, лежавшая в воде. При обработке целлюлозы концентрированными растворами едких щелочей образуется прочное соединение – щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза). Водой она разлагается с образованием гидратцеллюлозы. В текстильной промышленности обработка щелочью хлопчатобумажных тканей и ниток проводится с целью «облагораживания» (мерсеризации).

10. Дегидратация сахарозы (α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозида) конц. серной кислотой

Насыпать 40 г растертого в пудру сахара и поместить в стакан на 100 мл. Смешать сахар с 3–4 мл воды и 20–25 мл конц. серной кислоты, тщательно перемешать массу стеклянной палочкой и не вынимать её. Через несколько минут температура смеси повышается, смесь темнеет и образуется рыхлая масса, «вырастающая из стаканчика (это пористый уголь)». Кроме дегидратации сахара осуществляется восстановление серной кислоты углем.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 14 Нитросоединения (2 ч)

Программные вопросы

Нитросоединения. Номенклатура и классификация. Способы получения нитросоединений: нитрование алканов (реакция Коновалова), обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических соединений из аминов

через соли диазония. Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. Химические свойства. Каталитическое гидрирование, восстановление в кислой, нейтральной, щелочной средах. С–Н-кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений: галогенирование, нитрозирование и его использование для идентификации нитросоединений, различающихся строением алкильного радикала, конденсация с карбонильными соединениями и присоединение по связи C=C, активированной электроноакцепторными заместителями. Таутомерия нитросоединений и реакции аци-формы: гидролиз, перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Синтез гидроксилamina из динитроэтана. Нитроуксусный эфир и его применение в синтезе аминокислот. Свойства ароматических нитросоединений. Реакции электрофильного замещения, влияние нитрогрупп на скорость и ориентацию. Радикальное замещение нитрогруппы. Полинитроароматические соединения: реакции частичного восстановления, нуклеофильное замещение нитрогруппы, образование комплексов с переносом заряда (пикраты). Нитропроизводные толуола: окисление и внутримолекулярное диспропорционирование нитротолуолов, С–Н-кислотность фенилнитрометана. Тротил.

Продукты неполного восстановления нитросоединений. Нитрозосоединения: таутомерия, димеризация, реакции конденсации. Фенилгидроксилamin, азоксибензол и их перегруппировки. Гидразобензол, бензидиновая и семидиновая перегруппировки (Зинин). Полинитросоединения и их практическое применение. Нитрование по Титову.

Литература: 1, 4, 8, 11, 15–23.

Методические указания

Нитросоединения являются производными углеводов, в молекуле которых один или несколько водородных атомов замещены нитрогруппой ($\text{O}=\text{N}-\text{O}$). Они изомерны алкилнитритам ($\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$).

По генезису образования в нитрогруппе существует π -связь $\text{N}=\text{O}$ и координационная связь $\text{N}\rightarrow\text{O}$. Однако оба атома

кислорода в нитрогруппе равнозначны. Нитрогруппа обладает значительным электроноакцепторным эффектом, $-I$ и $-M$ -эффектами и делает полярной молекулу углеводорода. Химические превращения нитроалканов определяются реакциями нитрогруппы (восстановление, гидролиз) и реакциями с участием углеродного атома; нитросоединения вступают в конденсацию с альдегидами (A_N -реакция), что важно для получения аминоспиртов. Восстановлением нитросоединения получают первичные амины.

Задания для письменных ответов

1. Какие из приведенных ниже формул изображают первичные, вторичные и третичные нитросоединения? Назовите все соединения по рациональной и систематической номенклатурам:

- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| а) $CH_3-CH(NO_2)-CH_3$; | г) $(CH_3)_2C(NO_2)-C_6H_5$; |
| б) $(CH_3)_3CNO_2$; | д) $NO_2CH_2-CH_2-CH_2NO_2$; |
| в) $C_6H_5CH_2NO_2$; | е) $(CH_3)_3C-CH(NO_2)-CH_3$. |

2. Сколько может существовать изомерных нитро- и динитронафталинов?

3. Какое из двух соединений – бромистый пропил или нитропропан – имеет более высокую температуру кипения и почему?

4. Напишите уравнение реакции 1-нитробутана с едким натром.

5. Какое соединение обладает большей кислотностью – фенол или *n*-нитрофенол?

6. Напишите уравнения реакций, происходящих при последовательном действии на пикриновую кислоту едкого натра и бромистого этила.

7. Какое вещество получится при исчерпывающем нитровании *m*-ксилола?

Лабораторное занятие № 15

Амины (2 ч)

Программные вопросы

Амины. Классификация, номенклатура. Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в галоген-, гидрокси- и аминопроизводных алифатических и ароматических углеводородов, реакциях восстановления нитросоединений (реакция Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировок амидов (реакция Гофмана), азидов (перегруппировка Курциуса), гидразидов карбоновых кислот и гидроксамовых кислот (реакция Лоссена). Электронное строение аминогруппы, зависимость от природы радикалов, связанных с атомом азота. Пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей. Основные спектральные характеристики. Химические свойства. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксилалкилирование, ацилирование и его значение в химии аминов, взаимодействие с азотистой кислотой. Окисление алифатических и ароматических аминов. Основные представители алифатических аминов и пути их использования. Четвертичные аммониевые соли: получение из третичных аминов и алкилгалогенидов (Меншуткин); электронное строение, практическое использование; катализаторы межфазного катализа. Четвертичные аммониевые основания и окиси аминов: реакции разложения с образованием олефинов (реакции Гофмана и Коупа). Енамины. Полиметиновые соли.

Свойства ароматических аминов: взаимодействие с электрофилами. Реакции алкилирования и сульфирования ароматических аминов, сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты. Ацилирование ароматических аминов как защитная реакция для дальнейшего проведения реакций галогенирования и нитрования. Нитрозирование и диазотирование ароматических аминов. Важнейшие представители ароматических моно- и

диаминов, основные пути их использования. Синтез гетероциклических соединений из *о*-фенилендиамин и *о*-аминофенола.

Литература: 2, 7, 12, 17, 22–27.

Методические указания

Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными группами. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами, различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N . Необходимо обратить внимание, что в данном случае понятие первичный, вторичный и третичный связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов при атоме азота аммиака.

Амины широко применяются в технике и лабораторной практике и поэтому разработано много способов их получения. В химическом отношении амины очень сходны с аммиаком: вступают в различные реакции как нуклеофильные реагенты. Следует отметить, что реакция с HNO_3 позволяет отличать первичные, вторичные и третичные амины друг от друга.

Тему «Ароматические амины» необходимо начать изучать с классификации, изомерии и номенклатуры. Далее следует остановиться на получении ароматических аминов. Особое внимание следует уделить электронному строению анилина. Неподделенная пара электронов аминогруппы находится в сопряжении с π -электронным облаком ядра и повышает его электронную плотность преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Этим объясняется пониженная (по сравнению с алифатическими аминами) основность ароматических аминов.

