

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания для выполнения практических работ по дисциплине

**Органические материалы для нанотехнологии**

Ставрополь  
2026

## Введение

Цель преподавания органической химии студентам – сформировать знания об основных положениях теории строения органических соединений, электронных представлениях в органической химии, взаимосвязи строения и реакционной способности органических соединений, важнейших химических свойствах основных классов органических соединений.

Несмотря на достаточно большое количество существующих учебников по органической химии, предлагаемое учебное пособие содержит краткое изложение основных важнейших теоретических аспектов, что позволит более эффективно осваивать материал курса.

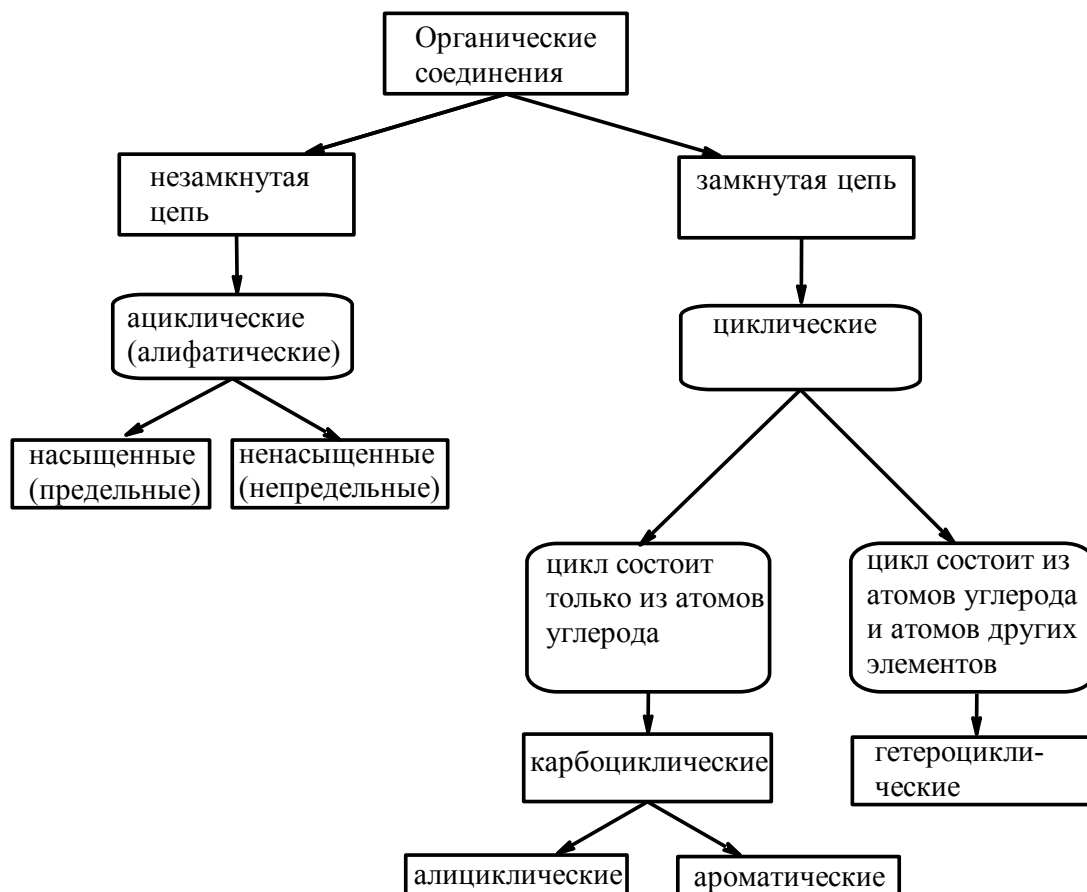
Большое внимание наряду с базовыми теоретическими положениями уделяется выяснению взаимосвязи структуры соединения с механизмом его биологического функционирования, т.е. взаимосвязь "структура-функция" является фундаментальной проблемой, которая имеет общенаучное значение, особенно важна она для биологии и медицины. Таким образом данное пособие будет полезно не только студентам-химикам, но и фармацевтам, а также обучающимся других направлений, которые в том числе в своей научной работе ориентированы на вопросы биоорганической химии.

# ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## I. Основы строения органических соединений

### 1. Классификация органических соединений

Огромное количество органических соединений, которых в настоящее время насчитывается около 17 млн, классифицируется с учетом **строения углеродной цепи** (углеродного скелета) и присутствующих в молекуле **функциональных групп**.



**Ациклические соединения** – это соединения жирного ряда с *открытой* (незамкнутой) углеродной цепью. Их основу составляют алифатические углеводороды.

**Алифатические углеводороды** содержат только атомы углерода и водорода и могут быть *насыщенными* (предельными) – **алканы** и

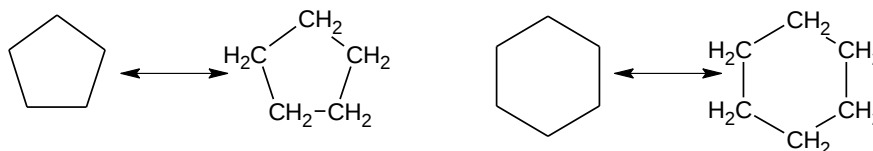
ненасыщенными (непредельными) – **алкены** (содержат одну двойную связь), **алкадиены** (содержат две двойные связи), **алкины** (содержат тройную связь)

| <u>АЛКАНЫ</u>               | <u>АЛКЕНЫ</u>               | <u>АЛКАДИЕНЫ</u>                                    | <u>АЛКИНЫ</u>                |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ | $\text{CH} \equiv \text{CH}$ |
| Этан                        | этен (этилен)               | бутадиен-1,3                                        | этин (ацетилен)              |

**Циклические соединения** – это соединения с замкнутой цепью. Их делят на карбоциклические и гетероциклические. **Карбоциклические соединения** содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две группы: *алифатические циклические* (сокращенно *алициклические*) и *ароматические*, в основе которых лежит бензол.

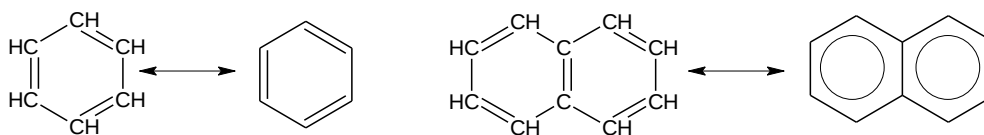
**Гетероциклические соединения** содержат в цикле кроме атомов углерода один или несколько атомов других элементов, гетероатомов (от греч. *heteros* – другой, иной) – кислород, азот, серу и др.

#### Алициклические (циклоалканы)



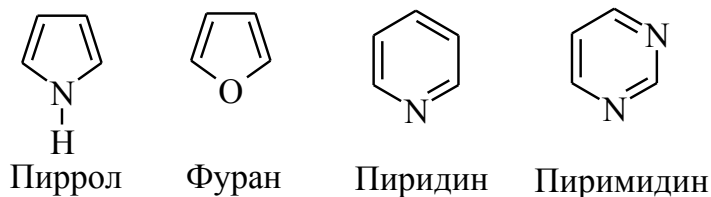
Циклопентан    Циклогексан

#### Ароматические (арены)



Бензол    Нафталин

## Гетероциклические соединения

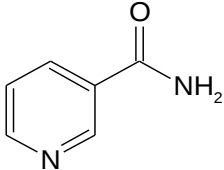


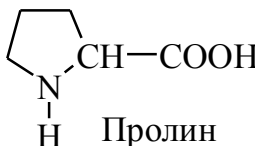
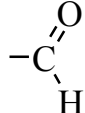
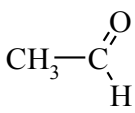
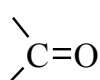
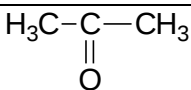
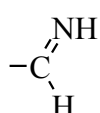
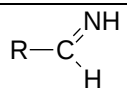
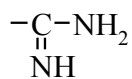
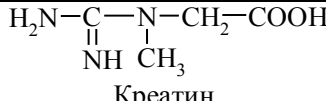
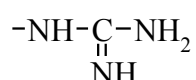
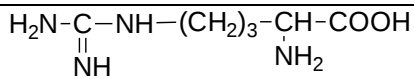
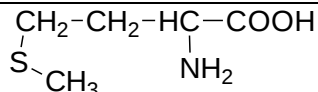
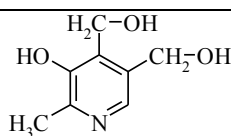
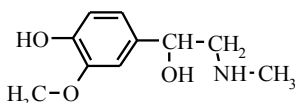
Все органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, полученные путем введения в них функциональных групп.

**Функциональные группы** – это заместители неуглеводородного характера, *определяющие* принадлежность вещества к *определенному классу* и, одновременно, его типичные химические свойства.

Таблица 1

### Важнейшие функциональные группы и радикалы

| Структура функциональной группы, радикала                                                                                                               | Название                                                                      | Пример вещества, содержащего функциональную группу или радикал                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -OH                                                                                                                                                     | Гидроксил, гидроксильная группа, оксигруппа, гидроксигруппа, спиртовая группа | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH<br>Этиловый спирт                                                    |
| -COOH<br>$\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{OH} \end{array} \right)$                 | Карбоксильная группа, карбоксил, кислотная группа                             | CH <sub>3</sub> -COOH<br>Уксусная кислота                                                                 |
| -NH <sub>2</sub>                                                                                                                                        | Аминная группа, аминогруппа, основная группа                                  | H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -COOH<br>Аминоуксусная кислота                                           |
| -CO-NH <sub>2</sub><br>$\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{NH}_2 \end{array} \right)$ | Амидная группа                                                                | <br>Амид никотиновой |

|                                                                                     |                                                                                          |                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                     |                                                                                          | КИСЛОТЫ                                                                                                         |
|    | Иминогруппа                                                                              | <br>Пролин                   |
|    | Альдегидная группа,<br>формильная группа                                                 | <br>Уксусный альдегид        |
|    | Кетонная группа, кетогруппа,<br>оксогруппа (карбонильная группа)                         | <br>Ацетон                   |
| -SH                                                                                 | Сульфгидрильная группа,<br>тиольная группа,<br>меркаптогруппа (тиоспирты,<br>меркаптаны) | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$<br>Тиоэтаноламин                                         |
|   | Формиминная группа                                                                       | <br>Имин                    |
|  | Амидиновая группа                                                                        | <br>Креатин                |
|  | Гуанидиновая группа                                                                      | <br>Аргинин                |
| -CH <sub>3</sub>                                                                    | Метил, метильная группа                                                                  | <br>Метионин               |
| -CH <sub>2</sub> OH                                                                 | Оксиметил, оксиметильная группа, гидроксиметил,<br>гидроксиметильная группа.             | <br>Витамин В <sub>6</sub> |
| -O-CH <sub>3</sub>                                                                  | Метоксигруппа<br>(простые эфиры)                                                         | <br>Метоксиадреналин       |

|                          |                                            |                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | Метилен, метиленовая группа                | $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{N}=\text{CH}_2 \end{array}$ Метиленаминокислота                                                                                 |
|                          | Метин, метиновая группа, метенил           | Гем гемоглобина                                                                                                                                                                                |
| $-\text{CH}=\text{CH}_2$ | Винил                                      | <br>Стирол                                                                                                                                                                                     |
|                          | Ацил                                       | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{S}-\text{KoA} \end{array}$ Ацилкоэнзим А                                                                                   |
|                          | Ацетил                                     | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{S}-\text{KoA} \end{array}$ Ацетилкоэнзим А                                                                       |
|                          | Изопропил                                  | <br>Изопропиладреналин                                                                                                                                                                         |
|                          | Фенил                                      | <br>Фенилаланин                                                                                                                                                                                |
|                          | Индолил                                    | <br>Триптофан                                                                                                                                                                                  |
|                          | Имидазолил                                 | <br>Гистидин                                                                                                                                                                                   |
|                          | Алкоксикарбонильная группа (сложные эфиры) | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\    \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ Ацетоуксусный эфир |

## Номенклатура органических соединений

**Номенклатура** – это система правил, язык органической химии, который используется для передачи в названиях органических соединений их строения.

В настоящее время общепринята **систематическая номенклатура ИЮПАК** (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии). Правилами ИЮПАК разрешается употребление особенно укоренившихся *тривиальных* названий, которые исторически были первыми (ацетон, глицерин, аскорбиновая кислота и др.)

Наиболее широко в правилах систематической номенклатуры ИЮПАК представлена **заместительная и радикально-функциональная номенклатуры.**

### *Заместительная номенклатура*

Для формирования названия по заместительной номенклатуре необходимо следовать следующему порядку:

1. Выбрать главную углеродную цепь или главную циклическую структуру.
2. Определить старшую функциональную группу.
3. Провести нумерацию атомов главной цепи или цикла.
4. Построить название органического соединения.

Выбор главной углеродной цепи проводится с учетом следующих критериев: максимальная длина, максимальное число функциональных групп, кратных связей.

**Определение старшей функциональной группы** проводится в соответствии с приводимой таблицей, в которой эти группы указаны в порядке убывания старшинства сверху вниз. **Старшая группа отражается в названии окончанием.**

Таблица 2

### Порядок старшинства функциональных групп

| Функциональная группа                                           | Префикс         | Окончание                               |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------|
| $-(C)OOH^1$                                                     | –               | овая кислота                            |
| $-COOH$                                                         | Карбокси        | Карбоновая кислота                      |
| $-SO_3H$                                                        | Сульфо          | Сульфоновая кислота<br>(сульфо кислота) |
| $-(C)\equiv N$                                                  | –               | Нитрил                                  |
| $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -(C) \\   \\ H \end{array}$ | Оксо            | аль                                     |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \end{array}$                   | Оксо            | он                                      |
| $-OH$                                                           | Гидрокси (окси) | ол                                      |
| $-SH$                                                           | Меркапто        | тиол                                    |
| $-NH_2$                                                         | Амино           | амин                                    |

<sup>1</sup> Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав углеродной цепи.

Таблица 3

Некоторые неуглеродные характеристические группы, указываемые только в приставках

| Группа             | Префикс               |
|--------------------|-----------------------|
| $-Br, -I, -F, -Cl$ | Бром, йод, фтор, хлор |
| $-OR$              | Алкокси               |
| $-SR$              | Алкилтио              |
| $-NO_2$            | Нитро                 |

**Нумерацию** атомов главной углеродной цепи проводят так, чтобы старшая функциональная группа получила наименьший номер.

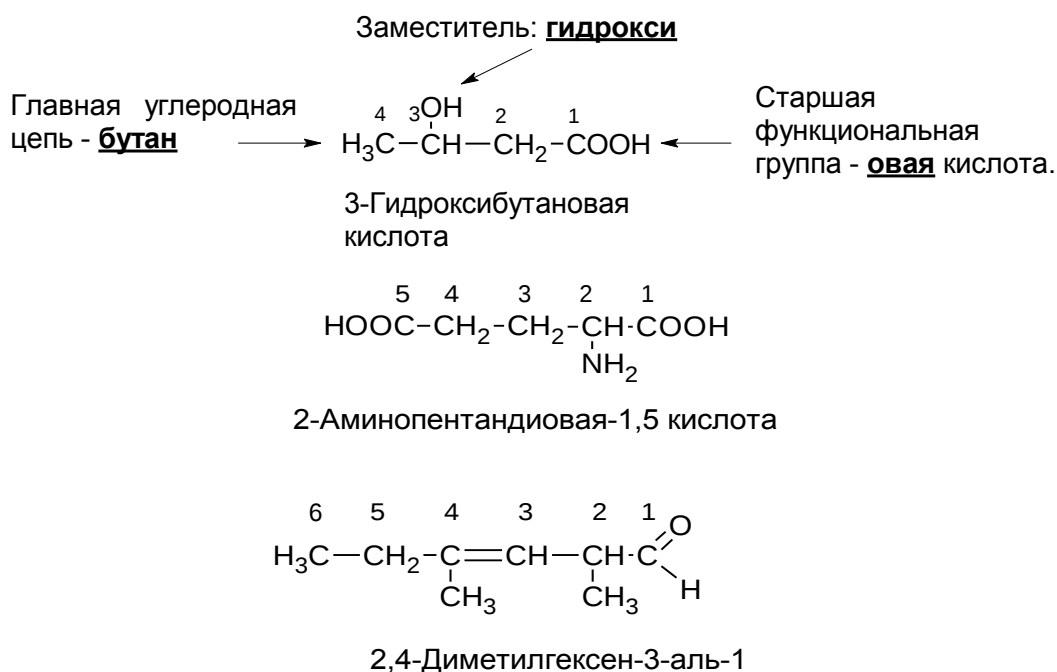
### *Построение названия органического соединения*

Определяют название главной цепи и формируют окончание в зависимости от старшей функциональной группы. Степень насыщенности главной цепи отражают суффиксами: **ан** – насыщенный углеродный скелет, **ен** – наличие двойной и **ин** – тройной связи. Определяют название заместителей – младшие функциональные группы, углеводородные радикалы, которые

обозначаются приставками в едином алфавитном порядке. Положение каждого заместителя и каждой кратной связи указывают цифрой, соответствующей номеру атома углерода, с которым связан заместитель. Для кратной связи указывают наименьший номер углеродного атома, при котором находится эта связь. Цифры ставят перед приставками и после суффиксов или окончания.

Если в соединении имеется несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то перед соответствующим обозначением ставится умножающий префикс: **ди**, **три**, **тетра** и т.д.

Ниже приведены некоторые примеры названий по заместительной номенклатуре ИЮПАК.

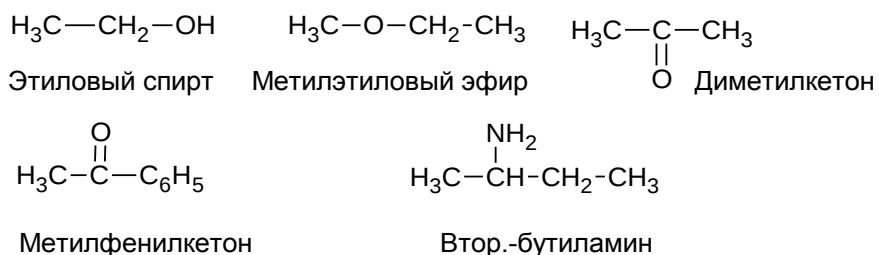


### ***Радикально-функциональная номенклатура***

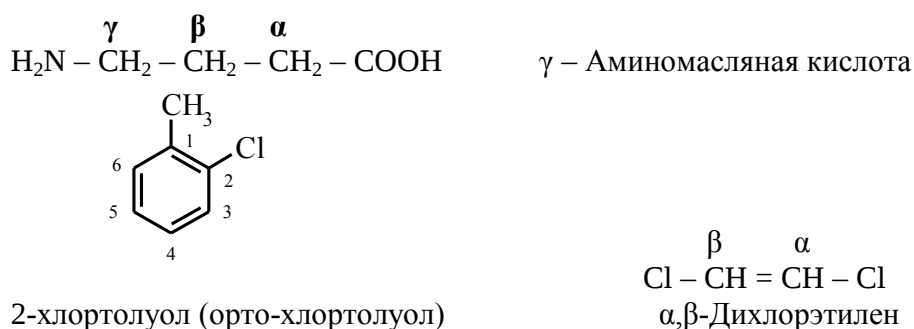
Применение радикально-функциональной номенклатуры более ограничено, чем заместительной. В основном она используется для названия простейших моно- и бифункциональных соединений и некоторых классов природных веществ.

Радикально-функциональная номенклатура в значительной степени напоминает и заменяет применявшуюся ранее рациональную номенклатуру.

Ниже приведены некоторые примеры названий органических соединений по радикально-функциональной номенклатуре.



В случае более сложных соединений выбирают произвольно главную цепь, заместители указывают в приставках, а расположение их обозначается цифрами, приставками **орто-**, **мета-**, **пара-** или греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т.д.



Изложенные номенклатурные правила должны служить постоянным руководством при последующем изучении номенклатуры конкретных классов органических соединений и их отдельных представителей. Знание общих правил номенклатуры имеет большое значение, так как в соответствии с ними строятся названия многочисленных лекарственных средств, с которыми врачи будут постоянно иметь дело в своей профессиональной деятельности.

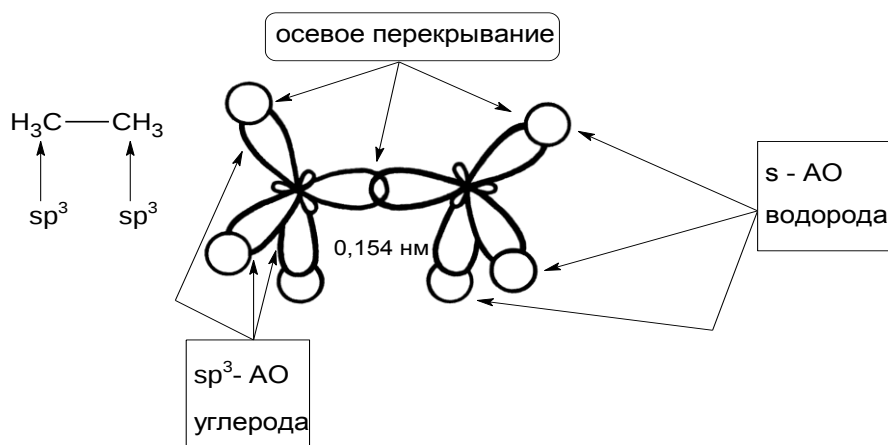
## 2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических молекулах

Реакционная способность органических соединений обусловлена типом химических связей и взаимным влиянием атомов в молекуле.

**Ковалентные связи** являются основным типом химических связей в органических соединениях. Они образуются за счет обобществления электронов связываемых атомов.

Ковалентные связи бывают двух типов: **сигма** ( $\sigma$ )- и **пи** ( $\pi$ ) связи.

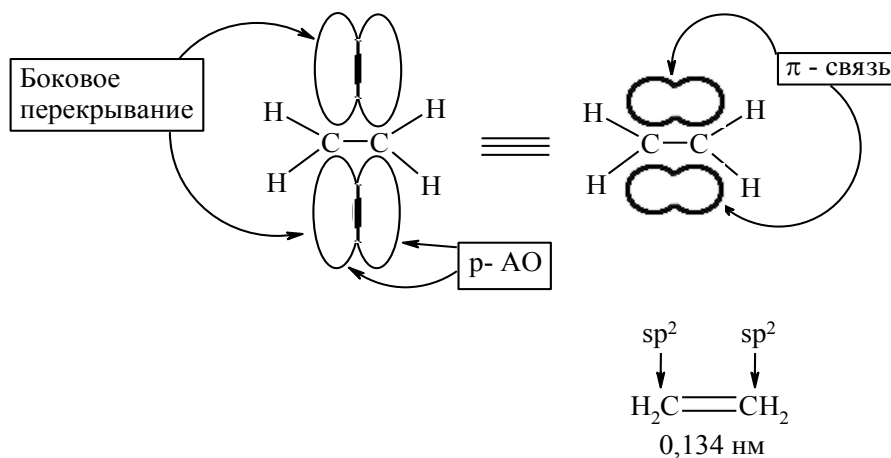
**σ-Связь** – это связь, образованная при осевом перекрывании атомных орбиталей (АО) с расположением максимума перекрывания на прямой ("лоб в лоб"), соединяющей ядра связываемых атомов.



Образование  $\sigma$ -связей в этане путем осевого перекрывания АО.

На примере этана показано образование  $\sigma$ -связи между атомами углерода за счет осевого перекрывания гибридных  $\text{sp}^3$ -АО и  $\sigma$ -связей C-H путем перекрывания гибридных  $\text{sp}^3$ -АО углерода и s-АО водорода. Кроме осевого возможен еще один вид перекрывания – боковое перекрывание p-АО. Такое перекрывание приводит к возникновению  $\pi$ -связи.

**π-Связь** – это связь, образованная при боковом перекрывании ("бок в бок") p-АО с расположением максимума электронной плотности по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.



Образование  $\pi$  – связи в этилене за счет бокового перекрывания p-АО.

Двойная связь является сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, а тройная –  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей.

## Характеристики ковалентной связи

Основные характеристики ковалентной связи – энергия, длина, полярность и поляризуемость.

Таблица 4

### Основные характеристики некоторых ковалентных связей

| Связь                | Энергия (средние значения кДж/моль / ккал/моль) | Длина, нм |
|----------------------|-------------------------------------------------|-----------|
| $C(sp^3) - C(sp^3)$  | 347 /83                                         | 0,154     |
| $C(sp^2) = C(sp^2)$  | 606 /145                                        | 0,134     |
| $C(sp) \equiv C(sp)$ | 828/198                                         | 0,120     |
| $C(sp^2) = O$        | 694/166                                         | 0,123     |
| $C(sp^3) - Cl$       | 326/78                                          | 0,177     |
| $C(sp^3) - Br$       | 284/68                                          | 0,191     |
| $C(sp^3) - I$        | 213/51                                          | 0,213     |
| $O - H$              | 464/111                                         | 0,097     |

**Энергией связи** называется количество энергии, выделяющейся при образовании данной связи или необходимое для разъединения двух связанных атомов.

Энергия служит мерой прочности связи, чем больше её энергия, тем связь прочнее.

**Длина связи** – это расстояние между центрами связанных атомов. Двойная связь короче одинарной, а тройная – короче двойной.

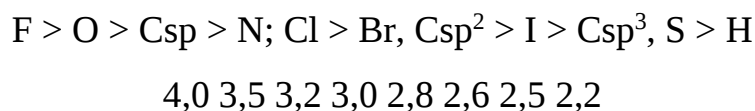
**Полярность связи** обуславливается неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности.

Причиной возникновения полярности связи служит различие в электроотрицательности связанных атомов.

**Электроотрицательность** – это способность атома в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами.

Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электроны ковалентной связи.

Основываясь на значениях энергии связей, американский химик Л.Полинг предложил количественную характеристику электроотрицательности (**шкала Полинга**):



Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра, вида гибридизации АО и влияния заместителей.

Полярность связей возрастает с увеличением разности в электроотрицательности связанных атомов. Таким образом, можно представить переход от **неполярной** ковалентной связи через **полярную** к **ионной** связи.

Таблица 5

| A — A                                             | A←B                                                                                                                                               | A <sup>-</sup> -C <sup>+</sup>                                                                       |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Неполярная ковалентная связь:</b>              | <b>Полярная ковалентная связь:</b>                                                                                                                | <b>Ионная связь (гетерополярная)</b>                                                                 |
| электроотрицательность связанных атомов одинакова | показывает, соответственно, избыток и недостаток электронной плотности у атома по сравнению с соседним в зависимости от их электроотрицательности | возникает за счет электростатического притяжения между ионами; общее электронное облако отсутствует. |

В схеме электроотрицательность элементов убывает в ряду A>B>C. Полярность является важным свойством ковалентных связей. Полярные ковалентные связи предрасположены к гетеролитическому разрыву.

**Поляризуемость связи** — это мера смещения электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

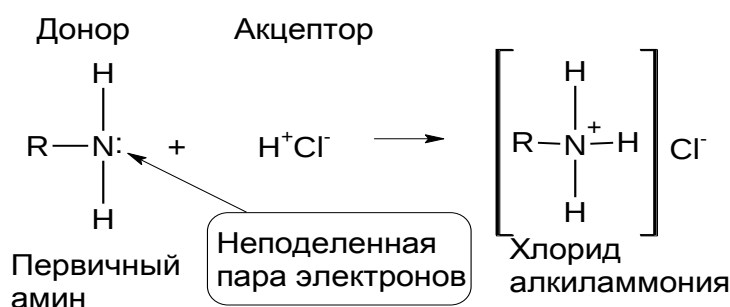
Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. По поляризуемости π-связь значительно превосходит σ-связь, так как максимум электронной плотности π-связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в большей

степени, чем полярность, определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

### Донорно-акцепторные связи

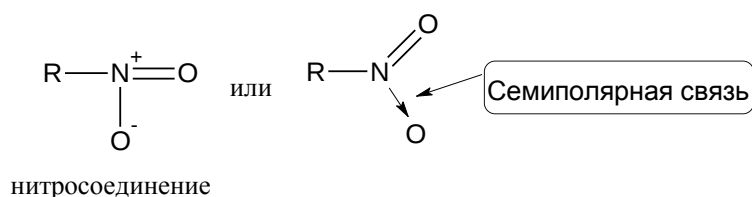
Перекрытие двух одноэлектронных атомных орбиталей – не единственный путь образования ковалентной связи.

