

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»**

Е. Л. ЗЫКОВА, Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, В. Г. СВИРИДЕНКО

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
для студентов I курса специальности
1 – 75 01 01 «Лесное хозяйство»**

Гомель 2008

УДК 547:581.19(075.8)
ББК 24.2 + 28.572 я 73
З-966

Рецензенты:

Л. В. Шевцова, доцент кафедры ботаники и физиологии растений учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», кандидат биологических наук

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Зыкова Е.Л.

З-966 Органическая химия с основами биохимии растений: практическое пособие для студентов I курса специальности 1 – 75 01 01 «Лесное хозяйство» / Е. Л. Зыкова, Ю. А. Пролесковский, В. Г. Свириденко; М-во образования РБ, Гомельский госуд. ун-т им.Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2008, – с.
ISBN

Практическое пособие составлено в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта и учебной программой курса органической химии с основами биохимии растений и содержит сведения о классификации, строении, свойствах, получении и применении органических соединений. Подробно описаны методики выполнения лабораторных работ. Большое внимание уделено технике проведения химического эксперимента.

Практическое пособие адресовано студентам биологического факультета специальности «Лесное хозяйство».

УДК 547:581.19(075.8)
ББК 24.2 + 28.572 я 73

ISBN

© Зыкова Е. Л., Пролесковский Ю. А.,
Свириденко В.Г., 2008
© УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Тема 1 Предельные углеводороды.....	6
Тема 2 Непредельные углеводороды ряда этилена.....	14
Тема 3 Непредельные углеводороды ряда ацетилена.....	21
Тема 4 Диеновые углеводороды.....	29
Тема 5 Ароматические углеводороды.....	33
Тема 6 Спирты.....	44
Тема 7 Фенолы; ароматические спирты.....	57
Тема 8 Альдегиды и кетоны.....	67
Тема 9 Карбоновые кислоты.....	79
Тема 10 Моносахариды.....	89
Тема 11 Дисахариды. Полисахариды.....	98
Тема 12 Амины.....	106
Тема 13 Аминокислоты и белки.....	115
Тема 14 Гетероциклические соединения.....	123
Литература.....	129

Введение

В настоящее время усиливается тенденция сближения органической химии с биохимией и биологией. Химики–органики занимаются не только расшифровкой строения и синтезом органических соединений, но и вносят большой вклад в развитие динамической биохимии.

Существующие учебники и учебные пособия по органической химии с элементами биохимии предназначены в основном для студентов–химиков и не учитывают специфики и особенностей биологических специальностей. В предлагаемом практическом пособии предпринята попытка в определенной мере компенсировать этот существенный недостаток.

Среди дисциплин, изучаемых студентами биологического факультета, органическая химия с основами биохимии растений занимает особое место. Ее изучение и усвоение должно создать фундамент для понимания сложных биохимических превращений органических веществ в живых организмах.

Практическое пособие по органической химии с основами биохимии растений составлено в соответствии с учебной программой и является основным руководством для лабораторно-практических занятий. Практическое пособие ставит своей целью систематическое изучение основных классов органических соединений, их свойств, способов получения и применения; освоение студентами приемов лабораторного эксперимента.

В состав практического пособия входят 14 тем. К каждой теме студентам предлагаются вопросы для самоконтроля и практические упражнения различных уровней сложности. В начале поставлены вопросы целью, которых является более полное усвоение фактического материала; другие задания требуют от студентов написания соответствующих уравнений реакций, расстановки коэффициентов и несложных расчетов. Задания с третьим уровнем сложности предполагают выполнение нетрадиционных задач, требующих проработки дополнительной учебной литературы, конспектов лекций.

В пособии подробно описаны методики выполнения лабораторных заданий и уделяется внимание технике проведения химического эксперимента.

ТЕМА 1 Предельные углеводороды

- 1 Общая характеристика алканов, строение, номенклатура, изомерия.
- 2 Физические и химические свойства алканов
- 3 Способы получения, применение алканов; основные представители

Основные понятия по теме

Алканы (насыщенные, предельные углеводороды или парафины) – углеводороды с открытой цепью, содержащие только простые (одинарные) ковалентные σ -связи. Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} . Самым простым алканом является метан – CH_4 . Все остальные алканы составляют гомологический ряд метана.

Строение. Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образуют 4 σ -связи. Длина связи C – C равна 0,154 нм; связи C – H – 0,109 нм. Энергия связи C – C равна 344 ± 3 кДж/моль; связи C – H – 415 ± 3 кДж/моль. Молекула метана представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы водорода. Соответствующие валентные углы между связями являются тетраэдрическими и равны $109^\circ 28'$.

Номенклатура. Названия предельных углеводородов характеризуются суффиксом *-ан*. Первые четыре углеводорода носят исторически сложившиеся названия, начиная с пятого, в основу названия углеводорода кладется греческое название соответствующего числа углеродных атомов.

CH_4 – метан;

C_6H_{14} – гексан;

C_2H_6 – этан;

C_7H_{16} – гептан;

C_3H_8 – пропан;

C_8H_{18} – октан;

C_4H_{10} – бутан;

C_9H_{20} – nonан;

C_5H_{12} – пентан;

$C_{10}H_{22}$ – декан; и т. д.

Радикалы называют путем изменения суффикса *-ан* на *-ил*.

CH₃— метил; CH₃—CH₂— этил; CH₃—CH₂—CH₂— пропил;

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 изопропил (*втор*-пропил);

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$$
 бутил;

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 изобутил;

$$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

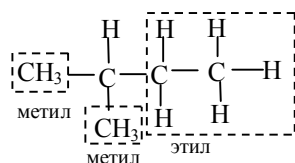
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
втор-бутил;

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

трет-бутил;

По рациональной номенклатуре алканы называют как производные метана.

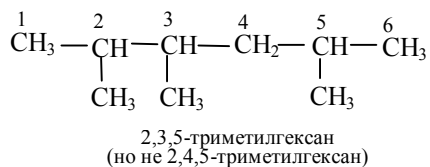
Таким образом, изопентан будет называться диметилэтилметан:



Названия предельных углеводородов с разветвленными цепями (изоалканов) по международной номенклатуре строятся следующим образом:

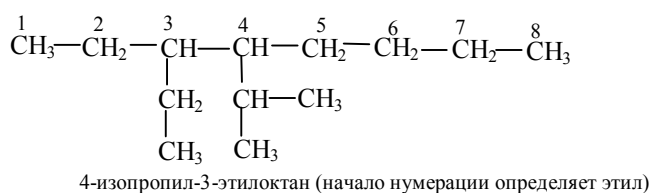
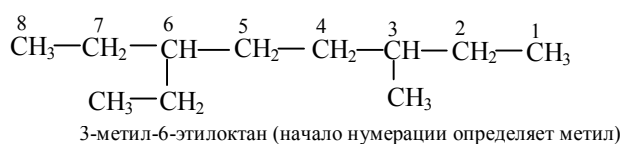
– выбирают самую длинную и сложную (с максимальным числом разветвлений) цепь углеродных атомов. Если в углеводороде можно выделить две или несколько одинаково длинных цепей, то за главную выбирают ту из них, которая имеет наибольшее число разветвлений;

– нумеруют углеродные атомы. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе радикал с меньшим числом углеродных атомов (метил, этил, пропил и т. д.). Если же одинаковые радикалы находятся на равном расстоянии от обоих концов цепи, то нумерация начинается с того конца, где больше число разветвлений:



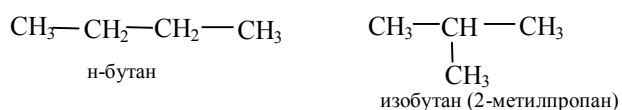
– называют соединение. Сначала перечисляют заместители в алфавитном порядке или в порядке увеличения числа углеродных атомов в радикале, причем перед названием радикала ставят цифру, соответствующую номеру

углеродного атома главной цепи, при котором находится данный радикал. Наличие нескольких одинаковых заместителей обозначается соответственно греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента- и т. д., а их положение указывают, как обычно, цифрами, причем цифры разделяют запятыми, располагают в порядке их возрастания и ставят перед названием данных радикалов, отделяя их от него дефисом. После этого называют углеводород, соответствующий главной цепи углеродных атомов.



Алканы могут иметь неразветвленную цепь углеродных атомов (н-алканы) и разветвленную (изоалканы)

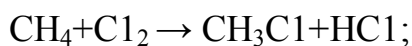
Начиная с бутана, для алканов возможна *структурная изомерия* (изомерия углеродного скелета), например:



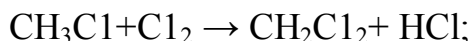
Химические свойства:

Алканы не взаимодействуют с обычными кислотами и щелочами, окислителями. В силу насыщенности всех связей атомов углерода они не способны к реакциям присоединения. Вместе с тем в условиях высоких температур или в присутствии катализаторов, в том числе и сверхсильных кислот, легко осуществляются реакции с активными свободными радикалами (по свободнорадикальному механизму):

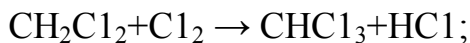
– *галогенирование*



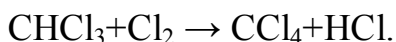
хлористый метил



хлористый метилен

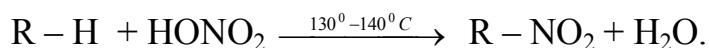


хлороформ

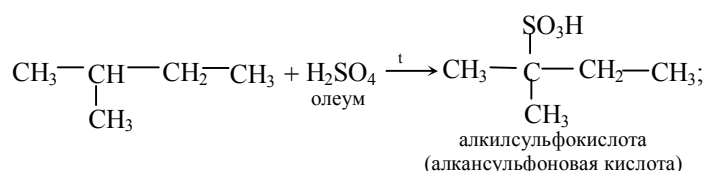


четырёххлористый углерод

– *нитрование (реакция М. И. Коновалова):*

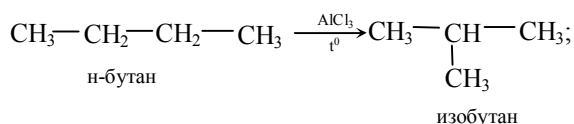


– *сульфирование:*



– *изомеризация:*

Н-алканы при повышенной температуре в присутствии катализаторов (особенно AlCl_3) превращаются в изомеры с разветвленной цепью.

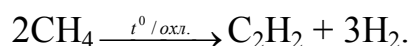


– *действие высоких температур:*

При высоких температурах все алканы подвергаются более или менее глубокому распаду с разрывом связей С—С и С—Н. Состав продуктов зависит от условий (температуры, давления, продолжительности нагревания, наличия или отсутствия катализатора) и от природы углеводорода.

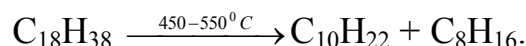
Термический распад углеводородов, идущий без разрыва углерод-углеродной цепи, носит название *пиролиза*.

Метан начинает разлагаться при 800°C . При нагревании до 1400 - 1500°C в течение долей секунды и резком охлаждении получается ацетилен:

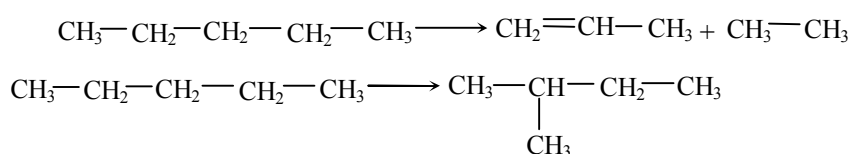


Химические реакции, идущие с разрывом углерод-углеродных связей в молекулах углеводородов, называются *крекингом*.

Термический крекинг ведут под давлением при 450-550 °С. При этом получается, в основном, смесь более низкомолекулярных алканов и алкенов, например:



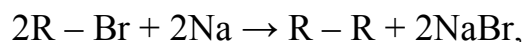
Каталитический крекинг ведут при температуре 450 – 500 °С в присутствии катализаторов – AlCl_3 или алюмосиликатов. В этом случае наряду с реакциями крекинга идут и реакции изомеризации, причем непредельных углеводородов получается меньше.



Риформинг (каталитическое облагораживание) проводится при нагревании с применением платиновых катализаторов. В этом случае алканы превращаются, в основном, в ароматические углеводороды.

Получение алканов:

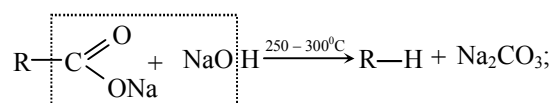
– *реакция Вюрца* – действие металлического натрия на моногалогенпроизводные:



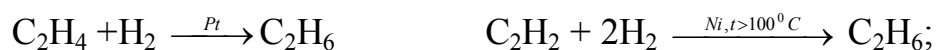
– *из галогенпроизводных через магнийорганические соединения:*



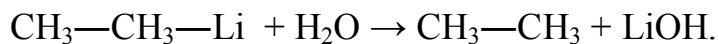
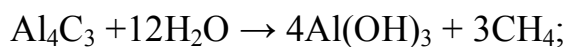
– *сплавление солей карбоновых кислот со щелочью:*



– *восстановление алкенов и алкинов водородом:*



– взаимодействие металлоорганических соединений с водой:



Вопросы для самоконтроля:

- 1 Дайте определение предельным углеводородам.
- 2 Составьте гомологический ряд предельных углеводородов ($\text{C}_1 - \text{C}_{10}$) и общую формулу гомологического ряда, напишите полуструктурные формулы некоторых представителей этого ряда.
- 3 Рассмотрите радикалы предельных углеводородов, приведите примеры первичных, вторичных и третичных радикалов.
- 4 Какие вещества называются изомерами? Выведите все изомеры пентана, гексана, гептана и назовите их. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в изомерах.
- 5 Рассмотрите рациональную и международную номенклатуру парафинов.
- 6 Укажите основные промышленные и лабораторные способы получения предельных углеводородов, приведите примеры уравнений химических реакций.
- 7 Объясните строение и свойства парафинов. Какие типы химических реакций характерны для предельных углеводородов?
- 8 Рассмотрите промышленное применение метана.

Лабораторные опыты

Опыт Получение и свойства метана

Смешайте в фарфоровой ступке безводный уксуснокислый натрий CH_3COONa и натронную известь NaOH в соотношении 1:1. Смесь насыпьте в сухую пробирку (высота слоя около 4 см), плотно закройте пробирку

пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в зажиме штатива так, чтобы дно пробирки было чуть выше отверстия. В штатив поставьте две пробирки, в одну из них налейте 2-3 мл разбавленного раствора перманганата калия, а в другую – насыщенной бромной воды. Нагрейте пробирку со смесью по всему объёму, а затем нижнюю часть, постепенно переходя от дна пробирки к поверхности смеси. Сначала из пробирки вытесняется воздух, затем начинается выделение метана. Подожгите метан у конца газоотводной трубки. Напишите уравнения реакций получения и горения метана.

Введите газоотводную трубку в пробирку с бромной водой и пропускайте метан 1 – 2 мин. затем пропустите метан через раствор перманганата калия. Сделайте вывод об отношении метана к бромной воде и раствору перманганата калия при комнатной температуре.

Упражнения:

1 Напишите молекулярные формулы предельных углеводородов с 15; 20 и 30 атомами углерода.

2 Напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по международной номенклатуре:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------|
| а) метилэтилпропилметан, | б) метилдиизопропилметан, |
| в) диметилдиэтилметан, | г) этилпропилбутилметан, |
| д) ди-трет-бутилметан, | е) метилизопропилизобутилметан, |
| метилди-втор-бутилметан, | ж) диметилизопропилметан. |

3 Напишите формулы углеводородов и назовите их по рациональной номенклатуре:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| а) 4-метилгептан, | б) 3-этилгексан, |
| в) 2,2,3-триметилпентан, | г) 2,2-диметил-3-этилоктан, |
| д) 2,2,4,4-тетраметилнонан, | е) 2,4,6-триметил-3,5-диэтилгептан. |

4 Напишите структурные формулы всех возможных изомеров радикалов: C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} и назовите их.

5 Объясните, правильно ли построены следующие названия углеводородов: а) 2-этилгексан, б) 2,2,5-триметилгептан, в) 3-изопропил-2-метилпентан, г) 3-этилгептан, д) 1-метил-3-этилнонан? Исправьте неверные названия.

6 Напишите уравнения реакций хлорирования метана, пропана и 2-метилбутана. Поясните механизм реакций замещения парафинов.

7 2-метилпропан подвергнут хлорированию, смесь монохлорпроизводных обработана металлическим натрием. Укажите, какие углеводороды могут быть получены в результате этих реакций.

8 При нитровании одного из изомеров пентана получено только первичное нитросоединение. Напишите структурную формулу этого нитросоединения. Предложите синтез исходного углеводорода по реакции Вюрца.

9 Укажите, какие углеводороды получаются при действии металлического натрия на смеси галогенопроизводных: а) йодистый метил и йодистый этил; б) бромистый этил и хлористый пропил; в) бромистый изоамил и бромистый этил. Предложите способ получения 3-метилгексана по реакции Вюрца можно получить. Напишите уравнения химических реакций.

10 Укажите, какие углеводороды образуются при нагревании с едким натром следующих веществ: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$, в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COONa}$. Рассчитайте объём метана, который можно получить из 50 г безводного уксуснокислого натрия.

11 Вычислите, какой объём воздуха (считая, что в нем 20% кислорода) необходим для сжигания 1 л метан, 1 л пропана, 1 л бутана.

ТЕМА 2 Непредельные углеводороды ряда этилена

- 1 Структура, гомологический ряд, номенклатура, изомерия алкенов
- 2 Химические свойства алкенов; реакции присоединения,
- 3 Получение

Основные понятия по теме

Алкены – углеводороды с общей формулой $C_n H_{2n}$, в молекулах которых имеется одна двойная связь.

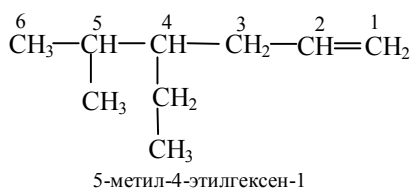
Простейшим алкеном является этилен (этен) $CH_2=CH_2$. Все остальные алкены рассматривают как его производные (гомологический ряд этилена). Исторически первое название алкенов – *олефины*. Их также называют непредельными (ненасыщенными) углеводородами.

Строение. Характерной связью, определяющей основные химические свойства алкенов, является ковалентная двойная углерод-углеродная связь – σ ; π .

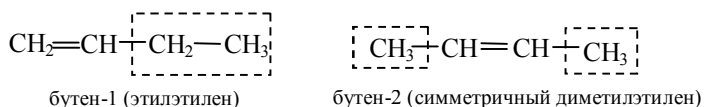
Атомы углерода при этой связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Длина двойной связи – 0,134 нм, а энергия – 615,3 кДж/моль. Это больше, чем энергия простой связи, но меньше, чем сумма энергий двух простых связей.

Молекула этилена плоская, углы между связями близки к 120° :

Номенклатура. Названия алкенов производят от названий соответствующих алканов, заменяя суффикс – ан на – ен. Углеродную цепь нумеруют таким образом, чтобы двойная связь получила наименьшую цифру. Эту цифру принято ставить после суффикса. Радикалы называются и нумеруются, как и в случае алканов. Например:



Рациональная номенклатура – гомологи называются как производные этилена:



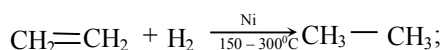
Для алкенов характерны следующие *виды изомерии*:

- изомерия углеродного скелета;
- изомерия положения функциональной группы (двойной связи);
- геометрическая (цис-транс-изомерия);
- межклассовая изомерия с циклоалканами.

Химические свойства:

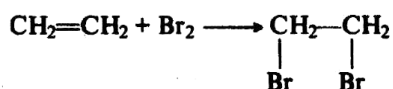
Химические свойства алкенов определяются наличием в их составе двойной связи, поэтому для них наиболее характерными будут реакции присоединения:

– *гидрирование:*



– *галогенирование:*

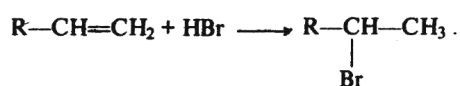
качественная реакция на двойную и тройную связь.



– *гидрогалогенирование:*

Реакция протекает по ионному механизму. В случае несимметричных алкенов присоединение регулируется правилом Марковникова:

В большинстве случаев протон присоединяется к наиболее, а галоген к

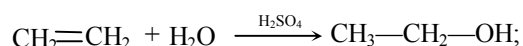


наименее гидрированному атому углерода.

Такое присоединение определяется распределением электронной плотности в молекуле алкена.

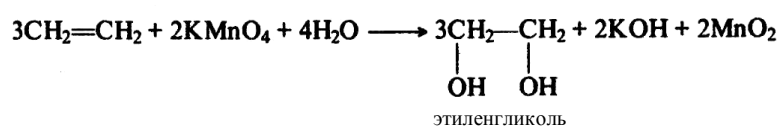
– гидратация:

Идет в соответствии с правилом Марковникова через образование промежуточного соединения с серной кислотой:

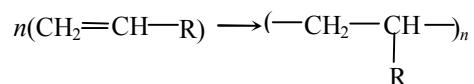


Благодаря наличию двойной связи для алкенов характерны также реакции окисления.

Окисление водным раствором KMnO_4 (*реакция Вагнера*) в слабощелочной среде является качественной реакцией на непредельные углеводороды. Фиолетовый раствор меняет окраску; выделяется коричневый осадок (MnO_2), а в реакции образуются гликоли:

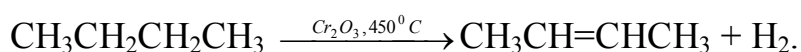


В присутствии активных свободных радикалов или металлоорганических соединений (катализаторов К. Циглера и Дж. Натта – алюминийорганических соединений в смеси с TiCl_4) алкены способны вступать в реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных полимеров:

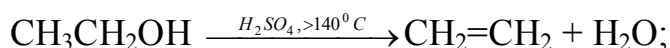


Способы получения алкенов:

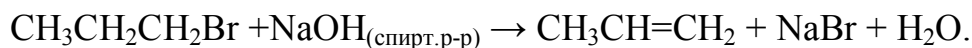
– дегидрирование и расщепление алканов (промышленный метод):



– дегидратация спиртов:



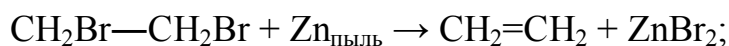
– отщепление галогенводородов от моногалогенпроизводных алканов в присутствии спиртового раствора щелочи:



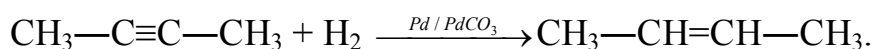
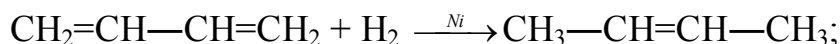
Отщепление галогенводородов и воды происходит по **правилу Зайцева**:

Атом водорода отщепляется преимущественно от третичного, в меньшей мере от вторичного и практически не отщепляется от первичного атома углерода.

– отщепление галогенов от дигалогенопроизводных алканов:



– гидрирование диенов и алкинов:



Вопросы для самоконтроля:

1 Дайте определение, краткую характеристику непредельным этиленовым углеводородам.

2 Составьте гомологический ряд и напишите общую формулу этиленовых углеводородов.

3 Объясните типы изомерии олефинов, приведите примеры соединений.

4 Рассмотрите рациональную и международную номенклатуру этиленовых углеводородов.

5 Напишите полуструктурные формулы всех изомеров этиленовых углеводородов, содержащих пять и шесть атомов углерода, дайте им название по двум номенклатурам.

6 Рассмотрите особенности строения и механизм реакций электрофильного присоединения олефинов. В чём заключается сущность правила Марковникова? Разберите его на примере пропилена.

7 Напишите уравнения реакций полимеризации этилена, пропилена, изобутилена. Рассмотрите техническое применение полимеров.

8 Укажите основные промышленные и лабораторные способы получения этилена, напишите уравнения реакций.

9 Приведите характерные качественные реакции на двойную связь. Напишите уравнения реакций.

10 Рассмотрите промышленное применение этилена.

Лабораторные опыты

Опыт Получение и свойства этилена

В сухую пробирку налейте 3-4 мл смеси для получения этилена, состоящей из 1 части этилового спирта и 3 частей концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в зажиме штатива так, чтобы дно пробирки было ниже отверстия.

При смешивании этанола с серной кислотой образуется сложный эфир. Напишите уравнение реакции образования этилсерной кислоты.

Осторожно нагрейте смесь, подожгите выделяющийся этилен, а затем пропустите его через растворы насыщенной бромной воды и 2% перманганата калия. Бромная вода при этом быстро обесцвечивается (качественная реакция на кратные связи). Фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, образуется хлопьевидный осадок бурого цвета.

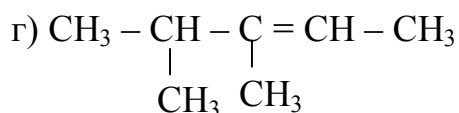
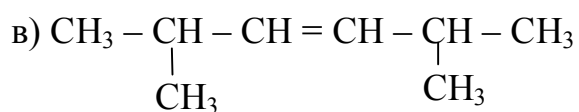
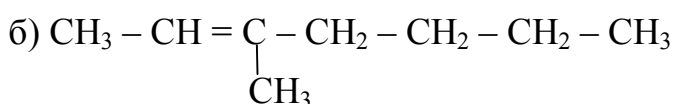
Напишите уравнение реакции образования этилена из этилсерной кислоты. Кроме основной реакции – сернокислотной дегидратации этилового спирта протекает несколько побочных. Одна из наиболее важных – окисле-

ние этанола серной кислотой при высокой температуре до углерода и оксида углерода (IV), при этом реакционная смесь чернеет.

Этилен реагирует с бромной водой по электрофильному механизму. Рассмотрите его. Напишите уравнение реакции окисления этилена раствором перманганата калия (реакция Вагнера). Рассчитайте процентное содержание углерода и водорода в молекуле этилена. Напишите уравнение реакции горения этилена. **Сделайте заключение.** Чем отличаются этиленовые углеводороды от предельных.

Упражнения:

1 Назовите следующие углеводороды по двум номенклатурам:



2 Напишите формулы следующих углеводородов:

а) 3-метилпентен-1,

б) 3-этилпентен-2,

в) 2,5-диметилгексен-3,

г) 3,4,4-триметилпентен-2,

д) 2,2-диметил-3-этилоктен-4,

е) симм.-метилэтилэтилен,

ж) несимм.-дипропилэтилен,

з) симм.-диизопрропилэтилен,

и) 2,3,5,5,8-пентаметил-4,6-диэтилнонен-2,

к) 3,4-диметил-2-этилпентен-1.

3 Напишите формулы геометрических изомеров бутена-2; 2,5-диметилгексена-3; 3-метилпентена-2. Укажите, какой из изомерных углеводородов следует назвать цис- и какой транс-изомером.

4 Напишите формулы следующих углеводородов и назовите их по международной номенклатуре:

- а) симм.-диметилдиэтилэтилен, б) диметилэтилэтилен,
в) тетраэтилэтилен, г) симм.-метилвтор-бутилэтилен,
д) симм.-изопропилтрет-бутилэтилен, е) метилэтилпропилэтилен,
ж) несимм.-метилизопропилэтилен.