Рассматривая химические свойства, нужно отметить, что ароматические амины характеризуются двумя типами реакций: замещением атомов водорода кольца и превращением аминогрупп.

Практическое значение аминов очень велико: они являются исходными продуктами для получения многочисленных красящих, фармацевтических, взрывчатых

веществ, фотореагентов, и других важных соединений.

Задания для письменных ответов

1. Расположите соединения в ряд по увеличению основности:

а) CH_3NH_2 ; б) NH_3 ; в) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$; г) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

2. Как получить диазометан, каково его строение?

3. Составьте структурные формулы следующих соединений:

а) 2-пентанамин;

б) 3-метил-2-бутанамин;

в) N,N-диметил-2 пентанамин;

г) N-этил-2-метил-2-бутанамин;

д) 1,3-пропандиамин;

е) 4-хлор-1-бутанамин;

ж) 4-амино-1-бутанол;

з) диэтилпропиламин.

4. На *m*-толуидин действовали уксусным ангидридом, а затем бромом (1 моль) на свету. Назовите полученное вещество по ИЮПАК.

5. Получить *o*-хлорбензойную кислоту из *o*-толуидина.

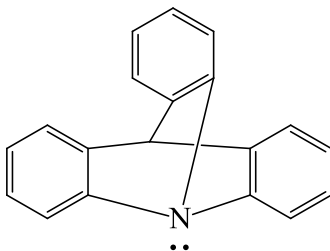
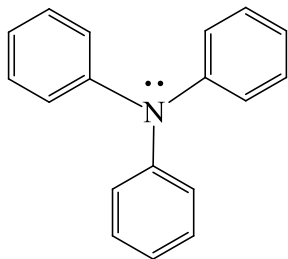
6. Какая из аминогрупп в *n*-аминобензилаmine подвергается диазотированию при $\text{pH} = 1-2$?

7. *n*-Амино-N,N-диэтиланилин используется в качестве проявителя в цветной фотографии. Предложите метод синтеза этого вещества из анилина.

8. Синтезируйте аллиламин из пропана и любых необходимых реагентов.

9. Из аммиака и любых необходимых реагентов синтезируйте бензилэтиламин и напишите для него реакцию с азотистой кислотой. Для одной из стадий приведите механизм реакции.

10. Объясните, почему у трифениламина основные свойства отсутствуют, а азотриптицен – сильное основание?



Подготовка к выполнению опытов

1. Растворимость мочевины в воде

В пробирку помещают 0,5 г кристаллической мочевины и постепенно добавляют воду до полного растворения мочевины. По капле полученного раствора наносят на лакмусовую бумагу. Какую реакцию имеет водный раствор мочевины? Этот раствор используют для получения солей. В водном растворе мочевины находится в виде двух таутомерных форм: $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ и $\text{NH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}$.

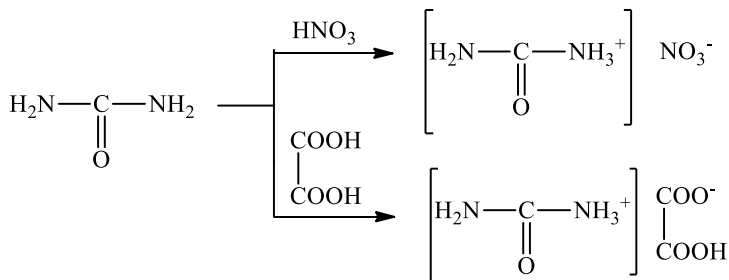
2. Образование солей мочевины

Мочевина обладает слабо выраженными основными свойствами, проявляющимися в способности образовывать соли с одним эквивалентом кислоты.

Концентрированный раствор мочевины делят на две части. К одной части раствора добавляют несколько капель HNO_3 (конц.), к другой – несколько капель насыщенного раствора щавелевой кислоты.

В обоих случаях выпадают осадки труднорастворимых солей мочевины. Способность мочевины давать труднорастворимую соль с HNO_3 используют для обнаружения мочевины в моче.

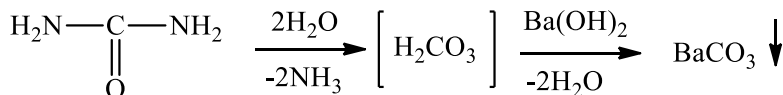
Химизм процесса:



3. Гидролиз мочевины

Наливают в пробирку 1 мл 20%-го раствора мочевины и добавляют 2 мл прозрачной баритовой воды. Раствор кипятят до появления в пробирке осадка карбоната бария. Выделяющийся из пробирки аммиак обнаруживают по посинению влажной лакмусовой бумаги.

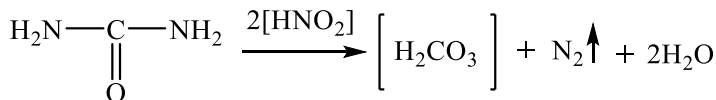
Химизм процесса:



4. Реакция мочевины с азотистой кислотой

Смешивают в пробирке 1 мл 20%-го раствора мочевины, 1,5 мл 20%-го раствора нитрита натрия и 2–3 капли ледяной уксусной кислоты. Затем закрывают пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 2 мл баритовой воды. При встряхивании пробирки с реакционной смесью наблюдается бурное выделение пузырьков газа N_2 и CO_2 . Последний обнаруживают по помутнению баритовой воды. Эту реакцию применяют для удаления из раствора азотистой кислоты.

Химизм процесса:



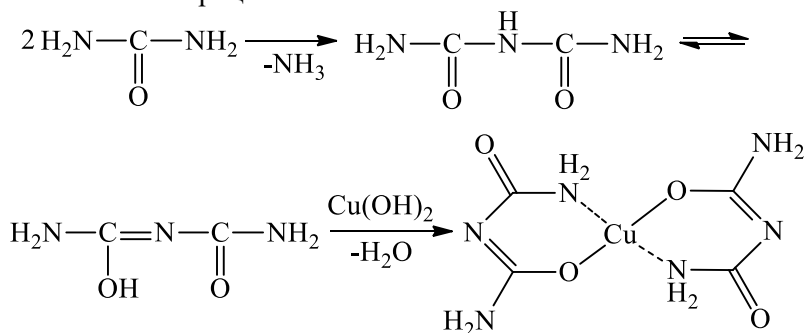
5. Образование биурета

В сухой пробирке нагревают 0,2 г мочевины. Сначала мочевина плавится (при 133°C), затем при дальнейшем нагревании разлагается с выделением аммиака (обнаруживают

по запаху – (**осторожно!**) и по посинению влажной красной лакмусовой бумаги, поднесенной к отверстию пробирки). Через некоторое время плава в пробирке затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание.