Ковалентная связь может образовываться за счет электронной пары одного атома (донор) с вакантной орбиталью другого атома (акцептор) и называется **донорно-акцепторной** или **координационной**.



Образовавшаяся донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями. Атом-донор **N** при этом приобретает положительный заряд.

Разновидностью донорно-акцепторной связи служит **семиполярная** связь, например, в нитрогруппе:

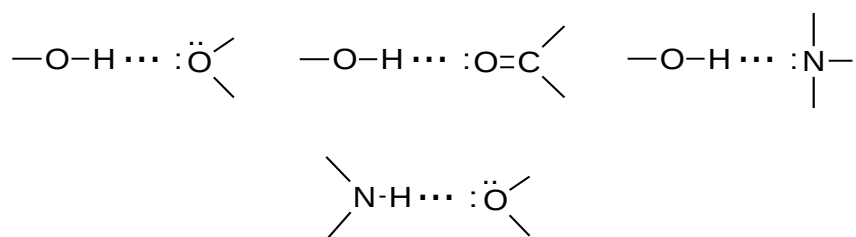


Одновременно с образованием ковалентной связи за счет неподеленной пары электронов азота на связанных атомах возникают противоположные по знаку заряды. За счет электростатического притяжения между ними дополнительно возникает ионная связь. Результирующее сочетание ковалентной и ионной связи называется **семиполярной связью**, характерным признаком которой служит наличие противоположных зарядов на ковалентно связанных атомах.

Донорно-акцепторные связи характерны для комплексных соединений, называемых также донорно-акцепторными комплексами. В зависимости от типа донора, т.е. от того, какие электроны обобществляются, комплексы классифицируются как  $\sigma$ - или  $\pi$ -комплексы.

### Водородные связи

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (N, O, F) электронодефицитен и способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого сильно электроотрицательного атома, находящегося либо в этой же, либо в другой молекуле. В результате возникает **водородная связь**, являющаяся разновидностью донорно-акцепторной связи. Графически водородная связь обозначается тремя точками. Атом водорода служит связующим между двумя электроотрицательными атомами.



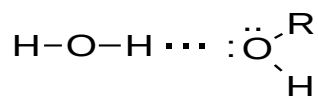
Энергия водородной связи невелика (10-40 кДж/моль) и, в основном, определяется электростатическим взаимодействием.

**Межмолекулярные** водородные связи обуславливают ассоциацию органических соединений, например, спиртов, кислот.

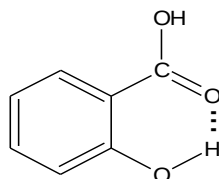


Образование водородных связей влияет на физические (температура кипения) и химические (кисотно-основные) свойства соединений. Так, температура кипения этанола (78,3°C) значительно выше, чем у имеющего одинаковую с ним молекулярную массу диметилового эфира (-24°C)  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ , не ассоциированного за счет водородных связей.

Органические соединения могут взаимодействовать с растворителем, т.е. сольватироваться за счет образования межмолекулярных водородных связей. Например, в водном растворе происходит гидратация спиртов:



Могут возникать и **внутримолекулярные** водородные связи, например, в салициловой кислоте, что приводит к повышению её кислотности



Салициловая кислота

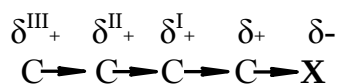
Водородные связи имеют важное значение для формирования пространственной структуры белков и нуклеиновых кислот.

### Взаимное влияние атомов

Реакционная способность соединений в значительной степени зависит от характера распределения электронной плотности в нереагирующих молекулах. Неравномерность в распределении электронной плотности является следствием электронных эффектов заместителей, подразделяемых на индуктивный и мезомерный эффекты.

#### Индуктивный эффект

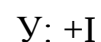
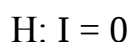
Ковалентная связь неполярна (ее электронная плотность распределена равномерно) только при связывании одинаковых или близких по электроотрицательности атомов. При соединении атомов с разной электроотрицательностью электронная плотность ковалентной связи смещена в сторону электроотрицательного атома. Такая связь поляризована. Поляризация не ограничивается только одной  $\sigma$ -связью, а распространяется по цепи и ведет к появлению на атомах **частичных зарядов ( $\delta$ )**:



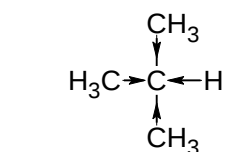
Таким образом, заместитель **X** вызывает поляризацию не только «своей»  $\sigma$ -связи с атомом углерода, но передает влияние (проявляет эффект) и на соседние  $\sigma$ -связи. Такой вид электронного влияния называется **индуктивным** и обозначается **I**.

**Индуктивный эффект** – это передача электронного влияния заместителя по цепи  $\sigma$ -связей.

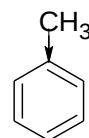
Направление индуктивного эффекта заместителя принято качественно оценивать сравнением с атомом водорода, индуктивный эффект которого принят за 0 (связь C-H считают практически неполярной)



Заместитель **X**, притягивающий электронную плотность  $\sigma$ -связи сильнее, чем атом водорода, *проявляет отрицательный индуктивный эффект*,  $-I$ . Если же заместитель **Y** по сравнению с атомом H увеличивает электронную плотность в цепи, то он проявляет *положительный индуктивный эффект*,  $+I$ . Графически I-эффект изображается стрелкой, совпадающей с положением валентной черточки и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома. **+I-Эффектом** обладают алкильные группы, атомы металлов, анионы.

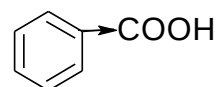
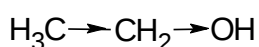
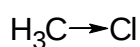


CH<sub>3</sub>: +I  
трет.Изобутил  
(2-метилпропан)



CH<sub>3</sub>: +I  
Толуол  
(метилбензол)

Большинство заместителей обладает  $-I$ -эффектом и тем большим, чем выше электроотрицательность атома, образующего ковалентную связь с атомом углерода.



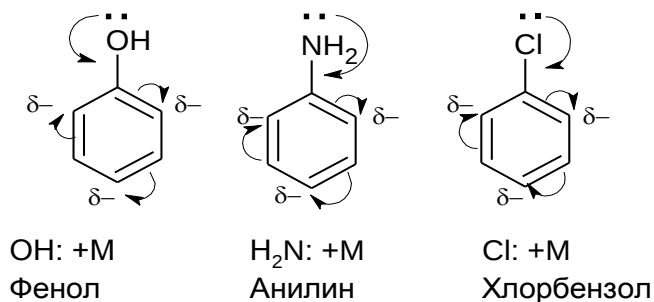
Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости  $\sigma$ -связи затухает через 3-4  $\sigma$ -связи в цепи. Его действие наиболее сильно проявляется на двух ближайших к заместителю атомах углерода.

### Мезомерный эффект

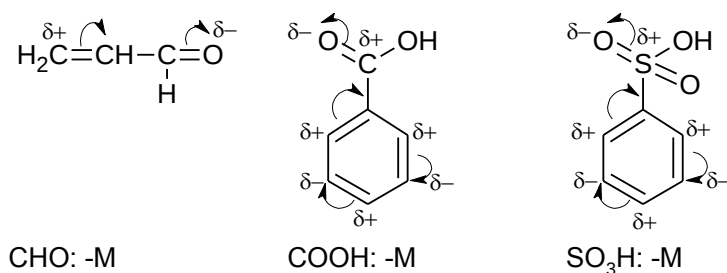
Если индуктивный эффект имеет место всегда, когда в молекуле есть атомы с различной электроотрицательностью, то для проявления **мезомерного эффекта** необходимо наличие в молекуле сопряженного участка (присутствие чередующихся одинарных и двойных связей). Мезомерный эффект также называют **эффектом сопряжения**, так как передача влияния происходит по системе  $\pi$ -связей.

**Мезомерный эффект (М-эффект)** – это передача электронного влияния заместителя по системе  $\pi$ -связей.

Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе проявляют **положительный мезомерный эффект**,  $+M$ . Положительным мезомерным эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподеленной электронной парой или целым отрицательным зарядом.

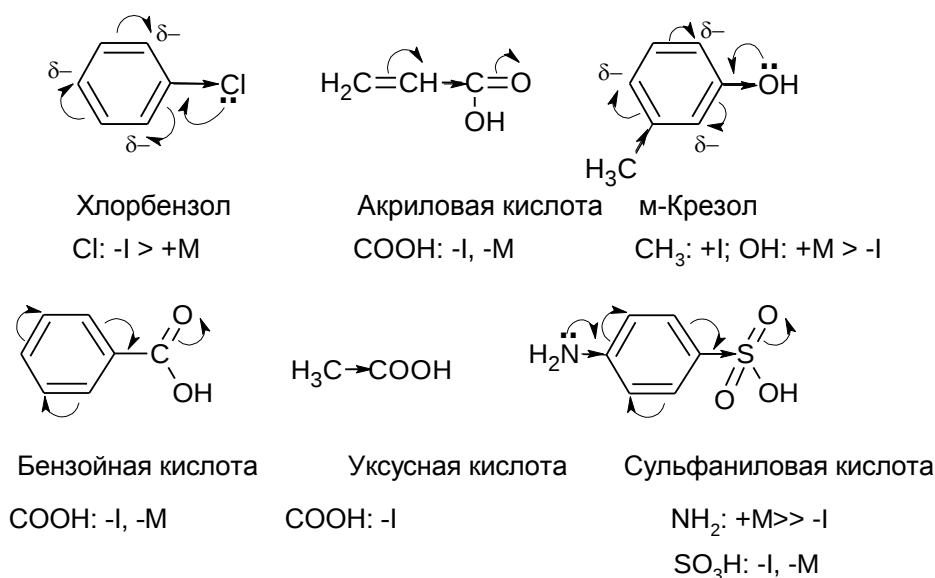


Заместители, оттягивающие электронную плотность из сопряженной системы, проявляют **отрицательный мезомерный эффект**,  $-M$ . К ним относятся ненасыщенные группировки, положительно заряженные атомы.



Перераспределение (смещение) общего электронного облака под действием М-эффекта графически обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие *p*- или  $\pi$ -электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которым они смещаются. На концевых атомах с сопряженной цепи обычно указывают частичные заряды. В отличие от индуктивного мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей на значительно большее расстояние.

В целом, при оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле необходимо учитывать суммарное действие индуктивного и мезомерного эффектов.



Все заместители в зависимости от того, повышают они или понижают электронную плотность в молекуле, рассматриваются как *электронодонорные* – ЭД (алкилы, NH<sub>2</sub>-, OH-, -OR) или *электроноакцепторные* – ЭА (галогены, -NO<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, >C=O).

### . 3. Пространственное строение органических молекул

#### Конфигурация. Конформация

Стереохимия изучает пространственное строение органических соединений. Её можно назвать химией соединений в трехмерном пространстве. Пространственное строение взаимосвязано не только с физическими и

химическими свойствами веществ, но и с проявляемой ими биологической активностью.

### Понятие о строении

Наиболее полное представление о структуре органической молекулы складывается из знания её химического и пространственного строения. Под строением А.М. Бутлеров понимал последовательность связей атомов в молекуле. В настоящее время учитывается не только последовательность, но и природа, т.е. электронное строение связей.

**Химическое строение** молекулы определяется природой и последовательностью связей между составляющими её атомами. Важнейшей характеристикой неорганического соединения служит состав его, выражаемый молекулярной формулой, например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т.д. Для органических соединений состав и, соответственно, молекулярная формула не являются однозначными характеристиками, так как одному и тому же составу может соответствовать значительное количество реально существующих соединений. Это явление было открыто более 150 лет назад и названо **изомерией**, а различные вещества с одинаковым составом **изомерами**.

**Изомерами** называются соединения с одинаковым составом, но отличающиеся природой или последовательностью связей между атомами и расположением их в пространстве.

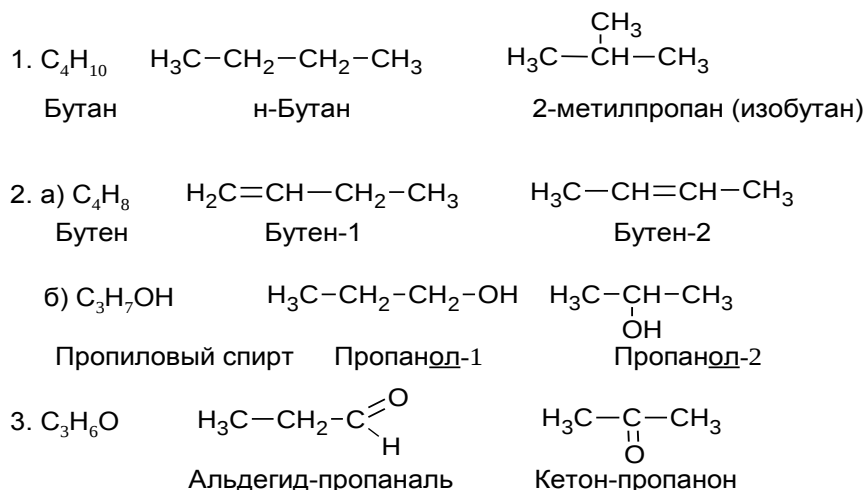
В соответствии с этим изомеры делятся на две основные группы:

***структурные*** изомеры и ***пространственные*** изомеры – ***стереоизомеры***.

**Структурные изомеры** отличаются по химическому строению, поэтому их еще называют *изомерами строения*. Структурные изомеры делятся на ряд групп:

1. Изомеры цепи.
2. Изомеры положения:
  - а) кратных связей
  - б) функциональных групп

### 3. Изомеры функциональных групп.



Стереои́зомеры различаются пространственным расположением атомов в молекуле. Для описания пространственных различий используются два важнейших понятия в стереохимии – **конфигурация** и **конформация** молекул.

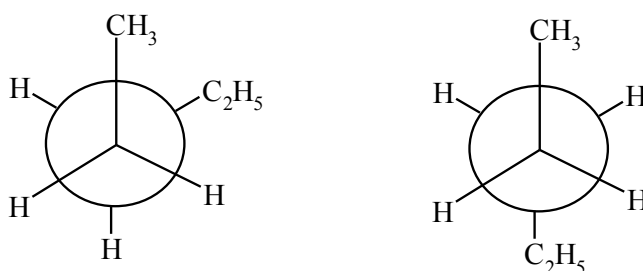
**Конфигурация** – это определенное пространственное расположение атомов в молекуле.

Органические соединения могут при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаться конфигурацией (**конфигурационные изомеры**)

Под конформацией понимают различные взаимопревращающиеся пространственные формы молекулы, возникающие при изменении относительной ориентации отдельных ее частей в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей, изгиба связей и др. Конформационные переходы протекают вследствие стереохимической нежесткости большинства молекул в результате свободного вращения вокруг простых  $\sigma$ -связей или деформации валентных углов. Важно подчеркнуть, что одна конформация превращается в другую без разрыва существующих в молекуле валентных связей. Каждой конкретной конформации соответствует определенная энергия. Обычно при свободном вращении вокруг  $\sigma$ -связи энергия изменяется волнообразно: максимумы чередуются с минимумами.

Конформации молекул на плоскости чертежа обычно изображают с

помощью **формул Ньюмена**. Молекулу рассматривают вдоль выбранной С-С-связи, проецируя ее на плоскость, перпендикулярную этой связи. Для наглядности изображения между двумя углеродными атомами мысленно помещают непрозрачный круг. При этом проекции трех связей ближнего к наблюдателю атома углерода изображают линиями, расходящимися под углом  $120^\circ$  из центра круга. Проекции трех связей дальнего атома углерода «выглядывают» из-за круга также под углом  $120^\circ$  друг к другу. Ниже приведены формулы Ньюмена для заторможенных конформаций пентана относительно связи  $C_2-C_3$ :



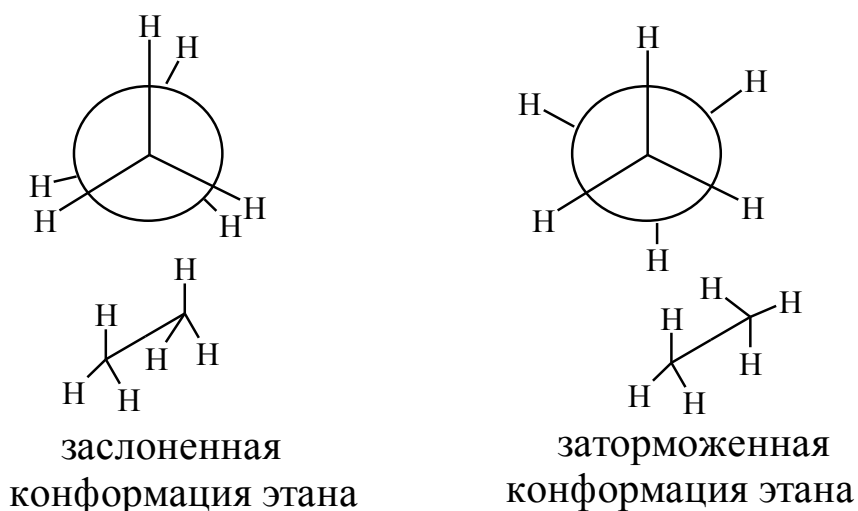
Изучение конформационных превращений – задача *конформационного анализа*.

Под **конфигурацией** понимается определенное пространственное расположение атомов или групп вокруг хиральной части молекулы (пространственное строение молекулы). Одна и та же стереохимическая конфигурация может включать в себя множество конформаций, различающихся друг от друга величинами соответствующих валентных или торсионных (двугранных) углов внутреннего вращения. Конфигурация хиральной молекулы может сохраняться при значительной деформации этой молекулы, но переход одного энантиомера в другой всегда означает обращение конфигурации. Конформационные переходы могут изменить, а могут и не изменить стереохимическую конфигурацию молекулы.

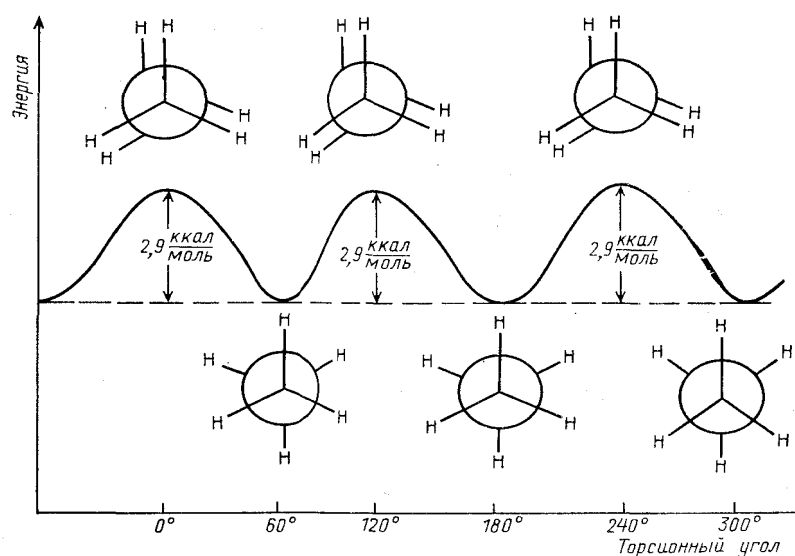
### **Конформации ациклических молекул**

Среди бесчисленного множества конформаций этана, образующихся при вращении метильных групп относительно связи С-С, выделяют две конформации, которым соответствуют экстремальные значения энергии, -

заслоненную (или *син*-форму) и заторможенную (или *анти*-форму). Заслоненной называют конформацию, в которой атомы водорода у соседних углеродов максимально сближены, а торсионный угол (т. е. двугранный угол между плоскостями  $\text{H-C}_1\text{-C}_2$  и  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-H}$ ) равен  $0^\circ$ . Она характеризуется наибольшей энергией, на энергетической диаграмме ей соответствует максимум. Заторможенной является конформация этана, в которой атомы водорода у соседних углеродных атомов максимально удалены друг от друга, а торсионный угол составляет  $60^\circ$ . Она характеризуется наименьшей энергией, на энергетической диаграмме ей соответствует минимум.

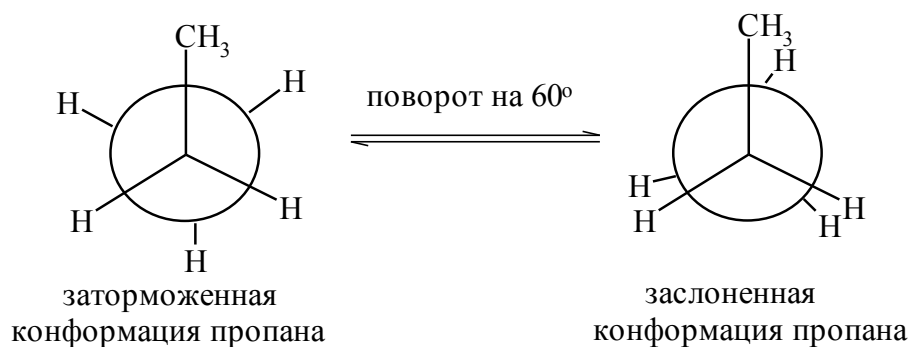


Вращение относительно одинарной углерод-углеродной связи не является абсолютно свободным. При переходе из одной заторможенной конформации в другую требуется преодолеть энергетический барьер, который для этана составляет 2,9 ккал/моль. При полном повороте одной метильной группы относительно другой молекула этана проходит три вырожденные заторможенные конформации и три вырожденные заслоненные:

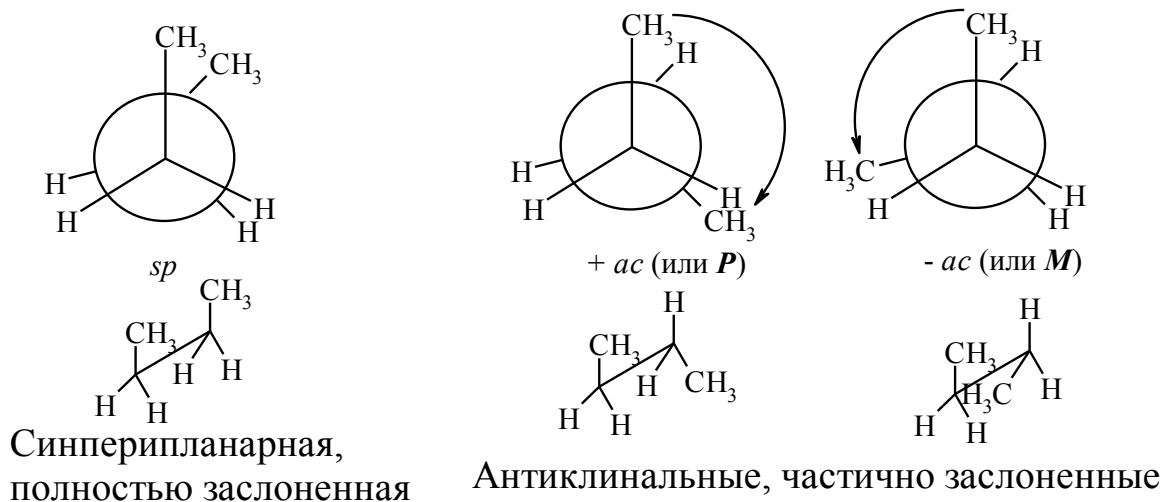


Возникновение такого барьера обычно связывают с отталкиванием электронов связей С-Н в заслоненной конформации. Однако недавно (*Nature*, 2001) появилось сообщение о том, что предпочтительность заторможенной конформации этана обусловлена гиперконъюгацией. Дело в том, что именно в такой форме происходит эффективное перекрывание связывающей орбитали одной С-Н-связи с разрыхляющей орбиталью другой.

Барьер вращения для пропана составляет 3,4 ккал/моль:



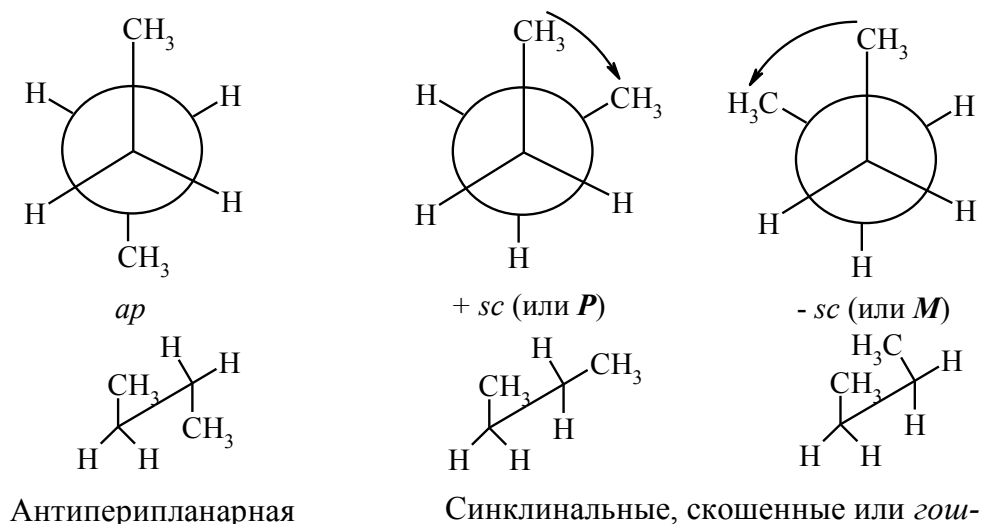
Аналогичные конформации имеют место в молекуле бутана при вращении вокруг связей  $C_1-C_2$  и  $C_3-C_4$ . Более сложной является картина конформационных превращений бутана относительно связи  $C_2-C_3$ . Помимо полностью заслоненной (синперипланарной – обозначение *sp*), имеются также две частично заслоненные (антиклинальные – *ac*) конформации, которым соответствуют меньший по величине максимум (торсионный угол  $120^\circ$  и  $240^\circ$ ):



При этом синперипланарная конформация бутана ахиральна, тогда как антиклинальные энантиомерны друг другу. Чтобы их различать, используют знаки «плюс» или «минус» (или обозначения  $P$  или  $M$ ) в зависимости от направления закручивания (вправо или влево) воображаемой спирали, связывающей  $CH_3$ -группы.

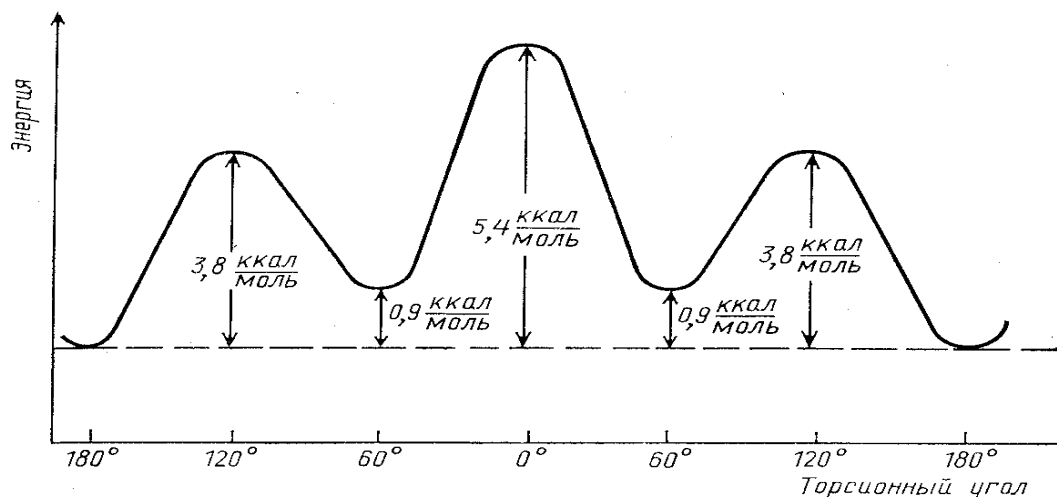
В общем случае для обозначения конформаций руководствуются следующими правилами: 1) если все заместители разные, выбирают два из них (по одному старшему у каждого из центральных атомов), пользуясь правилами последовательного старшинства заместителей; 2) если один или оба центральных атома замещены по типу  $Ca_2b$ , то в качестве «опорной» группы при отнесении конфигурации выбирается заместитель  $b$  (при этом не имеет значения, с какой стороны молекулярный фрагмент проецируется на плоскость). Напомним, что хиральность отдельных конформаций не предполагает хиральности молекулы: хиральные молекулы являются *хиральными во всех своих конформациях*.