5 При нагревании галогенпроизводного парафина со спиртовым раствором щёлочи получается непредельный углеводород. Определите какие олефины получаются в этих условиях из: а) йодистого изобутила, б) 2-бромпентана, в) 3-хлорпентана, г) 3-бром-2,2-диметилпентана, д) 2-бром-2-метилбутана

6 Напишите уравнения реакций гидробромирования следующих углеводородов: а) гексен-1, б) пентен-2 в) 2,4,4-триметилпентен-1.

7 Напишите уравнения реакций окисления водным раствором перманганата калия при низкой температуре (реакция Вагнера) следующих углеводородов: а) гептен-2, б) триметилэтилен, в) симм.-метилизопропилэтилен, г) несимм.-метилэтилэтилен.

8 Рассчитайте сколько процентов гексена-1 содержится в смеси с гексаном. Если 5 г такой смеси присоединяют 8 г брома.

9 Подействуйте на 2-метилпентен-1 бромистым водородом и затем металлическим натрием. Запишите уравнения реакций, назовите полученные вещества.

10 Укажите, какие продукты получатся при окислении в жестких условиях а) 2-метилпентена-2; б) 3-метилпентена-2; в) 2-метилпентена-1; г) 2,5-диметилгептена-3?

Тема 3 Непредельные углеводороды ряда ацетилена

- 1 Структура, номенклатура, изомерия алкинов
- 2 Химические свойства алкинов
- 3 Способы получения и применение алкинов

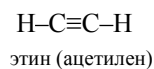
Основные понятия по теме

Углеводороды с тройной связью в открытой цепи углеродных атомов называют *алкинами* или *ацетиленовыми углеводородами*. Их общая формула – C_nH_{2n-2} .

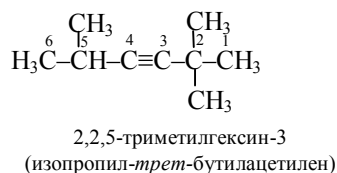
Строение. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp – гибридизации и образуют 2σ -связи и 2π -связи, расположенные перпендикулярно друг к другу; длина тройной связи – 0,121 нм; энергия связи – 812 ± 3 кДж/моль.

Валентный угол – 180° , ацетиленовая группировка имеет линейное строение, что делает невозможной цис-транс-изомерию тройной связи.

Номенклатура. Согласно номенклатуре ЮПАК при построении названий алкинов в названиях соответствующих полностью насыщенных углеводородов окончание *-ан* заменяют окончанием *-ин*:



Для указания положения тройной связи и замещающих групп цепь нумеруют так же, как и в соответствующих алкенах:

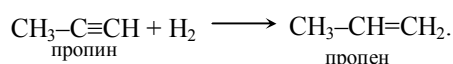


При образовании названий простых алкинов часто пользуются рациональной номенклатурой, тогда их рассматривают как продукты замещения ацетилена.

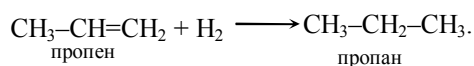
Химические свойства:

Наличие в составе алкинов тройной связи позволяет им вступать в реакции присоединения.

– *присоединение водорода:*

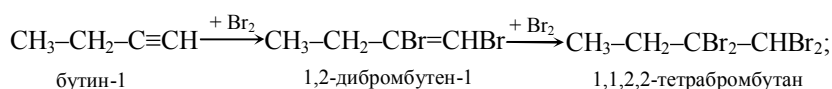


Реакция легко идет над катализаторами (Pd, Pt или Ni). Дальнейшее восстановление приводит к алкану:



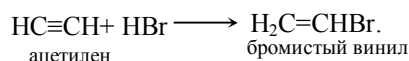
– *присоединение галогенов:*

Галогенирование идет медленнее, чем в случае алкенов. Галогены также присоединяются к тройной связи с образованием или двузамещенного галогенпроизводного этиленового углеводорода (присоединение одной молекулы галогена), или четырехзамещенных галогенпроизводных алкана (присоединение двух молекул галогена) – качественная реакция на тройную связь:

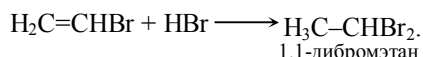


– *присоединение галогенводородов:*

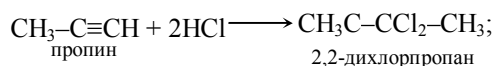
Присоединение одной молекулы галогенводорода к алкинам ведет к моногалогенпроизводным:



Присоединение второй молекулы галогенводорода приводит к образованию геминальных дигалогенпроизводных алканов:

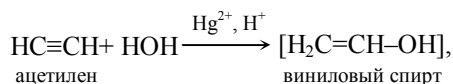


При этом водород направляется к более гидрированному атому углерода (правило Марковникова). В результате получается соединение, содержащее оба атома галогена при одном атоме углерода:

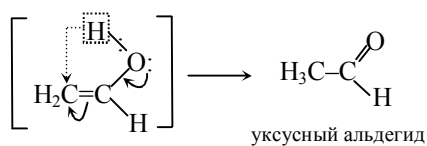


– *присоединение воды:*

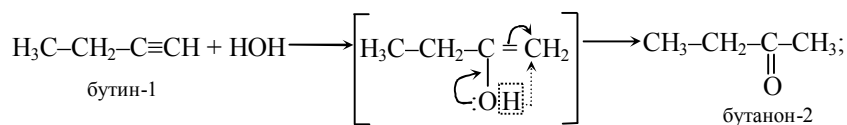
Вода присоединяется к ацетиленовым углеводородам под действием разных катализаторов, но особенно легко в присутствии солей ртути (II) в сернокислом растворе (Кучеров, 1881). При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из гомологов ацетилена – кетоны. Первой стадией процесса является присоединение молекулы воды по тройной связи с образованием гипотетического винилового спирта (енольной формы уксусного альдегида):



который является нестабильным соединением и сразу же перегруппировывается в уксусный альдегид:

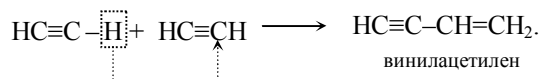


Присоединение воды в случае несимметричных гомологов ацетилена идет по правилу Марковникова:



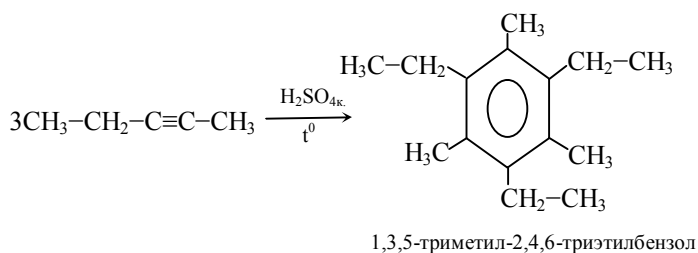
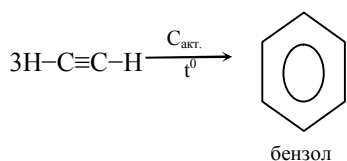
– *реакция димеризации:*

Очень важное техническое значение имеет реакция димеризации ацетилена, происходящая при пропускании его в кислые растворы, содержащие NH_4Cl и Cu_2Cl_2 :

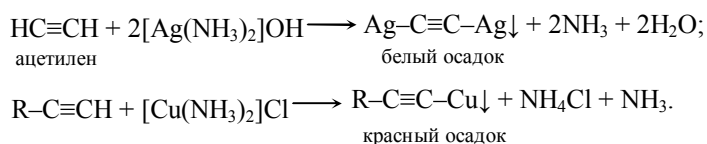


– реакция тримеризации:

Идет при нагревании в присутствии активированного угля (реакция Зелинского).



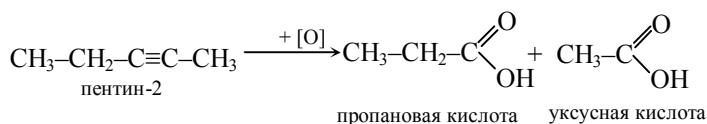
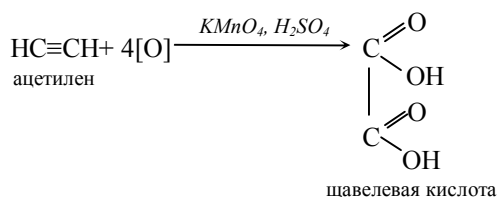
Особенностью алкинов, имеющих *концевую тройную связь*, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т. е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ -связи: $\equiv\text{C}\leftarrow\text{H}$. Причиной поляризации является высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые *ацетилендами*:



Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I). Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной

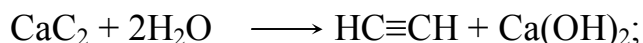
связью на конце цепи. Ацетилениды меди, и особенно серебра, термически нестабильны. Производные самого ацетилена взрывчатые.

Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде) расщепляют молекулы алкинов по тройной связи с образованием карбоновых кислот, при этом происходит обесцвечивание раствора перманганата калия и данная реакция может рассматриваться как качественная на двойную связь:



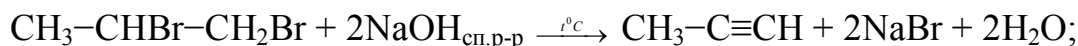
Получение алкинов:

– *реакции карбидов (промышленный метод):*

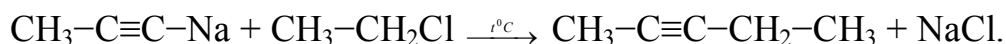


– *дегалогенирование галогеналканов или галогеналкенов.*

Реакция происходит в присутствии концентрированного спиртового раствора щелочи при повышенной температуре:



– *алкилирование алкинов*



Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие непредельные углеводороды называются ацетиленовыми?
- 2 Напишите гомологический ряд и общую формулу ацетиленовых углеводородов.

3 Рассмотрите рациональную и международную номенклатуру ацетиленовых углеводородов, а также виды изомерии.

4 Укажите основные промышленные и лабораторные способы получения ацетилена.

5 Объясните особенности строения и химические свойства ацетиленовых углеводородов. В чем состоит сходство ацетиленовых углеводородов с этиленовыми и в чем их различие?

6 Приведите характерные качественные реакции на тройную связь, напишите уравнения реакций.

7 Рассмотрите промышленное применение ацетилена.

Лабораторные опыты

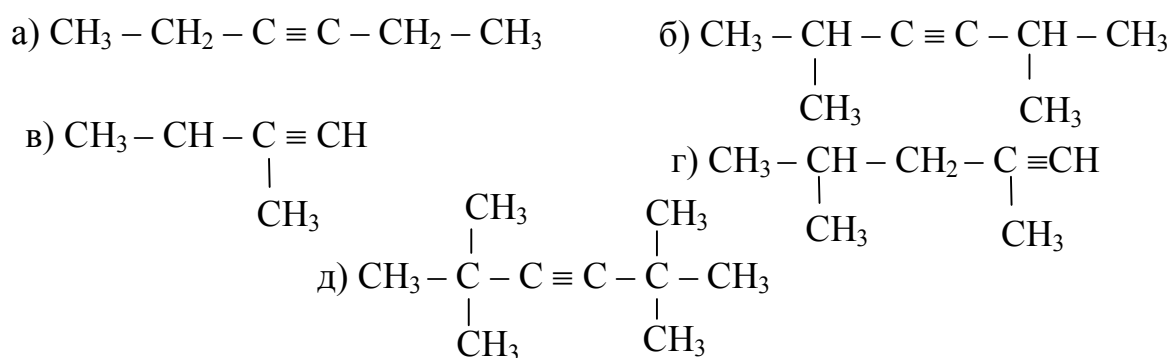
Опыт 1 Получение и свойства ацетилена (*работу выполняют под тягой!*)

Налейте в пробирку 1-2 мл воды и опустите в нее кусочек карбида кальция. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, заканчивающейся стеклянной пипеткой, и зажгите выделяющийся ацетилен. Каким пламенем горит ацетилен? Напишите уравнения реакций получения ацетилена карбидным способом и горение ацетилена. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в ацетилене.

Налейте в одну пробирку 1-2 мл насыщенной бромной воды, во вторую - такой же объем 1% раствора перманганата калия. Через каждый раствор пропустите газообразный ацетилен. Объясните, почему обесцвечивание бромной воды происходит значительно медленнее, чем при реакции с этиленом. Напишите уравнения реакции ацетилена с бромом. При пропускании ацетилена через раствор перманганата калия фиолетовая окраска постепенно исчезает, появляется хлопьевидный осадок бурого цвета оксида

- в) 2,2,5-триметилгексин-3, г) 4-метилпентин-2,
 д) 4-метил-3-этилпентин-1, е) 2,2,5-триметилгептин-3,
 ж) октин-3, з) 2,8-диметилнонин-4, и) 2,6,6-триметилгептин-3.

4 Назовите по рациональной и международной номенклатуре следующие углеводороды:



5 Укажите, какие вещества получаются при частичном и полном гидрировании следующих алкинов:

- а) бутин-1, б) 4-метилпентин-2, в) трет-бутилацетилен.

6 Предложите, с помощью каких качественных реакций можно отличить: а) этан и ацетилен, б) этилен и ацетилен, в) этилацетилен, диметилацетилен, пропилен, г) пентан, пентен-2 и пентин-1?

7 Напишите уравнения реакции Кучерова для следующих соединений: а) ацетилен, б) пропин-1, в) пентин-1, г) гексин-3, д) изопропилацетилен. Укажите условия, назовите конечные продукты.

8 Рассчитайте, сколько граммов бромистого винила надо взять, чтобы при действии спиртового раствора щелочи получить 1,12 л ацетилена (в нормальных условиях).

9 Определите структурную формулу углеводорода $\text{C}_6 \text{H}_{10}$, который при гидрировании дает 2-метилпентан, в условиях реакции Кучерова образует кетон и не взаимодействует с аммиачным раствором окиси серебра.

10 Какие соединения получаются при ди-, три-, тетрамеризации ацетилена? Напишите уравнения реакций, укажите условия.

Тема 4 Диеновые углеводороды

1 Классификация, строения, свойства диеновых углеводородов

2 Получение диенов; основные представители

3 Применение диеновых углеводородов; каучуки

Основные понятия по теме

Алкадиены – углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, содержащей две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

В молекулах алкадиенов может быть различное расположение двойных связей:

– двойные связи располагаются рядом у одного углеродного атома; такие соединения называются алкадиенами-1,2 или *алленами* ($CH_2=C=CH_2$ пропандиен-1,2, аллен), а расположенные таким образом двойные связи – *кумулярованными*;

– между двойными связями в молекуле алкадиена может находиться одна простая связь ($CH_2=CH-CH=CH_2$, бутадиев-1,3 или дивинил; 2-метилбутадиев-1,3 или изопрен); такие соединения называются *сопряженными диенами*, а связи – *сопряженными*;

– известны также различные *несопряженные алкадиены с изолированными* связями, в которых двойные связи находятся в положениях 1,4 -, 1,5 - и др.

($CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ пентадиен-1,4).

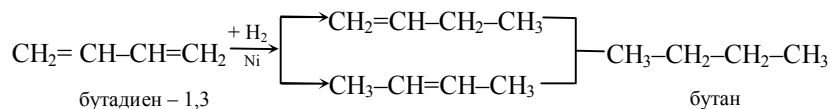
Химические свойства:

Алкадиены вступают в различные реакции присоединения. Из них наиболее важна реакция полимеризации, приводящая к синтетическому каучуку.

Своеобразие алкадиенов-1,3 состоит в том, что присоединение происходит в двух направлениях – 1,2- и 1,4-присоединение. Соотношение изомер-

ных продуктов реакции определяется полярностью растворителя и характером реагента.

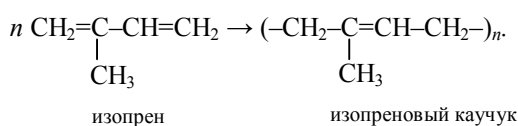
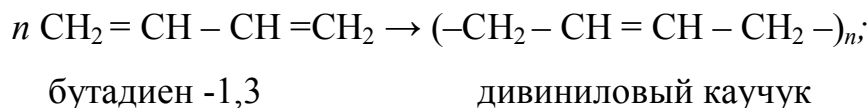
– гидрирование:



– присоединение электрофильных реагентов (галогенов, галогеноводородов и др.):

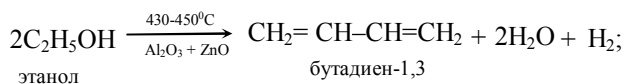


– полимеризация:

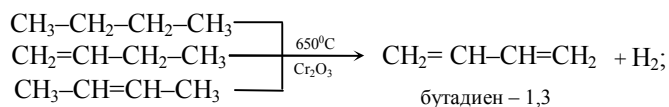


Получение диенов:

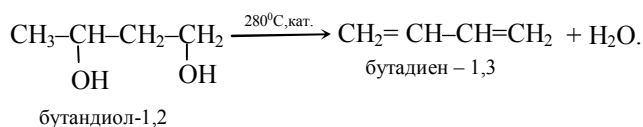
– способ В.Лебедева (1927):



– дегидрирование бутан-бутеновой фракции переработки нефти:



– дегидратация гликолей:



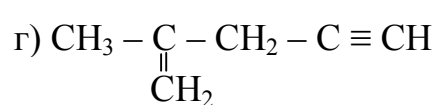
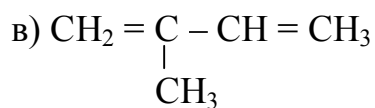
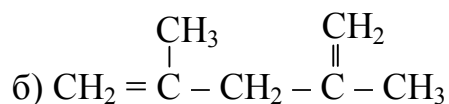
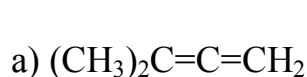
Вопросы для самоконтроля:

- 1 Рассмотрите общую характеристику диеновых углеводородов и их классификацию.
- 2 Каковы важнейшие представители диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями? Объясните особенности их строения и химические свойства.
- 3 Рассмотрите важнейшие способы промышленного получения диеновых углеводородов.
- 4 Натуральный и синтетические каучуки. Реакции полимеризации и сополимеризации диеновых углеводородов.

Упражнения:

- 1 Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) октадиен-1,4;	б) 2-метилпентадиен-2,4;
в) 2,3-диметилбутадиен-1,3;	г) октадиен-1,7-ин-4;
д) дивинилацетилен;	е) 3-метил-3-винилпентадиен-1,4;
ж) 2-метилпентен-1-ин-3;	з) цис-пентадиен-1,3;
и) гексадиин-1,3;	к) цис-транс-гептадиен-2,4.
- 2 Назовите следующие соединения:



3 Напишите формулы диенов состава C_7H_{12} , имеющих в главной цепи пять углеродных атомов, и назовите их по международной номенклатуре.

4 Предложите способ получения бутана из ацетилена при помощи неорганических реагентов.

5 Напишите уравнения реакций получения дивинила из ацетилена с промежуточным образованием:

а) уксусного альдегида, б) винилацетилена.

6 При присоединения двух атомов брома к диеновому углеводороду образовался 2,5-дибромгексен-3. Напишите формулу исходного углеводорода и назовите его.

7 Напишите уравнения реакций 1,4- и 1,2-присоединения при взаимодействии эквимольных количеств: а) хлористого водорода и 2,3-диметилбутадиена-1,3; б) хлористого водорода и 2-метилпентадиена-1,3.

8 Продукт присоединения двух атомов брома к бутадиену-1,3 при окислении в жестких условиях дает бромуксусную кислоту ($BrCH_2COOCH_3$). Укажите, какое строение имеет исходный углеводород?

9 Запишите формулу тетрачлоралкана, который под действием цинковой пыли превращается в пентадиен-2,3.

10 Укажите, какие вещества получаются при действии на смесь йодистого аллила и 2-метил-1-хлорпропена-2?

Тема 5 Ароматические углеводороды

1 Классификация ароматических углеводородов, бензол и его гомологи, строение, изомерия

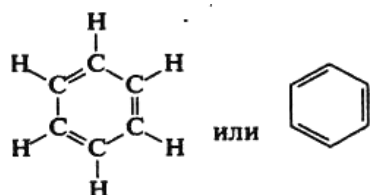
2 Химические свойства аренов; правила ориентации в реакциях электрофильного замещения

3 Получение и применение ароматических углеводородов

Основные понятия по теме

В основе ароматических соединений лежит ядро *бензола* C_6H_6 .

Первую структурную формулу бензола предложил в 1865 г. А. Кекуле:



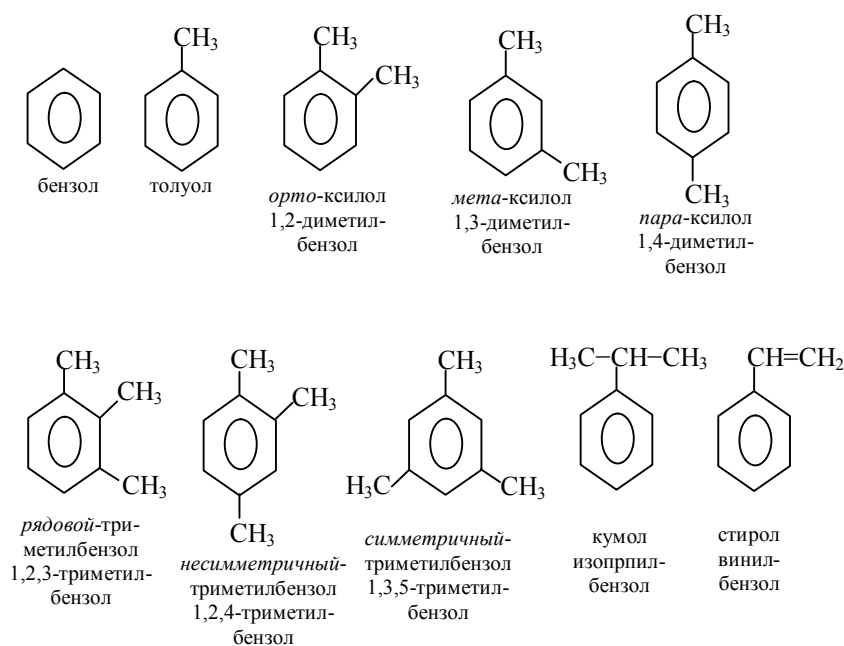
Но эта формула не полностью отражает строение бензола и его свойства. Так, бензол, несмотря на наличие в молекуле трех двойных связей, не присоединяет (подобно этиленовым углеводородам) водорода и галогенов.

На основании современных знаний об электронном строении атома углерода строение молекулы бензола можно представить следующим образом. Шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, связаны друг с другом σ -связями одинаковой длины – 0,140 нм (длина одинарной связи 0,154 нм, двойной – 0,134 нм) образуют правильный шестиугольник, причем все шесть атомов углерода расположены в одной плоскости.

В результате сопряжения p -электронов негибридных p -орбиталей шести атомов углерода образуется единое π -электронное облако, расположенное над и под кольцом, причем p -электроны не связаны с каким-либо атомом

углерода и могут перемещаться относительно них в том или ином направлении.

Арены ряда бензола имеют общую формулу C_nH_{2n-6} . Их можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на алкильные (алкенильные) радикалы:

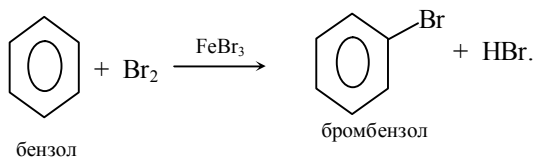


Химические свойства:

Самыми характерными для бензола и его гомологов являются реакции замещения при взаимодействии с электрофильными реагентами. Для гомологов бензола характерны также реакции углеродного атома заместителя (реакции в боковой цепи), которые всегда осуществляются по свободнорадикальному механизму. Менее характерны реакции присоединения к системе циклогексатриена. Такие реакции происходят при интенсивном освещении или при взаимодействии с очень активными реагентами и катализаторами.

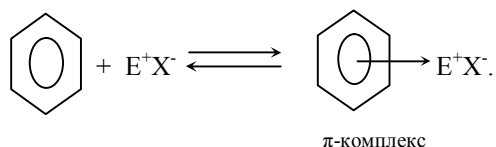
– *галогенирование:*

Несмотря на неопределенность аренов, качественная реакция на двойную связь с бромной водой не идет. Происходят реакции замещения водорода в бензольном ядре на Cl, Br, I:

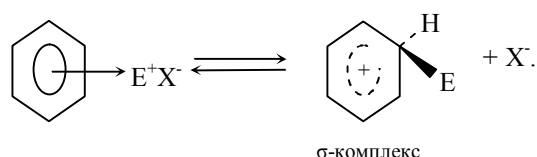


Механизм реакций электрофильного замещения

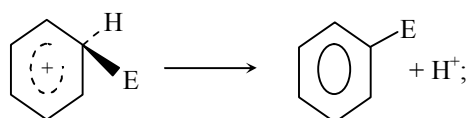
При взаимодействии с электрофильными реагентами бензол и его гомологи сначала образуют π -комплекс (комплекс с переносом заряда):



Этот комплекс, поглощая некоторое количество энергии, превращается в новую частицу – σ -комплекс:

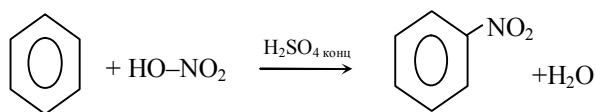


В σ -комплексе положительный заряд распределен между пятью углеродными атомами, а шестой углеродный атом находится в состоянии sp^3 -гибридизации и в сопряженной системе не участвует. σ -комплекс – частица малостабильная, так как его образование связано с разрушением стабильной π -электронной системы бензола. Поэтому σ -комплекс легко превращается опять в стабильную систему, отщепляя, как правило, H^+ , в результате чего образуется замещенный бензол:



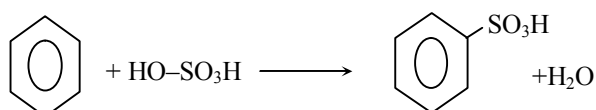
– нитрование:

Бензол и его гомологи при взаимодействии со смесью азотной и серной кислот (*нитрующей смесью*) образуют нитросоединения:



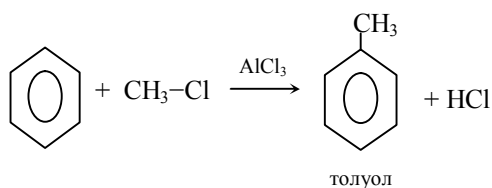
Дальнейшее нитрование идет трудно.