Пробирку охлаждают, добавляют в нее 1–2 мл воды и при слабом нагревании растворяют биурет. В плаве, кроме биурета, содержится некоторое количество труднорастворимой в воде циануровой кислоты, поэтому раствор получается мутным. Когда осадок отстоится, с него сливают раствор биурета в другую пробирку, добавляют несколько капель 10%-го раствора NaOH (при этом раствор становится прозрачным) и 1–2 капли 1%-го раствора CuSO₄. Раствор окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Избыток сульфата меди маскирует характерное окрашивание, вызывая синее окрашивание раствора, поэтому его следует избегать.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 16

Диазо- и азосоединения (2 ч)

Программные вопросы

Диазо- и азосоединения. Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса). Электронное строение, катион диазония как электрофильный реагент. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, и их использование для получения функциональных производных ароматических

соединений (реакции Зандмейера, Несмеянова). Реакции солей диазония, протекающие без выделения азота. Азосочетание, диазо- и азосоставляющие, зависимость условий проведения азосочетания от природы азосоставляющей. Синтез, электронное строение и структурные особенности азокрасителей. Метилоранж и конго красный как представители красителей, используемых в качестве индикаторов. Восстановление солей диазония и азосоединений. Использование этих реакций для синтеза производных гидразина и аминов. Соли диазония как реагенты арилирования ароматических соединений. Диазосоединения жирного ряда: диазометан, диазоуксусный эфир. Синтезы на их основе.

Литература: 3, 5, 9, 14, 18–21.

Методические указания

Изучение диазосоединений необходимо начать с рассмотрения солей арилдиазония. Затем следует остановиться на получении солей диазония реакцией диазотирования и рассмотреть ее механизм. Рассматривая химические свойства солей диазония, следует отметить, что это вещества, обладающие очень высокой реакционной способностью. Многочисленные группы реакций солей диазония для удобства рассмотрения обычно делят на две группы: реакции, идущие с выделением азота, и реакции, идущие без выделения азота. Из ряда реакций, идущих без выделения азота, наибольшее значение имеют реакции образования азокрасителей. Реакции образования азокрасителей из солей диазония и ароматических аминов или фенолов называют реакциями сочетания. Изучение строения красителей показало, что, как правило, они содержат атомные группы, обуславливающие их окраску, – хромофоры – и атомные группы, носящие название ауксохромов.

Задания для письменных ответов

1. Написать уравнение синтеза аминоказосоединения из *o*-толуидина через стадию образования диазоаминсоединения.
2. Приведите реакции получения следующих соединений:
 - а) хлористого *n*-нитрофенилдиазония;

- б) хлористого *n*-толилдiazония;
- в) хлористого 2,4-динитрофенилдiazония.
- 3. Какие diaзо- и азосоставляющие нужно использовать для получения азокрасителя конго красного?
- 4. Составьте уравнение реакции, происходящей при нагревании водного раствора хлористого α -нафтилдiazония.
- 5. Продиазотируйте *o*-фенилендиамин и назовите продукт реакции.
- 6. Продиазотируйте *m*-фенилендиамин и назовите продукт реакции.
- 7. Продиазотируйте *n*-фенилендиамин и назовите продукт реакции.
- 8. Получите и назовите азокраситель, используя в качестве исходных веществ *n*-нитроанилин и резорцин.
- 9. Напишите структурные формулы азокрасителей, если известно, что при восстановлении их были получены:
 - а) *n*-аминофенол и *n*-N,N-диметиламиноанилин;
 - б) *n*-толуидин и 1-аминонафтол-2;
 - в) *n*-фенилендиамин и *o*-аминофенол;
- 10. Какие вещества образуются при нагревании в кислой среде *n*-нитрофенилдiazоний бромида?
- 11. Составьте уравнение и механизм реакции получения азокрасителя β -нафтолоранжа (из сульфаниловой кислоты и 2-нафтола).

Подготовка к выполнению опытов

1. Получение солей diaзония

Диазотирование анилина. В небольшой плоскодонной конической колбе к 10 мл воды постепенно прилить 3 мл концентрированной серной кислоты. К полученному раствору добавить 2 мл анилина, при этом анилин должен раствориться. Реакционную массу охладить, к выпавшей соли анилина добавить кусочек льда и при перемешивании по каплям добавить 5 мл 30%-го раствора нитрита натрия. Температура смеси не должна превышать 5°C. Постепенно происходит растворение соли анилина и образование прозрачного раствора. После прибавления 2/3 объема раствора нитрита натрия смесь

охлажденной оставить на 1–2 мин и затем стеклянной палочкой отбирают пробу реакционной массы и помещают ее на йодкрахмальную бумагу. При отрицательной реакции на нитрит-ион добавить еще раствор нитрита натрия, после чего повторить реакцию с йодкрахмальной бумагой.

Диазотирование прекратить при отрицательной пробе на йодкрахмальную бумагу (показывает присутствие в реакционной смеси азотистой кислоты – появление синего окрашивания), не исчезающего после стояния смеси при перемешивании в течение нескольких минут.

Раствор соли фенилдиазония оставляют во льду и используют в дальнейших опытах.

Диазотирующими частицами выступают NO^+ , Cl-N=O , образующиеся из азотистой кислоты.

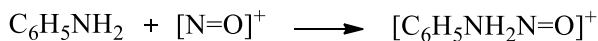
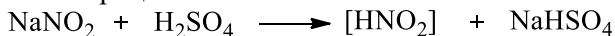
При диазотировании необходимо брать не менее трех эквивалентов кислоты:

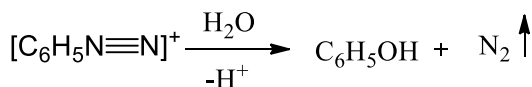
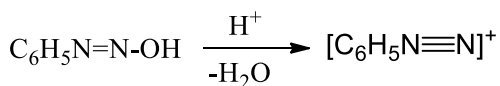
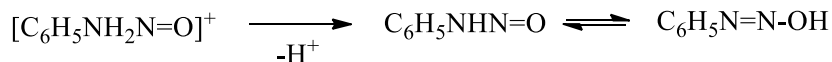
- 1) при этом амин переходит в растворимую соль;
- 2) азотистая кислота получается из нитрита натрия под действием кислоты;
- 3) избыток кислоты необходим, чтобы предотвратить образование диазоаминобензола в качестве побочного продукта.

2. Реакция солей диазония с выделением азота

Получение фенола. Часть раствора соли фенилдиазония перелить в пробирку и осторожно нагреть в стакане с водой. Наблюдается выделение газа из реакционной смеси. После окончания выделения газа в реакционной массе появляются темные маслянистые капли с характерным запахом. При разложении соли диазония в водной среде образовался фенол.