Помимо полностью заторможенной (антиперипланарной –  $ap$ , торсионный угол равен  $180^\circ$ ), существуют также две скошенные или *gauche*-конформации бутана (синклиналильные –  $sc$ , торсионный угол  $60^\circ$  и  $300^\circ$ ), энергия которых несколько выше:



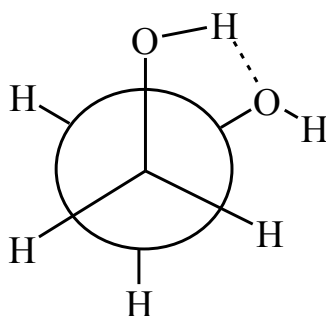
Антиперипланарная конформация бутана ахиральна, тогда как синклинальные - энантиомерны друг другу.

Энергетическая диаграмма конформационных превращений бутана при вращении относительно связи  $C_2-C_3$  представлена ниже:



( $ap$ ) ( $+ac$ ) ( $+sc$ ) ( $sp$ ) ( $-sc$ ) ( $-ac$ ) ( $ap$ )

Небольшие энергетические различия между синклинальными и антиперипланарными конформациями в случае более сложных молекул, обладающих активными функциональными группировками, могут легко инвертироваться в пользу синклинальных конформаций за счет тех или иных вторичных пространственных эффектов. Например, в молекуле этандиола вследствие внутримолекулярной водородной связи между двумя гидроксильными группами более стабильным оказывается именно синклинальный конформер:

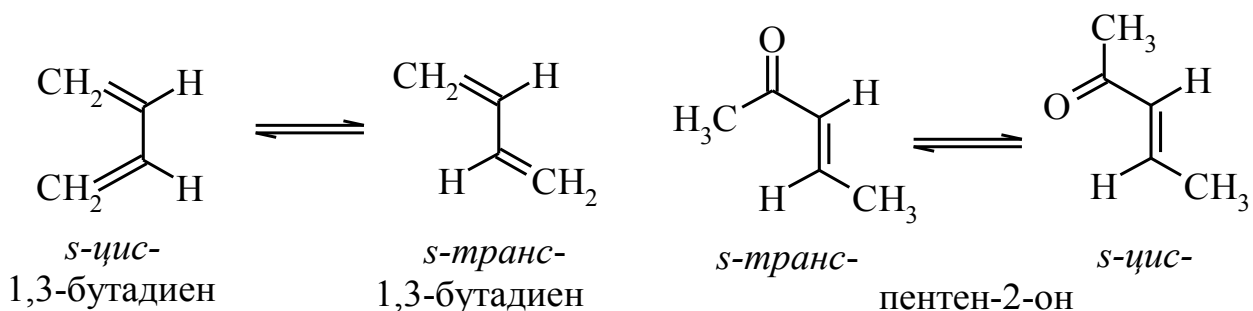


Содержание заслоненных конформаций в массе вещества обычно близко к нулю; поскольку, однако, энергии активации многих химических реакций могут значительно превышать величину энергетического барьера вращения, становится возможной ситуация, при которой те или иные невыгодные и поэтому экспериментально ненаблюдаемые конформации могут выступать в качестве промежуточных продуктов химических превращений.

Если внутреннее вращение в молекуле происходит вокруг связей, образованных  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, рассмотренные закономерности конформационного поведения могут принципиально измениться. Физическими методами было установлено, что для молекул ацетальдегида и пропилена наиболее выгодными являются уже заслоненные конформации, что предсказывалось и на основании квантовохимических расчетов:



Внутреннее вращение относительно связей, образованных  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода, характеризуется также более устойчивыми заслоненными конформациями, что обеспечивает плоское строение молекул, необходимое для эффективной делокализации. В случае сопряженных диенов различают *s-цис*- и *s-транс*-конформеры, возникающие в результате вращения вокруг простой (*s* – *single*) связи:



Энергетическое различие между ними для 1,3-бутадиена составляет около 8 кДж/моль, причем более устойчивым является *s-транс*-конформер. В случае пентен-2-она *s-транс*-конформер также несколько более стабилен.

Конформации молекулы, которым отвечают минимумы энергии, называются **конформерами**. Относительная стабильность конформеров в большей степени зависит от внешних факторов (агрегатное состояние, природа растворителя), чем от внутримолекулярных взаимодействий. В твердой фазе благодаря силам кристаллической упаковки, как правило, полностью доминирует один из возможных конформеров (например, экваториальный у монозамещенных циклогексанов). В жидкой и газовой фазах обычно наблюдается равновесие между конформерами, причем не всегда преобладает тот, который существовал в твердой фазе.

Конформеры имеют разные геометрические и полярные характеристики и поэтому по-разному взаимодействуют с растворителем. Различие в энергиях сольватации заметно сказывается на параметрах конформационного равновесия, смена растворителя может даже привести к изменению относительной стабильности конформеров. Обычно полярный растворитель стабилизирует более полярный конформер. Например, в растворе пентана преобладает диаксиальный конформер *транс*-1,2-дихлорциклогексана, тогда как в полярном ацетоне преобладает диэкваториальный конформер.

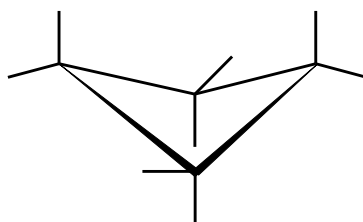
При достаточно высоких барьерах вращения возможно разделение конформационных изомеров, например, в случае *орто*-замещенных бифенилов (атропоизомерия). Применение очень низких температур позволило, например, разделить конформеры замещенных циклогексанов.

Явление существования различных конформеров обозначают терминами

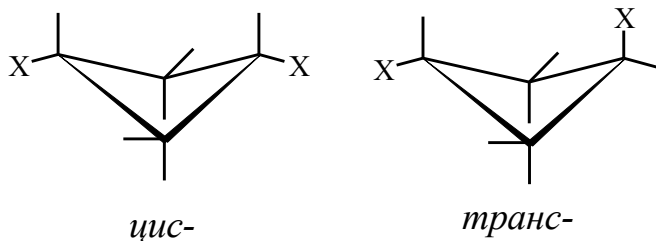
конформационная изомерия или поворотная изомерия.

### Конформации алициклических молекул

Циклопропан – единственный плоский алицикл (три точки всегда лежат в одной плоскости). Предпочтительной конформацией циклобутана является перегнутая (сложенная по диагонали) форма, в которой дополнительное угловое напряжение, создающееся из-за уменьшения валентных углов ниже  $90^\circ$ , компенсируется частичным снятием торсионного напряжения, присущего плоской форме:



Существование сложенных конформаций объясняет, почему в ряду 1,3-дизамещенных циклобутана *цис*-стереоизомеры более стабильны, чем соответствующие *транс*-производные:



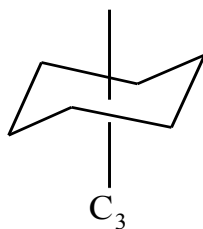
Циклопентаны также неплоские; они принимают либо форму конверта (E), содержащую четыре атома в плоскости, либо твист-форму (T), в которой в одной плоскости располагаются три атома кольца:



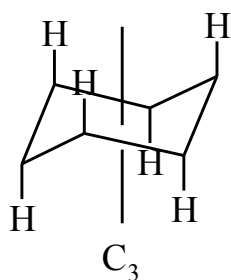
Отдельные углеродные атомы циклопентана не занимают жестко закрепленного положения относительно средней плоскости, т. е. кольцо как бы находится в постоянном волнообразном движении – *псевдовращении*.

Для циклогексана существует нескольких важных конформаций, наиболее стабильной из которых является конформация **кресла**, имеющая ось симметрии

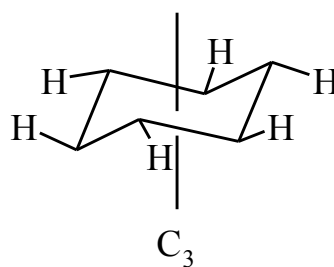
третьего порядка ( $C_3$ ):



При этом шесть связей C-H называются аксиальными, поскольку они направлены параллельно оси  $C_3$ , другие шесть – экваториальными (их направление обозначают как «чуть вверх» или «чуть вниз» относительно перпендикуляра к оси симметрии третьего порядка):

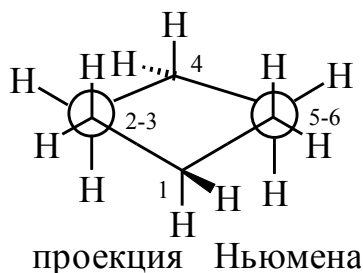


шесть аксиальных связей  
в молекуле циклогексана



шесть экваториальных связей  
в молекуле циклогексана

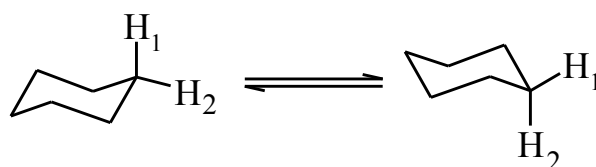
Таким образом, шесть атомов водорода находятся в аксиальном (a), а другие шесть – в экваториальном (e) положениях, причем при соседних атомах углерода аксиальные атомы имеют *транс*-расположение, также как и соседние экваториальные. Из проекции Ньюмена вдоль связей  $C_2-C_3$  и  $C_6-C_5$  видно, что соседние атомы водорода и углерода находятся в заторможенном положении:



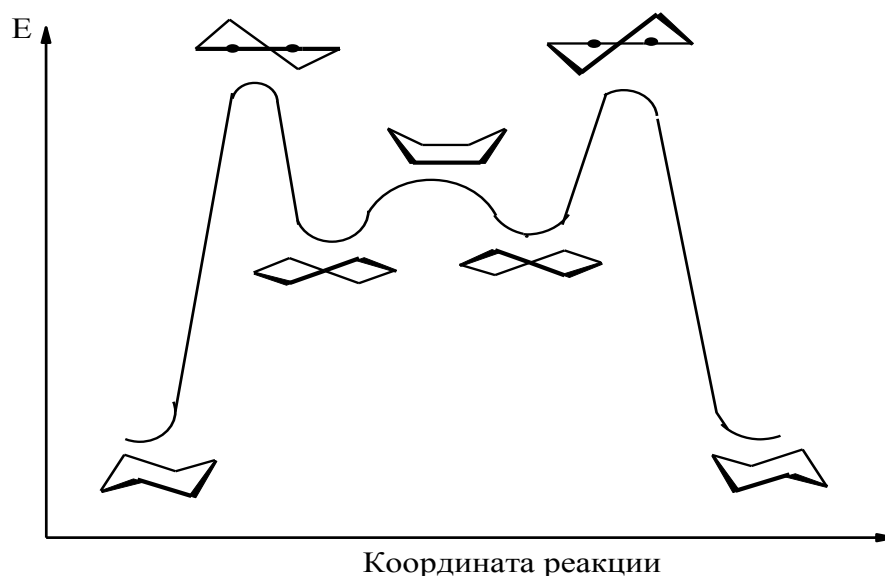
Отсутствие углового и торсионного напряжения делает конформацию кресла наиболее устойчивой.

Кроме формы кресла существуют также формы ванны, полукресла и твист-форма циклогексана, которые называют подвижными формами. Причем твист-конформации соответствует минимум энергии (значительно превышающий,

впрочем, энергию кресла), а конформациям ванны и полукресла – максимум энергии на энергетическом профиле конформационных превращений циклогексана (наибольший – для полукресла). Подвижные формы являются промежуточными в ходе процесса конверсии – взаимопревращения двух форм кресла, в результате которого все аксиальные связи становятся экваториальными и наоборот:



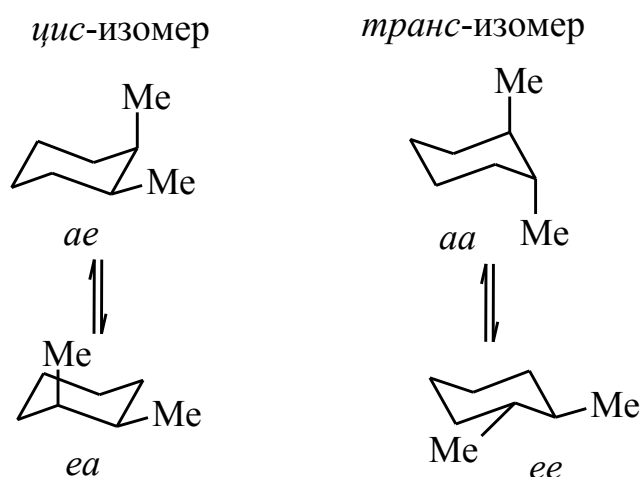
Конверсия обратима и осуществляется очень легко (энергетический барьер 11 ккал/моль); в равновесии присутствуют обе формы. При 20 °С циклогексан на 99,99% существует в кресловидной конформации. Ниже приведена энергетическая диаграмма этого процесса с указанием промежуточных конформаций.



Монозамещенные циклогексаны из-за быстрой конверсии неразличимы в обычных условиях, однако при очень низких температурах удастся зафиксировать более устойчивый конформер. Так, например, хлорциклогексан при комнатной температуре существует в виде равновесной смеси *e*- и *a*-конформеров. Однако при –150 °С можно выделить индивидуальную *a*-форму, которая ведет себя в этих условиях как устойчивый изомер.

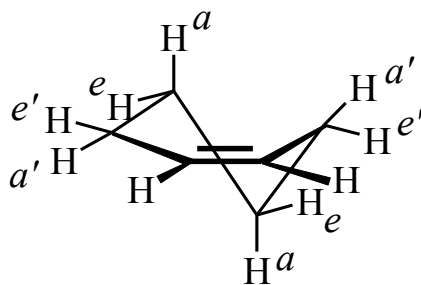
Оценивая устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров в случае

диалкилциклогексанов, пользуются правилом, согласно которому преимущество будет на стороне того из них, который в результате конверсии может дать конформер с большим числом заместителей в экваториальном положении. Например, в случае 1,2-диметилциклогексанов более устойчивым является *транс*-изомер, поскольку только он может содержать оба заместителя в экваториальном положении:



Отметим, что *транс*-1,2-дизамещенные циклогексаны оптически активны и существуют в виде энантиомеров.

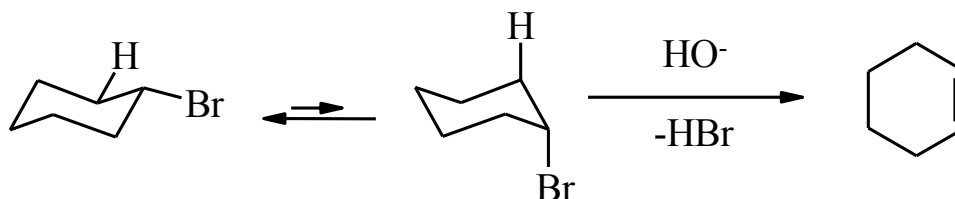
Для циклогексена наиболее устойчива конформация полукресла:



Истинные аксиальные и экваториальные положения у циклогексена имеются только у атомов  $C_4$  и  $C_5$ ; атомы водорода в положениях  $C_3$  и  $C_6$  находятся в так называемых *псевдоаксиальных* ( $a'$ ) и *псевдоэкваториальных* ( $e'$ ) положениях.

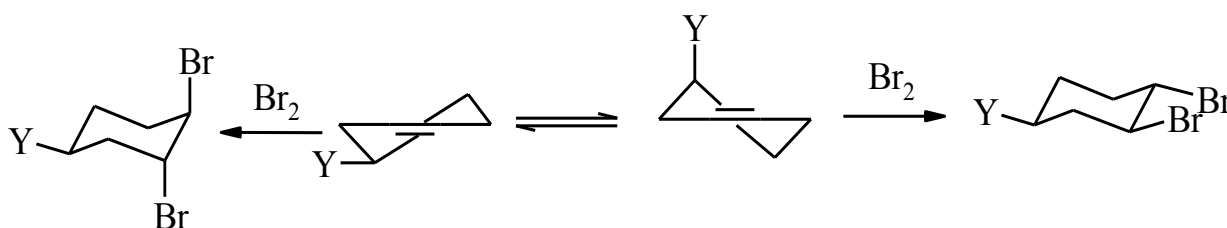
Реакционная способность конформеров определяется тем, насколько их структура удовлетворяет стерическим и стереоэлектронным требованиям реакции (стерическая доступность реагирующих групп, *транс*-расположение элиминируемых групп в реакции *E2* и т. д.). Например, дегидробромирование

бромциклогексана протекает как *транс*-элиминирование, которое может осуществляться только для аксиальной конформации, несмотря на то, что доля этой конформации в равновесии мала:



Обобщение экспериментальных данных позволило сформулировать ряд правил относительно реакционной способности конформеров. Например: экваториальные заместители в производных циклогексана более доступны и вступают в реакции с большей скоростью (гидролиз, этерификация и т. п.); при реакциях, в ходе которых удаляется заместитель, аксиальный изомер реагирует быстрее, так как при этом исчезают 1,3-*син*-аксиальные взаимодействия (окисление спиртов, замещение, элиминирование и т.п.); объемистые восстановители вследствие стерических затруднений атакуют карбонильную группу в циклогексанонах с экваториальной стороны с образованием аксиальных спиртов, а менее объемистые ( $\text{LiAlH}_4$ ) – с аксиальной стороны, образуя экваториальные спирты.

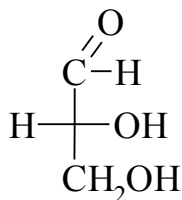
Если в реакции участвуют два конформера, то они, как правило, дают различные продукты, например:



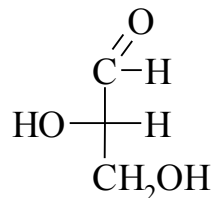
### Абсолютная и относительная конфигурации

К началу XX века было известно множество оптически активных органических соединений. По знаку их вращения невозможно было определить их абсолютную конфигурацию, т. е. реальное пространственное расположение групп вокруг данного хирального центра. В 1906 году для сопоставления конфигураций молекул различных оптически активных веществ в качестве

стандарта для сравнения был избран глицериновый альдегид. По предложению Э.Фишера правовращающему (+) и левовращающему (-) изомерам этого соединения была произвольно приписана приведенная ниже конфигурация и их D,L-обозначение:

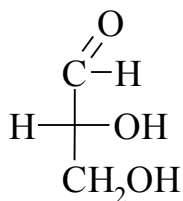


D(+)-глицериновый альдегид

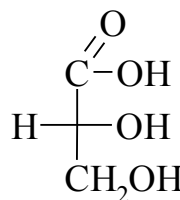
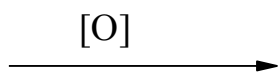


L(-)-глицериновый альдегид

Как только был выбран стандарт, стало возможным соотносить с ним конфигурацию других соединений. Например, при окислении D-глицеринового альдегида образуется (-)-глицериновая кислота. Поскольку данная реакция не затрагивает асимметрический атом, (-)-глицериновая кислота также относится к D-ряду:



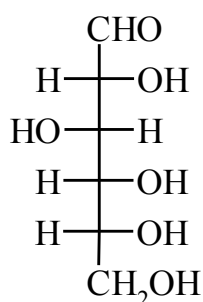
D(+)-глицериновый альдегид



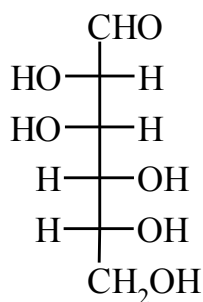
D(-)-глицериновая кислота

Подобным образом было проведено отнесение многих тысяч других соединений к D- или L-ряду (рацемическую смесь обозначают как D,L-, например, D,L-аланин). Следует особо подчеркнуть, что принадлежность соединения к D- или L-ряду отнюдь не определяет направления их вращения, которая измеряется экспериментально. Соединение может принадлежать к L-ряду, но быть правовращающим, и наоборот.

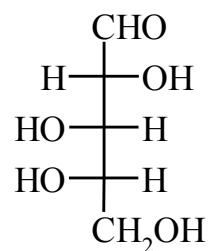
D,L-обозначение оптических изомеров имеет большое значение в длинных сериях однотипных соединений, связанных друг с другом однотипными же переходами. В настоящее время она используется в ряду аминокислот и углеводов. Например, в случае моносахаридов принадлежность к D- или L-ряду определяется по конфигурации последнего, считая от альдегидной группы, асимметрического атома углерода:



D-глюкоза



D-манноза



L-арабиноза

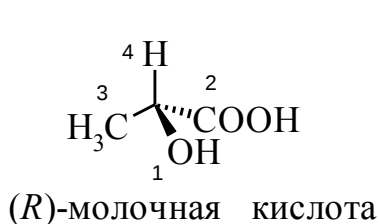
D,L-номенклатура энантиомеров до 1951 года обозначала относительную конфигурацию многих тысяч органических веществ. Лишь в 1951 году с помощью специальной техники удалось установить абсолютную конфигурацию двух соединений, а значит и всех тех, чья относительная конфигурация к тому времени была известна. Оказалось, что произвольный выбор структуры (+)-глицеринового альдегида был сделан правильно. Таким образом, с 1951 года D,L-номенклатура указывает на абсолютную конфигурацию вещества.

В 1966 году была предложена **R,S-номенклатура** органических веществ, основанная на знании их реального пространственного строения. В настоящее время она является общепризнанной.

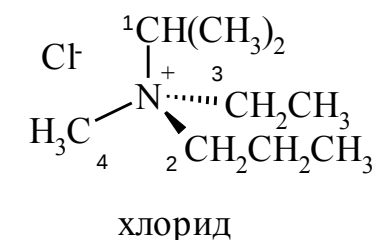
В рамках этой номенклатуры к обычному химическому названию в качестве специальных префиксов прибавляются символы *R* или *S*, строго и однозначно определяющие абсолютную конфигурацию хиральных элементов данной молекулы. Эта номенклатура также дает возможность решения и обратной задачи – построения на основе того или иного конфигурационного символа такой стереопроекции любой хиральной молекулы, которая представляет ее истинную пространственную структуру. Для нахождения конфигурационного символа необходимо:

- 1) определить порядок старшинства четырех заместителей (лигандов) у хирального центра, например, асимметрического атома углерода. При этом пользуются правилами последовательного старшинства заместителей;
- 2) наблюдатель смотрит на молекулу (или ее модель) со стороны, противоположной самому младшему заместителю. Если при этом старшинство первых трех лигандов убывает при движении по часовой стрелке, конфигурация

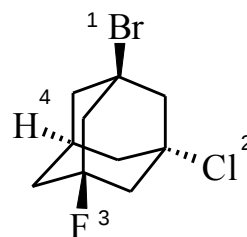
хирального центра определяется как *R*. Если старшинство убывает против часовой стрелки, хиральный центр имеет *S*-конфигурацию. Рацемическую смесь обозначают как *R,S*. Ниже приведены примеры.



$1 > 2 > 3 > 4$



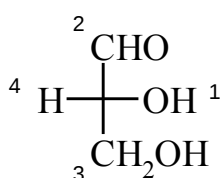
(*S*)-метилэтилпропил-  
изопропиламмония



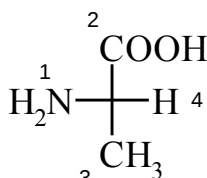
(*R*)-фторхлорбромадамантан

В случае проекционных формул Фишера определение *R,S*-конфигурации производится следующим образом. Если младший заместитель находится на концах вертикальной линии проекции, а старшинство первых трех убывает по часовой стрелке – это *R*-, против часовой стрелки – *S*-конфигурация. Если младший заместитель находится на концах горизонтальной линии, а старшинство первых трех убывает по часовой стрелке – это *S* -, против часовой стрелки – *R* -конфигурация. Например:

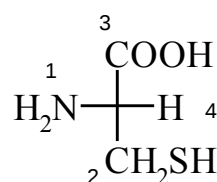
$1 > 2 > 3 > 4$



(*R*)-глицериновый  
альдегид

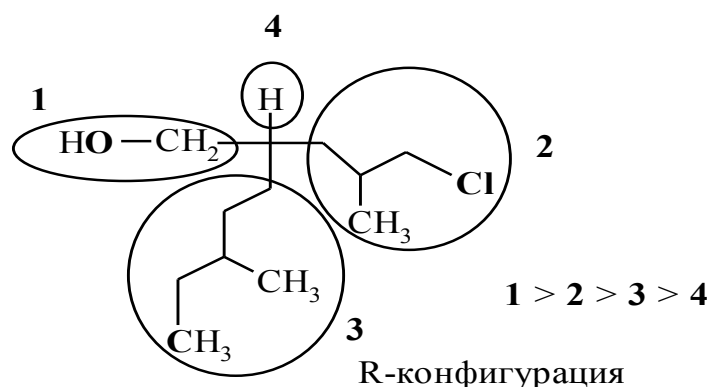


(*S*)-аланин

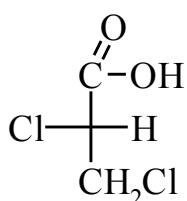


(*R*)-цистеин

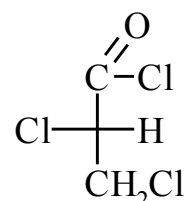
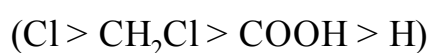
Ниже приведен пример послойного определения старшинства заместителей относительно одного асимметрического атома углерода в формуле Фишера (жирным шрифтом указаны символы тех атомов, которые определяют старшинство заместителя):



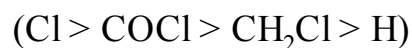
Хотя между D,L- и R,S-стереохимическими номенклатурами и нет логических корреляций, правила старшинства заместителей были задуманы так, чтобы R,S-номенклатура оказалась в возможно более тесной связи с ранней систематикой Фишера. Как результат этого, большинство природных D-изомеров относятся к R-ряду, а L-стереоизомеры имеют S-конфигурацию. Примечательным исключением является L-цистеин, единственный из природных  $\alpha$ -аминокислот, имеющий R-конфигурацию из-за предпочтительности в правилах старшинства атома серы перед атомом кислорода. Поскольку система Кана-Ингольда-Прелога не принимает во внимание соображений генетического родства между молекулами, разные производные одного и того же соединения не обязательно будут иметь один и тот же конфигурационный символ, например:



(R)-2,3-дихлорпропионовая  
кислота



(S)-2,3-дихлорпропионилхлорид



Система R,S-обозначений применима только к соединениям с известной абсолютной конфигурацией.

## II. Общие принципы реакционной способности органических соединений

### Типы органических реакций

Способность вещества вступать в химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью называется его **реакционной способностью**.

Реакционная способность всегда должна рассматриваться только по отношению к реакционному партнеру. Само вещество при этом называют **субстратом**, а действующее на него соединение (реакционную частицу) – **реагентом**.

### Понятие о механизме реакции

*Химические реакции* представляют собой процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ.

Движущей силой химических реакций является стремление к образованию новых, обладающих меньшей свободной энергией, и, следовательно, более стабильных систем. Направление конкретной реакции определяется распределением электронной плотности в исходных соединениях (**статический фактор**) и относительной устойчивостью возможных промежуточных частиц (**динамический фактор**).

Большинство органических реакций включает несколько последовательных (элементарных) стадий. Детальное описание совокупности этих стадий называется **механизмом**.