– *сульфирование*:



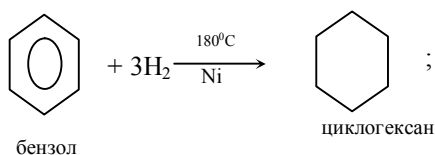
– *алкилирование*:

Галогеналканы в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3) реагируют с бензолом и его гомологами с образованием галогеноводорода и алкилзамещенных бензолов (*реакция Фриделя – Крафтса*):



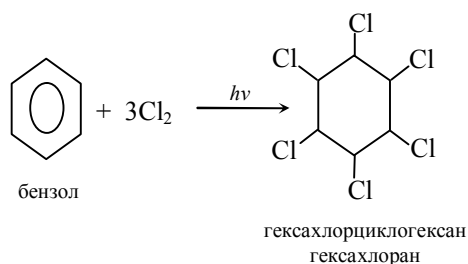
– *гидрирование*:

Бензол и его гомологи гидрируются с трудом при повышенной температуре, давлении, в присутствии катализаторов, например пористого никеля (**никель Ренея**):



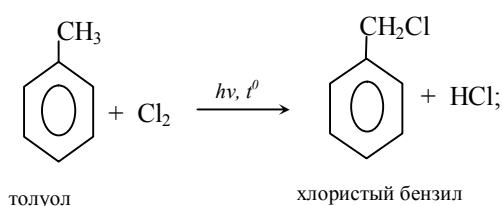
– *хлорирование*:

Хлор присоединяется к бензолу при интенсивном освещении, лучше всего УФ-излучением (свободнорадикальный механизм):



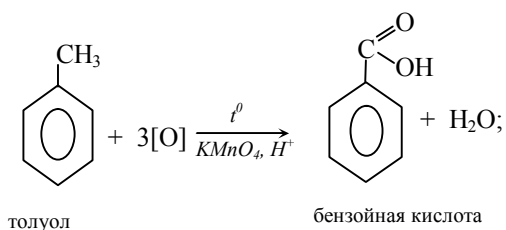
– галогенирование боковой цепи

Реакции в боковой цепи инициируются нагреванием, освещением, добавками веществ, генерирующих свободные радикалы:



– окисление:

В присутствии солей металлов с переменной валентностью идет реакция с кислородом, при этом длинные боковые цепи постепенно укорачиваются и в итоге получают ароматические кислоты – производные бензола, у которого один или несколько атомов водорода замещены карбоксильными группами (в случае моноалкилпроизводных образуется бензойная кислота):



На основании обобщения большого фактического материала несколько десятилетий назад учеными были сформулированы **правила ориентации в бензольном ядре**.

Положение электрофильного заместителя, вновь вступающего в бензольное кольцо, определяется характером уже имеющегося заместителя.

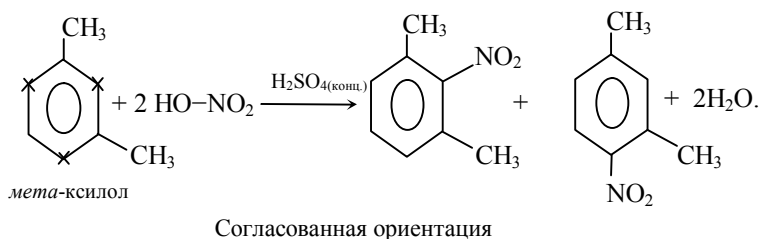
Различают два типа заместителей (ориентантов).

Ориетанты первого рода направляют последующее замещение в *орто*- и *пара*-положения (2, 4, 6), причем в большинстве случаев образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров. А *мета*-изомер в этих случаях не образуется вообще или образуется в ничтожном количестве.

К *ориетантам первого рода* принадлежат, например, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -C_nH_{2n+1}, -OH, -SH, -OCH₃, -SCH₃, -NH₂. Это заместители насыщенного типа, в большинстве случаев не способные гидрироваться.

К *ориетантам второго рода*, направляющим замещение исключительно или почти исключительно в *мета*-положение, принадлежат -NO₂, -CHO, -COR, -COOH, -CN, -SO₃H, -N(CH₃)₂, то есть заместители, главным образом, ненасыщенного типа, способные гидрироваться.

При наличии в бензольном ядре двух заместителей ориентация может быть согласованной и несогласованной. Согласованная ориентация имеет место тогда, когда оба заместителя направляют последующие заместители в одни и те же положения (нитрование *мета*-ксилола), несогласованная – в разные (нитрование *орто*-дихлорбензола).



Заместители обладают разной ориентирующей силой. В случае нахождения в бензольном ядре двух таких заместителей направление третьего определяет более сильный ориетант. Направляющее действие ориетантов первого рода убывает в следующем порядке:

$-\text{OH} > -\text{NH}_2 > \text{галогены} > -\text{CH}_3$

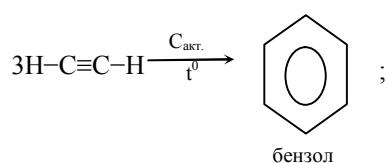
Для ориентантов второго рода найден ряд:

$-\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{NO}_2$

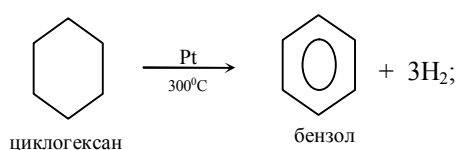
Получение аренов:

– *циклотримеризация алкинов:*

Реакция осуществляется термически в присутствии концентрированной H_2SO_4 или металлических катализаторов (Cr, Co, Ni). Труднее всего реагирует ацетилен:



– *дегидрирование циклоалканов:*



– *алкилирование бензола (реакция Ш. Фриделя – Дж. Крафтса).*

Вопросы для самоконтроля:

1 Дать определение ароматическим углеводородам. Вывести гомологический ряд ароматических углеводородов, записать общую формулу соединений данного ряда.

2 Объяснить строение бензола.

3 Рассмотреть изомерию, номенклатуру, (тривиальную, рациональную, систематическую) ароматических соединений и их производных.

4 Указать лабораторные и технические способы получения бензола и его производных, написать уравнения химических реакций.

5 Рассмотреть влияние строения бензола на его химические свойства. Привести необходимые уравнения реакций.

6 Объяснить сущность ориентации при реакциях электрофильного замещения ароматических соединений и их роль в органической химии.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Окисление ароматических углеводородов

В две пробирки поместите по 1 мл раствора перманганата калия и по 1 мл 2н серной кислоты, добавьте в одну из них несколько капель (0,5 мл) бензола, в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхните обе пробирки в течение 2-3 минут. Затем обе пробирки закройте пробками со вставленными газоотводными трубками и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте, какие изменения происходят в пробирках. Напишите уравнение реакции взаимодействия толуола с перманганатом калия. Объясните причину различного отношения бензола и толуола к окислителю.

Опыт 2 Бромирование ароматических углеводородов

Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу!

Поместите в две сухие пробирки 1 мл бензола, 1 мл толуола. В каждую пробирку добавьте по 1 мл раствора брома и энергично встряхните. Затем разделите каждую смесь на две равные части. Одну часть смеси с раствором брома оставьте стоять в штативе, а другую часть в чистой сухой пробирке нагрейте до кипения, после чего также поставьте в штатив. Сопоставьте результаты опыта и запишите уравнения реакций. Признаками реакции бромирования является исчезновение окраски брома и выделение бромистого водорода, дымящегося на воздухе. Напишите уравнения реакций бромирования толуола без катализатора и с катализатором. Объясните роль катализатора при галогенировании ароматических углеводородов в бензольное кольцо. Какие изомеры могут образоваться при бромировании толуола в ядро.

Упражнения:

1 Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов с формулами C_8H_{10} и C_9H_{12} . Назовите их по международной номенклатуре.

2 Выведите формулы изомерных углеводородов:

- а) метилэтилбензолов; б) этилизопропилбензолов.

Назовите каждый углеводород по рациональной и международной номенклатуре. Почему в бензоле все углерод-углеродные связи равноценны и формула Кекуле с чередующимися одиночными и двойными связями является лишь условной формулой?

3 Напишите структурные формулы:

- а) *n*-этил-третбутилбензола; б) *o*-этил-втор-бутилбензола;
в) *o*-метилизопропилбензола г) *m*-нитротолуола;
д) *n*-бромтолуола; е) *n*-ксилола;
ж) *n*-метилстирола; з) *симм.*-триметилбензола.

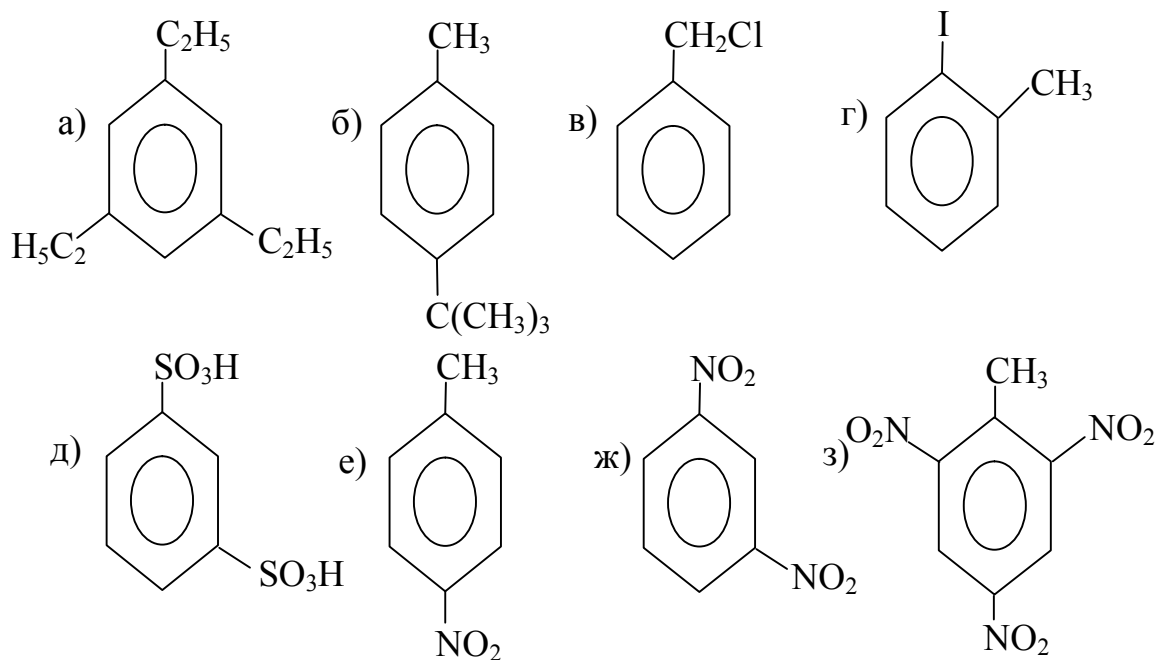
Назовите их, пользуясь цифровыми обозначениями радикалов.

4 Какие из приведенных ниже углеводородов легко обесцвечивают бромную воду и какие не обесцвечивают:

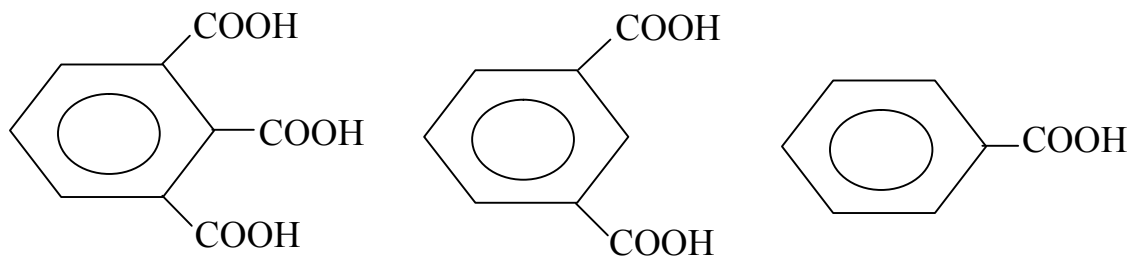
- а) фенилэтилен; б) этилбензол;
в) *n*-метилэтилбензол; г) 1-фенилбутен-2;
д) *n*-толилацетилен; е) винилбензол

Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите образующиеся галогенпроизводные.

5 Назовите следующие соединения:



6 Напишите формулы и назовите ароматические углеводороды, которые при окислении дают следующие кислоты:



Приведите уравнения реакций окисления.

7 Напишите формулы гомологов бензола, образующихся при действии металлического натрия на смесь:

- бромбензола и этилбромиды;
- хлорбензола и изопропилхлорида;
- хлорбензола и *трет*-бутилхлорида.

Какие побочные продукты могут при этом образовываться.

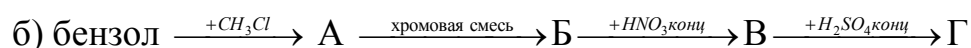
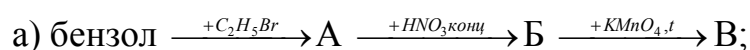
8 Какие моносulfосоединения могут быть получены при sulfировании: а) оксибензола (фенола); б) нитробензола; в) хлорбензола; г) толуола.

Расположите исходные соединения в ряд по убывающей легкости сульфирования.

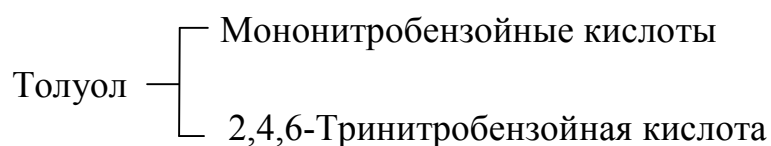
9 Предложите схему синтеза *n*-нитроэтилбензола из бензола. Объясните, какой заместитель следует ввести в ядро раньше.

10 Предложите способы получения *n*-нитрохлорбензола и *m*-нитрохлорбензола исходя из бензола.

11 Осуществите превращения:



12 Укажите метод синтеза и необходимые реагенты для следующих превращений:



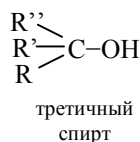
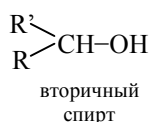
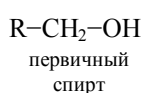
Тема 6 Спирты

- 1 Структура, номенклатура, изомерия одноатомных спиртов
- 2 Свойства, получение спиртов
- 3 Многоатомные спирты, химические особенности

Основные понятия по теме

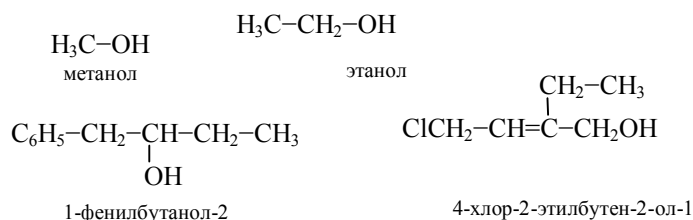
Спирты – производные углеводородов, содержащие группу (или несколько групп) –ОН, называемую гидроксильной группой или гидроксилем.

В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. В молекулах *первичных спиртов* содержится группа –СН₂ОН, связанная с одним радикалом, или с атомом водорода у метанола (гидроксил при первичном атоме углерода). У *вторичных спиртов* гидроксил находится при вторичном атоме углерода. В молекулах третичных спиртов – при третичном атоме углерода. Обозначая радикал через R, можно написать формулы этих спиртов в общем виде:



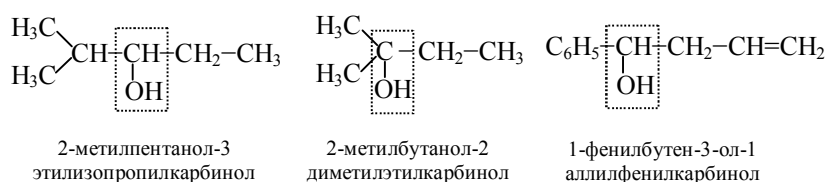
В соответствии с *номенклатурой ИЮПАК* при построении названия одноатомного спирта к названию родоначального углеводорода добавляется окончание *-ол*. При наличии в соединении более старших функций гидроксильная группа обозначается префиксом *гидрокси-* (на русском языке часто используется префикс *окси-*). В качестве основной цепи выбирается наиболее длинная неразветвленная цепь углеродных атомов, в состав которой входит атом углерода, связанный с гидроксильной группой; если соединение является ненасыщенным, то в эту цепь включается также и кратная связь. При определении начала нумерации гидроксильная функция обычно

имеет преимущество перед галогеном, двойной связью и алкилом, следовательно, нумерацию начинают с того конца цепи, ближе к которому расположена гидроксильная группа:



Простейшие спирты называют по радикалам, с которыми соединена гидроксильная группа: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ – изопропиловый спирт, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ – *трет*-бутиловый спирт.

По *рациональной номенклатуре* спирты рассматриваются как производные метилового спирта – карбинола:



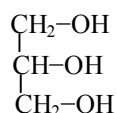
Кроме этих типов наименований некоторые спирты имеют еще эмпирические названия, связанные с историей открытия в том или ином природном продукте, способом получения и т. п. Например, метиловый спирт часто называется *древесным спиртом*, так как он получается при сухой перегонке дерева; этиловый спирт – *винным спиртом*, так как был впервые обнаружен в виноградном вине, и т. д.

Многоатомные спирты, содержат две и более спиртовые гидроксильные группы.

Двухатомные спирты (гликоли, или диолы). Соединения этой группы обычно называют, прибавляя к названию радикала слово *гликоль*. Так, обычно спирт $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ называют этиленгликоль, спирт $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ – пропиленгликоль и т. д.; по международной номенклатуре к наименованию

углеводорода прибавляют *диол*, например, этиленгликоль будет называться этандиол-1,2.

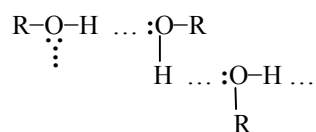
Трехатомные спирты (глицерины, или триолы). Из соединений этой группы рассмотрим лишь простейший трехатомный спирт, производный пропана, – *пропантриол*, называемый обычно просто *глицерином*:



Изомерия спиртов обусловлена положением гидроксильной группы и изомерией углеродного скелета.

Сравнение физических свойств одноатомных спиртов и углеводов близкой молекулярной массы обнаруживает ряд резких различий, особенно для низших членов ряда. Спирты значительно менее летучи (имеют более высокие температуры кипения), имеют более высокие температуры плавления и лучше растворимы в воде, чем соответствующие углеводороды: однако различие уменьшается с ростом молекулярной массы.

Разница в физических свойствах связана с высокой полярностью гидроксильной группы, которая приводит к ассоциации молекул спирта за счет водородной связи.

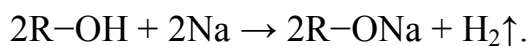


Химические свойства:

Атом водорода гидроксила обладает определенной подвижностью и способен к легкому замещению.

– *замещение атома водорода в гидроксиде металлом:*

Вещества, получающиеся в результате такого замещения, называются *алкоголями*:

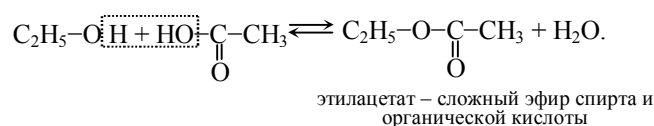
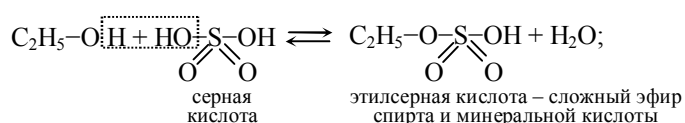


алкоголят натрия

В реакции образования алкоголята спирт проявляет свойства слабой кислоты;

– *образование сложных эфиров:*

При взаимодействии спиртов с минеральными и органическими кислотами получают сложные эфиры:

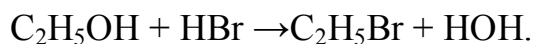
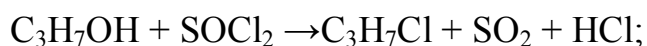


Реакция образования сложных эфиров носит название *реакции этерификации*

Гидроксильная группа спирта в некоторых реакциях обладает известной подвижностью и может замещаться или отщепляться.

– *замещение гидроксила на галоген с образованием галогенпроизводных углеводов:*

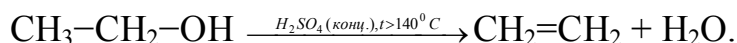
Обычно реакция осуществляется при действии на спирты галогенидов фосфора или серы, а также галогенводородов:



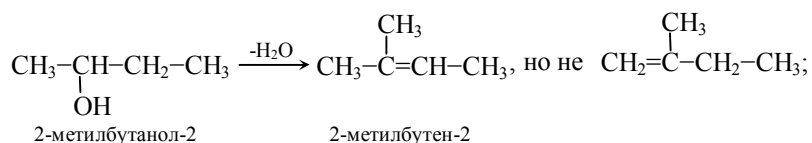
– *внутримолекулярная дегидратация:*

При нагревании спирта с большим количеством крепкой серной кислоты или хлоридом цинка, а также при пропускании паров спирта при 350 – 500⁰С через трубку с окисью алюминия происходит реакция дегидратации

(отнятие воды) и образуются этиленовые углеводороды. Так, например, из этилового спирта получается этилен:

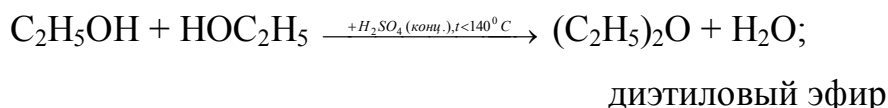


Легче всего дегидратируются третичные, потом вторичные и затем уже первичные спирты. В спиртах сложного строения преимущественно отщепляется третичный атом водорода, в гораздо меньшей степени – вторичный, и практически не отщепляется первичный (**правило Зайцева**):

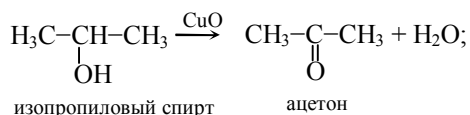
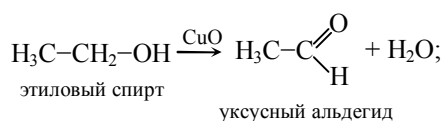


– межмолекулярная дегидратация:

При нагревании избытка спирта с серной кислотой или при пропускании паров спирта через порошкообразный безводный сульфат алюминия при 200° С наряду с этиленовыми углеводородами получают и простые эфиры:

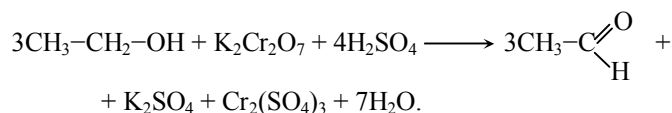


– окисление спиртов:

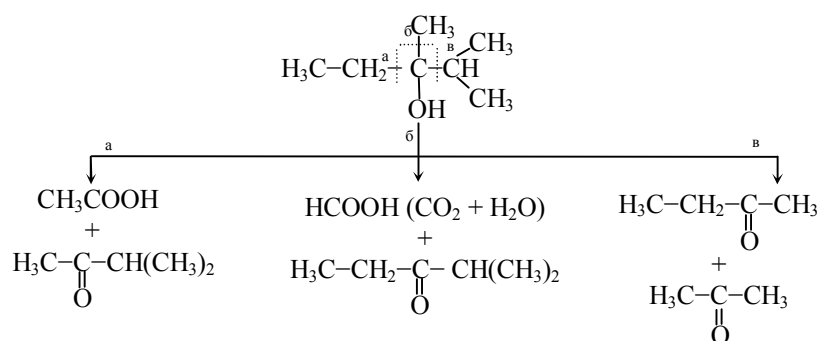


Окисление спиртов можно проводить сильными окислителями, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Окисление спирта дихроматом калия может быть выражено уравнением:



При окислении третичного спирта, идущем в более жестких условиях, происходит разрыв по углерод-углеродным связям, ближайшим к оксигруппе, и обычно получается несколько кислородсодержащих соединений с меньшим, чем в исходном спирте, числом атомов углерода в молекуле:

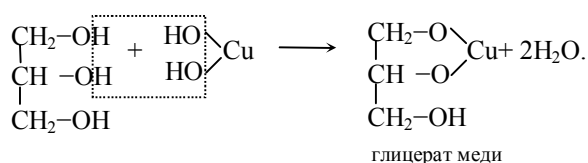
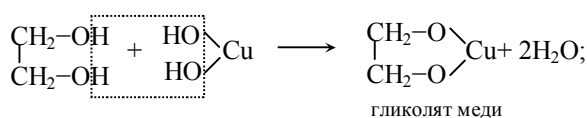


Разрыв всех α -связей происходит с приблизительно равной вероятностью.

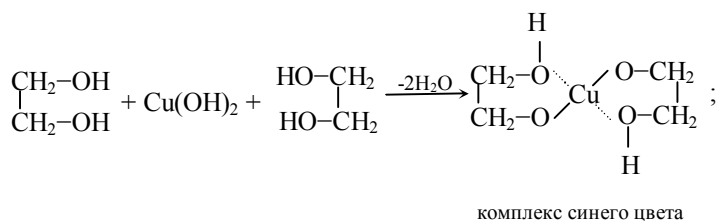
– химические особенности многоатомных спиртов

Многоатомные спирты вступают во все реакции, свойственные одноатомным спиртам. Так, они образуют алкоголяты, простые и сложные эфиры, превращаются в галогенопроизводные (при замене гидроксильных атомами хлора), в непредельные соединения и т. д.; они способны окисляться с образованием молекул, имеющих альдегидные группы или карбонильные кетонные группы (или те и другие) в зависимости от положения окисляющихся спиртовых групп:

Свойством, отличающим многоатомные спирты от одноатомных, является их способность растворять гидроксиды тяжелых металлов. Например, характерно растворение гидроксида меди (II) с появлением синего окрашивания:

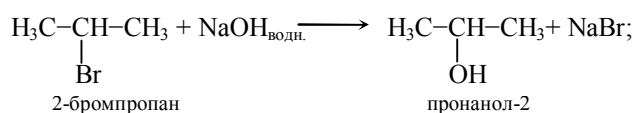


Приведенное уравнение реакции многоатомных спиртов с гидроксидом меди (II) упрощенное. Согласно новым представлениям, взаимодействие диолов (и многих других многоатомных спиртов) с гидроксидом меди (II) происходит более сложно (с участием двух молекул диола):



Получение спиртов:

– гидролиз моногалогенпроизводных водными растворами щелочей:

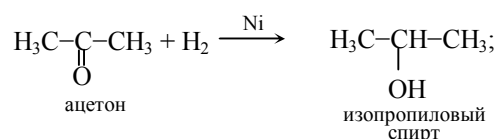
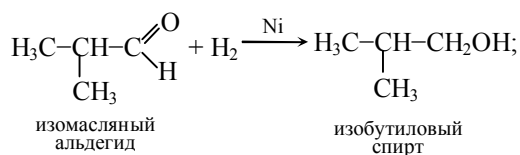


– действием воды на этиленовые углеводороды:



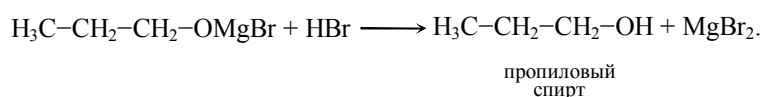
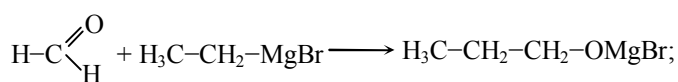
– восстановлением альдегидов и кетонов:

Альдегиды превращаются в первичные, а кетоны – во вторичные спирты:

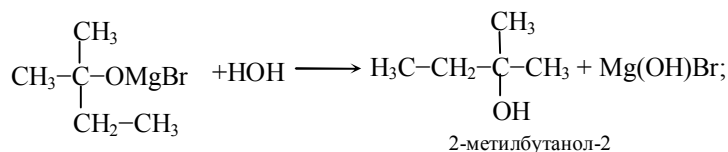
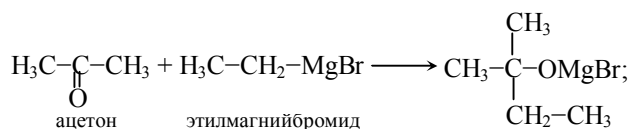
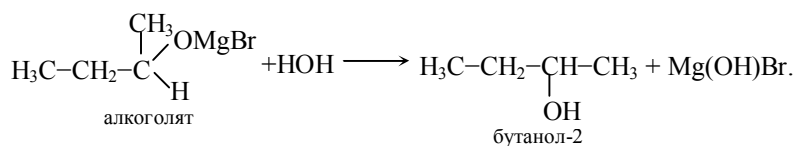
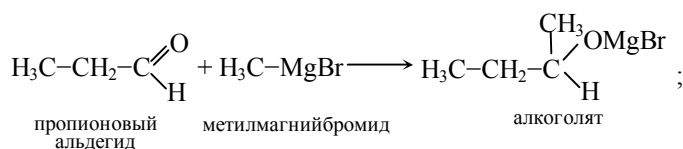


– синтез спиртов с использованием реактива Гриньяра:

Синтез с использованием реактива Гриньяра имеет большое значение в лабораторной практике для получения спиртов с более сложным строением углеродного скелета, чем у исходных веществ, в качестве которых чаще всего берут альдегиды и кетоны. При использовании муравьиного альдегида получают первичные спирты:



При использовании других альдегидов – вторичные, при использовании кетонов – третичные.



Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие вещества называются спиртами?
- 2 Объясните, как классифицируются спирты в зависимости от количества гидроксильных групп, положение их в молекуле, от природы углеводородного радикала. Приведите примеры спиртов.

3 Рассмотрите рациональную и международную номенклатуру одно- и многоатомных спиртов.

4 Укажите основные промышленные и лабораторные способы получения спиртов синтетическими и биохимическими методами.

5 Объясните строение и химические свойства предельных одноатомных спиртов, ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

6 Сопоставьте реакции окисления первичных, вторичных, третичных, двухатомных и трёхатомных спиртов.

7 Рассмотрите общие химические свойства и особенности многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными.

8 Приведите характерные качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты, напишите уравнения реакций.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Растворимость спиртов, отношение к индикаторам, горение

Налейте в четыре пробирки по 0,5 мл этилового, пропилового, бутилового, амилового или изоамилового спиртов и отметьте их запах. *Амиловый (изоамиловый) спирт вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Поэтому запах спиртов следует определять осторожно.* Добавьте в каждую пробирку по 1 мл воды и содержимое их хорошо перемешайте. Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде.

Нанесите стеклянной палочкой по 1-2 капли растворов из каждой пробирки на лакмусовую бумагу. Во все пробирки добавьте по 1 капле раствора фенолфталеина. Определите, изменяется ли окраска индикаторов.

В фарфоровые чашки налейте по 1 мл вышеуказанных спиртов и расположите их в порядке возрастания молекулярной массы. Подождите спирты лучинкой и сравните характер пламени. Рассчитайте процентное содержа-

ние углерода в спиртах, использованных для опыта. Напишите уравнения реакций горения спиртов.

Опыт 2 Получение и гидролиз этилата натрия

Налейте в пробирку 1-2 мл безводного этилового спирта. Укрепите пробирку вертикально в зажиме штатива и внесите кусочек (размером с горошину) очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Соберите выделяющийся газ в перевернутую вверх дном сухую пробирку и через 1-2 мин не переворачивая её, поднесите к пламени спиртовки. Если реакция этанола с натрием сильно замедлится, слегка подогрейте пробирку.

Напишите уравнение реакции этанола с металлическим натрием. Какой газ выделяется? Какие свойства спирта (основные, кислотные) проявляются в данной реакции? Почему спирт реагирует с натрием спокойнее, чем вода?

Доведите реакцию этанола с натрием до конца, добавляя немного спирта (кусочков натрия в пробирке не должно быть!). На дне пробирки образуется твёрдый белый этилат натрия. Добавьте в пробирку 1-1,5 мл воды (этилат натрия при этом растворится) и 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции этилата натрия с водой. Почему меняется окраска фенолфталеина?

Опыт 3 Окисление спиртов

а) В пробирку налейте 2 мл этилового спирта. Нагрейте в пламени спиртовки спираль из медной проволоки до появления чёрного налёта оксида меди и опустите горячую спираль в пробирку с этиловым спиртом. Повторите эту операцию 5-6 раз. В пробирку добавьте 3-4 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Как изменяется цвет раствора? Поясните химизм процесса окисления.

б) Налейте в пробирку 0,5-1 мл этилового спирта и 1-1,5 мл хромовой смеси. Осторожно нагрейте содержимое пробирки на племени спиртовки. В выделяющиеся пары внесите полоску фильтровальной бумаги, смоченной

фуксинсернистой кислотой. Что наблюдается? Запишите результаты опыта, составьте уравнение реакции окисления этанола хромовой смесью.

Опыт 4 Получение глицерата меди и гликолята меди

В пробирку налейте 5-6 капель 2% раствора сернокислой меди и 2-3 мл 10% раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку голубого цвета добавьте несколько капель глицерина и смесь хорошо перемешайте. Осадок растворяется, а раствор окрашивается в тёмно-синий цвет в следствие образования комплексного соединения – глицерата меди. Растворимо ли полученное вещество в воде? Какова его формула? Напишите уравнения происходящих реакций, укажите какие свойства глицерина проявляются в данном опыте.

Опыт повторите но вместо глицерина введите в реакцию этиленгликоль. Напишите уравнение реакции образования гликолята меди.

Упражнения:

1 Напишите структурные формулы всех изомеров спиртов, содержащих четыре и пять атомов углерода. Укажите, какие из них являются первичными, вторичными, третичными и назовите их различными способами.

2 Напишите формулы спиртов и назовите их по международной номенклатуре:

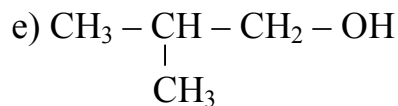
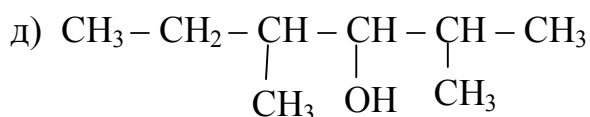
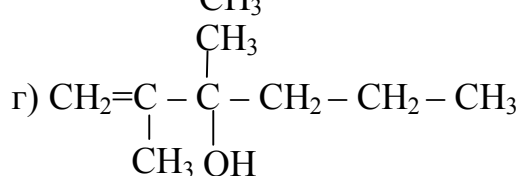
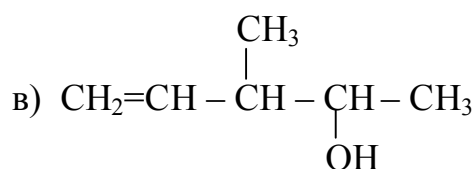
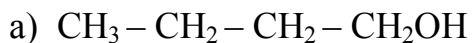
- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| а) диизопропилкарбинол, | б) пропилизопропилкарбинол, |
| в) диметилэтилкарбинол, | г) метилэтилизопропилкарбинол, |
| д) диметилбутилкарбинол, | е) диэтилаллилкарбинол, |
| ж) метилвинилизобутилкарбинол, | з) трет-амиловый спирт. |

3 Напишите структурные формулы спиртов:

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| а) бутанол-2, | б) 2-метилпентанол-3, |
| в) 2,3-диметилгексанол-3, | г) 2,2,4-триметилгептанол -3, |
| д) 3,3-диметилпентанол-2, | е) 2,2-диметилгептен-4-ол-3, |

- ж) 2,5-диметилгексен-3-диол-2,5, з) 2-метилбутандиол-2,3,
и) гексантиол-1,2,3.

4 Назовите следующие соединения по двум номенклатурам:



5 Напишите уравнения реакций окисления первичного, вторичного, третичного амилового спиртов, первичного изобутилового и вторичного изоамилового спирта.

6 Определите, какие спирты образуются при щелочном гидролизе следующих соединений:

а) бромистый изобутил,

б) 1-бромбутен-2,

в) 1-йод-2,3-диметилпентан,

г) 1,4-дибромбутан,

д) 3-хлор-2-метилбутанол-2? Назовите полученные вещества.

7 Укажите, какие спирты образуются при взаимодействии йодистого метилмагния со следующими карбонильными соединения (с последующим гидролизом): а) формальдегид, б) уксусный альдегид, в) метилэтилкетон, г) этилацетат.

8 Напишите уравнения реакций получения: а) метилата натрия; б) изобутилата калия; в) 2-метилбутилата натрия. Запишите уравнения реакций гидролиза этих соединений.

9 Получите из пропилена глицерин.

10 Рассмотрите, какие органические вещества могут быть получены при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой в различных условиях и напишите уравнения этих реакций.

11 Укажите, какие спирты получаются при гидратации следующих алкенов: а) пропилен, б) триметилэтилен, в) изобутилен, г) 2,2-диметилгексен-3. Запишите уравнения реакций гидролиза этих соединений.

12 Напишите 3-4 характерные уравнения реакции для каждого из следующих спиртов: а) метанол, б) втор-бутиловый спирт, в) этиленгликоль. Предложите способы распознавания данных веществ.

Тема 7 Фенолы; ароматические спирты

1 Структура фенолов

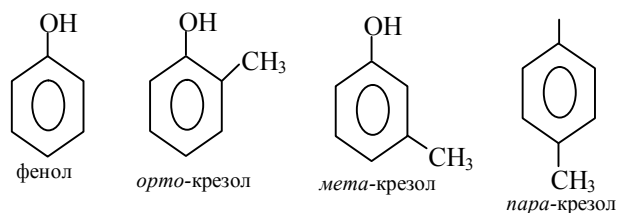
2 Химические свойства, получение и применение фенолов

3 Ароматические спирты

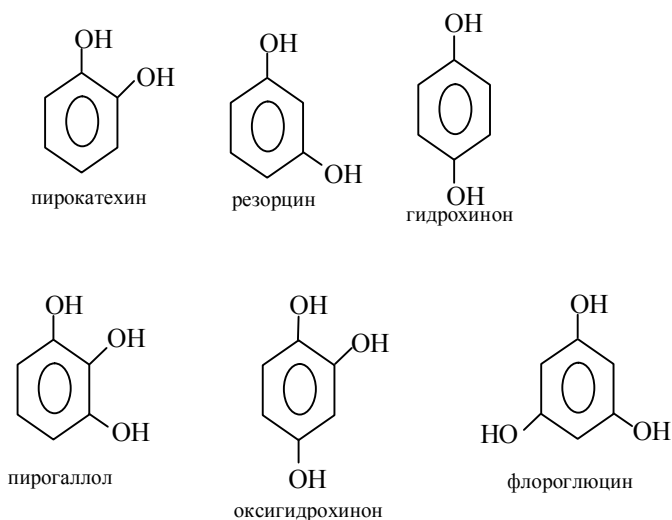
Основные понятия по теме

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, получающиеся в результате замещения одного или нескольких атомов водорода в ядре гидроксильными группами.

Если в молекуле углеводорода один атом водорода заместить гидроксильной группой, то тогда получится *одноатомный фенол*, например, C_6H_5OH .



При замещении в ядре ароматического углеводорода двух гидроксильных групп получаются *двухатомные фенолы* $C_6H_4(OH)_2$, а при введении трех гидроксильных групп – *трехатомные фенолы* $C_6H_3(OH)_3$.



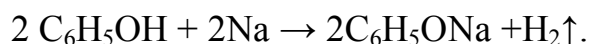
Химические свойства:

Общая формула фенолов очень сходна с общей рациональной формулой спиртов. Однако они отличаются от спиртов по своим свойствам.

Кислотные свойства фенола выражены ярче, чем у спиртов.

– *взаимодействие с металлами:*

Аналогично спиртам фенолы реагируют с металлами, при этом образуются феноляты:

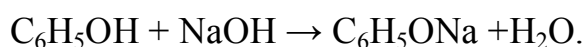


фенолят натрия

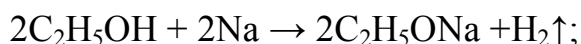
Образовавшиеся феноляты по своим свойствам отличаются от алкоголятов, так, они могут существовать в водных растворах не разлагаясь;

– *взаимодействие со щелочами:*

Всем фенолам присущи слабокислые свойства (фенол называют карбоновой кислотой), что проявляется в их способности растворяться в щелочах с образованием фенолятов:



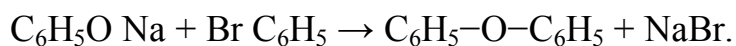
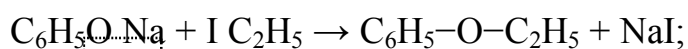
Спирты практически не реагируют со щелочами, т. е. кислотными свойствами не обладают. Алкоголяты (аналогичные по формуле фенолятам) получают из спиртов только при действии свободных щелочных и щелочно-земельных металлов, например, натрия:



этилат натрия

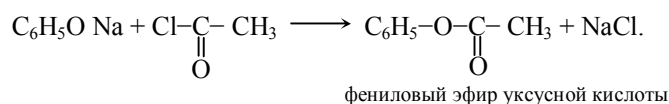
– *образование простых эфиров:*

Фенолы, подобно спиртам, способны образовывать соединения типа простых эфиров. Практически для получения простых эфиров фенолов на феноляты действуют галогеналкилами или галогенарилами:



– *образование сложных эфиров:*

Подобно спиртам, фенолы могут давать соединения типа сложных эфиров. Для получения которых на феноляты действуют галогенангидридами кислот, например:



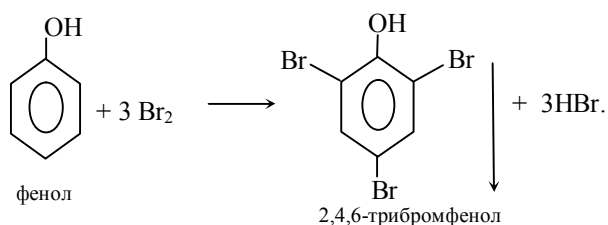
В целом гидроксильная группа фенолов значительно менее подвижна, чем гидроксил спиртов. Получение эфиров даже с хлорангидридами карбоновых кислот несколько затруднено, с кислотами реакция вообще не идет;

– *реакция окрашивания хлорным железом (качественная реакция на фенолы):*

Все фенолы дают с хлоридами железа (III) окрашивание; одноатомные фенолы обычно дают окрашивание фиолетового или синего цвета;

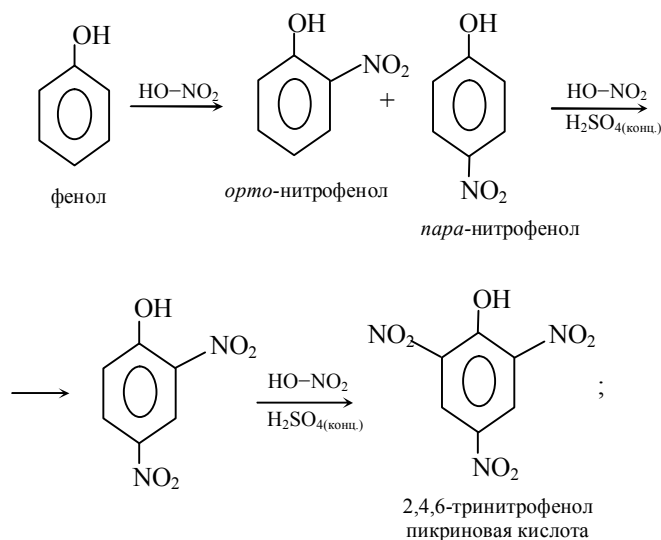
– *галогенирование (обесцвечивание бромной воды) – качественная реакция на фенол:*

Остаток бензола в фенолах влияет на гидроксильную группу, сообщая ей кислотные свойства. Однако и гидроксил, введенный в молекулу бензола, увеличивает подвижность атомов водорода в бензольном ядре. В результате атомы водорода в ядре молекулы фенола очень легко замещаются – гораздо легче, чем в ароматических углеводородах (особенно в *орто*- и *пара*-положениях).



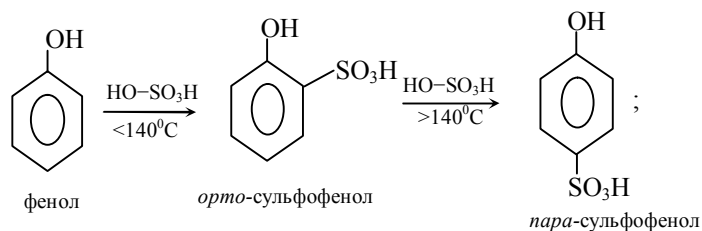
– *взаимодействие с азотной кислотой:*

Фенолы очень легко нитруются. Так, при действии даже очень разбавленной азотной кислоты получается смесь *орто*- и *пара*-нитрофенола:

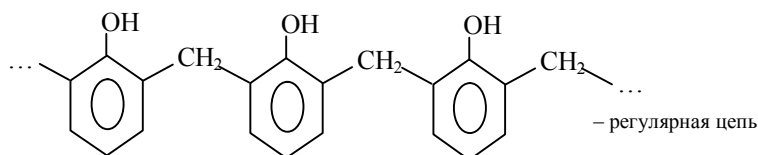


– сульфирование:

При сульфировании фенола получаются фенолсульфоновые кислоты, причем соотношение *орто*- и *пара*-изомеров определяется температурой реакции. При температурах выше 100 °С *орто*-изомер перегруппировывается в *пара*-изомер:



– взаимодействие с формальдегидом с образованием фенолформальдегидной смолы:

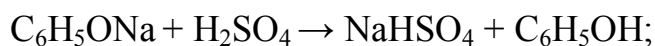


Получение фенолов:

– из каменноугольного дегтя:

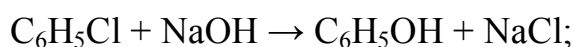
Получение из каменноугольного дегтя – важнейший технический способ получения фенолов. Фракции дегтя обрабатываются щелочами. Фенолы, хорошо растворимые в водных растворах щелочей с образованием феноля-

тов, легко отделяются при этом от углеводородов дегтя, которые в воде и водных растворах щелочей не растворяются. Полученные щелочные растворы, содержащие феноляты, обрабатывают серной кислотой, которая разлагает феноляты; в результате опять выделяются фенолы:



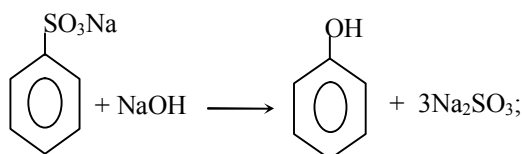
– из галогенбензолов:

При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия, при обработке которого кислотой образуется фенол:

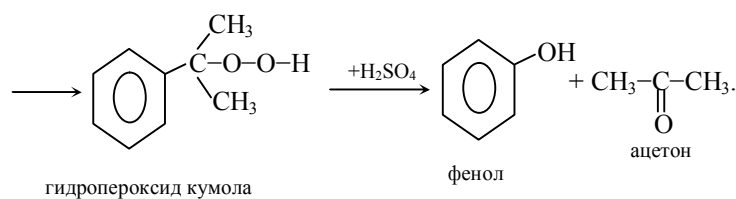
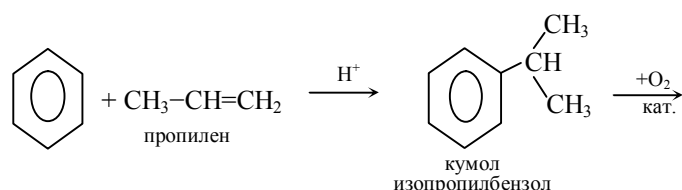


– из солей сульфокислот:

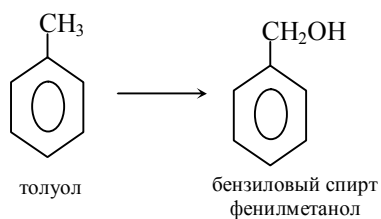
При сплавлении солей сульфокислот со щелочами образуется фенол и сульфит натрия:



– кумольный (промышленный метод):



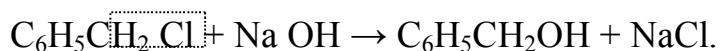
Ароматические спирты – это производные ароматических углеводородов, которые получают в результате замены атомов водорода в боковых цепях углеводородов гидроксильными группами:



Ароматические спирты существенно отличаются от фенолов прежде всего отсутствием кислотных свойств: они не реагируют со щелочами. Как по способам получения, так и по свойствам ароматические спирты очень близки к спиртам жирного ряда.

Ароматические спирты широко распространены в природе как в свободном состоянии, так и в виде эфиров в эфирных маслах, растительных смолах и т. д.

Синтетически ароматические спирты можно получить из галогенопроизводных ароматических углеводородов (с галогеном в боковой цепи) под действием щелочей:



Вопросы для самоконтроля:

1 Дать определение фенолам и ароматическим спиртам. Чем отличаются названные соединения?

2 Объяснить классификацию фенолов и ароматических спиртов, строение фенола и бензилового спирта.

3 Рассмотреть номенклатуру одноатомных и многоатомных фенолов, ароматических спиртов и их производных.

4 Рассмотреть важнейшие технические и лабораторные способы получения фенолов и ароматических спиртов, написать уравнения соответствующих химических реакций.

5 Объяснить влияние строения фенолов и ароматических спиртов на их химические свойства. Каковы различия и общие свойства одноатомных фенолов и алифатических спиртов?

6 Привести наиболее характерные реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре, а также реакции окисления фенолов.

7 Что такое фенолформальдегидные смолы и каков механизм их образования? Представить химизм протекающих процессов.

8 Дать общую характеристику и рассмотреть химические особенности важнейших представителей двухатомных и трехатомных фенолов (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирагаллол, оксигидрохинон, флороглюцин).

Лабораторные опыты

Опыт 1 Растворимость и кислотный характер фенолов

Поместите в отдельные пробирки по 0,2-0,3 г исследуемых фенолов (фенол, резорцин, гидрохинон, пирагаллол), добавьте по 4-5 мл воды и содержимое хорошо встряхните. Если взятые вещества не растворяются полностью, нагрейте смеси до кипения и затем охладите, наблюдая происходящие изменения. Испытайте реакцию полученных растворов на лакмус, помещая каплю каждого из них на синюю лакмусовую бумажку.

Опыт 2 Образование и разложение фенолятов

а) взаимодействие с гидроксидом натрия

Поместите в пробирку 0,1-0,2 г фенола и прибавьте 1-2 мл 2н раствора гидроксида натрия. Фенол постепенно растворяется. Нагрейте смесь до получения однородной жидкости. Затем к охлажденному раствору прилейте раствор 2н серной кислоты. Какие изменения вы наблюдаете?

Напишите уравнение реакции образования фенолята натрия. Объясните причину помутнения смеси при добавлении разбавленной серной кислоты.

б) взаимодействие с карбонатом натрия

Для выполнения опыта в две пробирки поместите по 0,1-0,2 г фенола. В одну пробирку прилейте 1-2 мл 2н раствора карбоната натрия, а в другую такой же объем гидрокарбоната натрия. Наблюдается ли растворение фенола и образование однородной жидкости в обеих пробирках?

Напишите уравнения реакции взаимодействия фенола с карбонатом натрия. Какие свойства проявляет фенол при реакциях со щелочью и карбонатом натрия.

Опыт 3 Реакции фенолов с хлоридом железа (III)

Работа выполняется с растворами фенолов, полученными в опыте 1. В четыре пробирки налейте по 1 мл раствора каждого фенола и прибавьте по 1-2 капли 5% раствора хлорида железа (III). При этом появляется интенсивное окрашивание: для фенола и резорцина – фиолетовое, для пирогаллола – буровато-красное, для гидрохинона – раствор сначала зеленеет, затем бурет и при стоянии из него выпадают красивые темно-зеленые игольчатые кристаллы хингидрона.

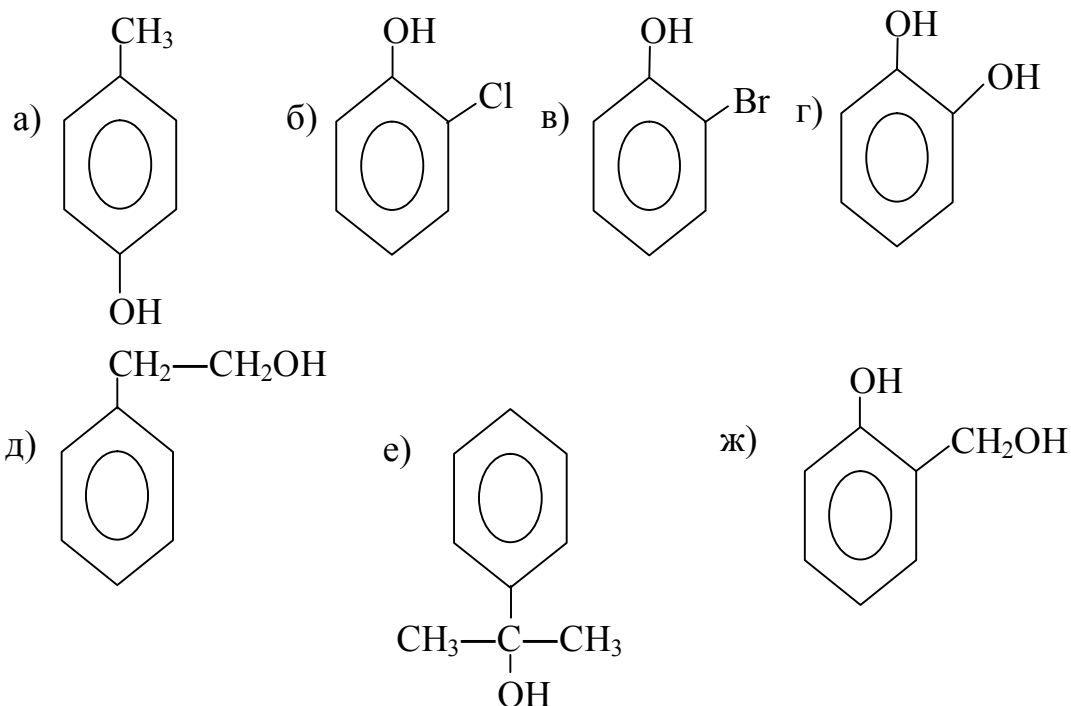
Напишите уравнения реакции взаимодействия фенолов с хлоридом железа (III).

Упражнения:

1 Напишите структурные формулы следующих соединений:

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| а) <i>m</i> -крезола; | б) <i>n</i> -этилфенола; |
| в) 2,4-динитрофенола; | г) <i>o</i> -нитрофенола; |
| д) 2,4,6-трибромфенола; | е) 2,4-дисульфофенола; |
| ж) 2-изопропил-5-метилфенола; | з) β -фенилпропилового спирта; |
| и) метилфенилкарбинола; | к) <i>n</i> -бромбензилового спирта; |
| л) этил- <i>o</i> -толилкарбинола; | м) метилбензилкарбинола. |

2 Назовите следующие соединения:



3 Напишите структурные формулы и назовите по рациональной и международной номенклатуре все изомеры двухтомных фенолов (формула $C_6H_4(OH)_2$) и трехатомных фенолов (формула $C_6H_3(OH)_3$).