Химизм процесса:





3. Реакция соли диазония без выделения азота

Получение красителя метилового оранжевого. В пробирке растворить 0,4 мл диметиланилина в смеси, состоящей из 1,5 мл 2 н соляной кислоты и 1 мл воды. А в другой пробирке растворить 0,5 г сульфаниловой кислоты в 1,5 мл 2 н раствора гидроксида натрия и добавить раствор 0,2 г нитрита натрия в 2,5 мл воды. Содержимое второй пробирки постепенно приливают в стакан с 2 мл охлажденного раствора 2 н соляной кислоты и кусочком льда. В полученный в стакане раствор соли диазония при охлаждении прилить при помешивании содержимое первой пробирки (соль диметиланилина). В полученную смесь при перемешивании добавить раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Краситель выпадает в виде оранжево-желтых хлопьев.

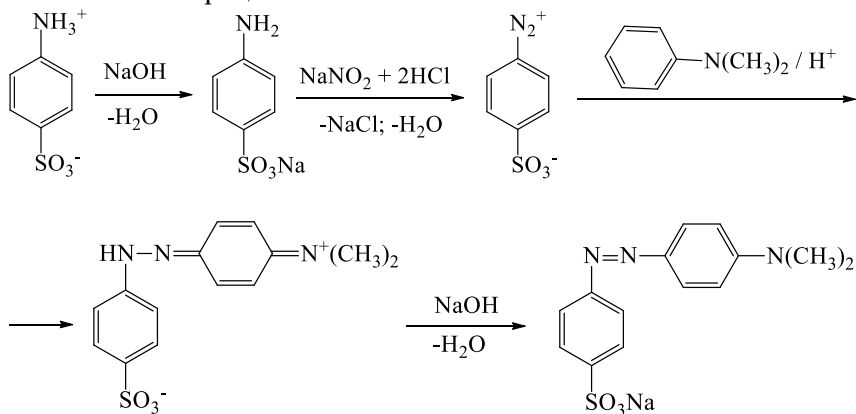
Несколько капель смеси отлить в чистую пробирку и по каплям добавить 2 н соляной кислоты. Раствор приобретает ярко-красную окраску. Часть этого раствора поместить в пробирку и добавить 2 н раствор гидроксида натрия. При этом снова появляется желтое окрашивание раствора.

Азосочетание относится к реакциям электрофильного замещения, где соль диазония (диазосоставляющая) является электрофильным агентом, а амино- или оксипроизводные ароматического ряда (азосоставляющая) – нуклеофильным агентом. Катион диазония – слабый электрофил, введение электроноакцепторных групп в *о*- и *п*-положение по отношению к диазониевой группе несколько увеличивает электрофильность молекулы, но, несмотря на это, азосочетание проходит лишь с активными нуклеофилами, способными стабилизировать

σ-комплекс (фенолы, нафтолы, амины).

В кислой среде краситель меняет свою структуру, образуя хиноидную. Это обуславливает углубление окраски (от желтой к красной).

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 17 Аминокислоты и белки (2 ч)

Программные вопросы

Аминокислоты. Номенклатура и классификация. Структурные типы природных α -аминокислот, стереохимия и конфигурационные ряды. Синтезы из альдегидов и кетонов через циангидрины, из малонового, адетоксусного и нитроуксусного эфиров, галоген- и кетокاربонновых кислот. Методы синтеза β -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и дикарбонновых кислот. Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от pH среды. Изoeлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины. Взаимодействие с азотистой кислотой. Превращения, протекающие при нагревании аминокислот и зависимость их результатов от взаимного расположения двух функциональных групп. Представление о пептидном синтезе. Капролактамы и его

техническое значение. Антраниловая и *n*-аминобензойная кислоты: методы получения, свойства и пути использования.

Белки. Классификация. Представление о методах доказательства полипептидного строения, установления аминокислотного состава и последовательности аминокислотных фрагментов в полипептидной цепи. Вторичная структура.

Литература: 2, 5, 16–21, 24, 27–29.

Методические указания

Производные карбоновых и дикарбоновых кислот с одной или несколькими аминогруппами в молекуле составляют важную группу органических соединений – аминокарбоновых кислот (аминокислот). α -Аминокислоты являются основными структурными блоками при построении белков (в состав белков входит около 20 различных аминокислот).

Подобно другим соединениям со смешанными функциями аминокислоты проявляют свойства и кислот и аминов. Однако в ряде превращений сильно сказывается взаимное влияние двух функциональных групп. При изучении химических свойств аминокислот необходимо обратить внимание на специфические свойства аминокислот, обусловленные одновременным присутствием в одной молекуле карбоксильной и аминогруппы: образование внутренних солей (бетаинов); образование амидной (пептидной) связи, как межмолекулярной, так и внутримолекулярной; распад α -аминокислот под действием окислителей. Важно также усвоить, что в зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу аминокислоты ведут себя при нагревании различно: α -аминокислоты образуют дикетопиперазины; β -аминокислоты отщепляют NH_3 и дают аммонийную соль непредельной кислоты, γ - и δ -аминокислоты образуют внутренние амиды – лактамы. Этим пользуются для установления строения аминокислоты (определяют, в каком положении находится аминогруппа по отношению к карбоксильной группе).

Задания для письменных ответов

1. Напишите формулы всех структурных изомеров аминовалериановой кислоты, назовите их, распределите на группы в зависимости от взаимного положения функциональных групп. Какие из этих соединений могут иметь пространственные изомеры?

2. Исходя из этилена и любых необходимых реагентов предложите способы синтеза следующих аминокислот:

- а) α -фениламиноуксусная;
- б) 3-амино-2-метилпропионовая;
- в) β -аминомасляная.

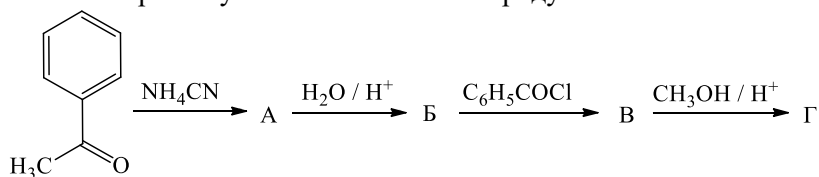
3. Как получить каждую из изомерных аминобензойных кислот исходя из ацетилена и любых необходимых реагентов?

4. При действии азотистой кислоты на раствор аланина выделилось 27,3 л азота (н.у.). Какое количество аланина содержалось в растворе?

5. Напишите структурную формулу лактама γ -аминовалериановой кислоты. Могут ли у этого вещества существовать пространственные изомеры?

6. Напишите структурные формулы производных аминокислот, используемых в качестве лекарственных препаратов.

7. Расшифруйте следующую схему превращений и назовите промежуточные и конечный продукты:



8. Сульфаниламид (белый стрептоцид) подменяет в метаболизме стрептококковых бактерий *n*-аминобензойную кислоту (витамин Н) – фактор роста бактерий (вызывают заражение крови). При использовании сульфаниламида в процессе своей жизнедеятельности они перестают размножаться и, т.о, побеждаются организмом. Представьте 4-стадийную схему его синтеза исходя из бензола и любых необходимых реагентов.