**Механизм реакции** – гипотеза, предлагаемая для объяснения экспериментальных данных.

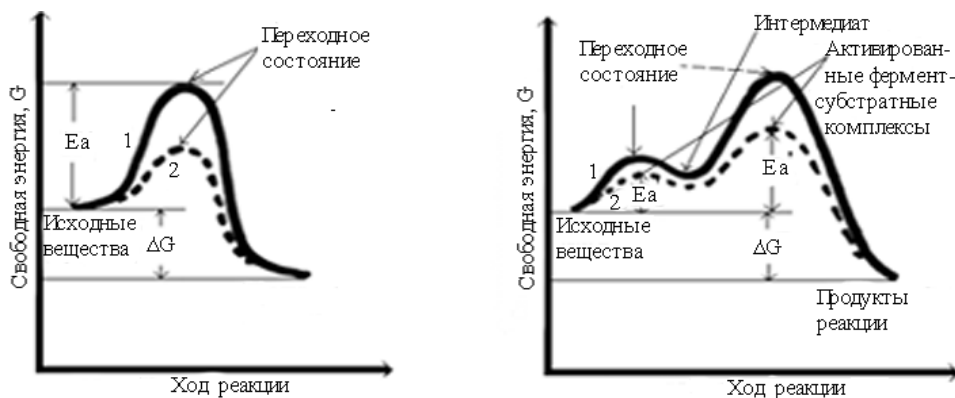
Он может уточняться и даже меняться с появлением новых фактов, с совершенствованием наших знаний.

Механизм реакции должен согласовываться со стереохимией и кинетикой процесса.

Общая скорость сложной химической реакции определяется (*лимитируется*) скоростью её наиболее медленной стадии, а скорость составляющих элементарных реакций – их **энергией активации  $E_a$** .

Последняя необходима для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к взаимодействию. Её можно определить также как энергию, необходимую для достижения системой **переходного состояния**, иначе называемого активированным комплексом, превращение которого в продукты реакции происходит уже самопроизвольно. Чем меньше величина энергии активации реакции, тем выше её скорость. В случае многоступенчатых процессов некоторые стадии включают образование **интермедиатов** – промежуточных нестабильных частиц. В качестве интермедиатов часто выступают органические ионы или радикалы. Их относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования растёт с увеличением возможности рассредоточения, т.е. *делокализации* заряда или неспаренного электрона в данной частице.

Ниже приводятся *типичные энергетические диаграммы для некатализируемых и катализируемых процессов.*



1 – некатализируемая реакция

2 – катализируемая реакция

Катализатор существенно понижает величину энергии активации и тем самым увеличивает скорость химической реакции. При этом он не влияет на положение равновесия между исходными и конечными продуктами, т.е. на изменение свободной энергии процесса  $\Delta G$ . Для реакций, происходящих *в организме (in vivo)*, особенно важен **ферментативный катализ**, который

осуществляется при помощи **ферментов** (энзимов) – высокоспецифичных катализаторов белковой природы.

При рассмотрении биохимических процессов реагентами считают ферменты, а вещества, подвергающиеся их действию – субстратами.

Знание теоретических основ реакций закладывает фундамент для обобщения разрозненных опытных данных, помогает увидеть сходство и отличие между разнообразными химическими, а также биохимическими реакциями, наконец, помогает управлять ходом того или иного процесса.

### *1. Классификация органических реакций и реагентов*

Органические реакции классифицируются несколькими способами.

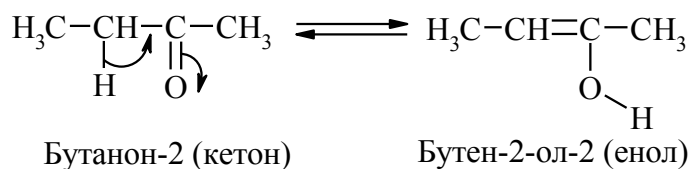
I. В соответствии с конечным результатом органические реакции делят на несколько основных типов:

1. **Реакции замещения** (символ **S** от «substitution» – замещение). Для насыщенных углеводородов характерны реакции **радикального замещения** – символ **S<sub>R</sub>**, для ароматических соединений – реакции **электрофильного замещения** – символ **S<sub>E</sub>**, для спиртов и галогенопроизводных – реакции **нуклеофильного замещения** – символ **S<sub>N</sub>**.

2. **Реакции присоединения** (символ **A** от «addition» – прибавление). Для ненасыщенных углеводородов характерны реакции **электрофильного присоединения** – символ **A<sub>E</sub>**, для альдегидов и кетонов – реакции **нуклеофильного присоединения** – символ **A<sub>N</sub>**.

3. **Реакции элиминирования или отщепления** (символ **E** от «elimination» – отщепление) – обратные реакциям присоединения.

4. **Реакции перегруппировки**. В ходе перегруппировок происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп от одного участка молекулы к другому. Например, обратимая миграция протона между кислородом и углеродом (**кето-енольная таутомерия**), сопровождающаяся перестройкой связей:



5. **Реакции окисления** (отдача электронов, изменение степени окисления реакционного атома углерода).

6. **Реакции восстановления** (прием электронов, изменение степени окисления).

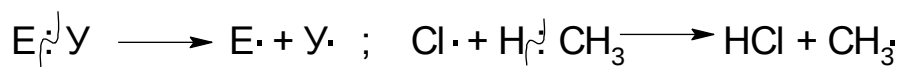
## II. По механизму реакции.

Типы механизмов определяются тем, каким образом разрывается связь между атомами в субстрате и реагенте при проведении реакции.

### 1. Радикальные реакции (символ **R**).

**Радикальные реагенты** (радикалы) – свободные атомы или частицы с неспаренным электроном (парамагнитные частицы). Радикальные реагенты образуются в результате *гомолитического разрыва* ковалентной связи (гомолиз), при котором каждый из обоих ранее связанных атомов оставляет у себя по одному электрону. **Гомолизу** подвергаются неполярные или малополярные ковалентные связи типа С-С или С-Н, образованные общей парой электронов, реакции носят *цепной характер*.

В общем виде ниже показан такой разрыв связи для молекулы Е-У (где Е и У обозначают атомы или группы атомов, связанные обычной ковалентной связью):



Такой разрыв происходит при **облучении** (ультрафиолетовом, радиационном), **высокой температуре**, а также **проведении реакции в газовой фазе**. Примеры радикальных реагентов:

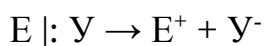


2. **Ионные или гетеролитические реакции** (электрофильные, нуклеофильные).

В ионных реакциях происходит **гетеролитический разрыв** ковалентной связи (**гетеролиз**). Гетеролизу подвергаются ковалентные связи сильно поляризованные.

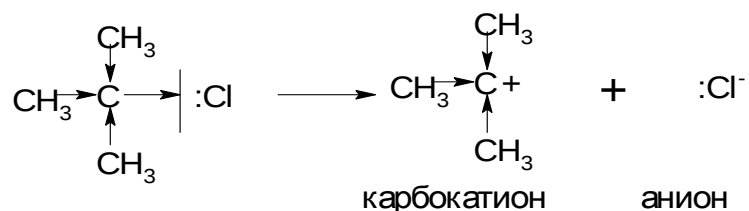


При этом связующая электронная пара отходит к более электроотрицательному атому, в результате образуются катионы и анионы.

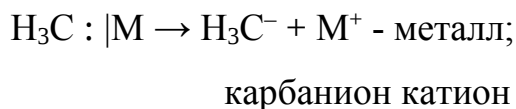


В качестве промежуточных частиц в ионных реакциях часто участвуют **карбокатионы** и **карбанионы**.

**Карбокатион** – частица органической молекулы с положительным зарядом на атоме углерода:



**Карбанион** – частица органической молекулы с отрицательным зарядом на атоме углерода:



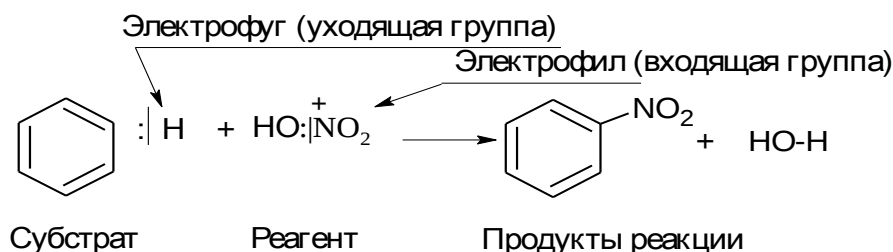
Способ разрыва связи определяет *тип реагента*, с которым будет реагировать субстрат. Большинство реагентов, участвующих в ионных (гетеролитических) реакциях, делятся на две категории:

1. Электрофильные реагенты (**электрофилы**), символ  $\text{E}^+$ ;
2. Нуклеофильные реагенты (**нуклеофилы**), символ  $\text{N}^-$ , или  $\text{Nu}^-$ .

**Электрофильные реагенты** (электрофилы) – частицы с неполностью заполненным валентным электронным уровнем. Эти частицы, имея недостаток электронной плотности, образуют новую ковалентную связь за счет электронной пары субстрата. В предельном случае такие частицы могут нести полный положительный заряд – протон  $\text{H}^+$ , катион  $\text{Br}^+$ , катион нитроила  $\text{NO}_2^+$ ,

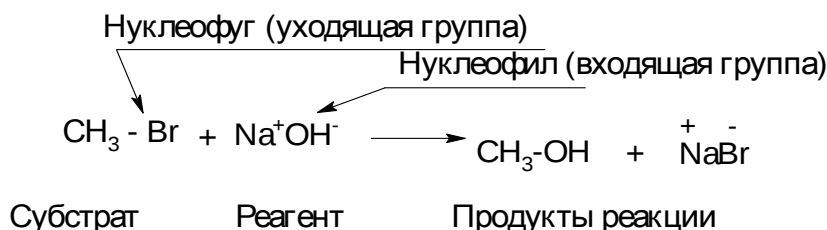
карбокатионы  $R_3C^+$  или быть электронейтральными, например, триоксид серы  $SO_3$ .

### Электрофильная реакция замещения ( $S_E$ ):



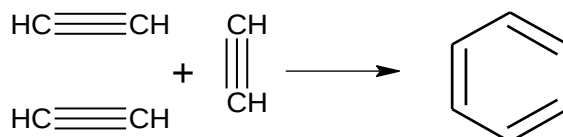
**Нуклеофильные реагенты** (нуклеофилы) – частицы, имеющие электронную пару на внешнем электронном уровне. За счет этой пары такие реагенты могут образовывать новую ковалентную связь. Они могут быть отрицательно заряженными – гидрид-ион  $H^-$ , хлорид-ион  $Cl^-$ , гидропероксид-ион  $HOO^-$ , алкоксид-ион  $RO^-$ , или электронейтральными. В таком случае их нуклеофильность обусловлена наличием  $p$  или  $\pi$ -электронов –  $H_2O$ ,  $NH_3$ ;  $CH_2=CH_2$ ,  $C_6H_6$ .

### Нуклеофильная реакция замещения ( $S_N$ ):



## 3. Синхронные, согласованные или перициклические реакции

Отличаются от указанных выше типов реакций тем, что разрыв старых связей и образование новых происходит здесь одновременно без участия радикальных или заряженных (ионных) частиц, т.е. **синхронно**. В качестве примера можно привести синтез бензола из ацетилена:



Такого типа реакции протекают при облучении или нагревании. Для них теряет смысл понятие реагента и субстрата.

## 2. Кислотность и основность органических соединений

Со строением и реакционной способностью тесно связаны кислотные и основные свойства органических соединений. Однако для них неприменима хорошо известная в неорганической химии теория электролитической диссоциации. Для оценки кислотности и основности органических соединений наибольшее значение имеют две теории – теория Бренстеда (протолитическая) и теория Льюиса (электронная).

### Кислотность и основность по Бренстеду.

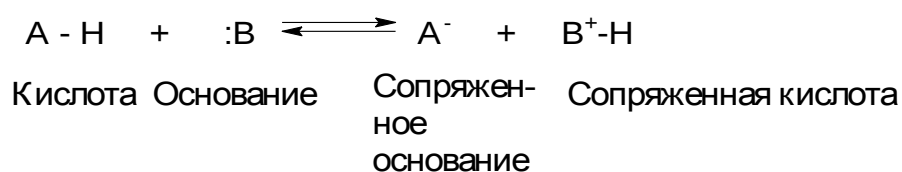
По теории Бренстеда кислотность и основность соединений связывается с переносом протона  $H^+$ .

**Кислоты Бренстеда** (протонные кислоты) – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов).

**Основания Бренстеда** – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).

Кислотность и основность являются не абсолютными, а относительными свойствами соединений: кислотные свойства обнаруживаются лишь в присутствии оснований, основные свойства – только в присутствии кислот.

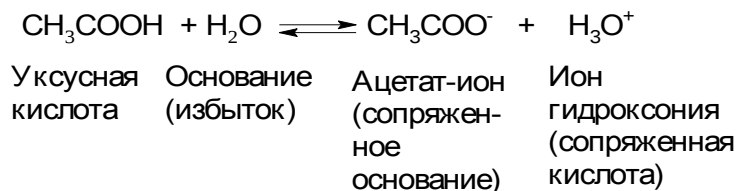
Реакцию между кислотой и основанием в общем виде можно представить следующим образом:



Кислота  $A-H$  и сопряженное основание  $A^-$ , а также основание  $:V$  и сопряженная кислота  $V^+-H$ , связанные процессами присоединения и отщепления протона, образуют **кисотно-основные пары**. Кислота и основание в кислотно-основной паре взаимосвязаны: чем сильнее (слабее) кислота, тем слабее (сильнее) сопряженное основание. Например, хлороводородная кислота  $HCl$  сильнее, чем циановодородная кислота  $HCN$ , и поэтому цианид-ион  $CN^-$  будет более сильным основанием, чем хлорид-ион.

### Кислоты Бренстеда

Кислотность обычно определяется по отношению к воде как к основанию. Количественно она оценивается константой равновесия (K) реакции, заключающейся в переносе протона от кислоты к основанию (протолитическая реакция):



Константа кислотности  $K_a$  определяется по следующему уравнению:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Чем больше величина  $K_a$ , тем сильнее кислота. В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, т.е. в зависимости от строения кислотного центра, брэнстедовские кислоты делятся на четыре основных типа:

O – H -кислоты: карбоновые кислоты, фенолы, спирты;

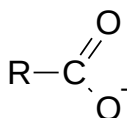
S – H -кислоты: тиолы;

N – H -кислоты: амиды, амины, имиды;

C – H -кислоты: углеводороды и их производные.

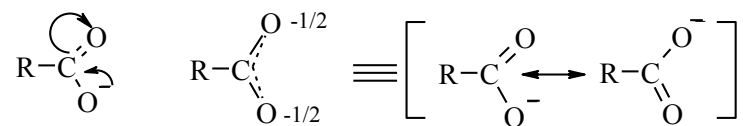
За исключением карбоновых кислот большинство органических соединений имеют довольно слабые кислотные свойства ( $pK_a > 15$ ,  $pK_a = -\lg K_a$ ), которые обычно нельзя обнаружить с помощью индикаторов.

Сравнительный анализ силы кислот проводят путем сопоставления стабильности (устойчивости) соответствующих сопряженных оснований (анионов). Чем стабильнее анион, тем сильнее сопряженная кислота. Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. Наиболее стабильным из органических анионов является анион карбоновой кислоты, *карбоксилат-ион*:

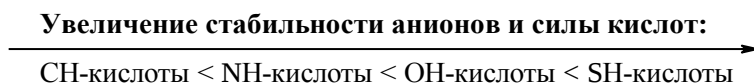


Данный ион – классический пример частицы, имеющей мезомерное строение. **Мезомерия** (сопряжение) – выравнивание связей и зарядов в

молекуле, приводящее к ее стабилизации. В карбоксилат-ионе отрицательный заряд за счет **p**, **π**-сопряжения поровну распределен между атомами кислорода и обе углерод-углеродные связи имеют одинаковую длину. Ниже приведены различные способы изображения делокализации электронной плотности в карбоксилат-ионе:



Для кислот Бренстеда, содержащих одинаковые алифатические или одинаковые ароматические радикалы, стабильность их анионов, а, следовательно, и кислотность, зависит от электроотрицательности и поляризуемости атомов в кислотном центре.



При одинаковой природе атома в кислотном центре большое влияние на кислотность оказывает строение связанного с ним радикала. В алифатических кислотах и спиртах при переходе от первого к последующим гомологам увеличение длины углеводородного радикала и его разветвленности приводит к уменьшению кислотности.

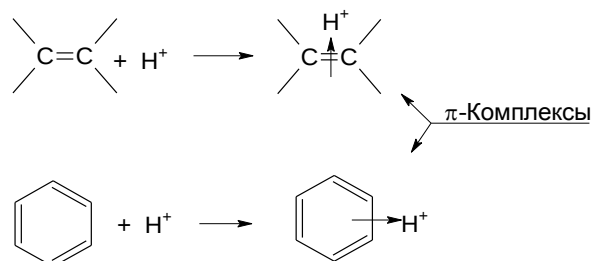
Заместители, введенные в алифатические и ароматические радикалы, оказывают влияние на кислотность соединений.

Электроноакцепторные заместители (ЭА) способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность; электронодонорные заместители (ЭД), наоборот, понижают её.

### Основания Бренстеда

Основания Бренстеда для образования ковалентной связи с протоном должны содержать или электроны **π**-связи, или свободную электронную пару, в качестве которой чаще всего используются **p**-электроны гетероатомов кислорода, азота, серы, галогенов и других элементов. Основания Бренстеда делятся на две группы: **π**-основания и **p**-основания (ониевые)

В  $\pi$ -основаниях, к которым относятся алкены, алкадиены, арены, центром основности, т.е. местом присоединения протона, являются электроны  $\pi$ -связи, благодаря которым образуются *короткоживущие частицы*, называемые  $\pi$ -комплексам:

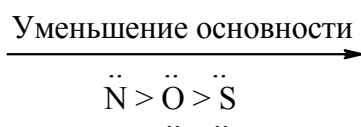


Для  $\pi$ -комплексов характерно отсутствие преимущественной связи между протоном и одним из атомов углерода кратной связи.

**Ониевые основания** (р-основания) классифицируются в зависимости от *природы гетероатома*, к неподеленной паре электронов которого присоединяется протон, т.е. в зависимости от центра основности:

- а) аммониевые (центр основности -  $\text{:N}^{\cdot\cdot}, =\text{N}^{\cdot\cdot-}, \equiv\text{N}^{\cdot\cdot}$ ) - амины, нитрилы, пиридин
- б) оксониевые (центр основности -  $-\ddot{\text{O}}-$ ,  $=\ddot{\text{O}}$ ) - спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, функциональные производные кислот
- в) сульфониевые (центр основности -  $-\ddot{\text{S}}-$ ) - тиоспирты, тиозфиры

Чем больше электроотрицательность атома, тем прочнее удерживается его неподеленная пара электронов и тем меньше основность соединения. Так оксониевые основания слабее аммониевых. На основность оказывает влияние поляризуемость гетероатомов (сульфониевые основания слабее оксониевых). Влияние заместителей на основность определяется главным образом их электронными эффектами и взаимодействием с растворителем: электронодонорные заместители увеличивают основность, электроноакцепторные – уменьшают.



Некоторые органические соединения обладают одновременно и кислотными и основными свойствами, т.е. являются **амфотерными**. Это

обуславливает их межмолекулярную ассоциацию за счет водородных связей (спирты, карбоновые кислоты). Амфотерные соединения могут существовать в виде внутренних солей, как, например,  $\alpha$ -аминокислоты.

### Кислоты и основания Льюиса

Дж. Льюисом была предложена более общая теория кислот и оснований, опирающаяся на строение внешних электронных оболочек атомов. По теории Льюиса кислотные и основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать электронную пару с образованием связи.

**Кислота Льюиса** – это акцептор электронной пары, в гетеролитических реакциях участвует как **электрофильный реагент**, например, галогениды ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.), катионы металлов, протон.

**Основание Льюиса** – это донор электронной пары, в гетеролитических реакциях участвует как **нуклеофильный реагент**, например, амины, спирты, простые эфиры и др.

Достоинством теории Льюиса является применимость к широкому кругу органических реакций.

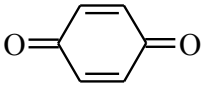
### Жесткие и мягкие кислоты и основания Льюиса

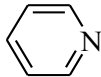
Экспериментальное развитие теории Льюиса привело к созданию принципа жестких и мягких кислот и оснований (Пирсон Р.).

По теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) кислоты и основания Льюиса делятся на жесткие и мягкие (см. табл. 6)

Таблица 6

#### *Жесткие и мягкие кислоты и основания*

| Основания                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                           | Кислоты                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| жесткие                                                                                                                                                                                                                | мягкие                                                                                                                                                                                                    | жесткие                                                                                                                                                                        | мягкие                                                                                                                                                                        |
| $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HO}^-$ ,<br>$\text{ROH}$ , $\text{RO}^-$ ,<br>$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_2^-$ ,<br>$\text{RNH}_2$ , $\text{RNH}^-$ ,<br>$\text{ROR}$ , $\text{RCOO}^-$ ,<br>$\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ | $\text{RSR}$ , $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$ ,<br>$\text{H}^-$ , $\text{I}^-$ ,<br>$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$<br> | $\text{H}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ ,<br>$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ ,<br>$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ ,<br>$\text{AlCl}_3$ ,<br>$\text{RC}^+=\text{O}$ | $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ ,<br>$\text{I}^+$ , $\text{Br}^+$ ,<br> |
| Промежуточные                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                               |

|                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Br <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ,  | Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Жесткие основания** – это донорные частицы, обладающие высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудно окисляющиеся. Термин "жесткое основание" подчеркивает, что соединение прочно удерживает свои электроны. Донорными атомами в жестких основаниях могут быть кислород, азот, фтор, хлор.

**Мягкие основания** – это донорные частицы с низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью, довольно легко окисляющиеся. Они слабо удерживают свои валентные электроны. В качестве доноров электронов выступают атомы углерода, серы, йода.

**Жесткие кислоты** – это кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, и, следовательно, обладают высоким положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Низшая свободная молекулярная орбиталь жестких кислот, на которую переходят электроны донора, имеет низкую энергию.

**Мягкие кислоты** – это кислоты Льюиса, которые содержат акцепторные атомы большого размера, с малым положительным зарядом, с небольшой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Низшая свободная молекулярная орбиталь этих соединений имеет высокую энергию.

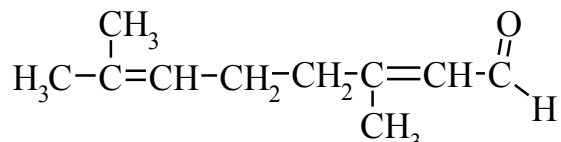
Суть принципа ЖМКО состоит в том, что жесткие кислоты преимущественно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Это выражается в большей скорости реакции и в образовании более устойчивых соединений, так как взаимодействие между орбиталями с близкими энергиями эффективнее, чем между орбиталями, имеющими разную энергию. Знание этого принципа полезно в качестве общетеоретической основы различных взаимодействий органических соединений.

## Задания для самостоятельной работы студентов

### I. Основы строения органических соединений

1. В состав жиров входит спирт глицерин (пропантриол-1,2,3). Напишите его структурную формулу.

2. Цитраль, использующийся в глазной и стоматологической практике, имеет строение:

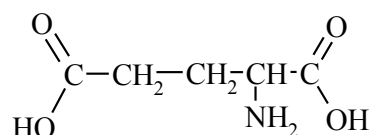


Назовите соединение по номенклатуре ИЮПАК.

3. В плодах рябины содержится значительное количество яблочной кислоты, которая является 2-гидроксипентандиовой кислотой. Напишите её структурную формулу.

4. Трихлорэтилен – средство для ингаляционного наркоза – называется 1,1,2-трихлорэтен. Напишите его структурную формулу. К какому классу соединений он относится?

7. Глутаминовая кислота, входящая в состав белков, имеет строение:

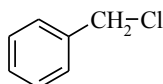
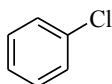


Назовите это соединение по ИЮПАК.

8. Метанол, вызывающий тяжелые отравления, имеет строение  $\text{CH}_3\text{OH}$ . К какому классу соединений относится?

9. Дайте определение следующих понятий: сопряжение, энергия сопряжения (делокализации), индуктивный и мезомерный эффекты, электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители.

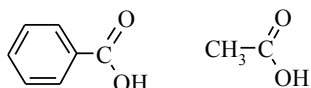
10. Укажите вид и знак электронных эффектов атома хлора в хлорбензоле и хлористом бензиле:



11. Каким заместителем (ЭД или ЭА) является гидроксигруппа в молекулах фенола и этилового спирта?

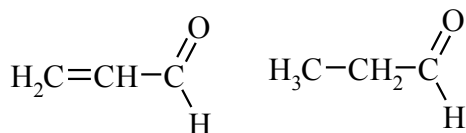
12. Укажите вид и знак электронных эффектов карбоксильной группы в акриловой  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  и пропионовой  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$  кислотах. Обозначьте эффекты графически.

13. Укажите вид и знак электронных эффектов карбоксильной группы в бензойной и уксусной кислотах:



Обозначьте эффект графически.

14. Укажите вид и знак электронных эффектов альдегидной группы в акролеине и в пропионовом альдегиде:



Обозначьте эффекты графически.

15. Какой вид сопряжения ( $\pi,\pi$  или  $p,\pi$ ) осуществляется в молекулах изопрена, бутадиена-1,3, анилина?

16. Выскажите суждение о перераспределении электронной плотности в диеновом фрагменте молекулы сорбиновой кислоты



в сравнении с бутадиеном-1,3.

17. Дайте определение следующих понятий: строение органических соединений, изомерия, конфигурация, конформация.

18. Напишите изомеры бутана и бутена, дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК и объясните, почему бутен имеет больше изомеров?

19. Изобразите пространственную конфигурацию метана, назовите его форму. Чему равны валентные углы?

20. Изобразите пространственную конфигурацию этилена и объясните особенности его строения.

21. Изобразите в проекции Ньюмена заторможенную и заслоненную конформации этана; хлорэтана; этанола; коламина (2-аминоэтанола-1).
22. Какая из конформаций циклогексана будет наиболее выгодной? Изобразите её и поясните.
23. В чем особенность конформаций органических соединений, имеющих длинные цепи? Назовите наиболее характерные для них виды конформаций.
24. Дайте понятие реакций радикального замещения ( $S_R$ ) на примере галогенирования метана. Каков механизм цепных процессов?
25. Напишите реакции хлорирования и бромирования этана, пропана, бутана, изобутана. Опишите механизм этих реакций.
26. Поясните значение реакции нитрования изогексана (реакции Коновалова).
27. Напишите реакцию окисления октадекана и объясните ее народнохозяйственное значение.
28. Объясните механизм реакций электрофильного присоединения ( $A_E$ ) на примере бромирования этилена. Покажите её пространственную направленность.
29. Напишите реакции гидрогалогенирования этена, пропена, бутена-1; 2-метилпропена. Сравните реакционную способность пропена и 2-метилпропена с этеном в реакциях электрофильного присоединения ( $A_E$ ). Объясните правило Марковникова. Возможно ли отступление от этого правила?
30. Напишите реакцию окисления пропена перманганатом калия в щелочной среде (реакция Вагнера) и объясните, почему она используется как качественная реакция на кратную связь?
31. Напишите реакцию взаимодействия этина с водой (реакция Кучерова), назовите продукт реакции и проведите его дальнейшее окисление и гидрирование. Объясните народнохозяйственное значение этих превращений.
32. Напишите реакции гидрирования и галогенирования бутадиена-1,3 и объясните их особенности, связанные с электронным строением.

33. С помощью каких реакций можно определить наличие кратной связи в органическом соединении?

34. Реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ) ароматических углеводородов. Поясните общий принцип реакций  $S_E$ .

35. Напишите реакцию нитрования толуола (метилбензола). По какому механизму она протекает? Покажите ориентирующее действие метильной группы.

36. Напишите реакцию сульфирования аминбензола (анилина). По какому механизму она протекает? Покажите ориентирующее действие аминогруппы.