4 Напишите уравнения химических реакций, на которых основаны основные технические способы получения фенола.

5 Исходя из бензола синтезируйте следующие вещества:

а) *n*-бромбензол; б) метилфениловый эфир; в) *o*-аминофенол.

6 Объясните, почему фенолы имеют более сильные кислотные свойства, чем спирты. В каких условиях усиливаются кислотные свойства фенола? Приведите примеры.

7 Напишите уравнения реакций получения бензилового спирта всеми известными вам способами.

8 Напишите уравнения реакций *n*-крезола с: а) водным раствором щелочи; б) хлорангидридом уксусной кислоты; в) уксусным ангидридом. Назовите полученные вещества.

9 Какие соединения образуются при действии: а) бромной воды на фенол; б) избытка азотной кислоты на *m*-крезол; в) серной кислоты на фенол (при 20⁰ и 100⁰С)? Объясните легкость протекания реакций электрофильного замещения водорода в бензольном ядре для фенолов.

10 Вещество C₇H₈O не дает окрашивания с хлоридом железа (III), не растворяется в водном растворе щелочи, а при окислении дает бензойную кислоту. Определите, какое это соединение.

11 Расположите следующие ароматические соединения в порядке возрастания их кислотных свойств: а) фенол; б) 2,4,6-тринитрофенол; в) *n*-нитрофенол; г) бензиловый спирт; д) *n*-хлорфенол. Дайте теоретическое объяснение данного вопроса.

12 Напишите структурные формулы и укажите вещества с согласованной ориентацией заместителей: а) *n*-бромфенол; б) *m*-метилфенол; в) *o*-нитрофенол; г) *o*-метилфенол; д) *m*-дихлорбензол; е) *m*-динитробензол. Назовите главный продукт, получающийся при мононитровании каждого из этих веществ.

13 Напишите уравнения реакций конденсирования фенола с формальдегидом.

14 Каким образом можно отличить друг от друга глицерин, фенол, бензиловый спирт? Укажите характерные качественные реакции на многоатомные спирты, фенолы и ароматические спирты, напишите уравнения соответствующих химических реакций.

Тема 8 Альдегиды и кетоны

1 Структура, номенклатура и изомерия оксосоединений

2 Свойства альдегидов и кетонов

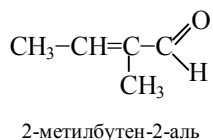
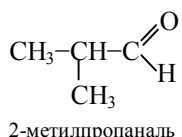
3 Получение и применение

Основные понятия по теме

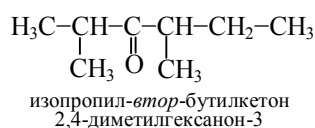
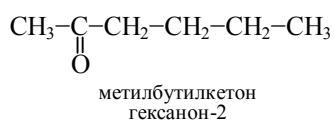
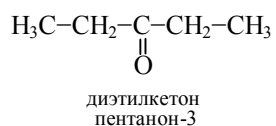
Карбонильные соединения являются производными углеводородов, в молекулах которых два водородных атома, находящихся у одного атома углерода, замещены атомом кислорода. Таким образом получается группа C=O, называемая *карбонильной группой* или *оксогруппой*.

Тривиальные названия альдегидов очень распространены, они связаны с тривиальными наименованиями кислот с тем же углеродным скелетом, в которые альдегиды легко переходят при окислении.

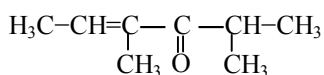
По номенклатуре ИЮПАК наличие альдегидной группы обозначается суффиксом – *аль*:



Названия простых кетонов обычно состояются из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, и слова *кетон*:



Для названий более сложных кетонов используют суффикс –*он*:

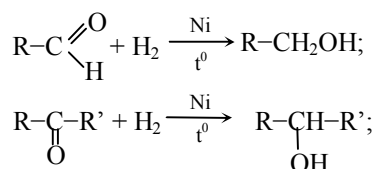


2,4-диметилгексен-4-он-3

Изомерия альдегидов обусловлена изомерией цепи радикала, кетонов – положения карбонильной группы, а также изомерией радикалов и метамерией. Альдегиды и кетоны с одинаковым числом атомов углерода являются изомерами.

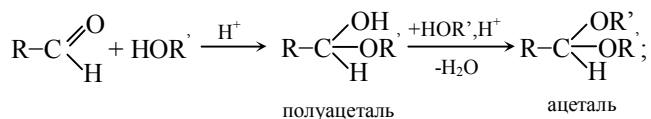
Химические свойства:

– *присоединение водорода (восстановление):*



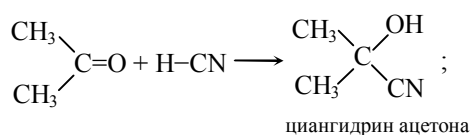
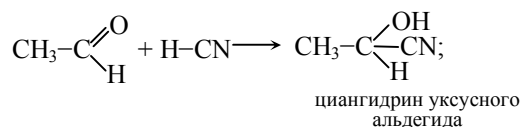
– *присоединение спиртов:*

В присутствии каталитических количеств безводных сильных кислот к альдегидам легко присоединяются спирты с образованием **полуацеталей** и **ацеталей**:

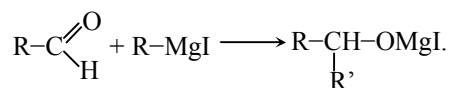


– *присоединение синильной кислоты:*

Альдегиды и кетоны присоединяют HCN в присутствии следов щелочей с образованием **оксинитрилов (циангидринов)**:

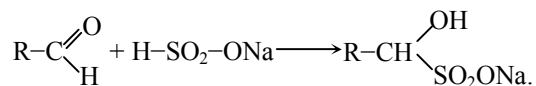


– *присоединение металлоорганических соединений:*



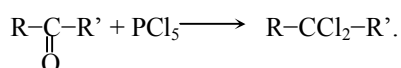
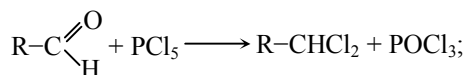
При разложении полученных соединений водой получают спирты.

– *образование бисульфитных соединений:*

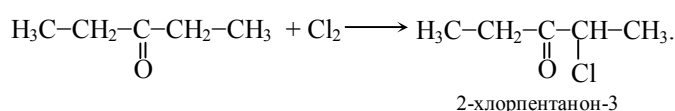
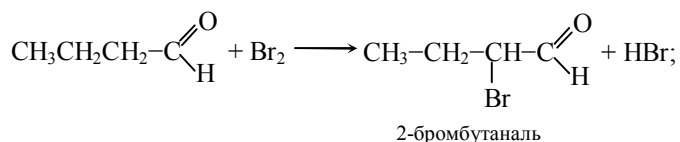


– *с пятигалогенидами фосфора*

Получаются галогенопроизводные углеводов с двумя атомами галогена при одном атоме углерода (*геминальные* производные):

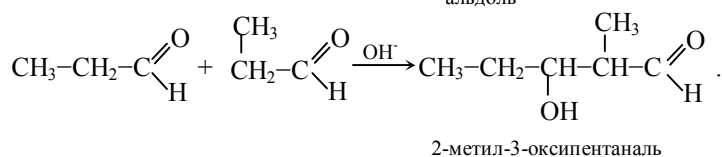
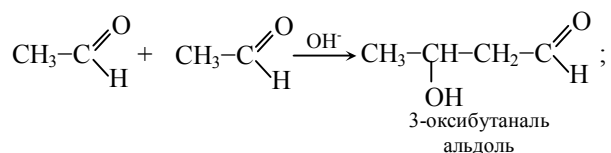


– *галогенирование:*

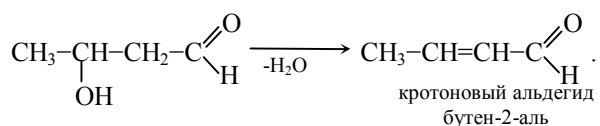


– *реакции конденсации:*

При действии на холоде слабых растворов щелочей на уксусный альдегид и его гомологи происходит реакция *альдольной конденсации*:



Альдоли (*альдегидалкоголи*) – малоустойчивые соединения. Они легко отщепляют воду и образуют α,β -непредельные карбонильные соединения:

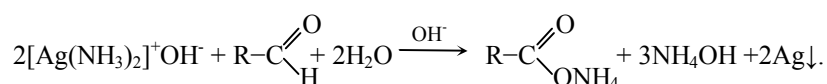
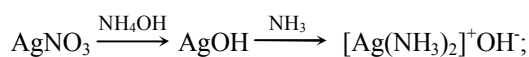


Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется **кродоновой** (характерна только для альдегидов, имеющих атом Н в α -положении).

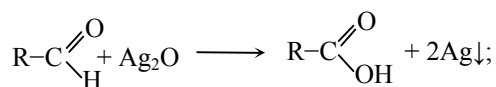
– окисление альдегидов:

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов. Они могут окисляться даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор гидроксида серебра (*реактив Б. Толленса*) или реактив Г. Фелинга [смесь растворов CuSO_4 , KOH и тартрата (соли винной кислоты) щелочных металлов].

реакция с аммиачным раствором гидроксида серебра (реакция «серебряного зеркала»)

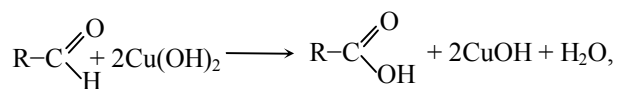


Иногда эту реакцию записывают в сокращенном виде:



окисление гидроксидом меди (II)

Если к жидкости со светло-голубым осадком гидроксида меди (II) прибавить жидкость, содержащую альдегид, и нагреть смесь, то голубой осадок превращается в желтый осадок гидроксида меди (I) CuOH , а затем – в красный осадок оксида меди (I) Cu_2O . Альдегид при этом превращается в кислоту:



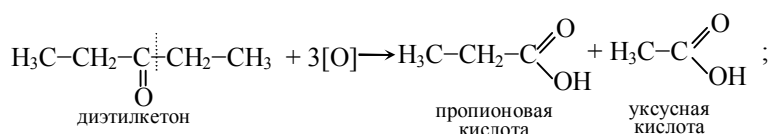
а желтый гидроксид меди (I) превращается в красный оксид:



Часто, чтобы сделать реакцию более отчетливой, гидроксид меди (II) предварительно растворяют при помощи солей виннокаменной кислоты. Если получающуюся при этом синюю жидкость (фелингов раствор) нагреть с альдегидом, то он окисляется в кислоту содержащейся в ней двухвалентной медью, а последняя восстанавливается и выпадает в осадок в виде красного оксида меди (I).

– *окисление кетонов:*

Кетоны устойчивы к действию окислителей и окисляются только сильными окислителями при нагревании (например, раствором марганцевокислого калия), причем окисление происходит иначе, чем окисление альдегидов. При окислении молекула кетона расщепляется с образованием молекул кислот или кислоты и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем первоначальный. Разрыв цепи углеродных атомов происходит рядом с карбонильным атомом углерода:



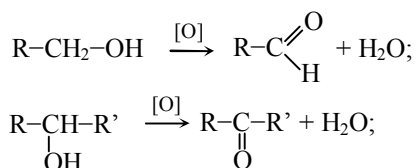
– *качественные реакции на альдегиды:*

Для открытия альдегидов используют реакции «серебряного зеркала», с реактивом Фелинга, а также очень чувствительные цветные реакции. Наиболее употребительным реактивом на альдегиды является «фуксинсернистая кислота» (раствор фуксина $(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, обесцвеченный прибавлением сернистой кислоты), дающая даже с небольшим количеством альдегидов красное или фиолетовое окрашивание.

Получение карбонильных соединений:

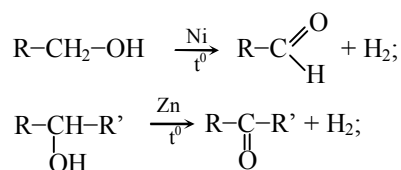
– *окисление спиртов:*

При окислении первичных спиртов получают альдегиды, а вторичных – кетоны. Окислителями служат «хромовая смесь» (смесь $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$ с серной кислотой), перманганаты различных металлов или перекись марганца и серная кислота.



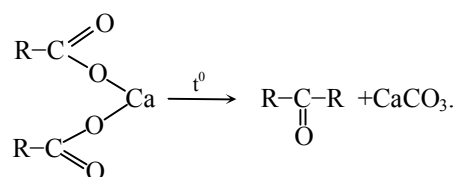
– *дегидрирование спиртов:*

При пропускании паров спирта над накаливаемыми металлами (Ni, Fe, Zn и др.) спирты распадаются на альдегид (или кетон) и водород.

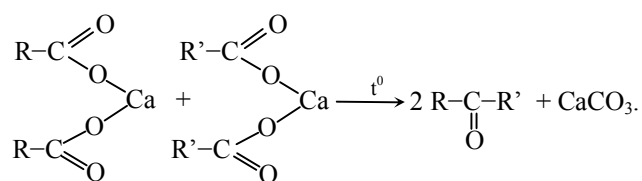


– *сухая перегонка (термическое разложение) кальциевых и бариевых солей одноосновных кислот:*

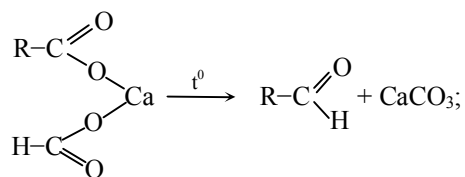
Для всех кислот, кроме муравьиной, реакция идет следующим образом:



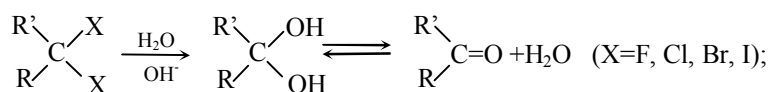
Если взять смесь солей двух кислот или смешанную соль, то наряду с предыдущей происходит также реакция между молекулами разных солей:



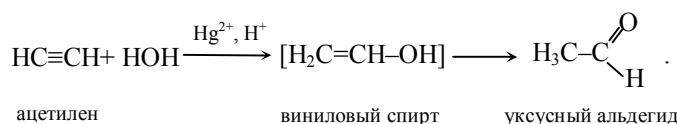
Если же взять смесь солей, одна из которых – соль муравьиной кислоты, то получается альдегид:



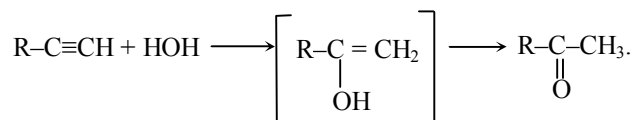
– действие воды на дигалогенопроизводные соединения, содержащие оба атома галогена при одном углеродном атоме:



– действие воды на алкины (реакция М. Кучерова):



При действии воды в тех же условиях гомологи ацетилена дают кетоны:



Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие соединения называются альдегидами и кетонами? Объясните сходство и различие в строении альдегидов и кетонов.
- 2 Напишите гомологический ряд альдегидов, приведите их общую формулу, рассмотрите рациональную и международную номенклатуру альдегидов.
- 3 Напишите несколько структурных формул кетонов. Объясните виды их номенклатуры.
- 4 Рассмотрите основные лабораторные и промышленные способы получения альдегидов и кетонов.

5 Пользуясь электронными представлениями, сопоставьте реакционную способность альдегидов и кетонов, приведите конкретные примеры.

6 Укажите характерные реакции на альдегиды и кетоны. Напишите уравнения реакций. Каковы сходства и различия в химическом поведении альдегидов и кетонов?

7 Что такое альдольная и кротоновая конденсация? Приведите примеры уравнений химических реакций.

8 Рассмотрите и сопоставьте реакции окисления альдегидов и кетонов.

9 Рассмотрите техническое применение альдегидов и кетонов.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Получение альдегидов

а) Налейте в пробирку 2-3 мл этанола. Нагрейте спираль из медной проволоки в пламени спиртовки до образования на ее поверхности черного налета оксида меди (II) и опустите ее в спирт. Повторите эту операцию 5-6 раз. Этанол превращается в уксусный альдегид, который в небольшой концентрации имеет запах яблок. Какие изменения происходят с медной спиралью в ходе опыта?

Для обнаружения уксусного альдегида добавьте в пробирку несколько капель раствора фуксинсернистой кислоты, при этом появляется розово-фиолетовая окраска.

Напишите уравнения реакции окисления этанола оксидом меди (II).

б) В пробирку налейте 1 мл 10% раствора бихромата калия, 1 мл 10% раствора серной кислоты и 1 мл глицерина. Смесь энергично перемешайте, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагрейте. Пары образующегося глицеринового альдегида пропустите в 0,5 мл раствора фуксинсернистой кислоты, налитой в пробирку приемник. При этом раствор приобретает красно-фиолетовую окраску.

Напишите уравнения реакции окисления глицерина хромовой смесью.

Опыт 2 Окисление альдегидов

а) Реакция серебряного зеркала

Для получения «серебряного зеркала» хорошо вымойте пробирку. Сначала осторожно прокипятите в ней (1-2 мин) около 5 мл 10% раствора щелочи, затем промойте ее дистиллированной водой. В вымытую пробирку налейте 10 капель 2 % раствора нитрата серебра и прибавляйте по каплям при встряхивании 5 % раствор аммиака до тех пор, пока образовавшийся сначала осадок полностью не растворится. Избыток аммиака в растворе снижает чувствительность реакции! К полученному раствору прибавьте 10 капель раствора формальдегида и осторожно нагрейте пробирку в пламени спиртовки. Медленно вращайте ее. На стенах пробирки выделяется слой серебра в виде зеркала.

Напишите уравнения реакций образования аммиачного раствора гидроксида серебра и окисления формальдегида. Вступают ли в эту реакцию кетоны?

б) Смешайте в пробирку равные объемы растворов сегнетовой соли и медного купороса CuSO_4 для Фелинга. К образовавшейся жидкости прилейте раствор формальдегида и нагрейте до кипения. Голубая окраска раствора при этом меняется на желтую (осадок) и красную (осадок). Данная реакция, как и реакция серебряного зеркала, служит для качественного определения альдегидов.

Какие соединения меди имеют голубой, желтый и красный цвет? Напишите уравнения реакции окисления формальдегида гидроксидом меди (II).

Опыт 3 Цветная реакция на ацетон (проба Легалья)

На предметное стекло нанесите 2-3 капли 2 % раствора нитропруссид натрия, 4 капли воды и 2 капли водного раствора ацетона. При добавлении 2 капель 10% раствора едкого натра смесь окрашивается в красный цвет, по-

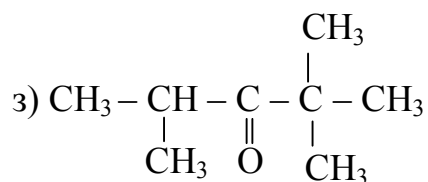
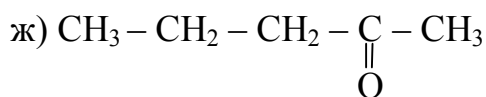
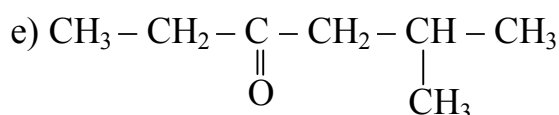
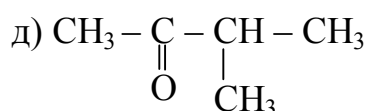
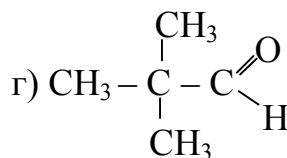
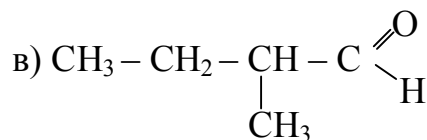
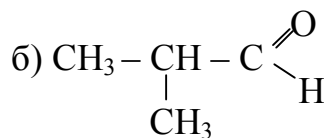
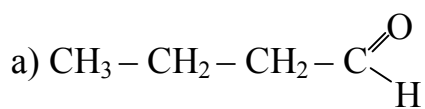
степенно переходящий в оранжевый. Прилейте 2-3 капли концентрированной уксусной кислоты, окраска приобретает вишнево-красный оттенок.

Упражнения:

1 Напишите структурные формулы следующих альдегидов и кетонов:

- а) изовалериановый альдегид, б) β - хлормасляный альдегид,
 в) 3-метилпентаналь, г) дибутилкетон,
 д) изопропил-трет-бутилкетон, е) 2,3-диметилбутаналь,
 ж) ди-втор-бутилкетон, з) 2-метилгептен-3-аль,
 и) 2,2,3-триметилгептанон-4, к) гептен-2-он-4,
 л) 3-метилпентанон-2.

2 Назовите по рациональной и международной номенклатурам следующие соединения:



3 Укажите, какие оксосоединения (с тем же числом атомов углерода) получатся при окислении следующих спиртов:

- а) изоамилового спирта, б) бутанола-2,
 в) диэтилкарбинола, г) 2-метилбутанола-1,

- д) 2,4-диметилпентанола-1, е) бутанола-1,
ж) пропандиола-1,2 з) глицерина.

4 Укажите, при окислении каких спиртов (с тем же углеродным скелетом) получатся следующие карбонильные соединения:

- а) 3,3-диметилбутаналь, б) диизопропилкетон,
в) этил-третбутилкетон, г) 3,7-диметилоктаналь,
д) 3-метилбутанон-2.

5 Определите, соли каких карбоновых кислот необходимо подвергнуть пиролизу, чтобы получить следующие альдегиды и кетоны:

- а) пентаналь, б) метилизопропилкетон,
в) дибутилкетон, г) 3-метилбутаналь.

Напишите уравнения химических реакций.

6 Объясните, какие соединения образуются при гидратации ацетиленовых углеводородов в присутствии ионов ртути (реакция Кучерова):

- а) ацетилена, б) метилацетилена, в) изобутилацетилена, г) диэтилацетилена.

7 Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества:

- а) 2-метилбутаналь + пятихлористый фосфор →
б) бутанон-2 + пятихлористый фосфор →
в) метилэтилкетон + HCN →
г) пропаналь + HCN →
д) бутаналь + Cl₂ →
е) метилэтилкетон + Cl₂ →
ж) пропаналь + этанол (2 уравнения реакции) →

8 Укажите, какие соединения образуются при гидролизе продуктов взаимодействия следующих веществ:

- а) пропилмагнийбромида с пропионовым альдегидом,
б) изобутилмагнийбромида с муравьиным альдегидом,
в) этилмагнийхлорида с метилэтилкетонном.

9 Напишите уравнения реакций масляного альдегида с аммиачным раствором окиси серебра и с реактивом Фелинга. Назовите получившиеся вещества.

10 Напишите уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсации: а) пропионового альдегида, б) масляного альдегида, в) изовалерианового альдегида. Характерны ли эти реакции для кетонов?

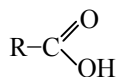
11 Объясните, с помощью каких характерных реакций можно отличить ацетон от пропионового альдегида. Напишите уравнения качественных реакций.

Тема 9 Карбоновые кислоты

- 1 Структура, классификация, номенклатура карбоновых кислот
- 2 Химические свойства карбоновых кислот
- 3 Получение и применение карбоновых кислот; жиры, мыла

Основные понятия по теме

Карбоновые кислоты являются производными углеводородов, содержащими в молекуле группировку $-\text{COOH}$, называемую **карбоксильной группой**.

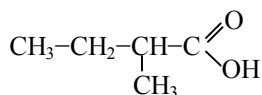


Многие карбоновые кислоты сохраняют тривиальные названия. Например, HCOOH – муравьиная кислота, CH_3COOH – уксусная кислота, и т. д.

Иногда название карбоновой кислоты образуют от названия углеводорода, содержащего карбоксильную группу в качестве заместителя, и окончания **-карбоновая**. Первый, или меньший, номер получает тот атом углерода, у которого находится карбоксильная группа. Так, уксусная кислота называется метанкарбоновой; пропионовая – этанкарбоновая и т. д.

Названия карбоновых кислот по международной номенклатуре образуют от названий исходных углеводородов с тем же числом атомов углерода, считая и углерод карбоксильной группы, и окончания **-овая**. Нумерацию начинают от атома углерода карбоксильной группы.

Применяют также систему, согласно которой за основу применяют тривиальное название кислоты, соответствующей самой длинной в молекуле цепи, а атомы углерода обозначают, начиная от соседнего с карбоксильной группой, буквами греческого алфавита.



2-метилбутановая кислота
α-метилмасляная кислота

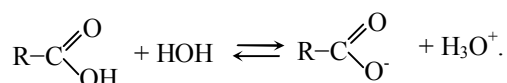
Для непредельных карбоновых кислот, так же как и предельных, наиболее часто применяются эмпирические названия (акриловая, метакриловая, олеиновая и т.д.).

Химические свойства:

Очень реакционноспособные соединения.

– *кислотные свойства:*

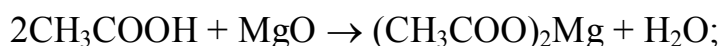
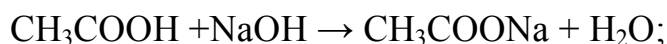
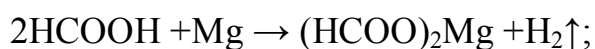
В водных растворах происходит диссоциация карбоновых кислот с образованием иона гидроксония и аниона – **карбоксилат-иона**:



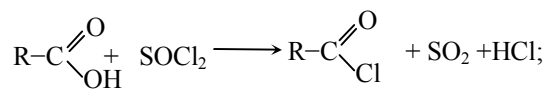
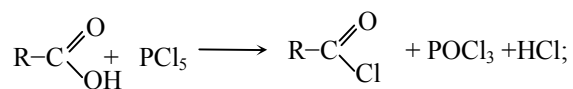
Наиболее сильной из карбоновых кислот является муравьиная кислота (кислота средней силы). Все остальные монокарбоновые кислоты являются слабыми. Введение в молекулу галогенов при сохранении карбоксильной группы резко увеличивает силу кислоты. Галогенкарбоновые кислоты оказываются даже сильнее муравьиной.