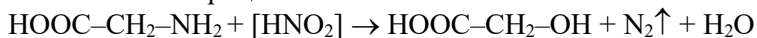
Подготовка к выполнению опытов

1. *Отношение моноаминокарбоновых кислот к индикаторам* В три пробирки наливают по 1 мл 2%-го раствора аминокислотной кислоты (глицина) и добавляют по 2 капли растворов индикаторов; в одну пробирку – метилового оранжевого, в другую – метилового красного, в третью – лакмуса. Меняется ли окраска индикаторов? Объясните результаты опыта.

2. *Реакция аминокислот с азотистой кислотой*

К 2 мл 10%-го раствора аминокислотной кислоты приливают 2 мл 10%-го раствора нитрита натрия и 2 капли ледяной уксусной кислоты. При встряхивании содержимого пробирки обильно выделяются пузырьки газа (N_2). Аминокислоты, как и первичные амины, реагируют с HNO_2 с выделением N_2 . Эту реакцию используют для количественного определения аминокислот.

Химизм процесса:



Лабораторное занятие № 18

Элементорганические соединения (2 ч)

Программные вопросы

Органические соединения серы, сопоставление их свойств со свойствами соответствующих кислородных соединений. Тиоспирты, тиоэфиры, тиокарбонильные соединения. Сульфокислоты и их функциональные производные: хлорангидриды, амиды, сложные эфиры. Синтетические моющие средства. Сульфоны, сульфоксиды и сульфиды. Диметилсульфоксид как растворитель и как окислитель. Реактив Кори (диметилнатрий).

Органические соединения кремния, их использование в качестве защитных групп и для синтеза полимеров. Кремнийорганические эталоны в спектроскопии ЯМР.

Типы органических соединений фосфора, их взаимные переходы. Реакция Арбузова. Фосфорорганические инсектициды и отравляющие вещества.

Органические производные металлов I и II групп периодической системы, их использование в синтезах. Органические соединения алюминия, их получение и использование в синтезе и в качестве катализаторов полимеризации (Циглер). Металлоорганические соединения переходных металлов. Ферроцен.

Литература: 1–5, 7, 9, 12–16, 25, 27.

Методические указания

Элементорганические соединения содержат связь углерод–элемент. Обычно это металлоорганические соединения, а также соединения со связью C–P и C–Si. Реакционная способность элементорганических соединений определяется, прежде всего, характером связи углерод–элемент – т.е. ее прочностью и поляризуемостью. Особое место среди них занимают π -комплексы переходных металлов с ненасыщенными органическими лигандами. В таких соединениях присутствуют делокализованные ковалентные связи металл–лиганд, в образовании которых участвуют целиком или частично заполненные *d*-орбитали металла.

Специфические реакции кремнийорганических соединений позволяют широко использовать их в технике. Силандиолы легко дегидратируются, образуя силиконы линейного строения – $[-Si(CH_3)_2-O-]_n-$, которые после обработки триметилхлорсиланом дают термостабильные масла (высокотемпературные смазки; из силандиолов получают силиконовый каучук-силастик (эластомер), обладающий особыми прочностными и электроизоляционными свойствами. Гидролиз алкилтрихлорсиланов приводит к полисилоксанам, используемым электротехнической промышленностью. Кремнийорганические вещества придают материалам гидрофобность. Соединения фосфора используют для производства ядохимикатов (хлорофос).

Химия элементорганических соединений возникла и развивается на стыке органической и неорганической химии и связывает эти два её раздела.

Элементорганические соединения встречаются в природе

крайне редко. Большинство из них синтезировано в лабораторных условиях.

Задания для письменных ответов

1. Назовите продукт реакции магния с бутилбромидом в абсолютном эфире.
2. Объясните увеличение реакционной способности галогеналканов в реакции Гриньяра: $R-F < R-Cl < R-Br < R-I$
3. Диалкильные производные магния существуют в виде полимеров. Объясните причину такого явления.
4. Приведите пример реакции с использованием реактива Гриньяра, в результате которой получается альдегид.

Лабораторное занятие № 19 **Гетероциклические соединения (6 ч)**

Программные вопросы

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (фуран, тиофен, пиррол). Общие методы синтеза и взаимопревращения (Юрьев). Зависимость степени ароматичности от природы гетероатома и ее влияние на особенности взаимодействия гетероцикла с электрофилами. Сравнительная характеристика физических и химических свойств фурана, тиофена, пиррола и бензола. Реакции гидрирования и окисления. Фурфурол и тиофен-2-альдегид, пироксизовая кислота. Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Аналогия в свойствах пиррола и фенола. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Пиррол-2-альдегид и его превращение в порфин. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина. Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Химические свойства индола как аналога пиррола. Синтез важнейших производных. Представление о природных соединениях индольного ряда, индиго. Понятие об индигоидных красителях и кубовом крашении.

Пятичленные гетероциклы с атомами азота, кислорода и

серы. Пиразол, имидазол, триазолы, тетразол; оксазол, тиазол; основные методы синтеза, представление об электронном строении, ароматичности и химических свойствах.

Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование *N*-окиси. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям. Гидрирование пиридинового ядра. Влияние гетероатома на реакционную способность пиридинового цикла в целом и его отдельных положений. Аналогия в химических свойствах пиридина и нитробензола. Реакции электрофильного замещения в ядре пиридина и его *N*-окиси. Реакции нуклеофильного замещения водорода (реакция Чичибабина) и атомов галогена. Активность метильной группы и зависимости от ее расположения в пиридиновом ядре. Влияние положения функциональной группы в кольце на свойства гидроксид- и аминопиридинов, таутомерия гидроксипиридинов. Соли пиридиния, расщепление пиридинового цикла.

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра, основанные на реакциях анилина с глицерином и карбонильными соединениями (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Окисление хинолина. Сходство и различие химических свойств пиридина и хинолина. Изохинолин. Представление о природных соединениях, лекарственных средствах и красителях – производных пиридина.

Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиримидин. Способы построения пиримидинового ядра, основанные на взаимодействии мочевины и её производных с малоновым эфиром, эфирами β -альдегидо- и β -кетокислот. Сходство и различие химических свойств пиридина и пиримидина. Урацил, цитозин, тимин. Пурин как конденсированная система имидазола и пиримидина. Кофеин, мочева кислота. Представление о нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

Литература: 4, 6, 8, 11–15, 19, 23, 26, 30.

Методические указания

Гетероциклическими называют соединения с замкнутой цепью, включающей кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов. Наиболее распространенными являются циклические соединения, содержащие в цикле атомы кислорода, серы и азота.