37. Напишите реакцию бромирования метилбензола (толуола). Опишите механизм и покажите ориентирующее действие метильной группы. Что легче бромруется толуол или бензол и почему?

38. Напишите реакцию нитрования нафталина. По какому механизму она протекает?

39. Проведите мягкое и энергичное окисление нафталина. В состав каких биологически важных веществ входит 1,4-нафтохинон?

40. Приведите строение нафталина и объясните, почему нафталин является ароматическим соединением.

41. Объясните общий механизм реакций нуклеофильного замещения  $S_N$  у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода; покажите особенности  $S_N1$  и  $S_N2$  реакций.

42. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения кислотности: этиловый спирт, этилмеркаптан, фенол. Обоснуйте ваше решение, исходя из стабильности соответствующих анионов.

43. Какие соединения получаются при окислении первичного и вторичного пропиловых спиртов? Напишите схемы реакций.

44. Покажите образование межмолекулярной водородной связи на примере этилового спирта. Как это явление отражается на температуре кипения спирта?

45. Расположите в ряд по уменьшению кислотности следующие спирты: метиловый, трет-бутиловый, изопропиловый. Обоснуйте ваше решение основываясь на стабильности соответствующих алкоксид-ионов.

46. Расположите в ряд по уменьшению кислотности следующие соединения: пропиловый спирт, этиленгликоль, глицерин. Обоснуйте ваше решение, основываясь на стабильности соответствующих анионов.

47. Приведите качественную реакцию на многоатомные спирты.

48. Какие соединения называются хелатными? Приведите формулу глицерата меди.

49. Каким способом можно различить пирокатехин, резорцин, гидрохинон? Какое соединение получается при окислении гидрохинона?

50. В чем заключается роль кислотного катализа в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования в ряду спиртов? Почему могут конкурировать реакции  $S_N$  и  $E$ ?

51. Как определить доброкачественность диэтилового эфира?

52. Каков общий принцип реакций нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ) альдегидов и кетонов?

53. Напишите реакцию взаимодействия диметилкетона (ацетона) с синильной кислотой  $HCN$  в щелочной среде. Опишите механизм.

54. Напишите реакцию последовательного получения полуацетала и диэтилацетала уксусного альдегида. Объясните роль катализатора.

55. Напишите реакцию получения гексаметилентетрамина (уротропина). Какое медицинское значение имеет уротропин и кем он впервые был получен?

56. Напишите реакцию альдольного присоединения шести молекул формальдегида на примере получения аккрозы. Какое значение она имеет для понимания эволюции органического мира?

57. Напишите реакцию диспропорционирования (реакция Канниццаро) бензойного альдегида. Опишите механизм. Какая особенность в строении предопределяет участие бензальдегида в этой реакции?

58. Напишите реакцию окисления формальдегида оксидом серебра в водном растворе аммиака. Какое значение и распространенное название имеет данная реакция?

59. Напишите реакцию окисления уксусного альдегида гидроксидом меди (реакцию Троммера). Укажите, какие изменения в окраске происходят в процессе реакции и какой недостаток она имеет?

60. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие кислоты:

$\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ ,  $\text{HOOC-COOH}$ . Результат поясните.

61. Напишите схему диссоциации уксусной кислоты. Приведите электронное строение карбоксилат-аниона. Чем объяснить его стабильность?

62. Напишите реакции декарбоксилирования малоновой и янтарной кислот. Назовите полученные продукты.

63. Опишите механизм реакции этерификации, используя в качестве исходных продуктов этиловый спирт и масляную кислоты. Каким образом можно увеличить процент выхода конечного продукта?

64. Напишите реакцию, происходящую при нагревании янтарной кислоты. Назовите продукт реакции.

65. Напишите реакцию получения неполного и полного амида малоновой кислоты.

66. Напишите *цис*- и *транс*-изомеры бутендиовой кислоты. Как доказать, что один из этих изомеров – малеиновая кислота, является *цис*-изомером?

### Алканы и алкены

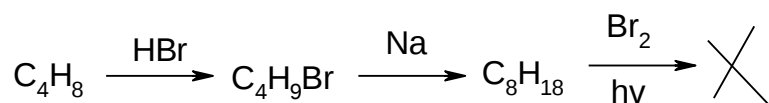
1. Предложите схему синтеза приведенных ниже соединений, используя только неорганические соединения:

- 1) из бутана 2-бутен;
- 2) из пропена 2-гексен;
- 3) из 1-бутена 2-бутен;
- 4) из пропана тетраметилэтилен;
- 5) из пропана пропилен;
- 6) из ацетона 2-бромпропан;
- 7) из 1-бромпропана 2-пентен (используя реакцию Виттига);
- 8) из ацетата натрия 2-бромбутан;

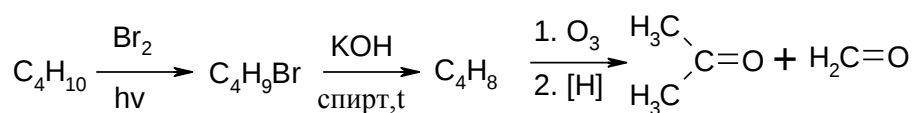
- 9) из бутена этан;
- 10) из этилена 2-бутен;
- 11) из 2-метилпропана 2,2,3,3-тетраметилбутан;
- 12) из этилиодида пропаналь;
- 13) из метана этан;
- 14) из 1-пропанола 2,3-диметил-2-бутен;
- 15) из пропена 1-хлорпропан;
- 16) из изобутилена 2,4-диметил-2-гексен;
- 17) из 1-бромбутана 2-пропионовую кислоту;
- 18) из пропана 2,3-диметил-2-бутен;
- 19) из этана бутан;
- 20) из пропена 2-гексен

2. Определите строение соединения:

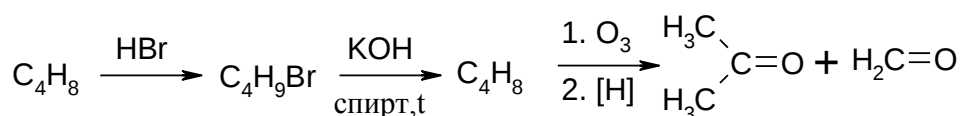
1) состава  $C_4H_8$ , которое:



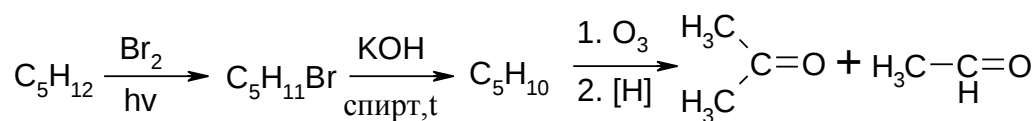
2) состава  $C_4H_8$ , которое:



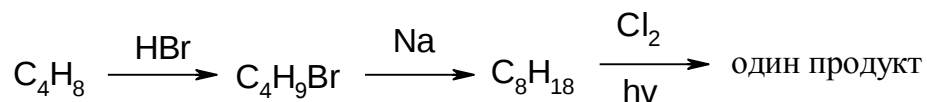
3) состава  $C_4H_8$ , которое:



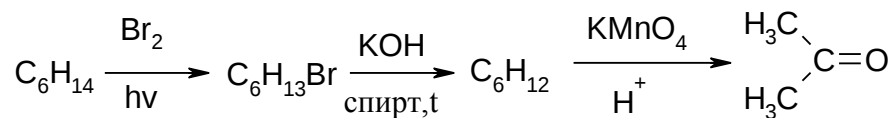
4) состава  $C_5H_{12}$ , которое:



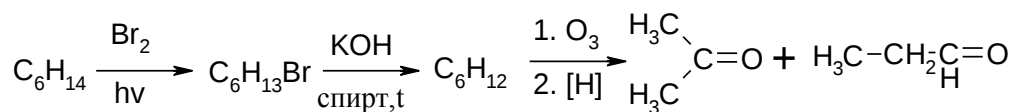
5) состава  $C_4H_8$ , которое:



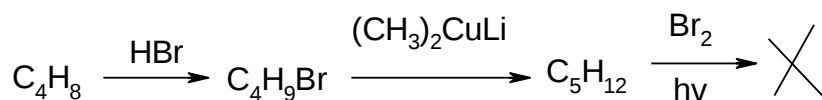
6) состава  $C_6H_{14}$ , которое:



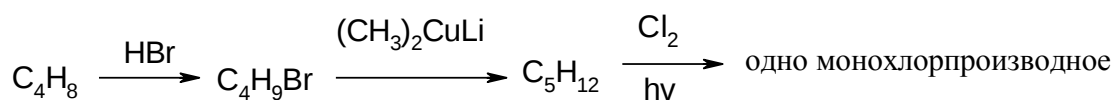
7) состава  $C_6H_{14}$ , которое:



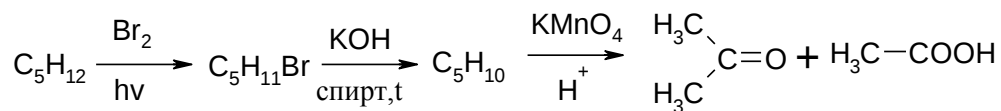
8) состава  $C_4H_8$ , которое:



9) состава  $C_4H_8$ , которое:



10) состава  $C_5H_{12}$ , которое:



### Алкины, диены

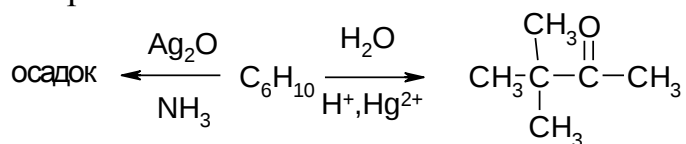
1. Предложите схему синтеза приведенных ниже соединений, используя только неорганические соединения:

1) из неорганических реагентов  $CH_2=CHCN$ ;

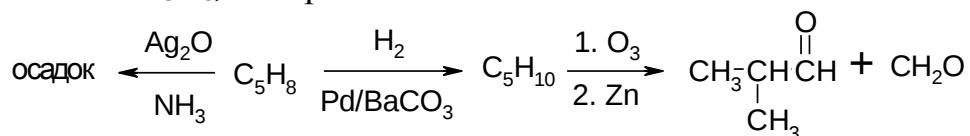
- 2) из 2-метилбутана 2-метил-1,3-бутадиен;
- 3) из 1-бутена 1,3-бутадиен;
- 4) из неорганических реагентов метилэтилкетон;
- 5) из ацетилена 1,3-бутадиен;
- 6) из пропана и формальдегида 1,3-бутадиен;
- 7) из этилена ацетилен;
- 8) из ацетилена нитрилциклогексен-2-карбоновой кислоты;
- 9) из 2-бутена 2-бутин;
- 10) из неорганических реагентов хлоропрен;
- 11) из пропена аллен;
- 12) из 2-бутена метилэтилкетон;
- 13) из неорганических реагентов 1,3-бутадиин;
- 14) из 1,3 бутадиена метилэтилкетон;
- 15) из пропина 1-бромпропан;
- 16) из неорганических реагентов 1,4-дибромбутан;
- 17) из неорганических реагентов винилацетилен;
- 18) из пропена пропин

2. Определите строение соединения:

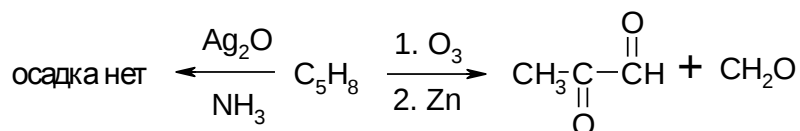
1) состава  $C_6H_{10}$ , которое:



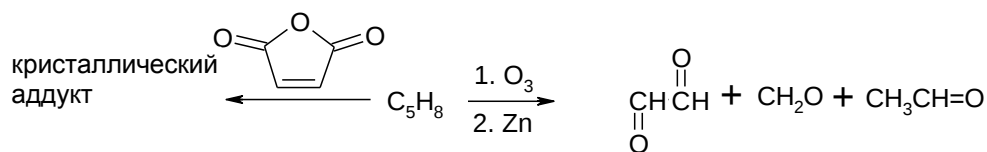
2) состава  $C_5H_8$ , которое:



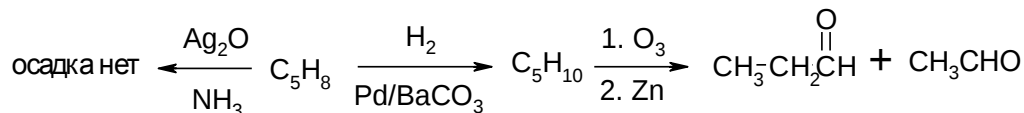
3) состава  $C_5H_8$ , которое:



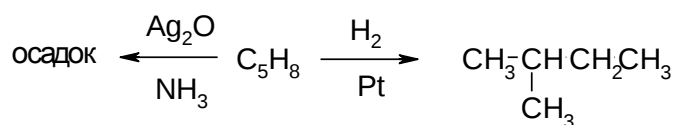
4) состава  $C_5H_8$ , которое:



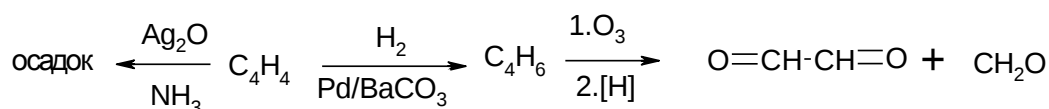
5) состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое:



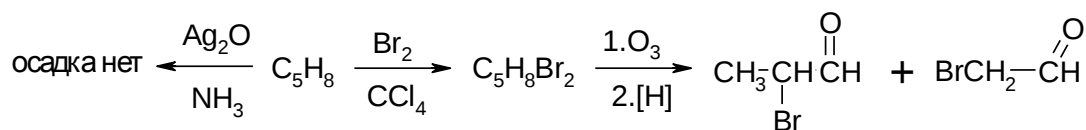
6) состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое:



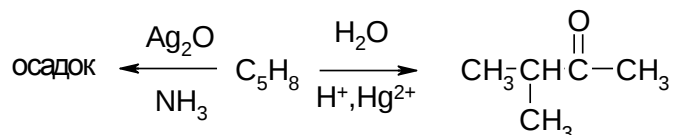
7) состава  $\text{C}_4\text{H}_4$ , которое:



8) состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое:



9) состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ , которое:



## Циклоалканы и арены

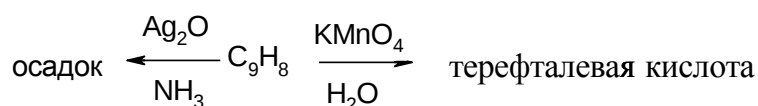
1. Предложите схему синтеза приведенных ниже соединений, используя только неорганические соединения:

- 1) из бензола м-нитрохлорбензол;
- 2) из пропилена циклопропан;
- 3) из циклогексена цикlopентанон;
- 4) из бензола о-нитрохлорбензол без примеси п-изомера;
- 5) из толуола м-нитробензойную кислоту;

- 6) из бромциклогексана цикlopентан;
- 7) из толуол о-хлортолуол без примеси п-изомера;
- 8) из циклогексена бромциклопентан;
- 9) из метилциклопропана 2-бутен;
- 10) из бензола 4-хлор-3-нитроэтилбензола;
- 11) из бензола 2-хлор-5-нитробензолсульфокислоты;
- 12) из бензола 2-бром-4-нитробензойной кислоты;
- 13) из бензола 3-бром-5-нитробензолсульфокислоты;
- 14) из бензола 4-хлор-2-нитробензойной кислоты;
- 15) из бензола 2-бром-5-нитробензолсульфокислоты;
- 16) из бензола 3-нитро-5-сульфобензойной кислоты;
- 17) из циклогексена цикlopентан;
- 18) из толуола 2-хлорбензойную кислоту без примеси п-изомера

2. Определите строение соединения:

1) состава  $C_9H_8$  которое:



2) состава  $C_{10}H_{10}$  которое:

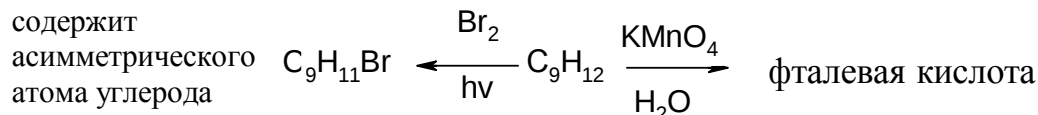
- а) реагирует с водой в присутствие сульфата ртути, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра;
- б) при окислении образует терефталевую кислоту.

3) состава  $C_9H_8$ , которое:

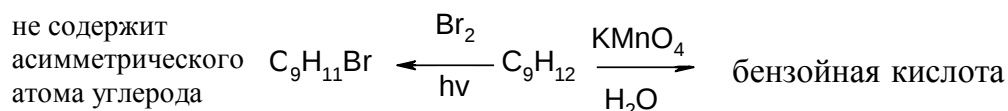
не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует дикарбоновую кислоту с несогласованной ориентацией заместителей мононитрование которой приводит к одному изомеру.

4) состава  $C_8H_{10}$ , при окислении которого образуется дикарбоновая кислота с согласованной ориентацией заместителей.

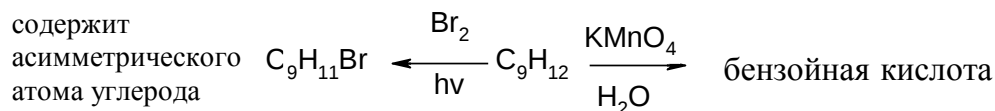
5) состава  $C_9H_{12}$ , которое:



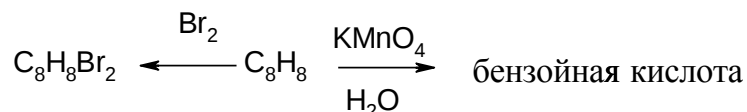
6) состава  $C_9H_{12}$ , которое:



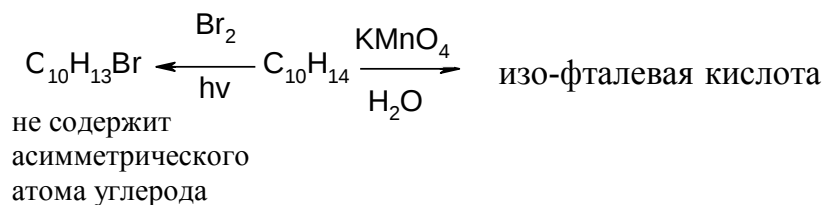
7) состава  $C_9H_{12}$ , которое:



8) состава  $C_8H_8$ , которое:



9) состава  $C_{10}H_{14}$ , которое:



## Галогенопроизводные и металлоорганические соединения

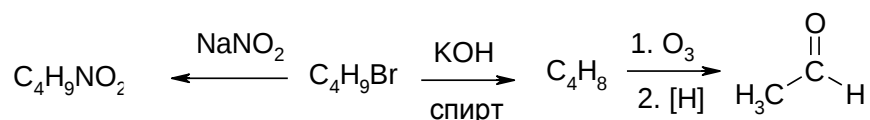
1. Предложите схему синтеза приведенных ниже соединений, используя только неорганические соединения:

- 1) из бромбензола п-нитрофенол;
- 2) из бензола и окиси этилена β-бромэтилбензол;
- 3) из хлорбензола п-нитроанилин;
- 4) из пропилена и этилформиата 4-хлоргептан;

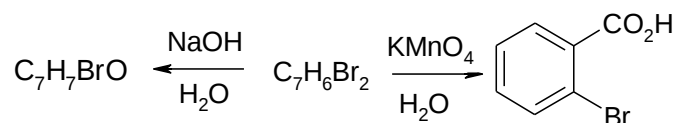
- 5) из (S)-2-иодбутана (S)-2-нитробутан;
- 6) из хлорбензола о-нитрофенол (без примеси п-изомера);
- 7) из метил иодида и аллилхлорида 1-бутен;
- 8) из бромбензола и этилформиата дифенилуксусную кислоту;
- 9) из (S)-2-иодбутана нитрил (S)-2-метилбутовой кислоты;
- 10) из 1-бромбутана дибутилкетон;
- 11) из пропилена масляную (бутановую) кислоту;
- 12) из хлорбензола 4-нитро-2-хлоранилин;
- 13) из бензола фенол;
- 14) из иодистого этила и этиленоксида пентановую кислоту;
- 15) из 1-бутанола нитрил пентановой кислоты;
- 16) из бромбензола 4-нитро-2-бромфенол;
- 17) из этилового спирта нитрил пропионовой кислоты;
- 18) из этанола бутанол

2. Определите строение соединения:

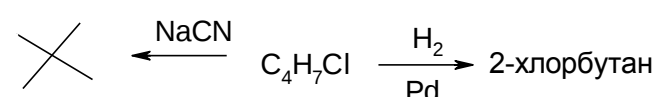
1) состава  $C_4H_9Br$  которое:



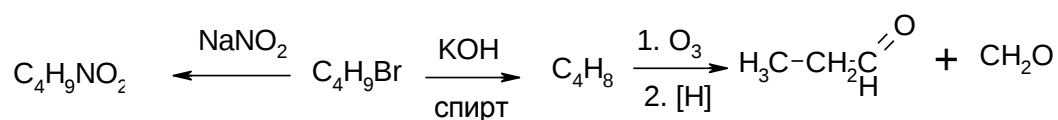
2) состава  $C_7H_6Br_2$  которое:



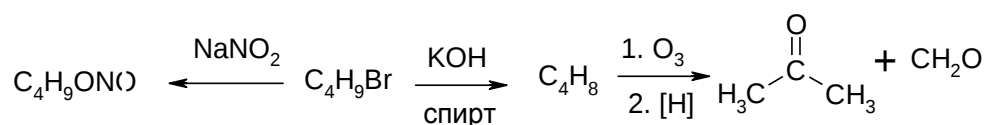
3) состава  $C_4H_7Cl$  которое:



4) состава  $C_4H_9$  которое:



- 5) состава  $C_8H_8ClBr$ , которое обладает оптической активностью, при взаимодействии с водой превращается в  $C_8H_9BrO$ . При окислении исходного соединения образуется  $C_7H_5BrO_2$ , последнее при бромировании образует один изомер.
- 6) состава  $C_8H_8ClNO_2$ , которое при взаимодействии с водой превращается в  $C_8H_9NO_3$ , при окислении последнего образуется соединения состава  $C_7H_5NO_4$  с несогласованной ориентацией заместителей.
- 7) состава  $C_7H_7Br$ , которое при нагревании со щелочью под давлением образует два изомера  $C_7H_8O$ , а при окислении исходного образуется  $C_7H_7BrO_2$  с согласованной ориентацией заместителей.
- 8) состава  $C_8H_8ClNO_2$ , которое не реагирует с водой, но реагирует с водным раствором щелочи, образуя  $C_8H_9NO_3$ . При окислении исходного образуется  $C_7H_5NO_4$  с согласованной ориентацией заместителей.
- 9) состава  $C_4H_9Br$  которое:



### Медико-биологическое значение и применение отдельных представителей различных классов органических соединений

**Метан** – образуется из клетчатки под действием микроорганизмов и содержится в газах кишечника. В большом количестве (до 98%) содержится в природном газе и широко используется в качестве топлива и химического сырья.

**Вазелин** – смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом атомов углерода от 12 до 25; применяется в качестве основы для различных мазей.

**Парафин твердый** – смесь твердых предельных углеводородов; применяется для лечения теплом при невралгиях и других заболеваниях ("парафиновые ванны").

**Этилен и пропилен** – сырье для получения полиэтилена и полипропилена.

**Изопрен** – мономер естественного каучука (природный полимер). Изопреновое звено – один из наиболее распространенных в природе структурных фрагментов (каротины, витамин А, ретиналь и др.).

**Ацетилен** – обладает сильным наркотическим действием, но для наркоза не применяется, так как с воздухом образует взрывчатую смесь. Используется в промышленности для синтеза уксусного альдегида, каучуков, искусственного волокна.

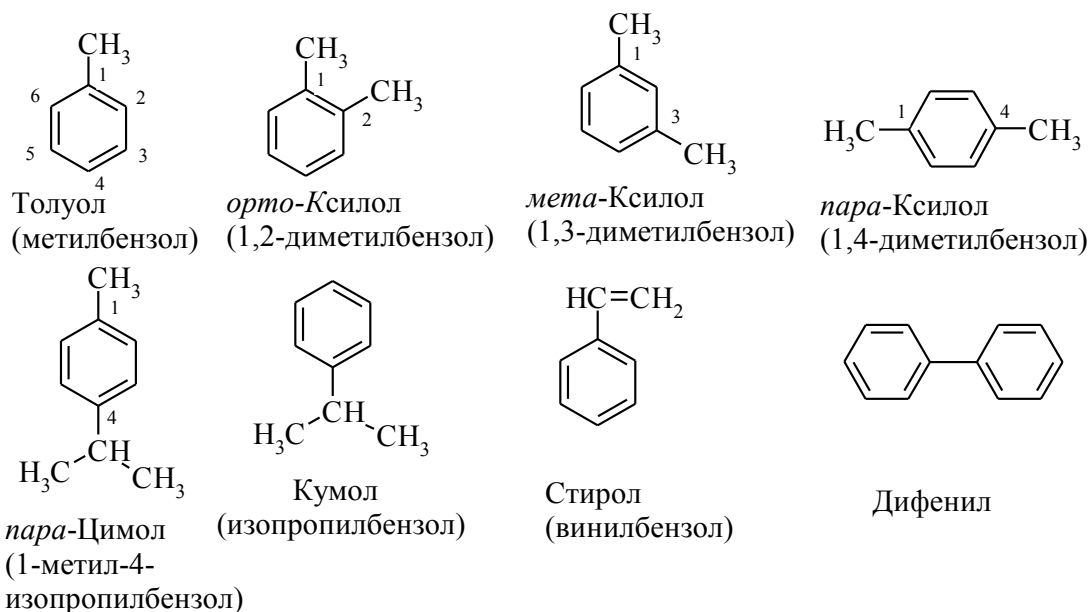
**Бензол и его гомологи** (толуол и ксилолы) – исходные вещества в синтезе лекарственных средств, взрывчатых веществ, волокон, красителей и т.д.

**Кумол** используется для получения фенола и капронового волокна.

**Цимол** по строению близок к терпенам, содержится в эфирных маслах некоторых растений.

**Стирол** – исходное вещество для производства ценных полимеров (ионообменных смол медицинского назначения).

**Циклопентанпергидрофенантрен** (стеран, гонан) – лежит в основе строения многих биологически активных веществ: витаминов "Д", желчных кислот, холестерина, гормонов коркового вещества надпочечников, половых гормонов, входит в состав лекарственных препаратов – сердечных гликозидов.

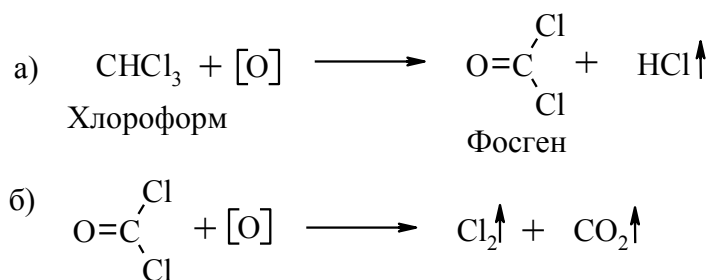


**Галогенопроизводные.** Введение галогена в алифатический углеводород оказывает сильное влияние на физиологическую активность соединения. Метилхлорид ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), этилхлорид ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ) обладают наркотическим действием. Введение хлора в ароматическое ядро увеличивает токсичность соединения, а введение галогенов в боковую цепь рядом с ароматическим кольцом приводит к появлению слезоточивых свойств, например, в случае бензилгалогенидов.

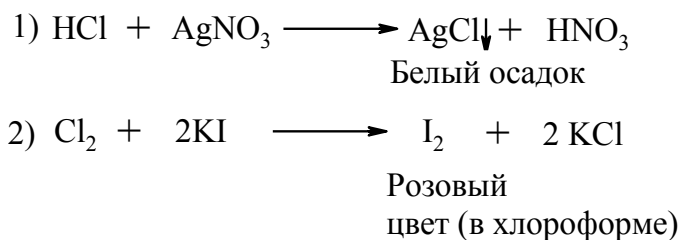
**Этилхлорид** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) применяется как местноанестезирующее (обезболивающее) средство. Действие обусловлено быстрым испарением ввиду низкой  $t^\circ\text{C}_{\text{кип.}} = +13^\circ\text{C}$ , вызывающим сильное охлаждение.