– *взаимодействие с металлами, основными и амфотерными оксидами и гидроксидами:*

Реагируют подобно неорганическим кислотам с образованием солей. Соли муравьиной кислоты называются **формиаты**, уксусной – **ацетаты**, пропионовой – **пропионаты**, масляной и изомасляной – **бутираты** и **изобутираты**, валериановой – **валераты**:

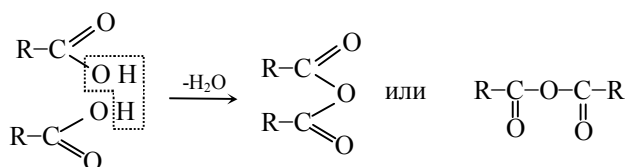


– получение галогенангидридов кислот:

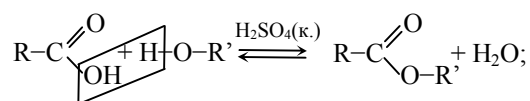


– образование ангидридов:

Ангидриды карбоновых кислот можно рассматривать как продукт, получающийся в результате отнятия одной молекулы воды от двух молекул кислоты:

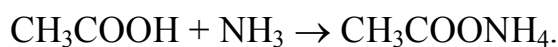


– образование сложных эфиров (реакция этерификации):

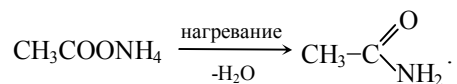


– образование амидов и нитрилов:

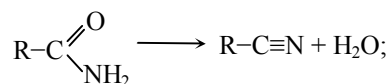
Аммиак при взаимодействии с карбоновыми кислотами образует аммониевые карбоксилаты:



При нагревании аммониевых солей получают амиды:

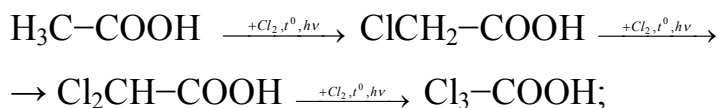


При дальнейшем нагревании с водоотнимающими средствами (например, P_2O_5) в случае группы $-\text{NH}_2$ получается нитрил кислоты:



– реакции у α -углеродного атома:

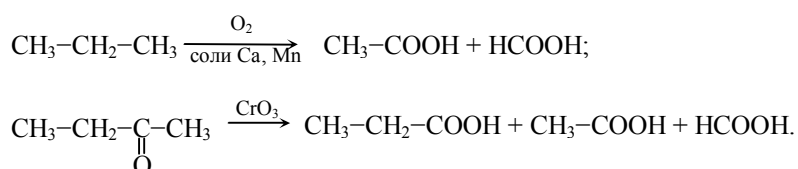
Водород у α -углеродного атома может замещаться на галоген (кроме йода). Галогенирование кислот ускоряется при действии солнечного света, а также катализаторов, например, следов йода:



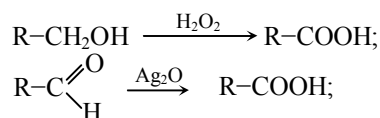
Получение карбоновых кислот:

– реакции окисления:

В большинстве случаев происходит расщепление молекулы, и получающиеся кислоты содержат в молекуле меньше атомов углерода, чем исходное окисляемое вещество:

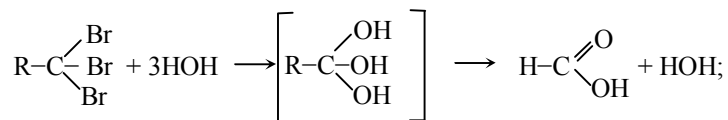


При окислении первичных спиртов и альдегидов получают кислоты с тем же числом атомов в молекуле:



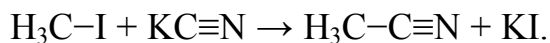
– реакции гидролиза:

тригалогенпроизводных:

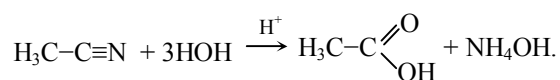


нитрилов:

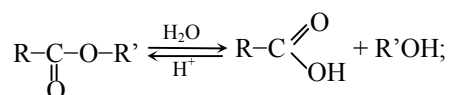
При обработке йодистого метила цианистым калием образуется цианистый метил (метилцианид):



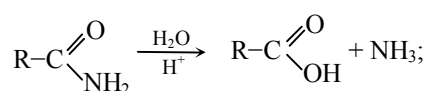
При гидролизе кислотами метилцианид, присоединяя воду, расщепляется на аммиак и уксусную кислоту:



сложных эфиров:

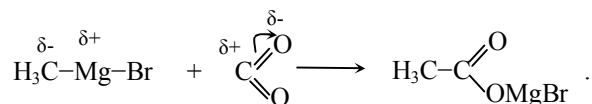


амидов кислот:

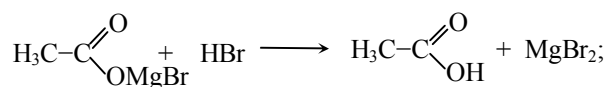


– *металлорганический синтез:*

При действии двуокиси углерода на метилмагнийбромид образуется продукт присоединения, который можно рассматривать как смешанную магниевую соль уксусной и бромоводородной кислот:



При обработке этой соли минеральной кислотой получается уксусная кислота:



Вопросы для самоконтроля:

1 Какие соединения называются карбоновыми кислотами и как они классифицируются?

2 Какая функциональная группа определяет класс карбоновых кислот?

Объясните особенности строения карбоновых кислот.

3 Рассмотрите, как изменяется сила кислот в гомологическом ряду одноосновных предельных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая). Объясните эту закономерность с позиции электронных представлений. Сопоставьте силу галогенокарбоновых и соответствующих им карбоновых кислот.

4 Рассмотрите номенклатуру и виды изомерии одноосновных предельных и непредельных кислот.

5 Укажите основные способы получения предельных и непредельных карбоновых кислот, приведите уравнения химических реакций.

6 Объясните химические свойства предельных карбоновых кислот в связи с их строением.

7 Каковы химические особенности непредельных одноосновных кислот?

8 Укажите важнейшие высшие жирные кислоты и их техническое применение. Что такое жиры и мыла? Каковы основные пути переработки жиров?

9 Приведите характерные качественные реакции карбоновых кислот, напишите уравнения химических реакций.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей

Несколько капель или кристалликов (около 0,1 г) каждой из исследуемых кислот (уксусной, стеариновой, трихлоруксусной, щавелевой, молочной, винной, лимонной) взболтайте с 1-2 мл воды в отдельной пробирке. Если кислота не растворяется в воде при комнатной температуре, смесь нагрейте. Для всех параллельных опытов возьмите примерно одинаковые количества кислоты и воды. Охладите нагретые смеси и отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившейся при нагревании. Полученные водные растворы кислот используйте для следующего опыта.

Пробы, содержащие осадок малорастворимой кислоты, взболтайте, затем часть суспензии отлейте в другие пробирки и добавьте по 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. При встряхивании кристаллы кислоты растворяются.

Объясните результаты опыта.

Опыт 2 Сравнение степени ионизации кислот

Испытайте действие на индикаторную бумажку конго водных растворов различных кислот, полученных в предыдущем опыте (растворы должны быть примерно одинаковой концентрации). Для этого проведите по сухой бумажке черту чистой стеклянной палочкой, смоченной каждым раствором. Получаются полоски различного цвета и разной интенсивности окраски.

Для сравнения испытайте таким же образом воду, 6% раствор фенола, 5-10 % раствор глицерина и разбавленную соляную кислоту (или серную) кислоту.

При действии слабых кислот бумажка конго окрашивается в коричнево-черный цвет, который затем бледнеет. Более сильные кислоты окрашивают ее в синевато-черный цвет, а самые сильные – в устойчивый синий цвет.

Расположите исследуемые кислоты в ряд по возрастающей степени кислотности. Объясните результаты опыта, сделайте соответствующие выводы.

Опыт 3 Кислотные свойства уксусной кислоты

В три пробирки налейте по 5-6 капель 10% раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1-2 капли метилоранжа, во вторую – 1-2 капли раствора лакмуса, в третью – 1-2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Отметьте, в каких пробирках изменился цвет растворов.

Опыт 4 Взаимодействие уксусной кислоты с магнием и оксидом меди
(II)

В пробирку налейте 2-3 мл раствора уксусной кислоты и добавьте немного металлического магния. К отверстию пробирки поднесите горящую лучинку. Что произойдет? Напишите уравнения реакции.

К 0,2 г оксида меди (II), помещенного в пробирку, прилейте 2-3 мл уксусной кислоты, затем осторожно нагрейте пробирку. Обратите внимание на цвет раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5 Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

В пробирку налейте 1-2 мл раствора уксусной кислоты и добавьте несколько крупинок карбоната натрия. К отверстию пробирки поднесите горящую лучинку. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какой вывод можно сделать о кислотных свойствах уксусной и угольной кислот? Будет ли уксусная кислота реагировать с растворами сульфата натрия и хлорида натрия?

Опыт 6 Горение паров уксусной кислоты. (ТЯГА!)

В сухую пробирку налейте 1-2 мл ледяной уксусной кислоты, укрепите пробирку в держателе и осторожно нагревайте в пламени спиртовки до кипения. Выделяющиеся пары кислоты подожгите. Они горят голубым пламенем.

Напишите уравнение реакции горения уксусной кислоты.

Опыт 7 Реакция оксикислот с хлоридом железа (III)

Проведите опыт с разбавленными водными растворами кислот (уксусной, щавелевой, лимонной, винной, молочной). К 1-2 мл раствора каждой из исследуемых кислот прилейте по 2-3 капли раствора хлорида железа (III), содержащего фенол (перед началом опыта добавьте к раствору хлорида железа несколько капель насыщенного водного раствора фенола до появления фиолетовой окраски). В растворах оксикислот появляется ярко-желтая окраска, иногда с зеленоватым оттенком.

Объясните химизм процессов взаимодействия оксикислот с хлоридом железа (III).

Упражнения:

1 Напишите структурные формулы следующих кислот:

- | | |
|--|--------------------------------|
| а) изомасляная , | б) изовалериановая, |
| в) триметилуксусная, | г) α - бромпропионовая, |
| д) α,β – дихлормасляная, | е) 2,2- диметилгептановая, |
| ж) α,β – диметилвалериановая, | з) β – хлоркротоновая, |
| и) аллилуксусная, | к) линолевая |

2 Напишите структурные формулы всех изомерных монохлормасляных кислот и монобромвалериановых кислот. Назовите эти кислоты по рациональной и международной номенклатуре.

3 Назовите следующие соединения:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$ | б) $\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ |
| в) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | г) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$ |
| д) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{COOH}$ | е) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} - \text{COOH}$ |
| ж) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | з) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COCl}$ |
| и) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$ | к) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$ |

4 Напишите структурные формулы всех изомерных одноосновных кислот этиленового ряда с четырьмя атомами углерода. Для соединений, у которых это возможно, напишите формулы геометрических изомеров.

5 Напишите уравнения следующих реакций:

- а) масляная кислота + гидроксид кальция,
б) уксусная кислота + избыток хлора,
в) пропионовая кислота + пятихлористый фосфор,

- г) хлорангидрид пропионовой кислоты + пропилат натрия,
- д) линолевая кислота + избыток водорода + гидроксид натрия,
- е) масляная кислота + метилмагнийбромид (с последующим гидролизом),
- ж) пропионат натрия + гидроксид натрия (нагревание).

Назовите продукты реакций.

6 Назовите кислоты (с тем же количеством атомов углерода), которые получаются при окислении следующих веществ: а) изобутилового спирта, б) гексанола-1, в) 3-метилбутанала, г) 2-хлорпентанала.

7 Назовите кислоты, которые образуются при окислительном расщеплении следующих соединений: а) метилэтилкетона, б) этилпропилкетона, в) 4-метилпентанола-2, г) 5-метилгексанола-3.

8 Какие кислоты можно получить действием оксида углерода (IV) на следующие магнийорганические соединения (с последующим гидролизом): а) пропилмагнийбромид, б) изобутилмагнийхлорид, в) изоамилмагниййодид, г) аллилмагнийхлорид?

9 При помощи каких качественных реакций можно обнаружить в органических веществах следующие функциональные группы: гидроксильную, альдегидную, кетонную, карбоксильную?

10 Рассмотрите, с помощью каких реакций (укажите условия) можно превратить этиловый спирт в кротоновую кислоту.

11 Расположите следующие кислоты в порядке увеличения их силы: а) уксусная, б) хлоруксусная, в) бромуксусная, г) йодуксусная. Дайте необходимые пояснения.

12 Осуществите следующие превращения:

- а) уксусный альдегид → уксусная кислота → ацетат аммония → амид уксусной кислоты → нитрил уксусной кислоты,
- б) нитрил пропионовой кислоты → пропионовая кислота → хлорангидрид пропионовой кислоты → амид пропионовой кислоты.

Тема 10 Моносахариды

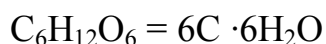
1 Общая характеристика углеводов

2 Моносахариды, классификация, строение, изомерия, отдельные представители

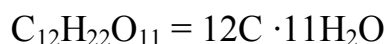
3 Химические свойства моносахаридов

Основные понятия по теме

Свое название углеводы (гидраты углерода) получили потому, что соотношение водорода и кислорода в молекулах первых известных их представителей было 2:1, вследствие чего их рассматривали как соединения углерода с водой:



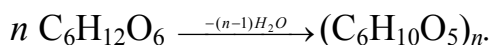
глюкоза



сахароза

Моносахариды являются многоатомными альдегидо- или кетоспиртами (полиоксиальдегидами или полиоксикетонами). В зависимости от числа углеродных атомов в цепи они делятся на тетрозы (4C), пентозы (5C), гексозы (6C) и т. д., которые содержат альдегидную или кетонную группу и подразделяются соответственно на *альдозы* и *кетозы*.

Полисахариды образуются из моносахаридов при конденсации их в процессе биосинтеза. Реакция сопровождается выделением молекул воды и усложнением молекулы:



Полисахариды делятся на сахароподобные (олигосахариды) и несахароподобные.

Низкомолекулярные (сахароподобные) полисахариды содержат в молекуле небольшое число (2 – 10) остатков моноз. Они хорошо растворяются в воде, имеют сладкий вкус и ярко выраженное кристаллическое строение.

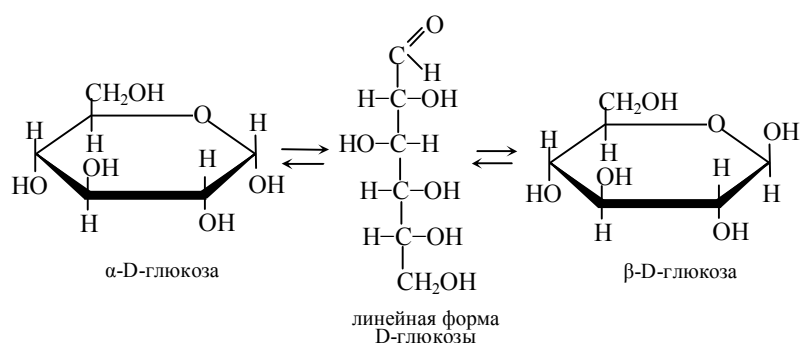
Одни из них (мальтоза, лактоза) восстанавливают ионы меди (II) (фелингову жидкость), они называются – *восстанавливающими*. Другие (сахароза, трегалоза) не восстанавливают, и поэтому их относят к *невосстанавливающим* олигосахаридам.

Высокомолекулярные (несахароподобные) полисахариды содержат от десятков до нескольких десятков тысяч остатков моноз; нерастворимы в воде, безвкусны и не имеют ярко выраженного кристаллического строения.

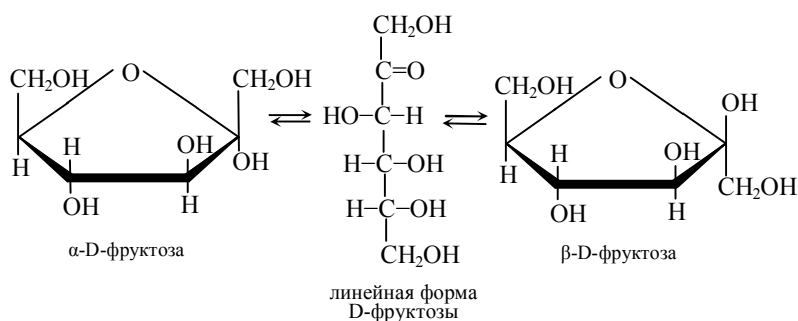
Если молекулы полисахарида состоят из остатков одного моносахарида, он называется *гомополисахаридом*. *Гетерополисахариды* содержат в цепи остатки различных моносахаридов.

В растворах моносахаридов наряду с альдегидными и кетонными формами, содержащими свободные альдегидные и кетонные группы, всегда содержатся таутомерные циклические формы.

Молекулу глюкозы можно представить следующим образом:



Циклические формы фруктозы можно представить следующим образом:

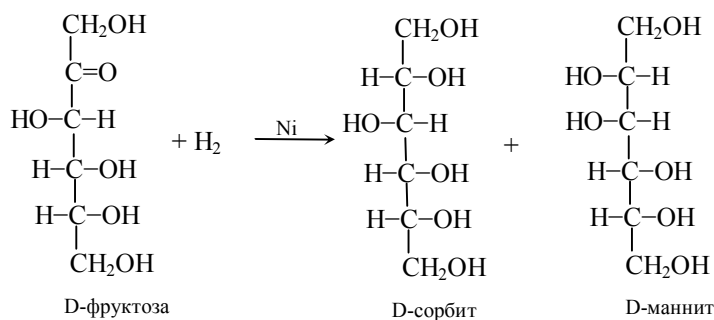


Гидроксил, образованный из альдегидной или кетонной групп, резко отличается от других и называется *полуацетальным*.

Химические свойства:

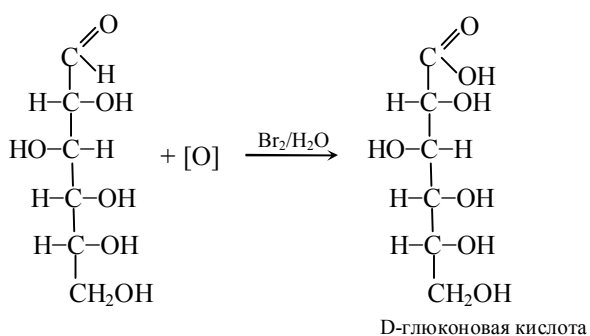
– *восстановление моноз:*

При восстановлении моноз получают полиолы, называемые *сахарными спиртами*. Так, из глюкозы и фруктозы получают шестиатомный спирт сорбит, из маннозы – манит, из галактозы – дульцит, из ксилозы – пятиатомный спирт ксилит, фруктозы – сорбит и маннит и т. д.



– *окисление:*

Очень слабые окислители затрагивают только альдегидную группу и превращают альдозы в *альдоновые кислоты*. В качестве слабых окислителей используют аммиачный раствор гидроксида серебра (реактив Толленса); реактив Фелинга – смесь $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с калий-натрий-тарtratом; раствор брома в воде (бромную воду); разбавленный раствор HNO_3 :

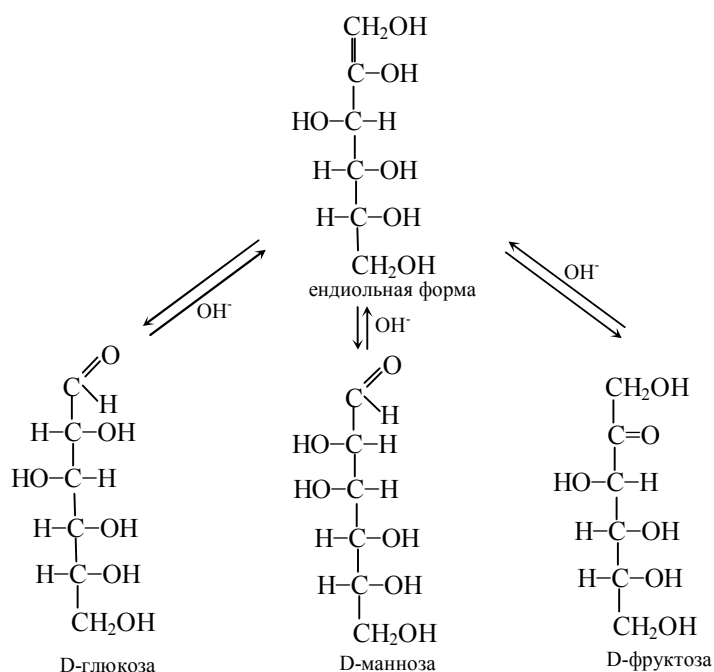


Реакции с реактивом Толленса («реакция серебряного зеркала») и реактивом Фелинга являются *качественными реакциями на альдозы*

– *эпимеризация моносахаридов:*

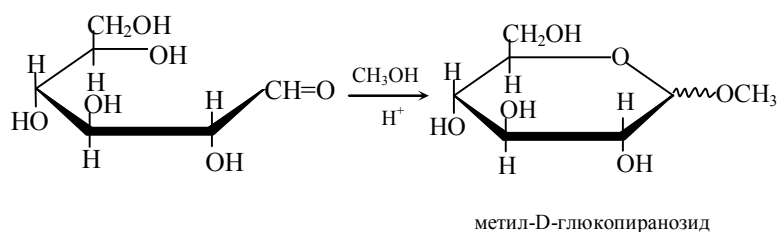
Под действием разбавленных щелочей (или органических оснований) при нагревании эпимерные альдозы переходят друг в друга и в соответствующую

кетозу. Так, *D*-глюкоза при нагревании с 2н. раствором NaOH превращается в смесь, содержащую кроме исходной *D*-глюкозы еще *D*-маннозу (эпимер *D*-глюкозы) и *D*-фруктозу.

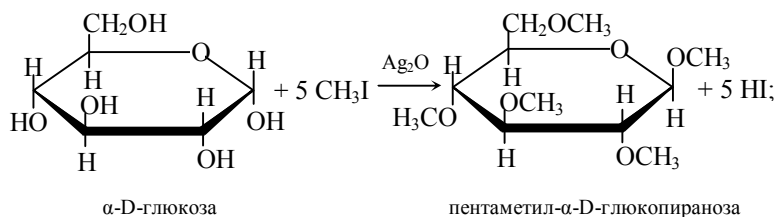


– *алкилирование*:

При обработке моноз *спиртами* в присутствии газообразного HCl получают ацетали, называемые **гликозидами** (поэтому полуацетальный гидроксил называется также **гликозидным**). В реакции участвует только полуацетальный гидроксил:

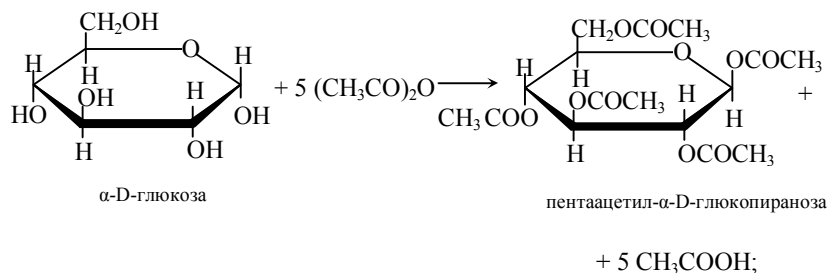


Действие на монозы *алкилгалогенидов* в смеси с оксидом серебра или диалкилсульфатов в щелочной среде приводит к алкилированным моносахаридам;



– *ацилирование моноз:*

Происходит при действии на монозы *хлорангидридов или ангидридов кислот:*



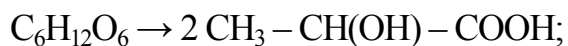
– *взаимодействие с гидроксидом меди(II)* протекает аналогично реакции многоатомных спиртов с образованием ярко-синего глюкозата меди (II);

– *брожение:*

спиртовое брожение:

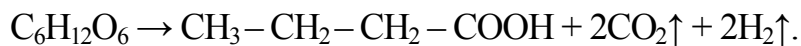


молочнокислотное брожение:



молочная кислота

маслянокислотное брожение:



масляная кислота

Вопросы для самоконтроля:

1 Какие соединения называются углеводами? Что такое моносахариды? Какие функциональные группы они содержат?

2 Напишите структурные формулы глюкозы, маннозы, галактозы, фруктозы в трех формах и объясните их строение.

3 Рассмотрите классификацию моносахаридов и их номенклатуру. Что такое D- и L- моносахариды? Какие углеводы называются альдозами и кетозами?

4 Объясните виды изомерии моносахаридов. Какие атомы углерода называются ассиметрическими? Как влияет количество ассиметрических атомов углерода на число пространственных изомеров?

5 Какой гидроксил называется полуацетальным или гликозидным и по каким признакам его определяют? Что такое α и β - глюкоза? Какие циклические формы называются пиранозами и фуранозами?

6 Укажите основные природные источники моносахаридов и способы их получения.

7 Рассмотрите химические свойства моносахаридов. Какие виды брожения моносахаридов Вам известны?

8 Охарактеризуйте важнейшие представители пентоз и гексоз. Приведите характерные качественные реакции на моносахариды.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Реакция моносахаридов со щелочным раствором гидроксида меди (II)

В пробирке смешайте 2 мл 1 % раствора глюкозы и 1 мл 10 % раствора едкого натра, затем по каплям добавьте 5% раствор сульфата меди. Образующийся вначале голубой осадок гидроксида меди (II) при встряхивании растворяется, получается синий прозрачный раствор комплексного алкоголята (сахарата) меди (II). Для каких соединений характерна данная реакция? Опыт повторите, используйте вместо глюкозы 1 % раствор фруктозы. Напишите уравнения реакции глюкозы с гидроксидом меди (II).

Опыт 2 Окисление моносахаридов гидроксидом меди (II)

Смешайте в пробирке 3 мл 1 % раствора глюкозы и 1,5 мл 10% раствора гидроксида натрия. Затем по каплям при встряхивании добавьте 5% раствор сульфата меди до появления осадка гидроксида меди (II). Содержимое пробирки нагрейте до начала кипения так, чтобы нагревалась лишь верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля. Сначала в пробирке появляется желтый осадок гидроксида меди (I), потом красный осадок оксида меди (I). Опыт повторите, используйте вместо глюкозы 1 % раствор фруктозы. Почему в условиях опыта легко окисляются глюкоза и фруктоза? Напишите уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди (II).

Опыт 3 Окисление моносахаридов реактивом Фелинга

Налейте в две пробирки по 1,5 – 2 мл растворов моносахаридов: в первую – 1% раствор глюкозы, во вторую – 1 % раствор фруктозы. Затем в каждую пробирку добавьте равный объем реактива Фелинга, перемешайте содержимое и нагрейте верхнюю часть раствора до начала кипения. В верхней части жидкости в обеих пробирках появляется желтый осадок гидроксида меди (I), который затем переходит в красный осадок оксида меди (I).

Этой реакцией часто пользуются для качественного и количественного анализа моносахаридов и для отличия восстанавливающихся дисахаридов от не восстанавливающих. Что такое реактив Фелинга и как его готовят? Напишите уравнение реакции окисления глюкозы реактивом Фелинга.

Опыт 4 Окисление моносахаридов аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала)

В тщательно вымытой пробирке подготовьте аммиачный раствор оксида серебра: к 3-4 мл 1 % раствора нитрата серебра прибавьте по каплям при встряхивании 5 % раствор аммиака пока образующийся вначале осадок полностью растворится. Разделите полученный раствор на две части. К одной из них прилейте 1 – 1,5 мл 1% раствора глюкозы, а к другой 1 – 1,5 мл 1% раствора фруктозы.

Обе пробирки осторожно нагрейте в пламени спиртовки, равномерно прогревая смесь (содержимое пробирок не встряхивать!)

Металлическое серебро выделяется на стенках пробирок в виде зеркального налета.