Широкое распространение гетероциклов в природе (витамины, алкалоиды, ферменты нуклеиновых кислот, птерины и др.), их роль в биологических процессах. Красители и лекарственные вещества, производные гетероциклов.

Рекомендуется изучить пятичленные и шестичленные гетероциклические соединения ароматического характера, электронное строение их, свойства.

Обратить внимание на реакции электрофильного замещения в ряду гетероциклических соединений. Их сравнительная характеристика с бензолом и его производными.

Задания для письменных ответов

1. Напишите возможные структурные формулы гомологов тиофена, имеющих состав C_6H_8S . Назовите их.

2. Сколько может существовать изомерных диметилпиридинов? Напишите их структурные формулы.

3. Как действуют на 2-оксипиридин йодистый метил и диазометан?

4. Какие соединения ряда пиридина проявляют таутомерию?

5. Какие исходные вещества надо взять для синтеза Скраупа, чтобы получить 8-оксихинолин?

6. Объясните, почему пиридин является сильным основанием, а пиррол не обладает такими свойствами. Почему пиррол неустойчив к действию кислот?

7. Из анилина и других необходимых реагентов получите 6-аминохинолин и введите его в реакцию с хлорацетилхлоридом. Полученный продукт обработайте аммиаком и нагрейте в уксусном ангидриде. Составьте схему

данных трансформаций исходного вещества. Для последней стадии предложите механизм реакции.

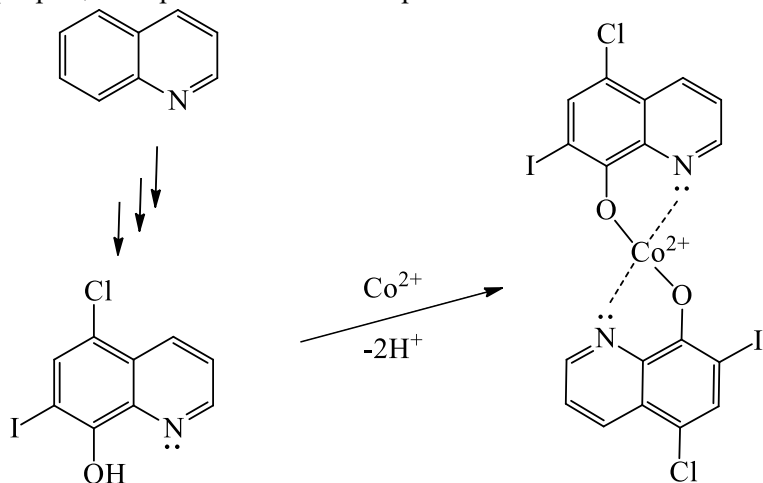
8. Приведите схему синтеза 2,5-дифенилфурана исходя из этилбензоата и этилацетата.

9. Индол встречается в каменноугольной смоле и в цветах апельсинов. Объясните причину активности в реакциях электрофильного замещения его 3-го положения.

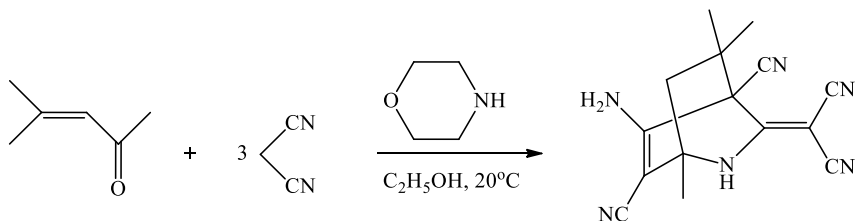
10. 2-Аминопиридин нитруется легче, чем сам пиридин. Объясните этот факт и составьте схему соответствующей реакции.

11. Предскажите и назовите продукт реакции 1-метилизохинолина с бензальдегидом. Объясните, почему 3-метилизохинолин не вступает в такую реакцию?

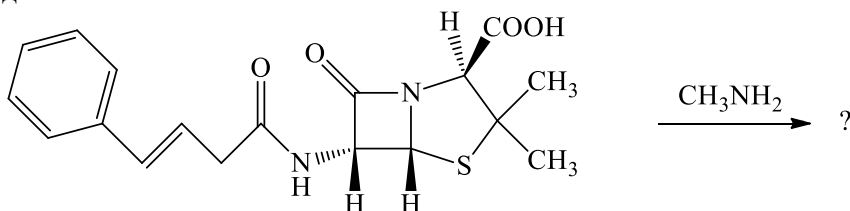
12. Исходя из хинолина и других необходимых реагентов предложите метод синтеза протозойного средства – энтеросептола. Он применяется для борьбы с кишечными заболеваниями связывая ионы Co^{2+} . Это приводит к прекращению размножения бактерий:



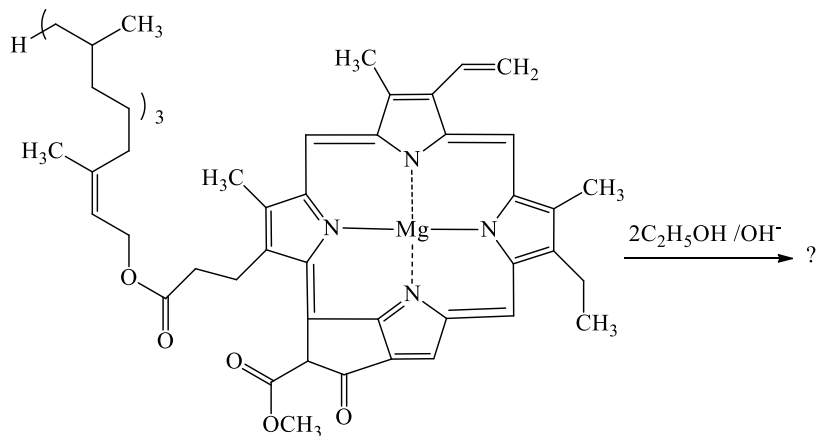
13. Предложите механизм образования 5-амино-1,8,8-триметил-4,6-дициано-3-дицианометил-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ена:



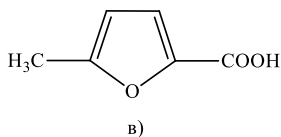
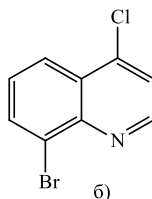
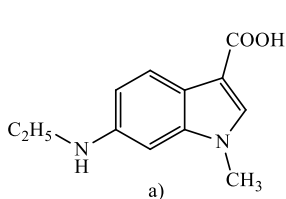
14. Пенициллин выделен из культуры плесневых грибов *Penicillium notatum*. Это первый из открытых и нашедших применение антибиотиков (Флеминг, 1929 г.). Он используется в лечении бактериальных инфекционных заболеваний (стафилококковые, стрептококковые, пневмококковые, менингококковые и др.), химически препятствуя размножению бактерий – мешает образованию их клеточной оболочки. Пенициллин реагирует с аминогруппой ответственного за синтез этой оболочки энзима (фермента) с раскрытием лактамного кольца и делает его неактивным. Предложите вариант раскрытия кольца пенициллина F под действием метиламина:



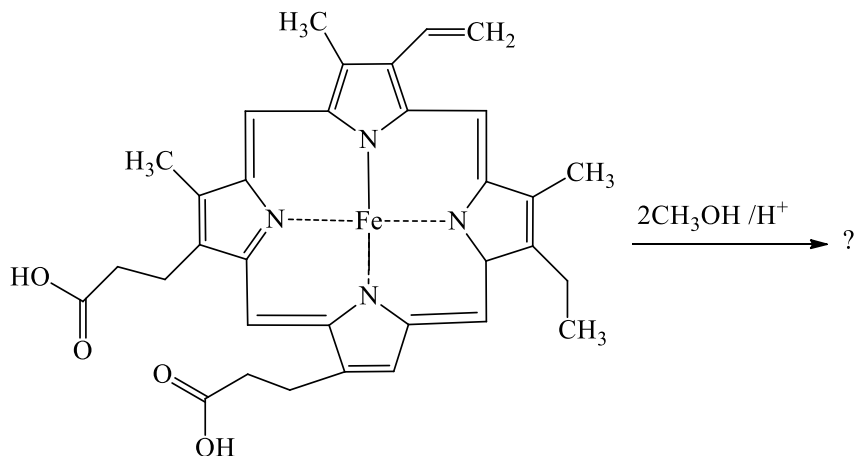
15. Предложите механизм реакции перэтерификации хлорофилла **a** (катализатор фотосинтеза) этанолом по обеим сложноэфирным группам в щелочной среде:



16. Назовите следующие гетероциклические соединения:



17. Представьте схему этерификации гемина (переносчик кислорода к тканям организма от легких) метанолом по обеим карбоксильным группам в кислой среде:



Подготовка к выполнению опытов

1. Образование и свойства фурфурола

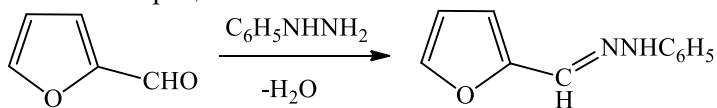
В круглодонной колбе на 25 мл или в пробирке смешать 2–3 г опилок с разбавленной серной кислотой (1:1) так, чтобы кислота хорошо пропитала их. Пробирку закрыть пробкой со вставленной вертикально стеклянной трубкой и нагреть на кипящей водяной бане 10 мин. Затем трубку поменять на нисходящую, пробирку наклонно закрепить в штативе и, нагревая пробирку пламенем горелки, отогнать в другую пробирку 2–3 мл жидкости. Отгон имеет характерный запах фурфурола.

2. Реакции фурфурола

Фурфурол дает характерные реакции ароматических альдегидов. С полученным водным раствором фурфурола проводят несколько реакций:

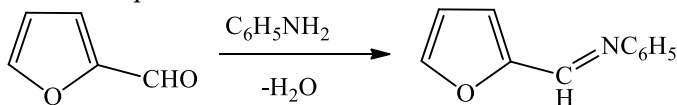
а) к капле фенилгидразина, растворенного в уксусной кислоте, прибавляют каплю водного раствора фурфурола. Выпадает фенилгидразон фурфурола;

Химизм процесса:



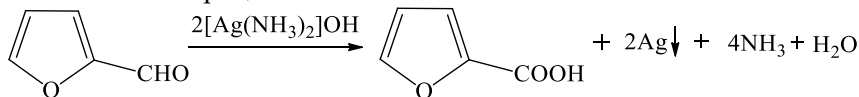
б) полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором анилина в уксусной кислоте и наносят каплю раствора фурфурола. Появляется темно-красное окрашивание (образуется основание Шиффа);

Химизм процесса:



в) в пробирку поместить 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и добавить 1–2 капли фурфурола, нагреть на водяной бане. Выпадает осадок металлического серебра. Фурфурол легко окисляется до пироксалиевой кислоты.

Химизм процесса:

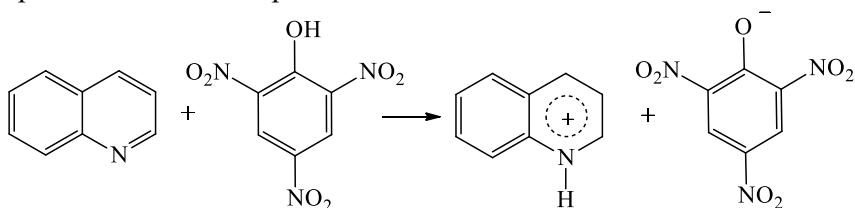


3. Основные свойства хинолина

При встряхивании прилить 1 мл хинолина в 6 мл воды. Полного растворения не наблюдается. Прибавить соляную кислоту, хинолин растворяется полностью. Затем прилить раствор гидроксида натрия, при этом выделяется хинолин.

4. Образование пикрата хинолина

К 2 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты прибавить 0,5 мл раствора хинолина. Выделяется кристаллический пикрат хинолина.

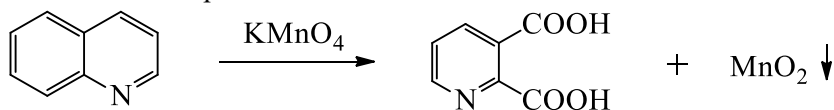


5. Окисление хинолина

К водному раствору хинолина прилить 2%-й раствор перманганата калия и карбоната натрия. Происходит

обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка.

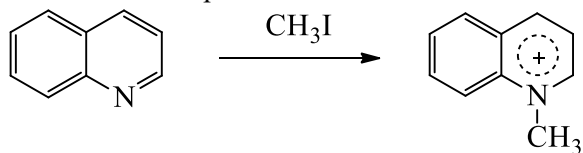
Химизм процесса:



6. Образование четвертичных аммониевых солей

В пробирку поместить несколько капель хинолина и осторожно при встряхивании добавить равный объем йодистого метила. Жидкость мутнеет и выделяется масло, быстро затвердевающее. Если реакция долго не начинается, следует слегка нагреть пробирку на водяной бане, йодид *N*-метилхинолиния плавится при 133°C .