**Хлороформ** ( $\text{CHCl}_3$ ) – средство для ингаляционного наркоза. Его преимущество – невоспламеняемость и быстрое действие. Относительно токсичен.

Хлороформ под влиянием света и кислорода воздуха окисляется с образованием ядовитого фосгена, который при дальнейшем окислении разлагается, выделяя свободный хлор:

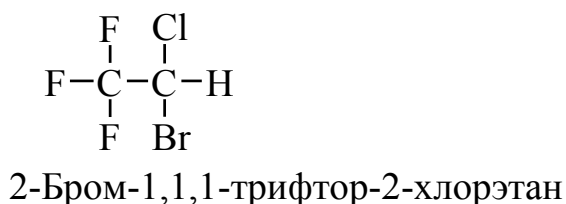


Эти процессы приводят в негодность медицинский препарат. Доброкачественность хлороформа проверяют следующими реакциями:



**Йодоформ** ( $\text{CHI}_3$ ) – антисептическое (обеззараживающее) средство, используется наружно в виде присыпок и мазей.

**Фторотан**



Фторотан – наркотическое средство для общего наркоза, одно из самых эффективных средств. Имеет ряд преимуществ перед хлороформом (мало токсичен, почти не дает стадии возбуждения, наркоз быстро проходит).

**Трихлорэтилен** ( $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ ) – мощное наркотическое средство, особенно при необходимости кратковременного наркоза.

**Метиловый спирт** (метанол, древесный спирт,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – сильный сосудистый и нервный яд. При приеме 15 мл метилового спирта поражается зрительный нерв и сетчатка глаза, в 50% случаев наступает частичная или полная потеря зрения, а также поражения блуждающего, слухового, а иногда и тройничного и обонятельного нервов. В организме метиловый спирт окисляется в муравьиный альдегид и муравьиную кислоту, которые и обуславливают токсическое действие метилового спирта. Смертельная доза 30-60 мл.

**Этиловый спирт** (этанол, винный спирт,  $C_2H_5OH$ ) действует опьяняюще, а в больших дозах вызывает состояние, близкое к наркозу. Используется для приготовления настоек и в качестве обеззараживающего средства. При длительном приеме (у взрослых 5-10 лет, а в юношеском возрасте 1 год) возникает психологическая и физическая зависимость, которая называется хроническим алкоголизмом или алкогольной наркоманией. При больших концентрациях алкоголя блокируется центр дыхания в продолговатом мозге, состояние опьянения переходит в смерть. Смертельная доза этилового спирта 7-8 г на 1 кг веса тела.

**Фенол** (карболовая кислота,  $C_6H_5OH$ ) – первый антисептик, введенный в хирургию. Токсичен и может вызвать ожог кожи. 5% Раствор фенола служит эталоном, с которым сравнивают бактерицидность всех других препаратов. Фенол широко используется для производства пластмасс, лекарственных средств, красителей, взрывчатых веществ.

**Диэтиловый эфир** ( $C_2H_5-O-C_2H_5$ ) применяется для ингаляционного наркоза, растираний и приготовления настоек и экстрактов.

Часто используется как растворитель веществ животного и растительного происхождения. Диэтиловый эфир, применяемый для наркоза, должен быть особо чистым, не содержащим вредных примесей. При хранении диэтиловый эфир под влиянием солнечного света в присутствии кислорода воздуха окисляется, образуя пероксидные соединения, которые часто служат причиной взрывов при неосторожной работе с эфиром, а также уксусный альдегид, который токсичен. Перед использованием необходимо проверить **доброкачественность** эфира. Для открытия пероксидов используют *иодид калия*, образуется желтый цвет вследствие выделения свободного йода. Для открытия уксусного альдегида добавляют *фуксинсернистую кислоту*, при наличии его появляется розовое окрашивание.

**Этиленгликоль** (этандиол,  $CH_2OH-CH_2OH$ ) – токсичная высококипящая жидкость, температура плавления –  $16^{\circ}C$ , температура кипения  $+197^{\circ}C$ .

Используется в технике для приготовления антифризов – жидкостей с низкой температурой замерзания, применяющихся для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, особенно в зимнее время.

**Глицерин** (пропантриол,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) – нетоксичная, вязкая, бесцветная жидкость сладкого вкуса. Широко распространен в природе; входит в состав большинства омыляемых липидов. Применяется как компонент мазей для смягчения кожи.

Альдегидная группа обуславливает наркотическое действие и дезинфицирующие свойства соединений.

**Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь)** обладает способностью свертывать белки. Его 40% водный раствор, называемый **формалином**, применяется в медицине как дезинфицирующее средство и консервант анатомических препаратов. Для дезинфекции хирургических инструментов применяется 4% раствор, а для полоскания полости рта и горла при ангинах – 0,05% раствор формальдегида. При вдыхании воздуха, содержащего большое количество формальдегида, развивается явление острого отравления со слезотечением, резким кашлем, чувством стеснения в груди.

**Уксусный альдегид** (ацетальдегид, этаналь) легко летучая жидкость. В больших концентрациях обладает неприятным удушливым запахом, в малых концентрациях имеет запах яблок, в которых он и содержится в небольших количествах. Циклический тример уксусного альдегида  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$  – **паральдегид** является медицинским препаратом, применяемым в качестве снотворного средства. Циклический тетрамер  $(\text{CH}_3\text{CHO})_4$  – метальдегид применяется в быту в качестве горючего под названием "сухого спирта". **Трихлор - уксусный альдегид** (хлоралгидрат) применяется в качестве снотворного.

**Ацетон** (диметилкетон, пропанон) в больших количествах используется как растворитель многих органических веществ, а также как исходный продукт для получения хлороформа, йодоформа, искусственного каучука.

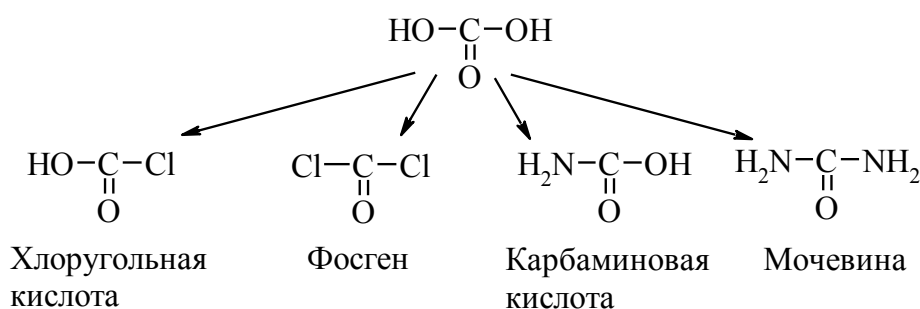
Ацетон образуется в организме при сахарном диабете из продуктов неполного окисления жиров – ацетоуксусной, β-гидроксимасляной кислот, он накапливается в крови, появляется в моче. *Качественные реакции на ацетон* имеют большое значение в клинике.

**1. Иодоформная проба** (проба Либена) – в щелочной среде при добавлении йода в йодистом калии образуются беловато-желтоватые кристаллы йодоформа с характерным запахом.

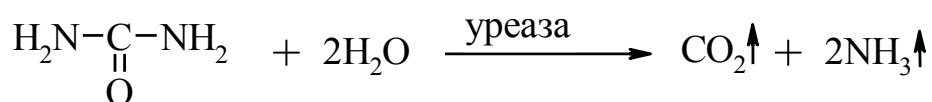
**2. Нитропруссидная проба** (проба Легаля) – при добавлении раствора нитропрусида натрия развивается вишнево-красное окрашивание.

### Функциональные производные угольной кислоты

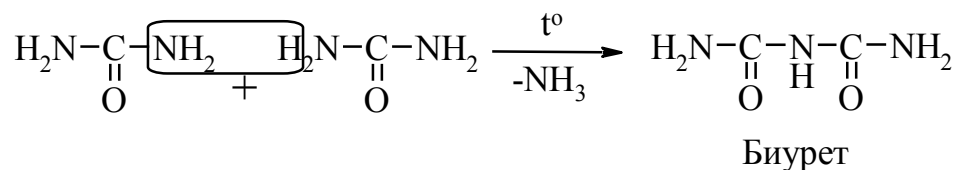
Угольная кислота занимает особое место среди соединений углерода. Она не имеет гомологов и любое замещение в ней приводит к получению функционального производного. Формально ее можно рассматривать как гидроксимурavinую кислоту, и как двухосновную карбоновую.



**Мочевина** (карбамид) – диамид угольной кислоты – важнейший азотсодержащий конечный продукт обмена веществ у человека (с мочой выделяется около 20-30 г мочевины в сутки). В промышленности мочевины (как добавку в корм домашних животных и удобрение) синтезируют из диоксида углерода и аммиака при нагревании их под давлением. Мочевина обладает основными свойствами, поэтому дает соли с кислотами (азотной, щавелевой). Мочевина способна гидролизоваться под действием кислот, щелочей, а в организме – под действием фермента **уреазы**.

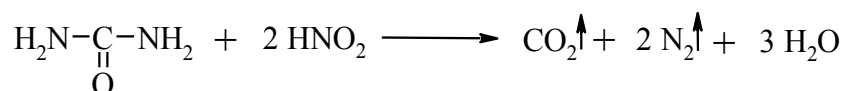


При медленном нагревании до 150-160°C мочеви́на разлагается с выделением аммиака и **биурета**

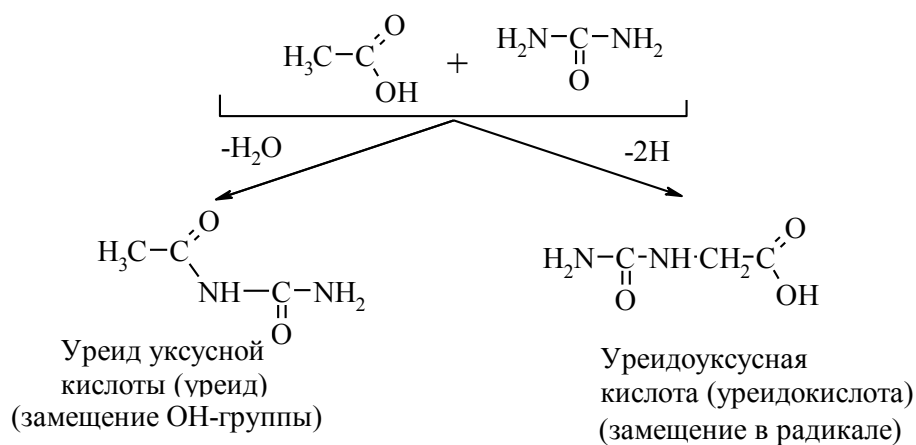


В щелочных растворах **биурет** дает с ионами меди (II) характерное фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием хелатного комплекса (**биуретовая реакция**).

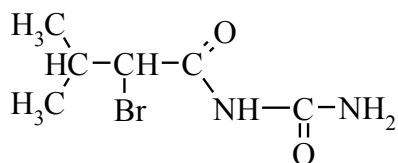
Для количественного определения мочевины (по объему выделившегося газообразного азота) используется её реакция с азотистой кислотой (метод Ван-Слайка).



Большое значение имеют производные карбоновых кислот, содержащие остаток мочевины в качестве заместителя – **уреиды и уреидокислоты** (по аналогии – амиды и аминокислоты).



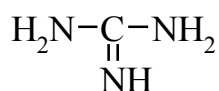
Некоторые уреиды применяются в медицине. В частности, уреид α-бромизовалериановой кислоты (**бромурал, бромизовал**) используется как мягкое снотворное средство.



Уреид бромизовалериановой кислоты (бромурал, бромизовал)

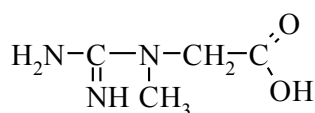
Его эффект обусловлен сочетанием известным своим угнетающим действием на центральную нервную систему брома и остатка изовалериановой кислоты. Наличие мочевины смягчает действие препарата. Большое значение имеют циклические уреиды малоновой кислоты – **барбитураты** (см. стр. 116-117).

Азотистое производное мочевины – **иминомочевина** (гуанидин) – сильное основание.

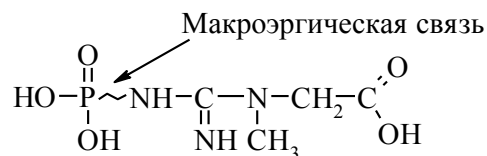


Гуанидин

Остаток гуанидина входит в состав α-аминокислоты **аргинина, гуанина** – одного из азотистых оснований нуклеиновых кислот, а также молекулы **креатина**.



Креатин

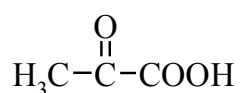


Креатин - фосфат

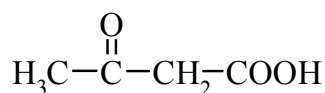
Креатин в виде фосфата содержится в мышечной ткани позвоночных. Он относится к так называемым **макроэргическим веществам**, при гидролизе которых высвобождается необходимая организму энергия (универсальным макроэргом является АТФ). В креатинфосфате макроэргической является Р~N связь (обозначается волнистой линией); её гидролиз протекает с выделением значительного количества энергии.

**Оксокислоты** – это соединения, содержащие одновременно карбоксильную и альдегидную (или кетонную) группу. В соответствии с этим различают **альдегидокислоты и кетокислоты**.

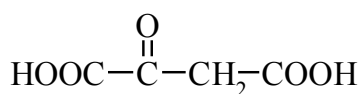
Важную роль в биохимических процессах играют **кетокислоты** (даны тривиальные названия принятые в биохимии):



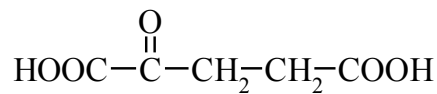
Пировиноградная  
кислота (ПВК)



Ацетоуксусная кислота



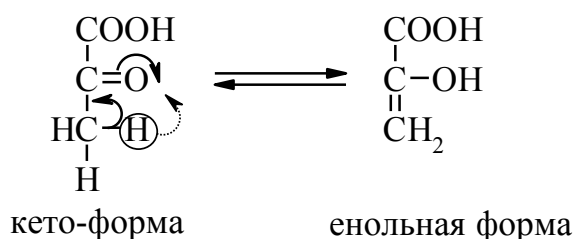
Щавелевоуксусная  
кислота (ЩУК)



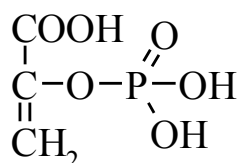
α-Кетоглутаровая кислота

**Пировиноградная кислота (ПВК)** занимает одно из центральных мест в цикле трикарбоновых кислот (цикле Кребса) – универсальном «котле», в котором сгорают белки, жиры, углеводы, давая организму энергию. Она является также одним из промежуточных продуктов при молочнокислом и спиртовом брожении углеводов. **Соли** пировиноградной кислоты называют **пируваты**.

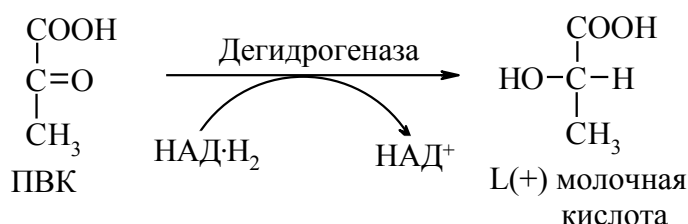
Пировиноградная кислота сильнее уксусной и способна к таутомеризации (енолизации):



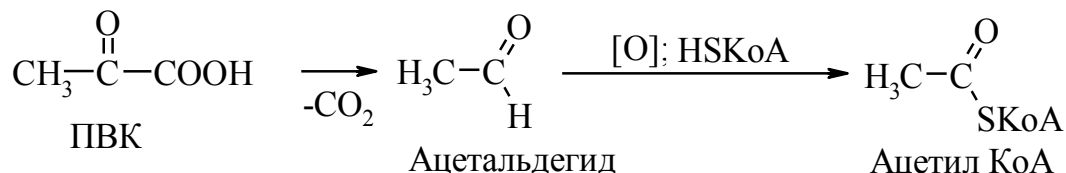
Важное значение имеет производное **фосфоенолпируват**, который образуется в организме в процессе гликолиза углеводов:



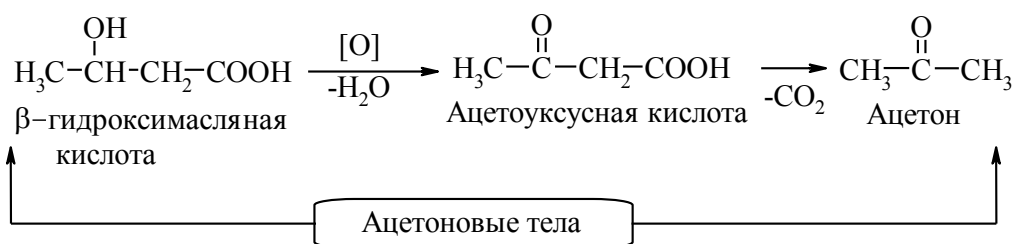
В организме ПВК подвергается **восстановлению** при участии ферментов дегидрогеназ и системы НАД•Н<sub>2</sub> (никотинамидадениндинуклеотид восстановленный) с образованием молочной кислоты:



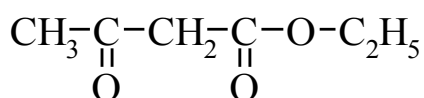
ПВК **декарбоксилируется** *in vivo* (в организме) в присутствии фермента **декарбоксилазы** и кофермента с образованием ацетальдегида, который легко окисляется и в присутствии коэнзима А (HSCoA), превращается в активную форму уксусной кислоты (ацетилкоэнзим А):



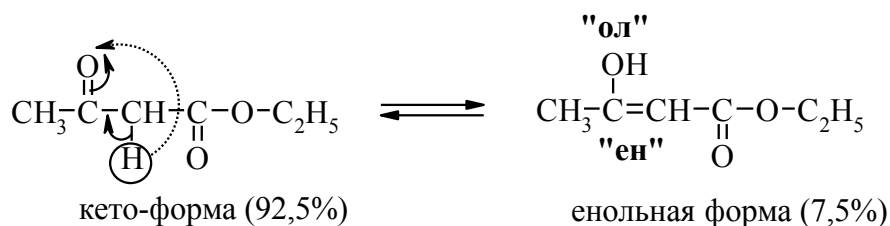
**Ацетоуксусная кислота** образуется в организме при окислении  $\beta$ -гидроксимасляной кислоты и наряду с ацетоном накапливается в организме и появляется в моче у больных сахарным диабетом (так называемые "ацетоновые" или "кетонные" тела), присутствие их открывается в моче качественными реакциями Либена и Легаля.



Большое теоретическое значение имеет, в связи с вопросами таутомерии и двойственной реакционной способности, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, так называемый **ацетоуксусный эфир**:

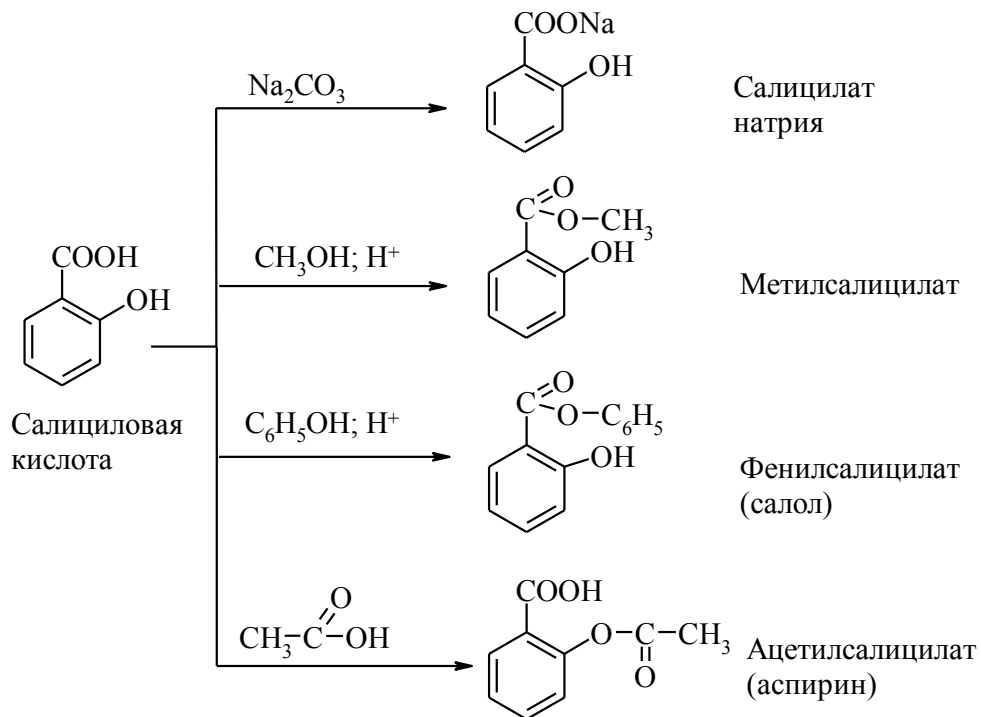


Специальные исследования показали, что **ацетоуксусный эфир** представляет собой смесь двух изомеров – кетона (92,5%) и енола (7,5%), находящихся в таутомерном равновесии (кето-енольная таутомерия):

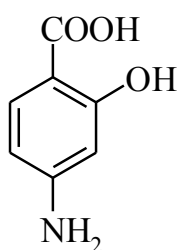


Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе как исходное вещество для получения кетонов, карбоновых кислот, гетерофункциональных соединений, в том числе производных гетероциклов, представляющих интерес в качестве лекарственных средств.

### Фенолокислоты и их производные – лекарственные препараты



Перечисленные выше производные салициловой кислоты (кроме салола) оказывают анальгетическое, жаропонижающее и противовоспалительное действие. Метилсалицилат из-за раздражающего действия используется наружно в составе мазей. Салол применяется как дезинфицирующее средство при кишечных заболеваниях.



*n*-Аминсалициловая кислота (ПАСК) – обладает противотуберкулезным действием.

Противотуберкулезное действие ПАСК объясняется тем, что она является **антагонистом** (веществом противоположным по действию) *n*-аминобензойной кислоты (ПАБК), необходимой для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов.

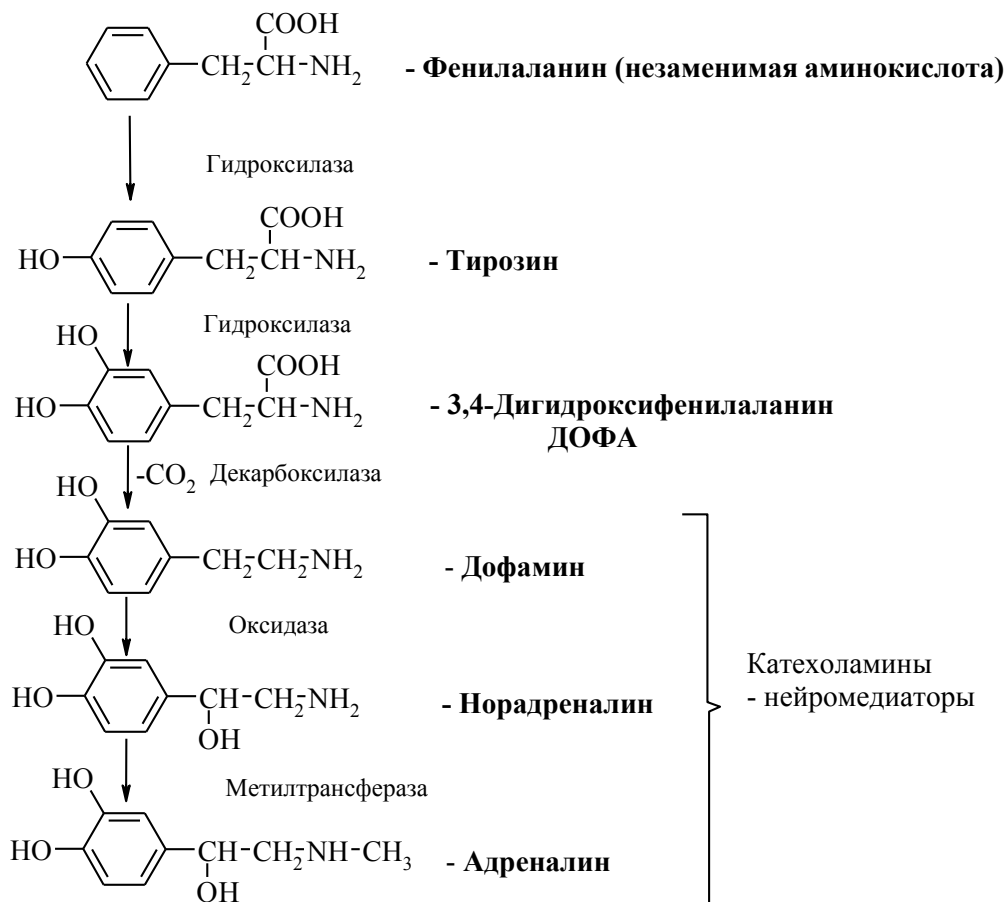
Салициловая кислота и ее производные, имеющие свободный фенольный гидроксил, дает **качественную реакцию с  $\text{FeCl}_3$**  – сине-фиолетовое окрашивание.

**Биогенные амины** (катехоламины) – образуются в организме в результате процессов обмена веществ. Они являются представителями **аминоспиртов**, содержащих в качестве структурного фрагмента остаток пирокатехина (1,2-дигидроксibenзол, **катехол**). К **катехоламинам** относятся: **дофамин, норадреналин, адреналин**, которые образуются в организме из незаменимой  $\alpha$ -аминокислоты фенилаланин и подобно ацетилхолину выполняют роль нейромедиаторов. Адреналин является гормоном мозгового вещества надпочечников, а норадреналин и дофамин – его предшественниками.

Адреналин участвует в регуляции сердечной деятельности, обмене углеводов.

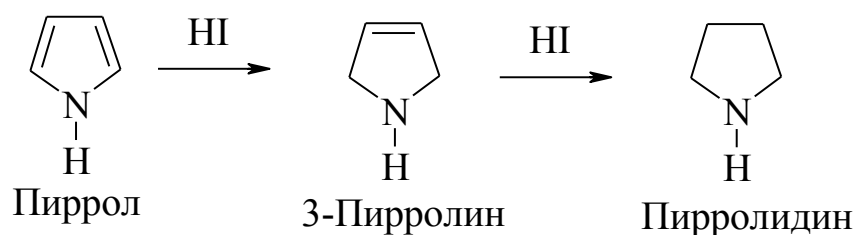
Катехоламины с раствором  $\text{FeCl}_3$  дают изумрудное окрашивание, переходящее в вишнево-красное при добавлении раствора аммиака, что может служить **качественной реакцией на эти соединения**.

## Путь биосинтеза катехоламинов

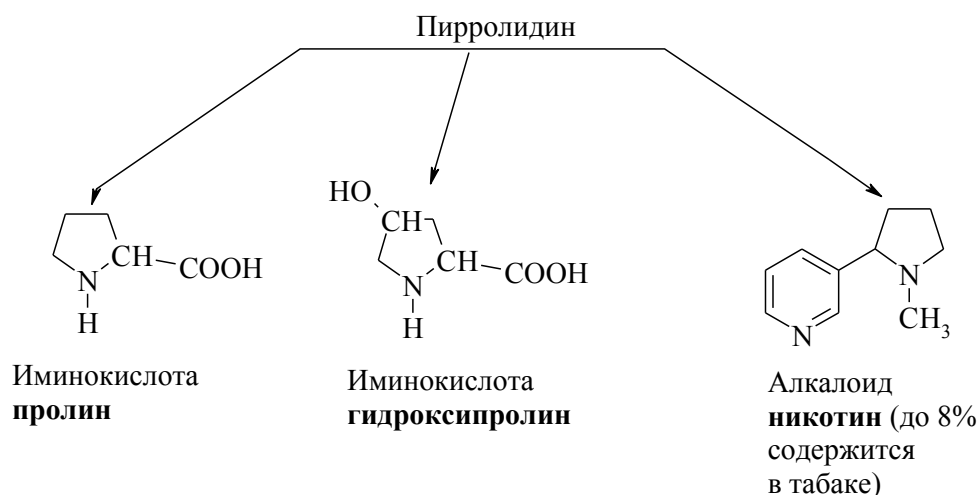


**Адреналин** — гормон мозгового вещества надпочечников, «гормон страха», повышает уровень сахара в крови, при физиологических стрессах выделяется в кровь.