Напишите уравнения реакций образования аммиачного раствора оксида серебра и окисления глюкозы до глюконовой кислоты.

Опыт 5 Общая реакция на углеводы с α -нафтолом

Опыт проведите одновременно с несколькими углеводами (глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза, крахмал). Налейте в каждую пробирку 0,5-1 мл воды и внесите по несколько капель растворов углеводов или несколько крупинок сахара, крахмала. Затем добавьте по 2-3 капли спиртового раствора α -нафтола. После этого наклонив пробирки, осторожно прилейте по стенке из пипетки 1-1,5 мл концентрированной серной кислоты. На границе водного и кислотного слоёв образуется красно-фиолетовое кольцо. Взболтайте смесь, она разогревается и окрашивается по всему объёму. В отсутствие углеводов фиолетового кольца не образуется, однако жидкость может позеленеть или пожелтеть.

Поясните химизм реакции.

Упражнения:

1 Напишите проекционные формулы всех изомерных альдопентоз. Дайте им названия. Какие из написанных формул относятся к *D*- и *L*-ряду? Какие образуют пары эпимеров?

2 На примере глюкозы и фруктозы покажите как построены фуранозные и пиранозные формы углеводов.

3 Приведите схему, показывающую образование циклической формы ксилозы (α и β) из линейной.

4 Напишите схему восстановления *D*-(+) галактозы до шестиатомного спирта. Назовите полученное соединение.

5 Напишите схему окисления глюкозы до моно- и дикарбоновой кислот. Дайте им названия.

6 Какие соединения называют гликозидами? Напишите формулы α - и β -метил-*D*-маннозидов.

7 Изобразите строение α - и β -метил-*D*-гликозидов в виде пиранозных формул и α - и β -метил-*D*-фруктозидов в виде фуранозных формул.

8 Напишите схемы ацилирования *D*-маннозы, *D*-галактозы, и *D*-фруктозы в соответствующих циклических формах.

9 Какие реакции глюкозы доказывают, что в ее молекуле имеется пять гидроксильных групп и одна альдегидная?

10 Напишите проекционную формулу моносахарида эпитимного *D*-галактозе.

11 Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

12 Приведите уравнение реакции, с помощью которой можно различить глюкозу и сахарозу.

13 Приведите реакции брожения глюкозы.

14 Полученное из глюкозы соединение состава $C_6H_{14}O_6$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_6H_8Na_6O_6$, с гидроксидом меди (II) – комплексное соединение сине-фиолетового цвета, с избытком уксусной кислоты в кислой среде – $C_{18}H_{26}O_{12}$. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения упомянутых реакций.

Тема 11 Дисахариды, полисахариды

- 1 Структура, свойства дисахаридов, отдельные представители
- 2 Растительный крахмал, структура, свойства
- 3 Целлюлоза и ее производные

Основные понятия по теме

В зависимости от числа молекул моносахаридов, которые образуются при гидролизе каждой молекулы олигосахарида, они делятся на дисахариды, трисахариды и т. д. Более десяти остатков – полисахариды.

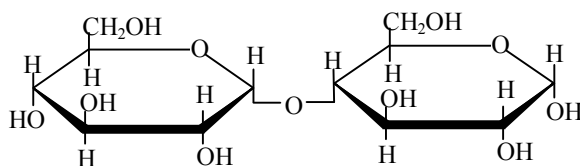
Связывание двух моносахаридных остатков может привести к двум типам структур:

- связывание осуществляется за счет полуацетальных (гликозидных) гидроксильных групп обеих моноз – **невосстанавливающие дисахариды**;
- связывание осуществляется за счет полуацетального гидроксильного остатка одной молекулы и спиртового гидроксильного остатка другой – **восстанавливающие дисахариды**.

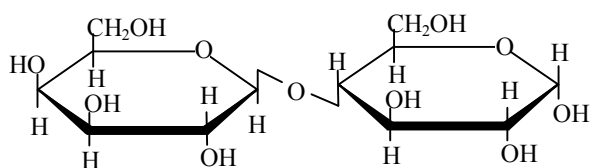
Восстанавливающие дисахариды имеют свободный полуацетальный гидроксильный остаток и, следовательно, могут участвовать в реакциях с реактивами Толленса и Фелинга в роли восстановителей ионов Ag^+ и Cu^{2+} . Для невосстанавливающих дисахаридов такие реакции неосуществимы.

Восстанавливающие дисахариды

Мальтоза – солодовый сахар. Состоит из двух остатков α -глюкозы, которые связаны 1,4- α -гликозидной связью:

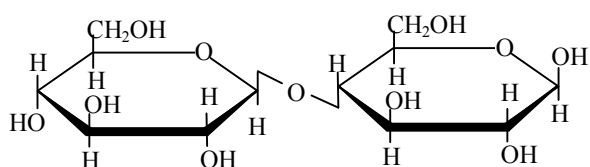


Лактоза – молочный сахар. Состоит из остатков β -галактозы и α -глюкозы, соединенных 1,4- β гликозидной связью:



Один из важнейших сахаров молока.

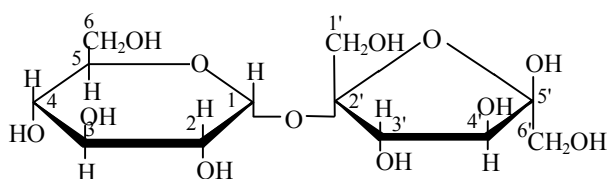
Целлобиоза – дисахарид, образующийся при расщеплении целлюлозы. Состоит из двух остатков β -глюкозы, связанных между собой 1,4- β -гликозидной связью:



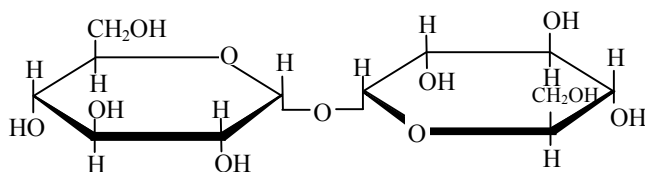
Невосстанавливающие дисахариды

Сахароза – тростниковый (свекловичный) сахар. Состоит из остатков α -глюкозы и β -фруктозы, связанных 1,2- α -гликозидной связью. Содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле, различных фруктах, ягодах, овощах. Т. пл. 185 °С.

При нагревании сахарозы с водными растворами кислот или с водой в присутствии фермента инвертазы происходит гидролиз с образованием смеси равных количеств α -глюкозы и β -фруктозы. При этом удельное вращение сахарозы, равное +66,6°, меняет знак на противоположный (инверсия вращения). Смесь, получающаяся при гидролизе сахарозы, называется **инвертированным сахаром**. Он содержится, в частности, в пчелином меде.

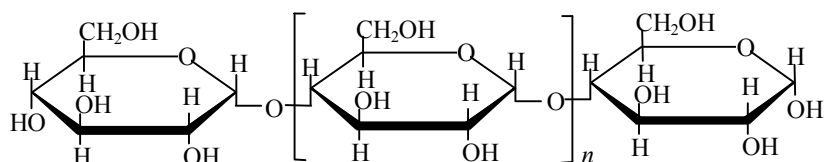


Трегалоза – грибной сахар. Состоит из двух остатков α -глюкозы, соединенных 1,1- α -гликозидной связью:



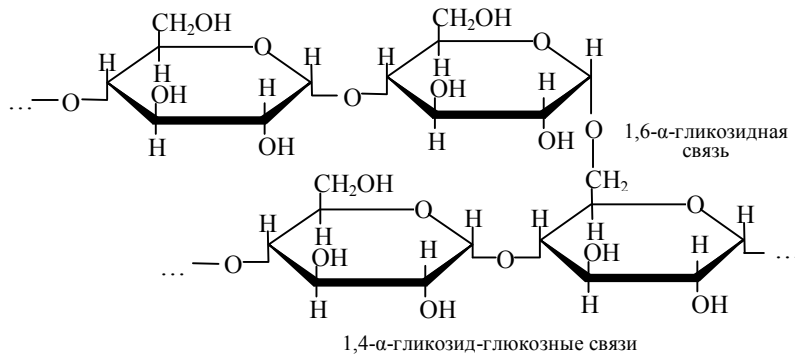
Крахмал. Содержится в зернах, клубнях, корнях и является основным запасным питательным веществом растений.

Основной повторяющейся единицей, из которой синтезируется крахмал, являются остатки α -глюкозы:



Природный крахмал состоит из двух фракций – амилозы и амилопектина. Амилоза – имеет молекулярную массу около 60 000 (до 6000 моносахаридных звеньев), соединенных 1,4- α -гликозидными связями. Она растворяется в теплой воде и составляет 20-25 % крахмала. Молекула амилозы имеет нитевидную форму и закручена в спираль диаметром около 10 нм. Внутри спирали есть пустоты, в которые могут входить другие вещества с образованием соединений включения. Такое соединение с молекулами йода окрашено в интенсивный *синий цвет* (*качественная реакция на крахмал*).

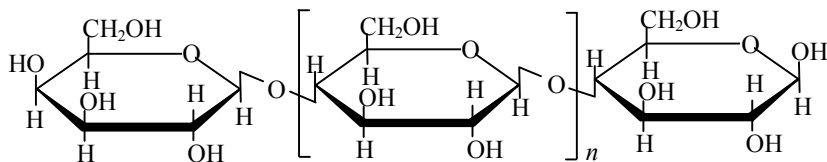
Амилопектин составляет 75-80% крахмала, плохо растворяется в холодной воде, образуя коллоидный раствор. Отличительной особенностью его является наличие разветвлений в полисахаридных цепях. Помимо 1,4- α -гликозидных связей, обеспечивающих построение нитевидной цепи в 24-30 остатков глюкозы, между нитями возникают 1,6- α -гликозидные связи. Молекулы амилопектина имеют сферическую форму. Молекулярная масса колеблется от 100 тысяч до нескольких миллионов. С йодом дает *красно-фиолетовое окрашивание*.



При ферментативном гидролизе крахмала α -амилазами образуется остаточный декстрин. Декстрины получают также при обработке крахмала 10%-ным водным раствором серной кислоты («декстринизация крахмала»). Водные растворы декстринов окрашиваются иодом в *красный цвет*.

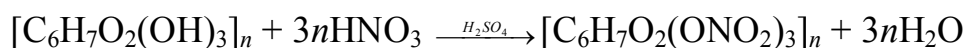
Клетчатка является главной составной частью оболочек растительных клеток. Наиболее чистая природная целлюлоза – это хлопковое волокно (свыше 90%); древесина хвойных деревьев содержит около 50% целлюлозы.

Молекулы целлюлозы состоят из нескольких тысяч остатков β -D-глюкозы, соединенных 1,4- β -глюкозидной связью:



Благодаря наличию свободных спиртовых гидроксильных групп, целлюлоза способна образовывать эфиры со спиртами и кислотами.

Азотнокислые эфиры (нитраты целлюлозы), называемые часто нитроцеллюлозой, получают этерификацией целлюлозы смесью азотной и серной кислот:



Уксуснокислые эфиры, или *ацетаты клетчатки* получают при действии на клетчатку смеси уксусного ангидрида, уксусной кислоты и катализатора серной кислоты. Возможно получение моно-, ди- и триацетата клетчатки:



Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие соединения называются дисахаридами. Напишите общую молекулярную формулу дисахаридов.
- 2 На какие две группы и по каким признакам делятся дисахариды. Приведите примеры.
- 3 Напишите уравнения реакций гидролиза сахарозы, мальтозы, лактозы, целлобиозы и трегалозы (укажите условия). Объясните строение указанных дисахаридов, напишите их структурные формулы.
- 4 Кратко охарактеризуйте химические особенности дисахаридов, укажите источники их получения.
- 5 Какие соединения называются полисахаридами. Назовите важнейшие представители высших полисахаридов.
- 6 Объясните строение крахмала и клетчатки (целлюлозы). Из каких основных фракций состоит крахмал? Какими особенностями строения обладает гликоген?
- 7 Рассмотрите физические и химические свойства крахмала и целлюлозы.
- 8 Какие промежуточные и конечные вещества получают при гидролизе крахмала и клетчатки? Укажите условия процесса гидролиза, запишите схему гидролиза.
- 9 Рассмотрите техническое применение целлюлозы и её производных.

Лабораторные опыты

Опыт 1 Восстановительные свойства дисахаридов

Налейте в три пробирки по 1 мл растворов дисахаридов: в первую - сахарозы, во вторую – лактозы, в третью – мальтозы. Добавьте в каждую из

них по 2 мл реактива Фелинга и нагрейте смеси до кипения. Что наблюдается? Во всех ли пробирках реакция положительна? Какие из дисахаридов являются восстанавливающими? Напишите уравнения реакций окисления дисахаридов.

Опыт 2 Кислотный гидролиз сахарозы

Налейте в пробирку 3-4 мл раствора сахарозы и 10-15 капель 10% серной кислоты. Смесь нагрейте в пламени спиртовки и прокипятите 3-4 мин. Охладите пробирку и нейтрализуйте содержимое 10% раствором щёлочи до появления желтовато-салатовой окраски (с помощью универсальной индикаторной бумажки). Затем добавьте в пробирку 1 мл жидкости Фелинга и нагрейте смесь до кипения. Напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы. Какие изменения происходят при нагревании смеси с реактивом Фелинга? Объясните результаты опыта.

Опыт 3 Кислотный гидролиз крахмала

Налейте в пробирку 1-2 мл 0,5% раствора крахмала и 10-15 капель 10% раствора серной кислоты. Нагрейте раствор в течение 5-7 мин. Затем нейтрализуйте 10% раствором щёлочи (с помощью универсальной индикаторной бумажки), прибавьте 1 мл жидкости Фелинга и нагрейте смесь до кипения. Что наблюдается? Впадает ли красный осадок оксида меди (I). Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечные продукты.

Опыт 4 Реакции на крахмал

а) К 1-2 мл крахмального клейстера добавьте 1-2 капли раствора йода. Полученную тёмно-синюю жидкость нагрейте. Окраска исчезает, но при охлаждении снова появляется. Объясните результаты опыта.

б) В другую пробу раствора крахмала (1-2 мл) добавьте 1 мл этилового спирта. Последующее добавление йода даёт слабое буроватое окрашивание. Объясните результаты опыта.

в) К 1-2 мл крахмального клейстера добавьте несколько капель щёлочи, 1-2 капли раствора сернокислой меди и нагрейте смесь в кипящей воде 1-2 мин. Раствор остаётся почти неокрашенным. Голубые хлопья нерастворившегося гидроксида меди (II) при нагревании чернеют, жёлтого и красного осадков не образуется. Объясните результаты опыта.

Упражнения:

1 Напишите структурную формулу восстанавливающего трисахарида, построенного из трех остатков α -D-глюкозы.

2 Как должен быть построен невосстанавливающий олигосахарид, в состав которого входят три молекулы α -D-глюкозы.

3 На целлобиозу действовали метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Какое вещество образовалось? Реагирует ли оно с аммиачным раствором оксида серебра?

4 Запишите циклическую формулу мальтозы и реакцию действия на нее бромной воды.

5 Из сахарозы, не используя других углеродсодержащих соединений, получите пентаацетат глюкозы.

6 Напишите схемы строения крахмала и целлюлозы.

7 Напишите схемы образования из целлюлозы метилцеллюлозы, этилцеллюлозы и бензилцеллюлозы, условно считая, что алкилированию подвергаются все гидроксильные группы.

8 Запишите строение тринитрата целлюлозы, используя пиранозную форму.

9 Соединение "А" – твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Под действием азотной кислоты "А" переходит в сложный эфир "В", а под действием уксусного ангидрида – в сложный эфир – "С". Приведите формулу вещества "А" и возможные формулы веществ "В" и "С", а также уравнения реакций.

10 Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: сахароза, этанол, муравьиная кислота, вода, гидроксид меди (II)? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

Тема 12 Амины

1 Структура, классификация аминов

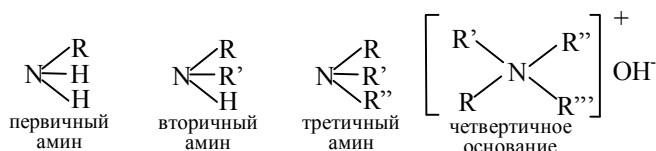
2 Химические свойства аминов, взаимное влияние аминогруппы и бензольного ядра (на примере анилина)

3 Способы получения, применение аминов и их производных

Основные понятия по теме

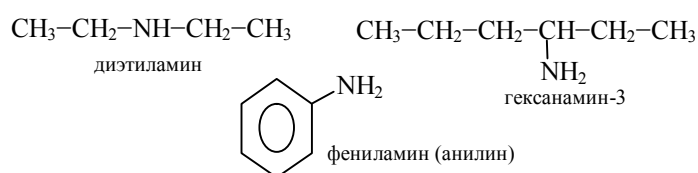
Аминами называются производные аммиака и гидроксида аммония, у которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

В зависимости от числа остатков углеводородов, входящих в молекулу амина, различают *первичные* (с одним радикалом), *вторичные* (с двумя радикалами) и *третичные* амины (с тремя радикалами); производные гидроксида аммония, содержащие четыре радикала вместо четырех атомов водорода в аммонийной группе, называются четвертичными основаниями:

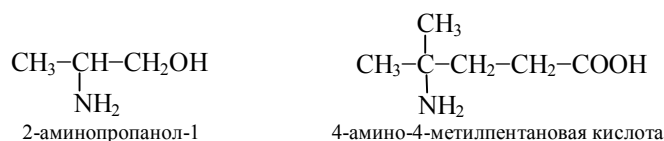


В зависимости от углеводородного радикала различают амины *алифатические* и *ароматические*.

Названия аминов обычно производят от названий входящих в них радикалов с присоединением окончания *-амин*: метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, пропиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, втор-бутиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, *трет*-бутил-амин $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ и т. д.



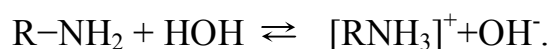
В более сложных случаях аминогруппу рассматривают как функцию и ее название *амино-* ставят перед названием основной цепи:



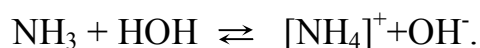
Изомерия аминов зависит от степени разветвления углеродной цепи и от положения аминогруппы, т. е. группы $-\text{NH}_2$ в молекуле; кроме того, для аминов характерна метамерия. Так, метилпропиламин $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}$ метамерен диэтиламину $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, так как общая формула того и другого $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NH}$.

Химические свойства:

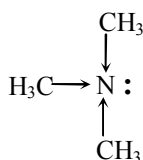
Будучи производными аммиака, все амины обладают основными свойствами, причем амины алифатического ряда гораздо более сильные основания, чем аммиак:



Эта реакция аналогична реакции аммиака с водой:



Более сильная щелочная реакция водных растворов алифатических аминов по сравнению с растворами аммиака объясняется положительным индукционным влиянием алкильных (метильных) групп:



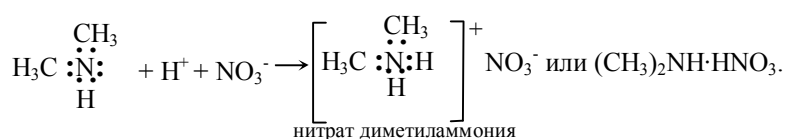
Ароматические амины в отличие от аминов жирного ряда представляют собой более слабые основания, чем раствор аммиака. Их растворы не изменяют окраску лакмуса и фенолфталеина.

Снижение основных свойств анилина по сравнению с алифатическими аминами обусловлено сопряжением неподеленной электронной пары ато-

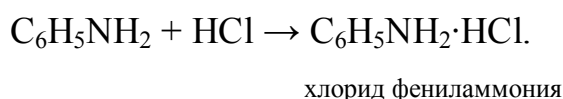
ма азота с π -электронной системой ядра, при этом на атоме азота появляется частичный положительный заряд, и основные свойства аминогруппы уменьшаются.



– *солеобразование:*

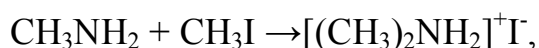


При взаимодействии анилина с соляной кислотой получается солянокислый анилин:

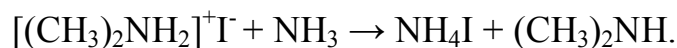


– *алкилирование:*

При взаимодействии первичного амина с галогенпроизводными образуются соли вторичных аминов (йодид диметиламмония):



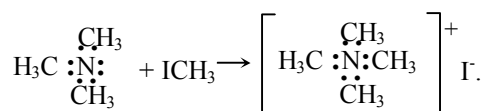
при гидролизе которых образуются вторичные амины:



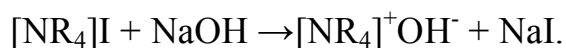
При взаимодействии вторичных аминов с галогенпроизводными образуются соли третичных аминов, которые также при гидролизе дают третичный амин:



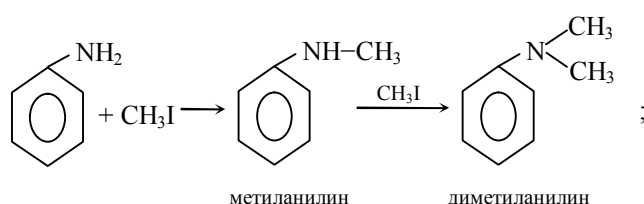
Присоединение алкилгалогенидов к третичным аминам идет по той же схеме:



Свободное четвертичное основание вытесняется из соли действием щелочей:

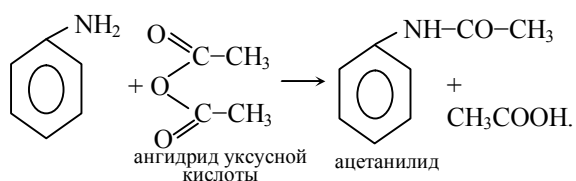
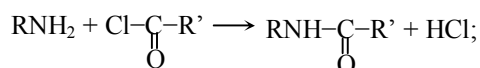


При алкилировании анилина, как правило, образуются смеси вторичных и третичных аминов:



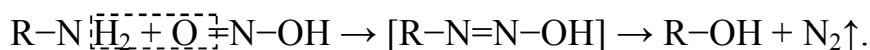
– *ацилирование аминов:*

При действии на первичные и вторичные амины некоторых производных органических кислот (галогенангидридов, ангидридов и др.) образуются амиды:

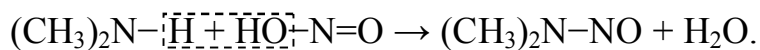


– *взаимодействие с азотистой кислотой:*

При действии азотистой кислоты на *первичные амины* (кроме метиламина и ароматических аминов) выделяется свободный азот и образуется спирт:

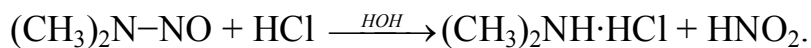


Вторичные амины с азотистой кислотой дают *нитрозамины* — желтоватые жидкости, мало растворимые в воде:



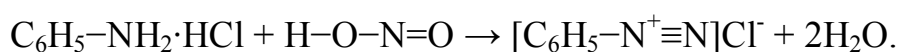
нитрозодиметиламин

При обработке крепкой соляной кислотой нитрозамины снова дают исходные амины:



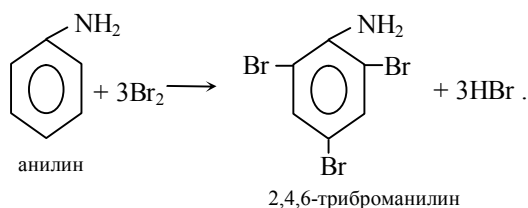
Третичные амины устойчивы к действию азотистой кислоты (образуют соли азотистой кислоты).

При действии азотистой кислоты на анилин образуются *соли диазония*:

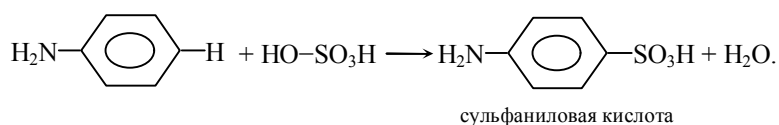


– *реакции замещения ароматических аминов в ядре*

Так как аминогруппа относится к заместителям первого порядка, то атомы галогена направляются в *орто*- и *пара*-положения по отношению к аминогруппе:



При сульфировании анилина получается *пара*-сульфо кислота, называемая *сульфаниловой кислотой*:



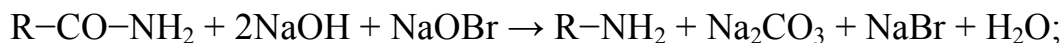
Получение аминов:

– *в природных условиях* амины образуются в результате разложения азотистых веществ и в первую очередь аминокислот белков.

– *действием аммиака на алкилгалогениды (реакция Гофмана):*

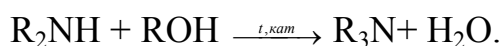
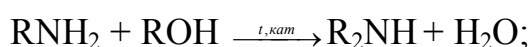
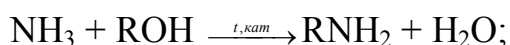
Для проведения этой реакции нагревают спиртовой раствор аммиака с алкилгалогенидом

При этой реакции происходит перегруппировка, в результате которой аминогруппа непосредственно связывается с радикалом. Конечный результат ее можно выразить уравнением:



– взаимодействие спиртов с аммиаком:

Катализатор реакции – нагретые оксиды алюминия и тория; тонкораздробленные металлы группы железа:



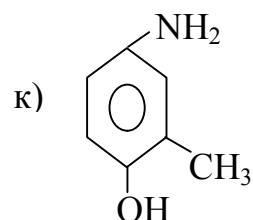
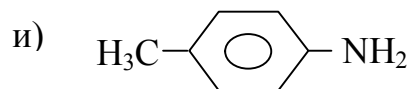
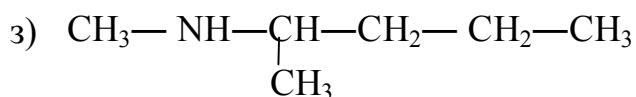
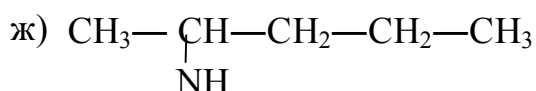
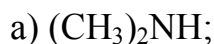
Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие органические соединения относятся к аминам?
- 2 На какие группы делятся амины?
- 3 Рассмотрите рациональную и международную номенклатуры аминов, виды изомерии.
- 4 Рассмотрите строение алифатических аминов. Поясните наличие у них основных свойств.
- 5 Рассмотрите строение ароматических аминов. Как сказывается на свойствах анилина взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца.
- 6 Укажите основные способы получения аминов.
- 7 Рассмотрите промышленное применение анилина и его производных.

Упражнения:

- 1 Напишите структурные формулы всех изомерных аминов состава C_3H_9N и назовите их.
- 2 Напишите структурные формулы и названия всех изомерных аминов $C_4H_{11}N$.