Химизм процесса:



Перечень тем рефератов

1. Алканы – природные источники энергии.
2. Алкены – полупродукты в синтезе лекарств.
3. Функционализация углеводов как метод повышения их реакционной способности.
4. Аминокислоты – строительные блоки белков.
5. Производные спиртов на «службе» медицины и сельского хозяйства.
6. Роль фенольных соединений в многообразии красок растений.
7. Современные достижения химии гетероциклов, полученных из природного сырья.
8. Изменение и введение функций в молекулы ароматических соединений.
9. Биологическая роль карбоновых кислот.
10. Природные источники красителей.
11. Амины – органические катализаторы.
12. Пятичленные гетероциклические соединения в арсенале лекарственных средств.
13. Шестичленные гетероциклические соединения в арсенале лекарственных средств.
14. Углеводы – быстрая энергия для организмов.
15. Природные и синтетические органические катализаторы химических реакций.
16. Алкены – полупродукты производства полимеров.
17. Полиамидные волокна в технике и медицине.
18. Реакции окисления в органической химии и их использование для получения практических важных веществ.
19. Роль сераорганических веществ в природе и их использование на практике.
20. ПАВ (поверхностно-активные вещества) – синтез, применение и создание экологических проблем.
21. Таутомерия в органической химии.
22. Неорганические катализаторы в органических реакциях.

Заключение

Изучение дисциплины «Органическая химия» придает научно-практическую направленность общетеоретической подготовке студентов. Знание свойств органических веществ позволяет осознанно и направленно изучать далее специальные дисциплины химического профиля.

Знание основных химических свойств классов органических соединений позволяет изучать рационально и химически грамотно разнообразные химические вещества, осознанно применять сырье в органическом синтезе, вырабатывать оптимальную технологию с учетом экологических факторов и охраны окружающей среды.

Результатом освоения курса является выработка умений и навыков:

- применять общие теоретические знания к конкретным химическим реакциям;
- рассчитывать соотношения реагентов, теоретические выходы продуктов реакций;
- анализировать строение веществ на основе элементного анализа, спектроскопических и хроматографических методов идентификации;
- предвидеть физические и химические свойства веществ с открытой цепью атомов углерода и циклического строения на основе знания их химических формул и реакционной способности;
- химически грамотно характеризовать свойства органических веществ, указывать возможные рациональные пути их технического получения (молекулярный дизайн) и применения;
- оценивать кислотно-основные свойства, растворимость веществ, поведение в реакциях в зависимости от конкретных условий (среда, катализаторы, температура, давление и т.п.).

В новых стандартах высшего образования органическая химия, безусловно, остается фундаментальным предметом. Владение знаниями по органической химии позволит обеспечить высокое качество подготовки химиков. Эти

методические рекомендации могут быть полезны для учителей химии и специалистов химической промышленности.

Рекомендуемая литература

1. Агрономов, А. Е. Избранные главы органической химии / А. Е. Агрономов : учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1990. – 560 с.
2. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии / Учеб. пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высш. шк., 1999. – 768 с.
3. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции / И. В. Боровлев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 359 с.
4. Вацуро, К. В. Именные реакции в органической химии / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : «Химия», 1976. – 528 с.
5. Горелик, М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М.В. Горелик, Л.С. Эфрос. – М. : Химия, 1992. – 640 с.
6. Гото, Т. Современная органическая химия в вопросах и ответах / Т. Гото, И. Хирата, Г. Стоуп. – Пер. с англ. Н.С. Зефирова. – М. : Изд-во «Мир», 1971. – 319 с.
7. Земляков, А. Е. Начала органической химии / А. Е. Земляков : учебник для студ. направления подготовки 6.040102 – биология. – Симферополь : Таврический нац. унив-т им. В.И. Вернадского, 2012. – 341 с.
8. Курц, А. Л. Задачи по органической химии с решениями / А. Л. Курц, М. В. Ливанцов, А. В. Чепраков, Л. И. Ливанцова, Г. С. Зайцева, М. М. Кабачник : 2-е изд., исправл. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 264 с.
9. Кэри, Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кэри, Р. Сандберг. – Пер. с англ. Г. В. Гришиной, В. М. Демьянович, В. В. Дуниной ; под ред. проф. В. М. Потапова. В 2-х кн. – М. «Химия», 1981.
10. Левитина, Т. П. Справочник по органической химии : учеб. пособие / Т. П. Левитина, В.Н. Потапов. – СПб : «Паритет», 2002. – 448 с.
11. Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и

химических вузов / Дж. Марч В 4-х т. Пер. с англ. – М. : Мир, 1988.

12. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – Пер. с англ. В. М. Демьянович, В. А. Смит ; под ред. И. К. Коробицыной. – М. : Изд-во «Мир», 1974. – 1132 с.

13. Нейланд, О. Я. Органическая химия : учеб. для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.

14. Перекалин, В. В. Органическая химия : учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. – 4-е изд., перераб. / В. В. Перекалин, С. А. Зонис. – М. : Просвещение, 1982. – 560 с.

15. Петров, А. А. Органическая химия : учеб. для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трошенко ; под ред. А. А. Петрова. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1981. – 592 с.

16. Пожарский, А. Ф. Практические работы по химии гетероциклов / А. Ф. Пожарский, В. А. Анисимова, Е. Б. Цупак. – Р. /Дону : Изд-во Ростов. ун-та, 1988. – 160 с.

17. Практикум по органической химии / В. И. Теренин, М. В. Ливанцов [и др.]. ; под ред. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 568 с.

18. Реутов, О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. В 4-х ч. – М. : Изд-во МГУ, 1999.

19. Робертс, Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио : изд. 2-е доп. – Пер. с англ. Ю. Г. Бунделя ; под ред. акад. А. Н. Несмеянова. В 2-х т. – М. : Мир, 1978.

20. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова : учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1991. – 560 с.

21. Терней, А. Современная органическая химия / А. Терней. – Пер. с англ. Е. И. Карпейской, Л. М. Орловой ; под ред. проф. Н. Н. Суворова. В 2-х т. – М. : Мир, 1981.

22. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель. – пер. с англ. В. М. Демьянович, И. Н. Шишкиной. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.

23. Черных, В. П. Общий практикум по органической химии : учеб. пособ. для студ. вузов III–IV уровней аккредитации / В. П. Черных, И. С. Гриценко, М. О. Лозинский, З. И. Коваленко ; Под общ. ред. В. П. Черных. – Х. : Изд-во НФАУ ; Золотые страницы, 2002. – 592 с.

24. Шабаров, Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров : учеб. для вузов. – 3-е изд. – М. : Химия, 2000. – 848 с.

Для заметок

Для заметок

Учебное издание

**КАЛАШНИК Инна Николаевна
ДЯЧЕНКО Владимир Данилович**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические рекомендации

2-е изд., перераб., доп. и испр.

В авторской редакции

Редактор – И. Н. Калашник
Дизайн обложки – В. Д. Дяченко
Корректор – Е. Г. Полупаненко
Верстка – В. Д. Дяченко

Подписано в печать 26.12.2023. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman.
Печать ризографическая. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,91.
Тираж 100 экз. Заказ № 122.

Издатель ФГБОУ ВО «ЛГПУ»
«Книта»
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 291011. Т/ф: +7-857-258-03-20
e-mail: knitaizd@mail.ru