**Пиррол** способен к **восстановлению** в присутствии HI, процесс идет ступенчато:

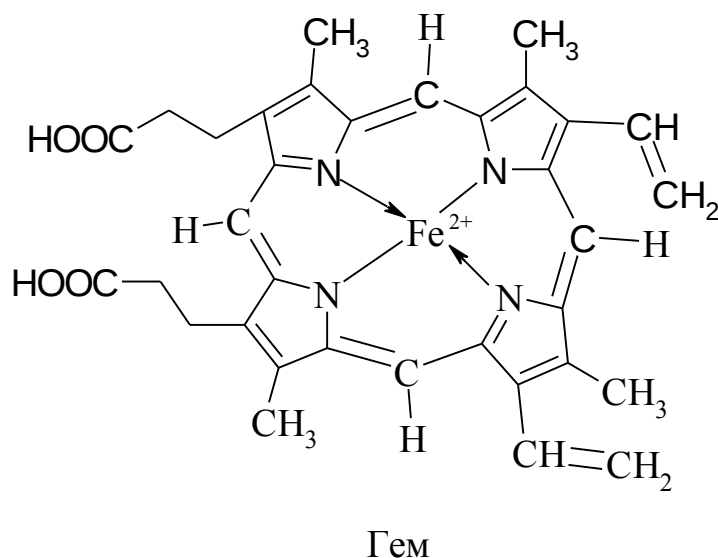


**Пирролидин** (циклический вторичный амин) обладает сильноосновными свойствами. Его ядро входит в состав ряда органических соединений.



**Тетрапиррольные соединения** – важная группа азотсодержащих природных веществ, в состав которых входят четыре пиррольных кольца

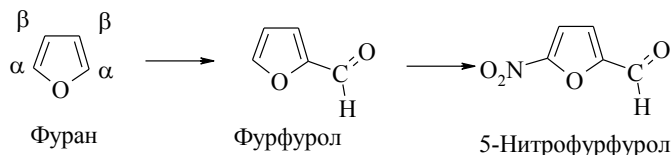
Пиррол → Порфин → Протопорфирин → Гем



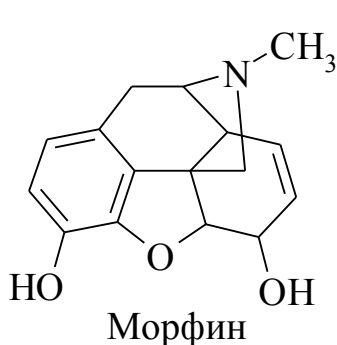
Гем – содержит атом двухвалентного железа, связанного с порфирином – это **простетическая** группа сложного белка гемоглобина (кислородпереносящего).

Комплекс порфирина с железом входит в состав ряда ферментных систем: **цитохромы, каталаза, пероксидаза**. Комплекс порфирина с магнием является основой молекулы **хлорофилла**. Пиррольные ядра, связанные с кобальтом, входят в состав **витамина В<sub>12</sub>** (цианкобаламина), который необходим для нормального кроветворения.

**Фуран** и его производные напоминают соединения пиррольного ряда, они легко вступают в реакции электрофильного замещения – нитруются, сульфируются. Заместитель при этом вступает в  $\alpha$ -положение. Фуран способен к реакциям восстановления, окисления.



Нитропроизводные фуранового ряда являются лекарственными средствами – **фурацилин, фуразомедон**, которые эффективны при гнойно-воспалительных

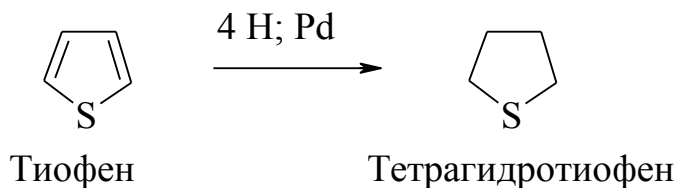


процессах, вызываемых микроорганизмами (дизентерии, брюшном тифе). Фуран входит в состав наркотических веществ – **морфина, героина, кодеина** и др.

**Морфин** – обладает сильным обезболивающим действием. В его состав входит фенантреновая структура. Известно возникновение привыкания к морфину, что приводит к развитию наркомании.

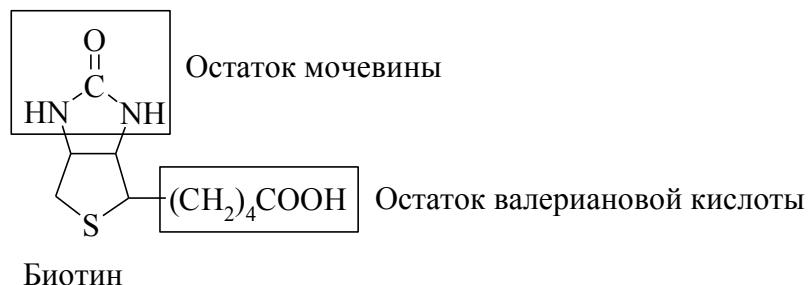
**Тиофен** – из рассматриваемых пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом наиболее близок к бензолу по химическим и физическим свойствам (температура кипения тиофена  $84^{\circ}\text{C}$ , бензола  $80^{\circ}\text{C}$ ). Тиофен содержится в каменноугольной смоле. Тиофен и его производные входят в состав **ихтиоловой мази**, обладающей противовоспалительным, антисептическим и местным обезболивающим действиями.

Восстановление тиофена в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию **тетрагидротиофена**.

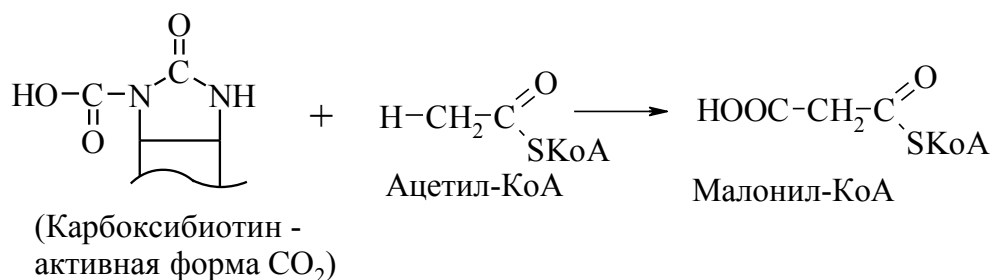


Производным тетрагидротиофена является **биотин** (витамин «Н»), отсутствие которого в пище нарушает обмен белков и жиров в организме и ведет к кожным заболеваниям.

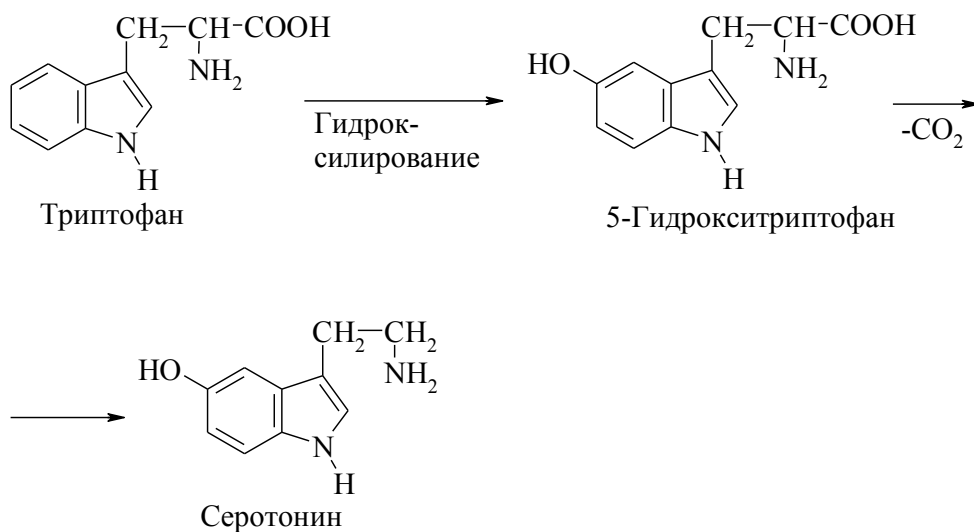
Молекула биотина представляет собой бициклическую систему, в которой тетрагидротиофеновое кольцо, содержащее остаток валериановой кислоты, конденсированной с мочевиной.



Биотин принимает участие в реакциях переноса карбоксильных групп в организме, образует активную форму  $\text{CO}_2$ . Примером служит **образование малонил-КоА** из ацетил-КоА и диоксида углерода:

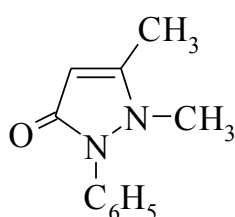


**Триптофан** ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -индолилпропионовая кислота) аминокислота, входящая в состав белков. В процессе метаболизма триптофан способен к гидроксированию, декарбоксилированию, давая 5-гидрокситриптамин (**серотонин**)

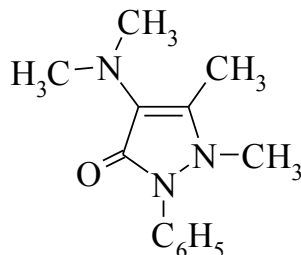


**Серотонин** является одним из медиаторов головного мозга. Нарушение его нормального обмена в организме ведет к развитию шизофрении. Серотонин входит в состав некоторых биологически активных веществ, резко нарушающих психическую деятельность. Так псилоцибин, диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД), вызывающие зрительные галлюцинации, содержат в своем составе серотонин.

### Лекарственные средства пиразолонового ряда



Антипирин  
(2,3-диметил-1-фенил-  
пиразолон-5)

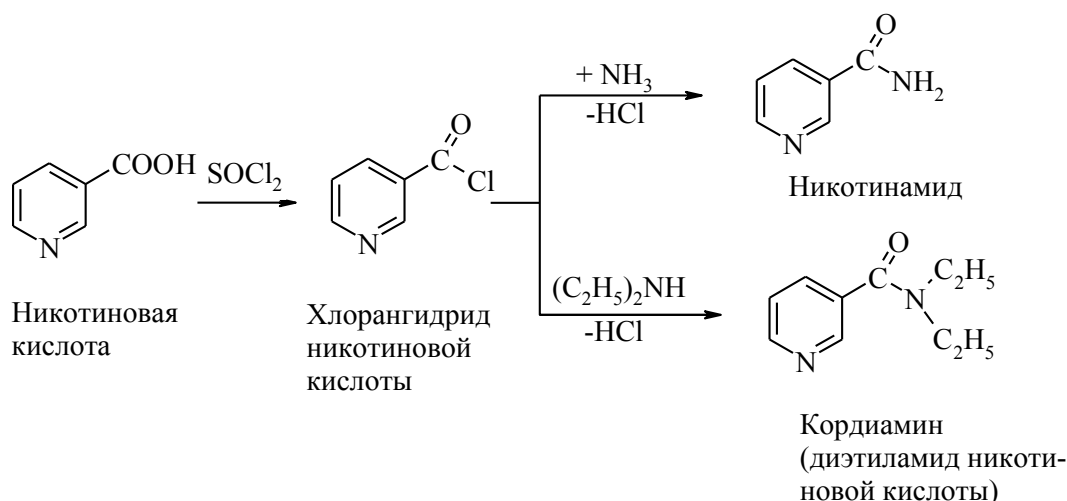


Амидопирин  
(2,3-диметил-1-фенил-  
4-диметиламинопиразолон-5)

**Антипирин** и **амидопирин** широко применяются в медицине как жаропонижающие, болеутоляющие и успокаивающие средства. Синтезируются из ацетоуксусного эфира конденсацией его с фенилгидразином.

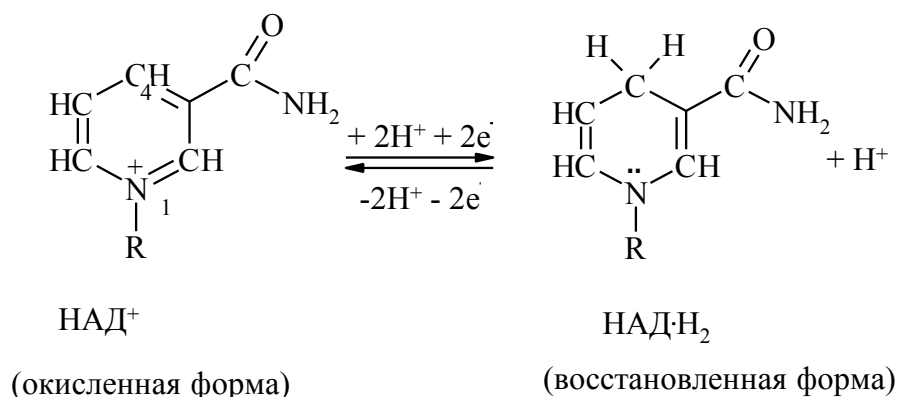
**Никотиновая кислота** и её амид, **никотинамид**, получили известность как две формы **витамина РР**, применяющегося в медицине для лечения пеллагры (антипеллагрический витамин).

Никотинамид является составной частью ферментных систем дегидрогеназ, ответственных за окислительно-восстановительные процессы в организме (**НАД-никотинамидадениндинуклеотид**), а диэтиламид никотиновой кислоты – **кордиамин** служит эффективным стимулятором центральной нервной системы. Они могут быть получены из никотиновой кислоты обычными методами:

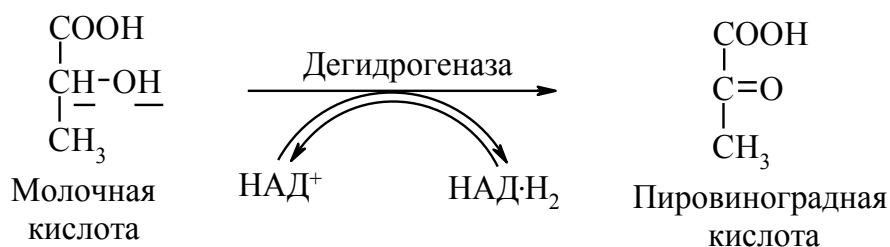


### Схема участия системы НАД (никотинамидадениндинуклеотида) в процессах окисления-восстановления в организме

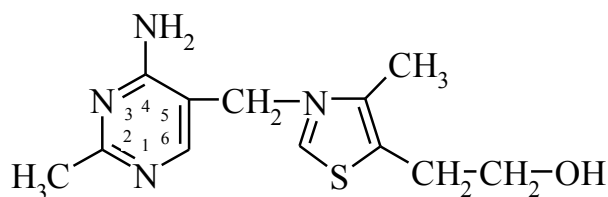
НАД<sup>+</sup> является коферментом сложных ферментов **дегидрогеназ**, который способен быть акцептором водорода от окисляемого вещества и превращаться сам в восстановленную форму (НАД•Н<sub>2</sub> или НАД•Н + Н<sup>+</sup>), после чего может выступать в роли восстановителя, отдавая принятые водороды метаболиту, и превращаясь вновь в **окисленную форму (НАД<sup>+</sup>)**. Местом присоединения водорода в этом сложном веществе является **никотинамид**: к четвертому атому присоединяется протон и электрон, к первому – электрон, а второй протон остается в системе, создавая кислую реакцию среды; двойные связи в кольце при этом перемещаются:



Все НАД – зависимые дегидрогеназы осуществляют процессы окисления в организме путем дегидрирования (гидридный Н<sup>-</sup> перенос), реакции обратимы:



**Тиамин (витамин В<sub>1</sub>)** – один из важнейших витаминов – содержит два гетероциклических кольца – пиримидиновое и тиазольное, связанные метиленовой группой.

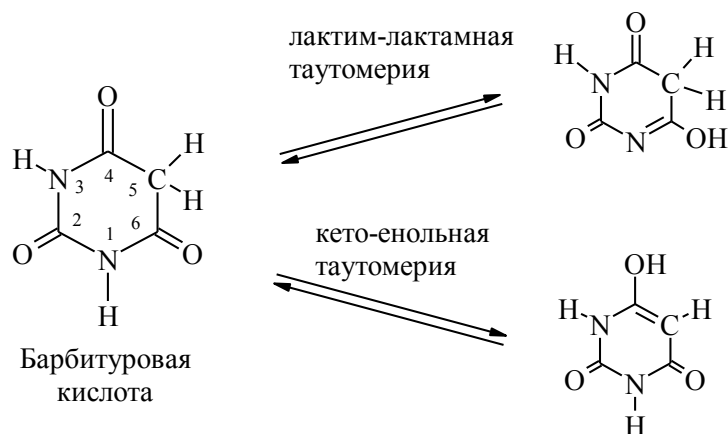


**Тиамин (витамин В<sub>1</sub>)**

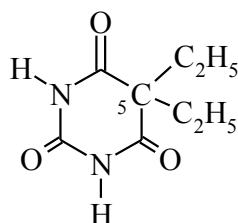
Недостаток витамина В<sub>1</sub> в пище приводит к тяжелому заболеванию, известному на востоке под названием "бэри-бэри". Это заболевание в прошлом веке особенно часто поражало японских рыбаков, чей рацион питания на судах состоял главным образом из очищенного риса. Потребность в витамине В<sub>1</sub> связана с тем, что он входит в структуру кофермента кокарбоксилазы, принимающего участие в декарбоксилировании α-кетокислот и синтезе ацетилкоэнзима А.

### Барбитуровая кислота и ее производные

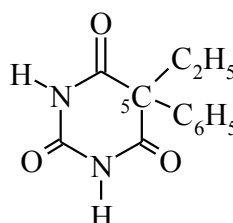
Содержат пиримидиновое кольцо и образуют два вида таутомерных форм:



**Производные барбитуровой кислоты** относятся к снотворным веществам наркотического действия. Основные химические модификации барбитуровой кислоты связаны с присоединением к C<sub>5</sub> различных структур.



**Барбитал**  
(веронал,  
5,5-диэтилбарбитуровая  
кислота)



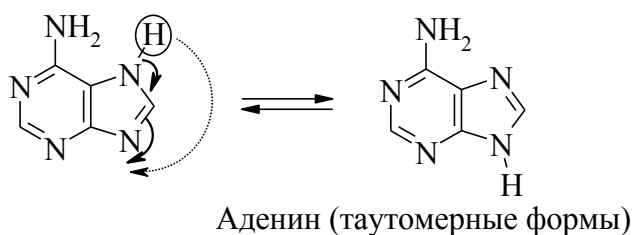
**Фенобарбитал**  
(люминал, 5-этил-5-фенил  
барбитуровая  
кислота)

Непрерывное применение барбитуратов в течение длительного периода приводит к развитию привыкания и может быть причиной лекарственной зависимости (психической и физической). Отмена препарата при наличии лекарственной зависимости сопровождается тяжелыми психическими и соматическими нарушениями (синдром абстиненции). Возникают беспокойство, раздражительность, страх, рвота, нарушение зрения, судороги и др. В тяжелых случаях может наступить смерть.

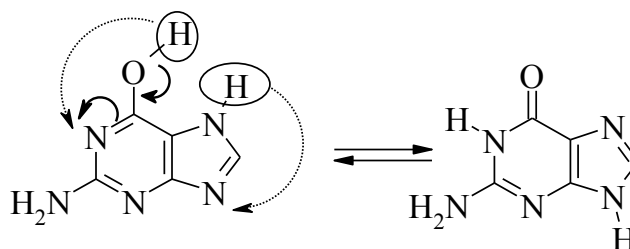
### **Аминопурины – компоненты нуклеиновых кислот**

Из аминокпуринов наиболее важны 6-аминопурин или **аденин**, 2-амино-6-гидроксипурин или **гуанин**, являющиеся обязательными компонентами нуклеиновых кислот.

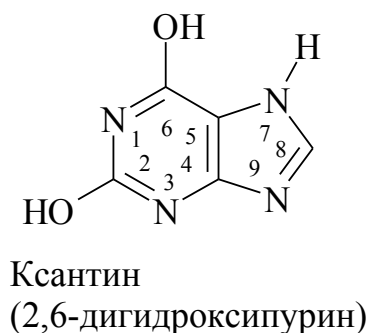
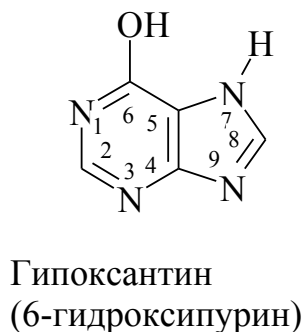
Для **аденина** возможна **прототропная таутомерия** за счет миграции водорода между N<sub>7</sub> и N<sub>9</sub> в имидазольном кольце:



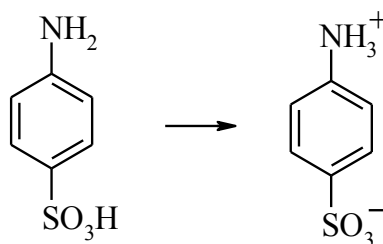
Для **гуанина**, кроме прототропной таутомерии возможна **лактим-лактаминная** таутомерия.



В процессе обмена веществ в организме (*in vivo*) и вне организма (*in vitro*), под действием  $\text{HNO}_2$  происходит **дезаминирование** аденина и гуанина с образованием соответственно **гипоксантина** и **ксантина**, которые являются предшественниками мочевой кислоты при распаде аминопуринов.



**Сульфаниловая кислота** (парааминобензолсульфо́кислота) получается путем сульфирования анилина. Она существует в виде биполярного иона.



Сульфаниловая кислота имеет большое значение для производства красителей, лекарственных форм. Амид сульфаниловой кислоты

(сульфаниламид), известный под названием **белый стрептоцид**, является родоначальником группы лекарственных веществ, обладающих антибактериальной активностью и называемых **сульфаниламидами**.

Антибактериальное действие сульфаниламидов основано на том, что они являются антиметаболитами *пара*-аминобензойной кислоты (ПАБК), которая является фактором роста микроорганизмов. Амид сульфаниловой кислоты имеет структурное сходство с ПАБК, конкурирует с ней, блокируя метаболические реакции микроорганизмов, и в тоже время не влияет на организм человека.

**Метаболические реакции аминокислот** – это реакции, идущие в организме. Наиболее важные метаболические реакции – это **дезаминирование**, **декарбоксилирование**, **трансаминирование** (переаминирование), **взаимопревращение аминокислот**:

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / В. Ф. Травень. — 4-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 401 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2939-7(Т. I)

ISBN978-5-9963-2938-0

### *Дополнительная.*

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия, М: Химия, 1996, Т1,Т2.
2. Нейланд О.Я Органическая химия, М: Высшая школа, 1990.
3. Веселовская Т.К., Мачинская И.В. Вопросы и задачи по органической химии, М: Высшая школа, 1988.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии, М: Химия, 1977, Л: Химия, 1979.

5. Потапов В.М. Стереохимия, М: Химия, 1988.
6. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М: Изд.-во Моск. ун-та, 1974.

### Примерные вопросы для экзамена:

:

1. Предмет органической химии. Основные положения теории строения органических соединений.
2. Классификация органических соединений. Функциональные группы. Основные классы и ряды.
3. Правила номенклатуры.
4. Формулы Льюиса. Правило октетов. Формальный заряд.
5. Типы перекрывания орбиталей ( $\sigma$  и  $\pi$ -связи). Принцип максимального перекрывания.
6. Теория гибридизации. Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек (ОЭВПО).
7. Полярность ковалентной связи. Индукционный эффект заместителей.
8. Резонансные структуры. Мезомерия. Мезомерный эффект заместителей. Сверхсопряжение.
9. Теория кислот и оснований Бренстеда. Факторы, влияющие на силу кислот и оснований.
10. Обобщенная теория кислот и оснований Льюиса. “Жесткие” и “мягкие” кислоты и основания (ЖМКО).
11. Кинетический и термодинамический контроль на примере реакций присоединения к диенам.
12. Орбитальный и зарядовый контроль на примере нуклеофильного алифатического замещения по  $S_N1$  и  $S_N2$  с участием амбидентных нуклеофилов.
13. Классификация органических реакций: по типу превращения, по типу разрыва связей, по характеру активации. Классификация реагентов.
14. Электронное и пространственное строение алканов на примере метана и бутана.
15. Электронное и пространственное строение алкенов.
16. Геометрическая изомерия алкенов. Цис-, транс- и Z,E номенклатуры.
17. Геометрическая изомерия циклоалканов.
18. Электронное и пространственное строение циклопропанов.
19. Электронное и пространственное строение циклобутанов.
20. Электронное и пространственное строение циклогексанов.
21. Электронное и пространственное строение алкинов.
22. Электронное и пространственное строение сопряженных диенов.
23. Относительная устойчивость циклов, типы напряжений.
24. Оптическая активность, хиральность, хиральные молекулы, асимметрический центр, энантиомеры, рацемические формы.
25. Способы изображения энантиомеров. D, L и R, S-Номенклатуры.
26. Соединения с двумя и более асимметрическими центрами: диастереомеры, эритро-, treo-, мезо-формы.
27. Циклодимеризация алкенов. Стереохимия реакций. Коцепция граничных орбиталей. Правило Вудворда-Гофмана. Супра- и антара поверхностные взаимодействия.
28. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера). Стереохимия реакций. Коцепция граничных орбиталей. Правило Вудворда-Гофмана.
29. Электроциклические реакции. Коцепция граничных орбиталей. Правило Вудворда-Гофмана.
30. Электронное строение бензольного кольца. Понятие ароматичности, правило Хюккеля.
31. Небензоподобные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий катионы, цикlopентадиенилий-анион, азулен, анулены.
32. Спирты: классификация, номенклатура, изомерия и методы синтеза (из алкилгалогенидов, из алкенов, из альдегидов и кетонов).

33. Химические свойства спиртов: кислотные свойства, свойства как оснований, нуклеофилов и гетеронуклеофилов (взаимодействие с галогенангидридами карбоновых и минеральных кислот).
34. Реакции замещения гидроксильной группы спиртов (замещение на галоген, алкокси-группу). Механизмы реакций (SN1, SN2, SNi). Кислотный катализ.
35. Дегидратация спиртов, механизмы E1 и E2. Дегидрирование и окисление спиртов.
36. Простые эфиры: номенклатура, классификация, методы синтеза и свойства. Понятие о межфазном катализе.
37. \*-Оксиды (эпоксиды): номенклатура, изомерия, методы синтеза и химические свойства.
38. Фенолы: классификация, номенклатура, методы синтеза (из солей сульфокислот, нуклеофильное замещение галогена, получение из кумола – реакция Сергеева, из ароматических аминов).
39. Реакции электрофильного замещения по кольцу фенолов: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, нитрозирование, азосочетание.
40. Реакции электрофильного замещения по кольцу фенолов: карбоксилирование (реакция Кольбе), ацилирование, формилирование (реакции Гаттермана, Вильсмайера, Реймера–Тиммана).
41. Номенклатура и методы синтеза альдегидов и кетонов.
42. Кето–енольная таутомерия альдегидов кетонов. Енолы и еноляты. Способы енолизации. Амбидент-ность енолов и енолятов. Нитрозирование кетонов.
43. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов и кетонов. Перекрестная конденсация. Механизм реакции в щелочной и кислой среде.
44. Реакции диспропорционирования альдегидов (реакция Канниццаро, механизм, перекрестная реакция Канниццаро, реакция Тищенко).
45. Свойства азотсодержащих аналогов карбонильных соединений (оксимов, гидразонов, фенилгидразонов, семикарбазонов, оснований Шиффа): восстановление, перегруппировка Бекмана (I и II рода).
46. Дикарбонильные соединения: классификация и основные свойства. Ацетилацетон.
47. Непредельные альдегиды и кетоны: особенности химических свойств \*,\*-непредельных альдегидов и кетонов.
48. Кетены и хиноны. Общая характеристика методов получения и свойств.
49. Карбоновые кислоты: классификация, номенклатура, методы синтеза и физические свойства.
50. Номенклатура и химические свойства солей карбоновых кислот (пиролиз аммонийных и кальциевых солей, восстановление, взаимодействие с реактивом Гриньяра, декарбоксилирование).
51. Номенклатура и химические свойства галогенангидридов карбоновых кислот.
52. Номенклатура и химические свойства ангидридов кислот. Реакция Перкина.
53. Сложные эфиры: номенклатура и химические свойства (гидролиз, переэтерификация, взаимодействие с аммиаком и аминами, восстановление). Реакции Реформатского и Дарзана.
54. Сложные эфиры: взаимодействие с реактивом Гриньяра, ацилоиновая конденсация, конденсация Кляйзена.
55. Амиды кислот: номенклатура и химические свойства. Реакция (перегруппировка) Гофмана.
56. Нитрилы кислот: номенклатура, получение и химические свойства.
57. Липиды. Жиры: строение, физические и химические свойства. Мыла, их моющее действие.
58. Алифатические нитросоединения: классификация, получение, химические свойства.
59. Ароматические нитросоединения: синтез и реакции восстановления.
60. Амины: классификация, номенклатура, методы синтеза. Кислотно-основные свойства аминов.