3 Какие и приводимых ниже формул изображают первичные, вторичные и третичные амины? Назовите приведенные ниже структуры:



4 Напишите структурные формулы, отвечающие названиям:

а) тетраэтиламмоний хлорид;

б) *втор*-бутиламин;

е) *трет*-бутиламин;

в) дибутиламин;

ж) диметилэтиламин;

г) триизопропиламин;

з) *n*-нитроанилин;

д) изобутиламин;

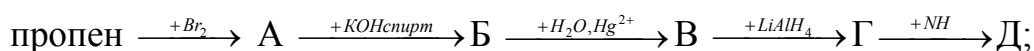
и) N,N-диэтиланилин.

5 Предложите методы синтеза из бензола следующих веществ: а) *m*-аминобензойная кислота; б) *n*-аминобензойная кислота; в) *m*-аминобензиловый спирт.

6 Какие вещества можно получить при взаимодействии изомерных аминов $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ с азотистой кислотой? Привести необходимые уравнения реакций.

7 Поясните механизм реакций алкилирования аминов на примере взаимодействия этиламина с бромистым этилом.

8 Осуществите превращения:



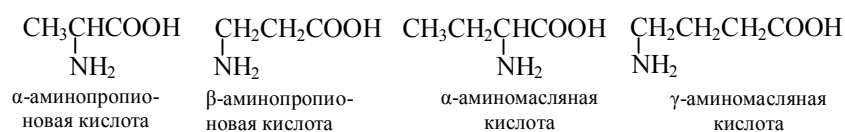
Тема 13 Аминокислоты и белки

- 1 Структура аминокислот, их классификация
- 2 Химические свойства аминокислот
- 3 Структура и свойства белков

Основные понятия по теме

Аминокислоты – соединения, в молекулах которых одновременно присутствуют амино- и карбоксильные группы. Простейшим представителем их является аминокислота (глицин) $\text{NH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$.

В соответствии с расстоянием между амино- и карбоксильной группами аминокислоты делятся на α -, β -, γ -, δ -, и ε -аминокислоты:



В зависимости от числа амино- и карбоксильных групп аминокислоты разделяют на моноаминомонокарбоновые (глицин, аланин, валин, лейцин, фенилаланин и т.д.) моноаминодикарбоновые (аспарагиновая, глутаминовая) диаминомонокарбоновые (аргинин, лизин) и диаминодикарбоновые (цистин).

В зависимости от характера боковых цепей: ациклические (алифатические) и циклические (гомо- и гетероциклические).

α -аминокислоты являются структурными компонентами молекул белка (20 аминокислот). По биологической роли в организме различают:

– *незаменимые* (в организме не синтезируются) аминокислоты: валин, лейцин, изолейцин, треонин, лизин, метионин, фенилаланин, триптофан.

– *полузаменимые* (синтезируются в недостаточном количестве) тирозин, аргинин, гистидин.

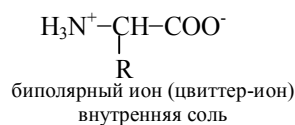
– *заменяемые* (синтезируются в организме в достаточном количестве)
 глицин, аланин, серин, цистеин, тирозин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, аспарагин, глутамин.

Все α -аминокислоты, кроме аминокусусной, содержат асимметрический атом углерода. Каждая α -аминокислота образует два оптических изомера:

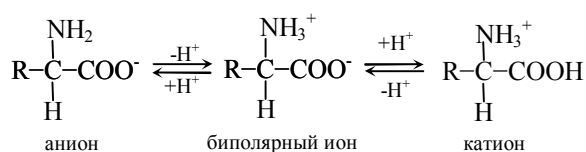


Все природные α -аминокислоты принадлежат к *L*-ряду.

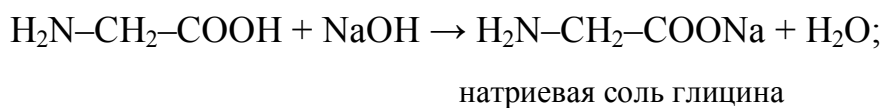
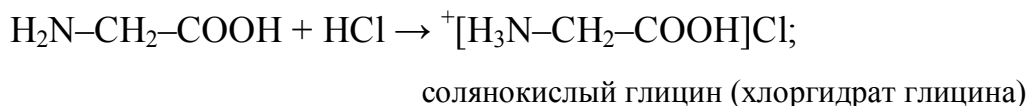
Аминокислоты принадлежат к амфотерным соединениям (амфолитам). И в растворах, и в кристаллическом состоянии аминокислоты существуют только в виде внутренних солей:



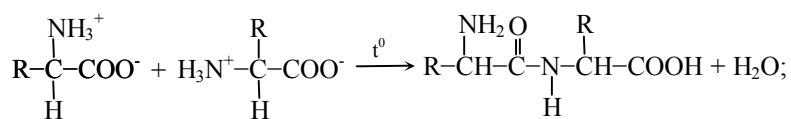
В водных растворах в зависимости от pH среды существует равновесие между различными количествами биполярного иона, аниона и катиона:



Аминокислоты, являясь амфотерными соединениями, дают реакции с кислотами и щелочами с образованием соответствующих солей:



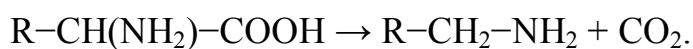
При нагревании α -аминокислот можно получить амид, который образуется из двух молекул аминокислот (**дипептид**):



Связь $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{N}- \\ || \quad | \\ \text{O} \end{array}$ носит название **пептидной** или **амидной связи**.

α -аминокислоты вступают в специфические реакции:

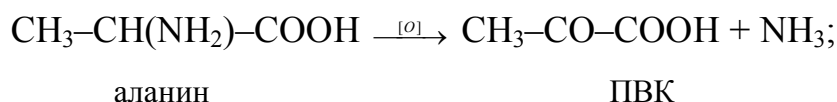
– *реакции декарбоксилирования:*



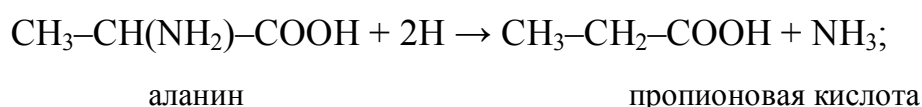
– *реакции дезаминирования:*

окислительное дезаминирование:

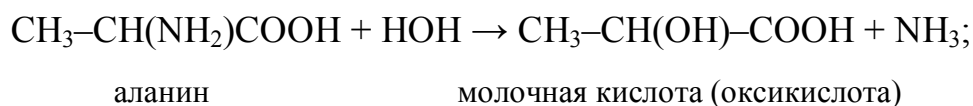
из аминокислоты образуется кетокислота (из аланина - ПВК)



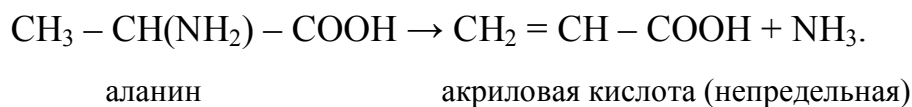
восстановительное дезаминирование:



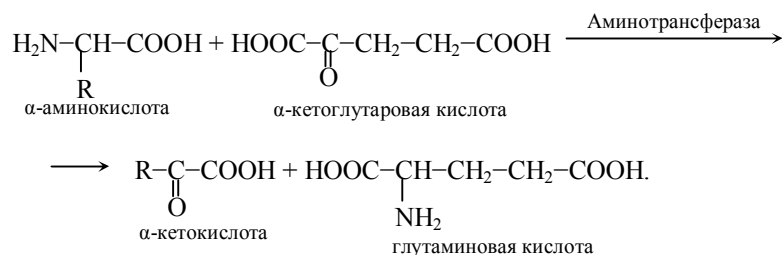
гидролитическое дезаминирование:



внутримолекулярное дезаминирование:

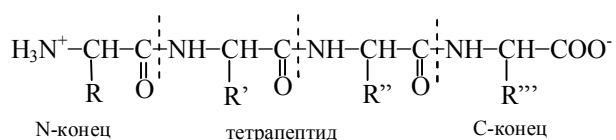


– *реакции переаминирования:*

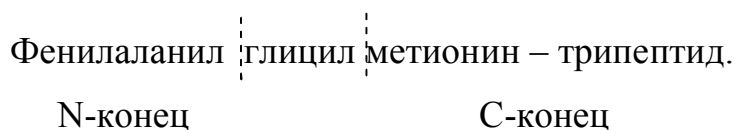


Белки (пептиды) – это высокомолекулярные азотсодержащие органические вещества, состоящие из аминокислот, связанных между собой пептидными связями.

Та часть молекулы, в которой сохранилась не включенная в пептидную связь аминогруппа, называется *N-концом пептида*, часть пептида, в которой осталась свободная карбоксильная группа, называется *C-конец*:



Название пептида формируется путем последовательного перечисления входящих в его состав аминокислот начиная с N-конца. При этом суффикс *-ин* заменяется на суффикс *-ил* для всех аминокислот, кроме C-концевой, например:



Структуры организации белковой молекулы:

Для белковой молекулы характерно наличие *первичной структуры*, то есть последовательности аминокислот.

Вторичная структура белков отражает укладку полипептидной цепи в упорядоченную структуру. По конфигурации выделяют следующие элементы вторичной структуры: α -спираль и β -складчатый слой.

Третичная структура белка – это способ укладки полипептидной цепи в пространстве. Чтобы белок приобрел присущие ему функциональные свой-

ства, полипептидная цепь должна определенным образом свернуться в пространстве, сформировав функционально активную структуру. Такая структура называется *нативной*.

У ряда белковых соединений несколько полипептидных цепей белка могут интегрироваться вместе, создавая более сложный комплекс определенного строения, называемый *четвертичной структурой* белка. Каждая полипептидная цепь такого комплекса называется субъединицей и сохраняет свойственную ей первичную, вторичную и третичную структуры. Фиксация четвертичной структуры обеспечивается водородными связями и гидрофобными взаимодействиями между субъединицами.

Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие органические соединения относятся к аминокислотам?
- 2 На какие группы делятся аминокислоты?
- 3 Рассмотрите рациональную и систематическую номенклатуру аминокислот.
- 4 Рассмотрите строение аминокислот, поясните наличие у них амфотерных свойств.
- 5 Рассмотрите специфические свойства аминокислот.
- 6 Укажите основные способы получения аминокислот.
- 7 Дайте определение белкам.
- 8 Рассмотрите структуры организации белковой молекулы.

Лабораторные опыты

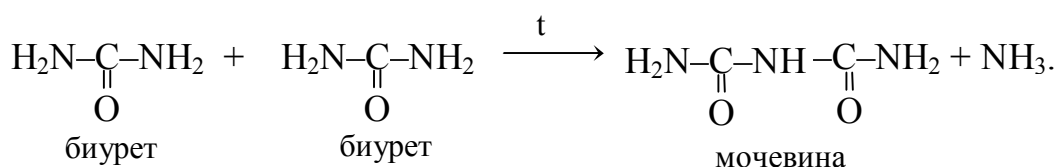
Опыт 1 Биуретовая реакция (реакция Пиотровского)

В одну пробирку наливают 10-12 капель раствора яичного белка, в другую насыпают 20-30 мг мочевины и нагревают на спиртовке до исчезновения запаха аммиака и охлаждают. В обе пробирки добавляют по 10 капель

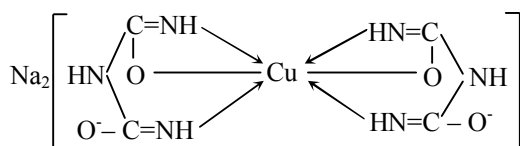
10-процентного раствора гидроксида натрия и по 1-2 капли 1-процентного раствора сульфата меди (II).

В щелочной среде белки, а также продукты их гидролиза (полипептиды) дают фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание с сульфатом меди. Реакция обусловлена присутствием в белках пептидных связей, которые образуют окрашенные солеобразные комплексные соединения.

Свое название реакция получила от производного биурета, который дает эту реакцию. Биурет образуется при нагревании мочевины с отщеплением аммиака:



Две молекулы диенольной формы биурета взаимодействуют с образующимся в щелочной среде гидроксидом меди (II). Продуктом реакции является комплексное соединение (окрашенная медно-натриевая соль биурета), в котором координационные связи образованы за счет электронных пар атомов азота иминных групп:



Подобным образом построены и окрашенные медно-натриевые соли пептидов и белков.

Опыт 2 Нингидриновая реакция

В две пробирки наливают: в одну 10 капель раствора яичного или растительного белка, в другую 10 капель 0,1-процентного раствора глицина. В каждую из них добавляют по 2-3 капли 0,1-процентного нингидрина и нагревают. Через 1-2 мин появляется розовое, затем красное, а затем синее окрашивание.

Нингидриновая реакция обусловлена наличием α -аминокислот и является одной из наиболее чувствительных для обнаружения данных соединений.

Опыт 3 Ксантопротеиновая реакция

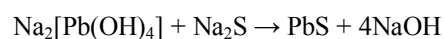
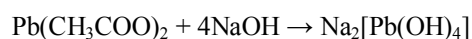
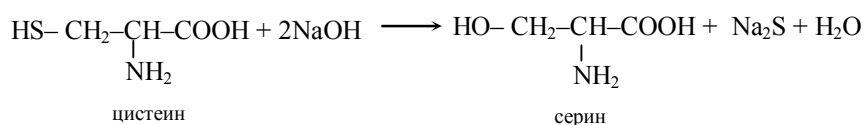
В пробирку наливают 8-10 капель яичного или растительного белка, добавляют 3-5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают. В пробирке появляется желтое окрашивание. После охлаждения к смеси добавляют избыток концентрированного раствора аммиака или 30-процентного гидроксида натрия. Желтая окраска переходит в оранжевую.

Реакция обусловлена присутствием циклических аминокислот, которые при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитропроизводные желтого цвета.

Опыт 4 Реакция Фоя на содержащие серу аминокислоты

К 6-8 каплям раствора белка добавляют 10 капель 30-процентного раствора гидроксида натрия и 1 каплю 5-процентного раствора ацетата свинца. При длительном нагревании выпадает черный осадок сульфида свинца.

Реакция обусловлена наличием в белке серусодержащих аминокислот, которые под действием щелочи разрушаются с образованием сульфида щелочного металла, который дает с сульфидом осадок сульфида свинца:



Упражнения:

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

2 Предложите способы синтеза следующих аминокислот: а) α-аминофенилуксусная, б) 3-амино-2-метилпропионовая, в) аспарагиновая, г) β-аминомасляная.

3 Приведите формулы двух аминокислот, одна из которых имеет оптические изомеры, другая – нет.

4 Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают основные или кислотные свойства.

5 Запишите схему диссоциации аланина в кислой и щелочной среде.

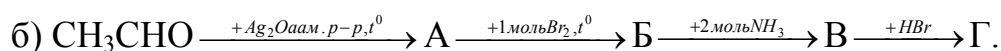
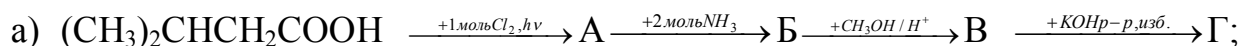
6 Приведите уравнения реакций, доказывающие амфотерные свойства аланина.

7 Сколько трипептидов может быть получено из трех аминокислот: цистеина, аланина, лизина? Приведите структуры двух возможных трипептидов.

8 Напишите структурные формулы дипептидов: а) фен-ала; б) вал-фен; в) асп-ала. Дайте им названия.

9 Напишите возможную формулу вещества “А”, $C_9H_{11}NO_2$, которое в реакции с хлороводородной кислотой превращается в соединение состава $C_9H_{12}ClNO_2$, а с гидроксидом натрия – $C_9H_{10}NNaO_2$. Реагируя с пропанолом-2, “А” образует соединение $C_{12}H_{17}NO_2$. Приведите уравнения упомянутых реакций.

10 Осуществите превращения:



Тема 14 Гетероциклические соединения

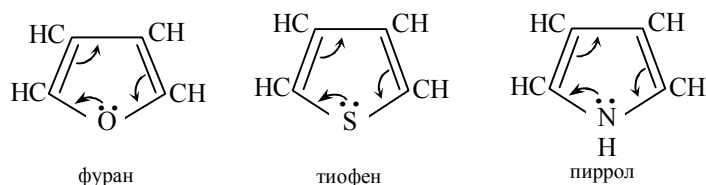
ВОПРОСЫ:

- 1 Пятичленные гетероциклические соединения, строение, свойства
- 2 Шестичленные гетероциклические соединения
- 3 Нуклеиновые кислоты – ДНК, РНК; строение, свойства

Основные понятия по теме

Гетероциклические соединения – это соединения, содержащие в своих молекулах кольца (циклы), в образовании которых кроме атомов углерода принимают участие и атомы других элементов. Иными словами, гетероциклические соединения – это соединения, содержащие кольца, построенные из атомов различных элементов. Отсюда возникло и само название «гетероциклические» (γετερωσ – разный, различный).

Важнейшими пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом являются *фуран*, содержащий кислород; *тиофен*, содержащий серу; *пиррол*, содержащий азот:

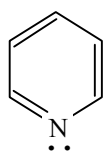


Фуран – является веществом нейтрального характера. Подобно бензолу, фуран обладает ароматическими свойствами. Так, при реакции с бромом происходит не присоединение по месту двойных связей, а замещение атомов водорода. Однако фуран не стоек к действию кислот, осмоляясь ими, подобно непредельным соединениям с сопряженными связями, как производные дивинила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, поэтому фуран не удается нитровать и сульфировать в обычных условиях.

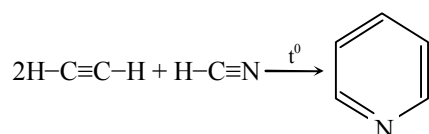
Тиофен по своим физическим и химическим свойствам очень сходен с бензолом. Он легко хлорируется (путем замещения атомов водорода), сульфируется и нитруется.

Пиролл как и амины, обладает основными свойствами, хотя они и выражены очень слабо. Ароматические свойства пиролла выражены слабее, чем у тиофена. Так, в обычных условиях он не сульфируется, не нитруется; однако при действии галогенов атомы водорода в его молекуле замещаются очень легко.

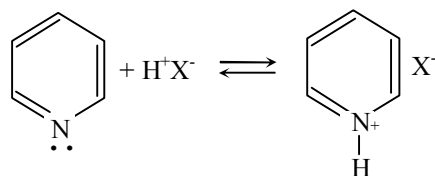
Пиридин шестичленное гетероциклическое соединение, имеющее в своем составе один гетероатом азота.



Пиридин можно получить циклизацией ацетилен и HCN:



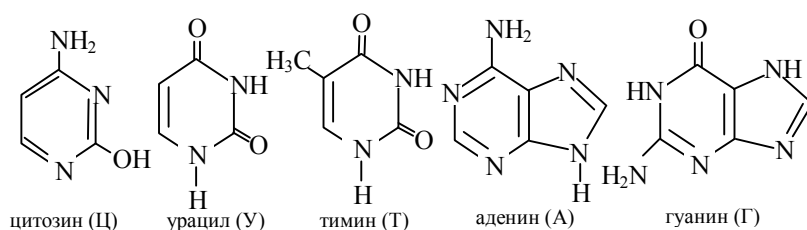
Обладает основными свойствами, так как содержит атом азота, аналогичный азоту аминов. Водные растворы пиридина окрашивают лакмус в синий цвет, так как пиридин, подобно аминам, образует с водой соединение, аналогичное гидроксиду аммония, с сильными кислотами образует соли:



Нуклеиновые кислоты – высокомолекулярные вещества, молекулярная масса которых во многих случаях превышает молекулярную массу белков и часто исчисляется сотнями тысяч и миллионами.

Нуклеиновые кислоты, содержащие в молекулах остатки рибозы, называются *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК), а содержащие остатки дезоксирибозы – *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК).

ДНК содержатся преимущественно в ядрах клеток, а РНК – в рибосомах, протоплазме клеток и в малых количествах в ядре. Как в ДНК, так и в РНК почти все количество пуриновых и пиримидиновых оснований приходится на долю всего лишь четырех оснований, три из которых содержатся и в ДНК, и в РНК; четвертым основанием в ДНК является тимин, а в РНК – урацил.



Аденин и гуанин относятся к группе пуриновых оснований; тимин, цитозин и урацил – пиримидиновых.

Описание последовательности нуклеотидов в нуклеиновой кислоте отражает ее первичную структуру. Расположение длинной линейной полинуклеотидной цепи в пространстве отражается в ее вторичной структуре.

В молекулах ДНК полинуклеотидная цепь спирализована в правую спираль с периодом идентичности 3,4 нм и расстоянием между плоскостями оснований 0,34 нм. Две цепи сплетены друг с другом в закрученную вокруг одной оси *двойную спираль* так, что на каждый виток спирали приходится 10 пар оснований; диаметр спирали равен 2,0 нм. Обе цепи удерживаются друг около друга за счет водородных связей между основаниями, находящимися внутри двойной спирали, причем аденин (А) связывается только с тимином (Т) двумя водородными связями, а гуанин (Г) тремя водородными

связями с цитозином(Ц). Такое взаимосоответствие азотистых оснований получило название принципа комплиментарности

Несмотря на довольно близкий состав, функции двух групп нуклеиновых кислот весьма различны: функции ДНК связаны с передачей наследственных признаков, функции РНК – с биосинтезом белков.

Выделяют следующие **виды РНК**:

Транспортные РНК (тРНК) составляют 10% от всех РНК клетки. Основной функцией тРНК является перенос аминокислот из цитоплазмы на рибосому, где происходит биосинтез белка. Каждая тРНК способна связывать только одну аминокислоту, поэтому конкретную тРНК называют по названию аминокислоты, которую она связывает. Например, тРНК, связывающая аланин, называется аланиновой тРНК (тРНК^{ала}).

Рибосомные РНК (рРНК) составляют основную массу клеточных (80 – 85%). Вместе с белками рРНК образуют рибосомы.

Матричные РНК (мРНК). На долю мРНК приходится 3,5% всех клеточных РНК. Матричные мРНК очень разнообразны, в них закодирована информация о различных белках.

Передачу генетической информации от ДНК к белку можно выразить схемой: ДНК → мРНК → белок. Экспериментально доказано соответствие кодонов мРНК и определенных аминокислотных остатков в структуре белка. Известно, что 20 протеиногенных аминокислот кодирует 61 кодон, т. е. многие аминокислоты кодируются несколькими кодонами. Исключение составляют метионин и триптофан. Остальные 18 аминокислот кодируются двумя и более кодонами. Кроме того, имеются, так называемые, терминационные кодоны, которые не несут информацию об аминокислотах и прекращают синтез белка. В таблице 1 приведен код белкового синтеза.

Таблица 1 – Код белкового синтеза

Первая буква кодона	Вторая буква кодона				Третья буква кодона
	У	Ц	А	Г	
У	<i>фен</i>	<i>сер</i>	<i>тир</i>	<i>цис</i>	У
	<i>фен</i>	<i>сер</i>	<i>тир</i>	<i>цис</i>	Ц
	<i>лей</i>	<i>сер</i>	–	–	А
	<i>лей</i>	<i>сер</i>	–	<i>три</i>	Г
Ц	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гис</i>	<i>арг</i>	У
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гис</i>	<i>арг</i>	Ц
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гли</i>	<i>арг</i>	А
	<i>лей</i>	<i>про</i>	<i>гли</i>	<i>арг</i>	Г
А	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>асн</i>	<i>сер</i>	У
	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>асн</i>	<i>сер</i>	Ц
	<i>иле</i>	<i>тре</i>	<i>лиз</i>	<i>арг</i>	А
	<i>мет</i>	<i>тре</i>	<i>лиз</i>	<i>арг</i>	Г
Г	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>асп</i>	<i>гли</i>	У
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>асп</i>	<i>гли</i>	Ц
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>глу</i>	<i>гли</i>	А
	<i>вал</i>	<i>ала</i>	<i>глу</i>	<i>гли</i>	Г

Вопросы для самоконтроля:

- 1 Какие соединения называются гетероциклическими? Какие гетероатомы могут входить в их состав?
- 2 Приведите формулы основных пятичленных гетероциклических соединений, рассмотрите их свойства.
- 3 Укажите основные шестичленные гетероциклы, в состав каких веществ они входят?

- 4 Охарактеризуйте нуклеиновые кислоты
- 5 Какие азотистые основания входят в их состав?
- 6 Рассмотрите строение ДНК, укажите основные отличия от РНК.
- 7 Перечислите виды РНК, их биологическое значение.

Упражнения:

- 1 Сколько может существовать изомерных диметилпиридинов? напишите их структурные формулы.
- 2 Что общего в химических свойствах аммиака и пиридина?
- 3 В чем сходство и различие химических свойств пиридина и бензола?
- 4 Сколько изомеров может существовать у производных фурана, если они содержат: а) один заместитель; б) два одинаковых заместителя; в) два разных заместителя.
- 5 Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и три метильных радикала.
- 6 Напишите структурные формулы: а) 2-пропилгексагидропиридина; б) 3-метил-4,5-дигидроксиметил-3-гидроксипиридина.
- 7 Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 4-нитропирдин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.
- 8 Приведите формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.
- 9 Приведите формулу дезоксирибонуклеотида в состав которого входит тимин.
- 10 Напишите структурную формулу пептида, соответствующего следующей последовательности оснований в ДНК: ЦГГАЦАЦТТАТТ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Степаненко, Б. Н. Курс органической химии [Текст]: учебник для вузов: в 2т. / Б. Н. Степаненко. – М. : Высшая школа, 1981.
Т. 1. – Высшая школа, 1981. – 464 с.
Т. 2. – Высшая школа, 1981. – 302 с.
- 2 Грандберг, И. И. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для с/х вузов/ И. И. Грандберг. – М. : Высшая школа, 1980. – 463 с.
- 3 Потапов, В.М Задачи и упражнения по органической химии [Текст] / В.М. Потапов. – М. : Химия, 1975. – 207с.
- 4 Левитина, Т. П. Справочник по органической химии [Текст]: учебное пособие/ Т. П. Левитина. – СПб. : «Паритет», 2002. – 448 с.
- 5 Проскурина И. К. Биохимия [Текст]: учебное пособие для студентов высших учебных заведений/ И .К. Проскурина. – М. : Владос-пресс, 2001. – 240 с.
- 6 Ленинджер, А. Основы биохимии [Текст]: учебное пособие для вузов/ А. Ленинджер. – М. : Мир, 1985. – т.2. – 368 с.
- 7 Тейлор, Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей [Текст]: учебное пособие для вузов / Г. Тейлор. – М. :Мир, 1989. – 384 с.
- 8 Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]: учебник для строительных специальностей вузов / А. И. Артеменко. – М. : Высшая школа, 2002. – 559 с.

Учебное издание

**Зыкова Елена Леонидовна
Пролесковский Юльян Антонович
Свириденко Валентина Григорьевна**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
для студентов I курса специальности
1 – 75 01 01 «Лесное хозяйство»**

**Редактор Шкредова В. И.
Корректор Калугина В. В.**

Лицензия №02330/0133208 от 30.04.04.

Подписано в печать Формат 60x84 1/16. Бумага писчая №1.

Гарнитура «Таймс». Усл. п. л. Уч.-изд.л. Тираж экз. Заказ №

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе
учреждения образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Лицензия №02330/0056611 от 16.02.04.
246019, г. Гомель, ул. Советская, 104