61. Ароматические диазосоединения: реакции без выделения азота (восстановление, азосочетание, взаимодействие с первичными ариламинами).
62. Ароматические диазосоединения: реакции, сопровождающиеся выделением азота (получение фенолов, арильодидов, реакция Зандмейера, замещение диазогруппы на водород).
63. Классификация углеводов. Стереохимия моносахаридов. Таутомерные превращения D-глюкозы в растворе, \*- и \*-аномеры. Эпимеры.
64. Таутомерные превращения D-маннозы и D-фруктозы в растворе. Названия всех таутомеров. Раз-личные способы их изображения.
65. Химические свойства моносахаридов. Классификация дисахаридов. Мальтоза и целлобиоза, их таутомерные формы.
66. Классификация дисахаридов. Таутомерия лактозы. Строение сахарозы. Высшие полисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза, гиалуроновая кислота. Особенности строения, свойств. Биологическое значение.
67. Аминокислоты: классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза и свойства аминокислот.
68. Белки. Классификация. Пептидная связь, пептиды. Методы синтеза пептидов, их номенклатура. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белков, их биологические функции. Денатурация белков.
69. Гетероциклические соединения. Классификация и основные типы гетероароматических систем.
70. Пиррол, его ароматичность, химические свойства.
71. Индол, его ароматичность. Синтез индола, его важнейшие свойства.
72. Пиридин и его гомологи. Важнейшие химические свойства пиридина.
73. Хинолин. Синтез и свойства производных хинолинового ряда.
74. Имидазол, пиримидин, пурин; общая характеристика. Производные пиримидина и пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот. Понятие об алкалоидах.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

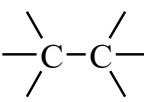
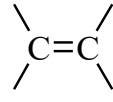
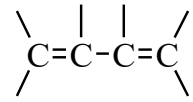
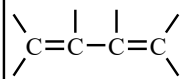
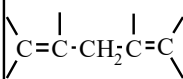
**Методические указания  
к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
«Органические материалы для нанотехнологий»**

Ставрополь  
2026

Дисциплина « Органические материалы для нанотехнологий» является базовой и реализуется соответствии с ФГОС по подготовке выпускников по нехимическим специальностям. Изучение разделов органической химии дает теоретическую базу для овладения современными экспериментальными методами исследования наноразмерных систем. Данное учебно методическое пособие содержат методики препаративных работ по получению и изучению свойств различных классов органических соединений, широко распространенных в природе, технике, медицине.

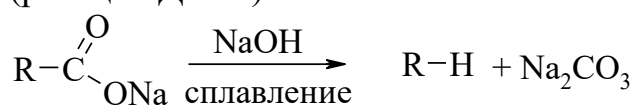
# ГЛАВА I. Углеводороды

## Методы получения углеводородов и их реакционная способность

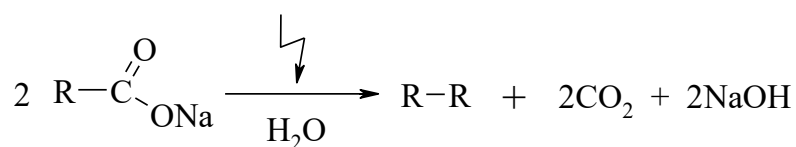
|                                        |                                                                                                                       |                                                                                                                       |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Классификация                          | Предельные                                                                                                            | Непредельные                                                                                                          |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                             |
|                                        |                                                                                                                       | Алкены                                                                                                                | Алкины                                                                            | Алкадиены                                                                                                                                                                                                                   |
| Общая формула:                         | $C_n H_{2n+2}$                                                                                                        | $C_n H_{2n}$                                                                                                          | $C_n H_{2n-2}$                                                                    | $C_n H_{2n-2}$                                                                                                                                                                                                              |
| Тип связи:                             | Ковалентная<br>одинарная<br><br>этан | Ковалентная<br>двойная<br><br>этилен | Ковалентная<br>тройная<br>$-C \equiv C-$<br>ацетилен                              | Ковалентные<br>сопряженные<br>две двойные<br>связи<br><br>бутадиен-1,3                                                                   |
| Длина связи:                           | 0,154 нм                                                                                                              | 0,134 нм                                                                                                              | 0,120 нм                                                                          | 0,136; 0,146 нм                                                                                                                                                                                                             |
| Вид гибридизации<br>атомных орбиталей: | $sp^3$                                                                                                                | $sp^2$                                                                                                                | $sp$                                                                              | $sp^2$                                                                                                                                                                                                                      |
| Типы химических<br>реакций:            | $S_R$ -радикальное<br>замещение                                                                                       | $A_E$ - электрофильное присоединение;<br>окисление, полимеризация                                                     |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                             |
| Отдельные<br>представители:            | Метан $CH_4$<br>Этан $C_2H_6$<br>Пропан $C_3H_8$<br>Пентан $C_5H_{12}$<br>и другие                                    | Этен $C_2H_4$<br>Пропен $C_3H_6$<br>Бутен $C_4H_8$<br>Пентен $C_5H_{10}$<br>и другие                                  | Этин $C_2H_2$<br>Пропин $C_3H_4$<br>Бутин $C_4H_6$<br>Пентин $C_5H_8$<br>и другие | Бутадиен-1,3<br><br>Пентадиен-1,4<br><br>и другие |

В лабораторных условиях алканы обычно получают двумя способами:

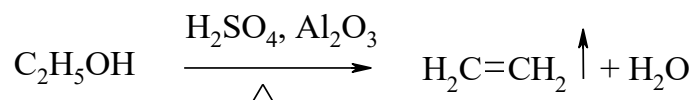
1) Сплавление солей карбоновых кислот с кристаллическими щелочами (реакция Дюма):



2) Электролиз водных растворов солей карбоновых кислот (реакция Кольбе):



Для синтеза алкенов используют реакцию дегидратации спиртов, в частности этилен получают действием на этанол серной кислоты и оксида алюминия при нагревании:

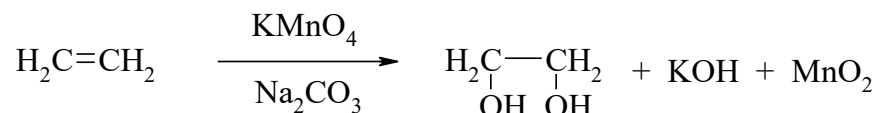


Ацетилен как родоначальник ряда алкинов в лаборатории получают исключительно карбидным способом:



Качественно отличить предельные углеводороды от непредельных можно по характерным реакциям. Так алкены и алкины обесцвечивают слабощелочной раствор перманганата калия и раствор брома в четыреххлористом углероде, тогда как алканы в эти реакции не вступают из-за отсутствия в их строении кратных связей.

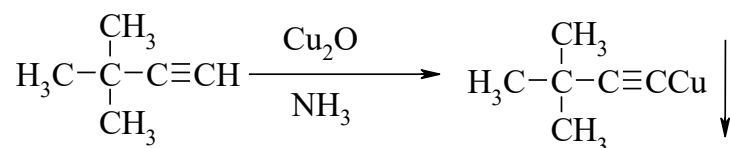
1) Реакция Вагнера:

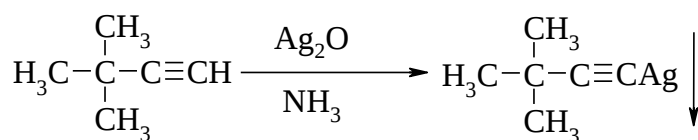


2) Реакция галогенирования (электрофильное присоединение):



Кроме того, качественной реакцией на алкины с терминальной тройной связью может служить получение серебро- и медьорганических соединений, которые образуют цветные осадки:





## Медико-биологическое значение и применение в народном хозяйстве алифатических углеводородов

**Метан** – образуется из клетчатки под действием микроорганизмов и содержится в газах кишечника. В большом количестве (до 98%) содержится в природном газе и широко используется в качестве топлива и химического сырья.

**Вазелин** – смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом атомов углерода от 12 до 25; применяется в качестве основы для различных мазей.

**Парафин твердый** – смесь твердых предельных углеводородов; применяется для лечения теплом при невралгиях и других заболеваниях («парафиновые ванны»).

**Этилен и пропилен** – сырье для получения полиэтилена и полипропилена.

**Изопрен** – мономер натурального каучука (природный полимер). Изопреновое звено – один из наиболее распространенных в природе структурных фрагментов (каротины, витамин А, ретиналь и др.).

**Ацетилен** – обладает сильным наркотическим действием, но для наркоза не применяется, так как с воздухом образует взрывчатую смесь. Используется в промышленности для синтеза уксусного альдегида, каучуков, искусственного волокна.

## Физиологическое действие алифатических углеводородов

При хроническом действии алканы нарушают работу нервной системы, что проявляется в виде бессонницы, брадикардии, повышенной утомляемости и функциональных неврозов. Пары петролейного эфира (смесь пентанов и гексанов) в больших концентрациях действуют одурманивающим образом. Этилен является гормоном для растений и в незначительном количестве в них синтезируется. Кроме того он вызывает наркоз, обладает раздражающим и мутагенным действием. Один из немногих природных алкенов - мускалур (*цис*-трикозен-9) является половым аттрактантом самки домашней мухи (*Musca domestica*). Пропилен и бутен-2 вызывают наркоз, обладают раздражающим действием. Алкины обладают слабым наркотическим действием. Жидкие алкины вызывают судороги. В некоторых видах грибов (например *Basidiomycetes*) были обнаружены в крайне малом количестве соединения содержащие полиацетиленовые структуры. Ацетилен обнаружен в атмосфере Урана, Юпитера и Сатурна.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. Алканы.**

### **Получение метана и его химические свойства**

**Реактивы и оборудование:** смесь для получения метана – безводный ацетат натрия и прокаленная щелочь (1:2), 2%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор карбоната натрия, 3%-ный раствор брома (в четыреххлористом углероде), изогнутые газоотводные трубки, пробирки.

#### **а) Получение и горение метана.**

В сухую пробирку насыпают смесь для получения метана (на 1/3 объема пробирки), размещая ее таким образом, чтобы метан мог свободно выходить из пробирки. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в лапке штатива с небольшим наклоном в сторону пробирки. Перед получением метана в штатив ставят две пробирки: в первую наливают разбавленный раствор перманганата калия и 5%-ный раствор карбоната натрия в соотношении 3:1, во вторую – 3-4 мл раствора брома в тетрахлорметане. Равномерно нагревают всю пробирку, а затем сильно нагревают ту ее часть, где находится основная часть смеси. Сначала из пробирки вытесняется воздух, потом начинает выделяться метан. Метан поджигают у конца газоотводной трубки, он горит несветящимся голубоватым пламенем.

#### **б) Отношение метана к щелочному раствору перманганата калия и раствору брома в четыреххлористом углероде.**

Газоотводную трубку вводят в пробирку с водным раствором перманганата калия и пропускают метан в течение 1 мин. Затем ту же процедуру повторяют с раствором брома в тетрахлорметане. После окончания указанного времени отмечают, произошли какие-либо изменения или нет.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №1:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Известно, что метан не реагирует с бромной водой. В каких условиях может происходить взаимодействие алканов с галогенами? Напишите все стадии механизма галогенирования метана.
3. В чем различие реакции хлорирования и бромирования алканов? Приведите уравнения реакций и постадийный механизм на примере взаимодействия пропана с хлором и бромом.
4. Какие еще реакции радикального замещения в алканах вам известны? Приведите уравнения соответствующих реакций
5. Какие, кроме продемонстрированного в лабораторной работе, вы знаете методы получения алканов? Приведите три примера синтеза бутана, запишите уравнения соответствующих реакций.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. Алкены.

### Получение этилена и его химические свойства

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт 95%-ный, серная кислота (конц.), оксид алюминия, 3%-ный раствор брома в  $\text{CCl}_4$ , 2%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор карбоната натрия, пробирки, газоотводные трубки.

### Получение этилена из этилового спирта и проверка его свойств (тяга!)

В сухую пробирку поместите 4 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл этанола и 0,1 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и конец её опустите в пробирку с раствором брома в  $\text{CCl}_4$ . Нагрейте пробирку с реакционной смесью на пламени горелки. Убедившись, что бром быстро обесцвечивается, немедленно опустите конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку с раствором перманганата калия в смеси с содой. Продолжая нагревание пробирки с реакционной смесью, обратите внимание на быстрое обесцвечивание раствора. После этого удалите пробирку с раствором  $\text{KMnO}_4$  и подожгите газообразный этилен у конца газоотводной трубки. Убедитесь в том, что он горит светящимся пламенем.

### Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №2:

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Напишите и объясните механизм электрофильного присоединения галогенов к алкенам на примере бромирования этилена и пропилена.
3. Чем отличается реакция бромирования алкенов раствором брома в тетрахлорметане и воде? Объясните механизм сопряженного электрофильного присоединения на примере взаимодействия этилена и пропилена с бромной водой и раствором брома в  $\text{CCl}_4$ .
4. В чем отличие во взаимодействии алкенов с  $\text{KMnO}_4$  в нейтральной или слабощелочной средах от реакции в кислой среде? Приведите продукты реакций 2-метилпентена-2 с перманганатом калия в нейтральной и кислой средах.
5. Какие, кроме продемонстрированного в лабораторной работе, вы знаете методы получения алкенов? Приведите три примера синтеза бутена-2, запишите уравнения соответствующих реакций.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. Алкины.**

### **Получение ацетилена и его химические свойства**

**Реактивы и оборудование:** карбид кальция (кусочки), 3%-ный раствор брома (в четыреххлористом углероде), 2%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор нитрата серебра, 5%-ный раствор аммиака, соляная кислота (разб.), газоотводные трубки, прямые газоотводные трубки с оттянутым концом, пробирки.

#### **Получение ацетилена и его горение (тяга!)**

В пробирку помещают небольшие кусочки карбида кальция и приливают 1 мл воды. Пробирку сразу же закрывают пробкой с газоотводной трубкой с оттянутым концом. Выделяющийся ацетилен поджигают. Он горит коптящим пламенем.

#### **Взаимодействие ацетилена с бромной водой**

Пробирку с карбидом кальция и водой закрывают пробкой с изогнутой трубкой и пропускают ацетилен через раствор брома в  $\text{CCl}_4$ , наблюдают постепенное обесцвечивание раствора.

#### **Окисление ацетилена перманганатом калия**

В пробирку наливают 1 мл раствора перманганата калия, добавляют 1 мл раствора карбоната натрия, а затем через полученный раствор пропускают ацетилен. Фиолетовая окраска исчезает, и появляется хлопьевидный осадок бурого цвета.

#### **Получение ацетиленида серебра**

Для получения ацетиленида серебра в пробирку наливают 2 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и прибавляют по каплям 5%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка оксида серебра (I). Через полученный раствор пропускают ацетилен и наблюдают выпадение желтовато-серого осадка ацетиленида серебра. Разрушают ацетиленид серебра в разбавленной соляной кислоте.

#### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №3:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Рассмотрите механизм электрофильного присоединения молекулы галогена к тройной связи на примере бромирования ацетилена избытком брома в четыреххлористом углероде. Какова конфигурация продукта, образующегося при взаимодействии алкина и галогена в соотношении моль/моль?
3. Ацетилен, имея два кислых протона при углеродах тройной связи, способен дважды образовывать ацетиленид металла. Приведите уравнения

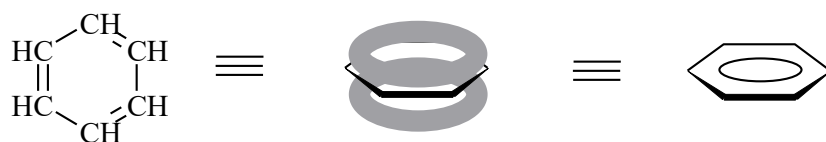
последовательного взаимодействия ацетилен с двумя моль амида натрия в жидком аммиаке, а затем с двумя моль иодистого метила. Будет ли конечный продукт давать качественную реакцию с аммиачным раствором оксида серебра?

4. Напишите реакцию взаимодействия ацетилен с водой (реакция Кучерова), назовите продукт реакции и проведите его дальнейшее окисление и гидрирование.

5. Какие, кроме продемонстрированных в лабораторной работе, вы знаете методы получения алкинов? Приведите три примера синтеза бутина-2, запишите уравнения соответствующих реакций.

## ГЛАВА II. Ароматические углеводороды

Среди циклических соединений с сопряженной системой двойных связей особыми свойствами выделяются арены. Особенности электронного строения ароматических углеводородов наиболее наглядно можно показать на модели бензола. Каркас бензола образуют шесть  $sp^2$ -гибридных атомов углерода. Все  $\sigma$ -связи (C–C и C–H) лежат в одной плоскости. Негибридизованные шесть атомных орбиталей расположены перпендикулярно плоскости молекулы и параллельно друг другу. Поэтому каждая АО в равной степени может перекрываться с двумя соседними АО. В результате кругового перекрывания возникает единая делокализованная  $\pi$ -система наибольшая электронная плотность в которой находится над и под плоскостью кольца. В бензоле имеется полная выравненность длин связей (0,14 нм).



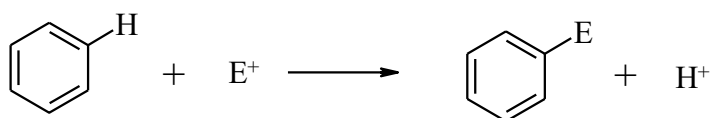
Делокализованная  $\pi$ -система

Соединение обладает ароматичностью, если оно имеет плоский замкнутый цикл и сопряженную  $\pi$ -электронную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую  $(4n+2)$   $\pi$ -электронов (правило Хюккеля), где  $n$  – ряд целых чисел: 1, 2, 3 и т.д.

Наиболее типичны для ароматических соединений реакции электрофильного замещения  $S_E$ .

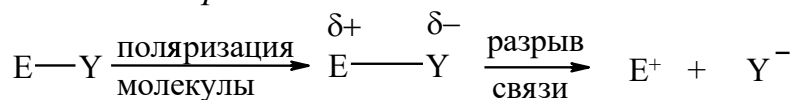
### Механизм реакций электрофильного замещения

Наличие  $\pi$ -электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что ароматические соединения бензольного ряда (арены) являются нуклеофилами и в связи с этим склонны подвергаться электрофильной атаке. В общем виде для бензола реакция может быть представлена следующим образом:



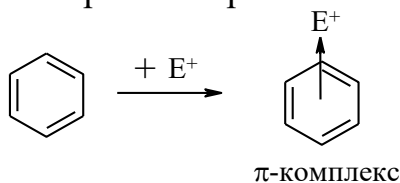
Общий механизм таких реакций включает следующие стадии:

1. Генерирование электрофильной частицы в присутствии катализатора.

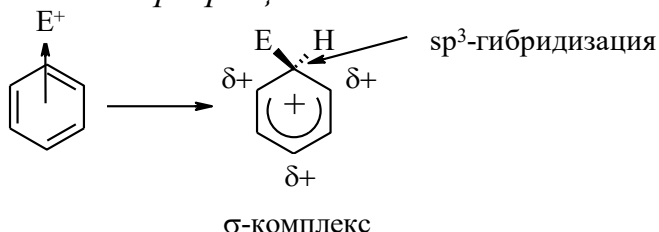


2. Образование  $\pi$ -комплекса.

Электрофильная частица атакует ароматический субстрат, образуя нестойкий  $\pi$ -комплекс, в котором она одновременно связана со всеми  $\pi$ -электронами ароматической системы.

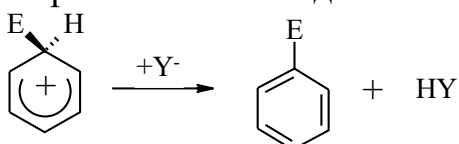


3. Превращение  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс (медленная стадия реакции):

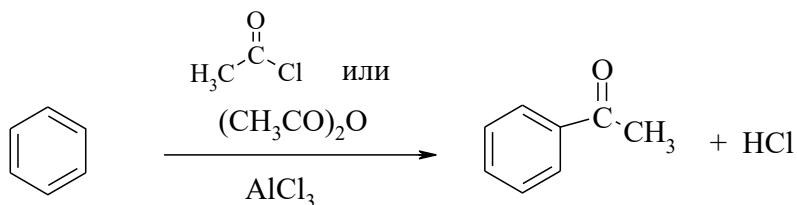
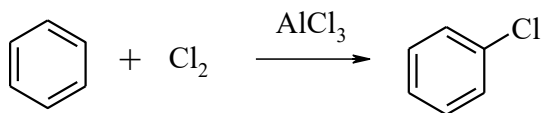
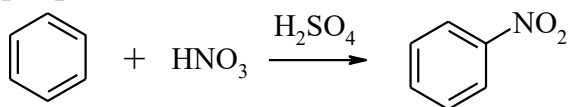


4. Отщепление протона от  $\sigma$ -комплекса

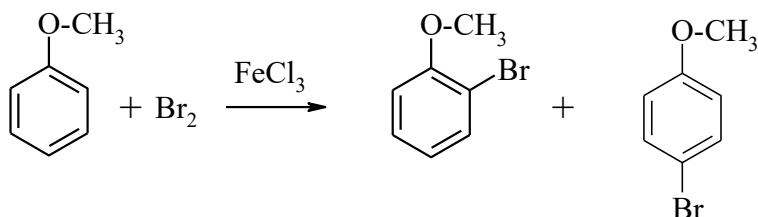
Ароматическая система восстанавливается (недостающая до секстета пара электронов возвращается в ядро), поэтому этот процесс является энергетически выгодным:



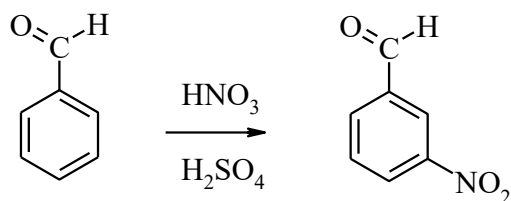
Примеры реакций:



Ориентанты первого рода (-R, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>) направляют второй заместитель в *орто*- и *пара*-положения, а сами являются активаторами (за исключением галогенов):

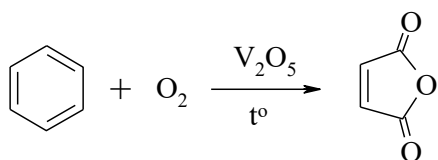


Ориентанты второго рода (-CHO, -COOH, -C(O)OR, -C(O)R, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -C≡N) направляют второй заместитель в *мета*-положение, а сами являются дезактиваторами:

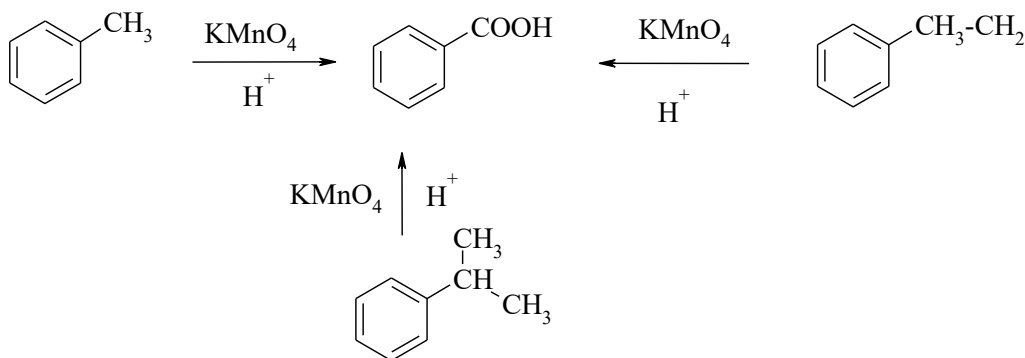


## Реакции окисления и восстановления

Сам бензол устойчив к обычным окислителям (к примеру, не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия). Окисляется лишь на оксиде ванадия:

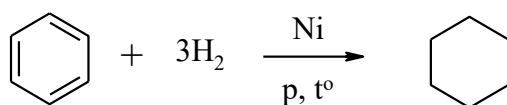


Первичные и вторичные алкилбензолы при окислении перманганатом калия дают бензойную кислоту (с помощью этой реакции можно качественно отличить бензол от толуола):

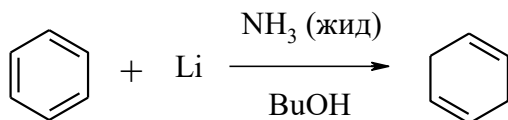


Восстановление аренов может проходить как полно, так и частично:

а) исчерпывающее гидрирование:



б) частичное гидрирование по Бёрчу



### Медико-биологическое значение, применение в народном хозяйстве и физиологическое действие аренов

**Бензол и толуол** – исходные вещества в синтезе лекарственных средств, взрывчатых веществ, волокон, красителей и т.д.

В больших дозах бензол вызывает [тошноту](#) и [головокружение](#), а в некоторых тяжелых случаях отравление может повлечь смертельный исход. Первым признаком отравления бензолом нередко бывает [эйфория](#). Пары бензола могут проникать через неповрежденную кожу. Если организм человека подвергается длительному воздействию бензола в малых количествах, последствия также могут быть очень серьезными. В этом случае хроническое отравление бензолом может стать причиной лейкемии и анемии. Бензол оказывает на человека одурманивающее воздействие и может приводить к [наркотической зависимости](#).

Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы. Пожароопасен, относится к ЛВЖ.

**Кумол** используется для получения фенола, ацетона и капронового волокна. Кумол относится к огнеопасным и токсичным органическим веществам.

**Стирол** – исходное вещество для производства ценных полимеров (ионообменных смол медицинского назначения). Является ядом общетоксического действия, он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом и имеет очень неприятный запах. При хронической интоксикации вызывает поражения центральной и периферической нервной системы, системы кроветворения, нарушается азотисто-белковый, холестериновый и липидный обмен, у женщин происходят нарушения репродуктивной функции.

**Нафталин** – важное сырье химической промышленности: применяется для синтеза фталевого ангидрида, тетралина, декалина, получения красителей и взрывчатых веществ, в медицине, как инсектицид. Длительное воздействие нафталина может вызвать повреждение эритроцитов.

Классифицируется как возможный канцероген, вызывающий рак у людей и животных. В человеческом организме чаще всего концентрируется в жировой ткани, где может накапливаться до тех пор, пока жировая ткань не начнёт сжигаться и яд не попадёт в кровь, после чего наступает отравление организма (кровотечения, возникновение опухолей и т. д.).

#### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. Ароматические углеводороды**

**Реактивы и оборудование:** бензол, толуол, 3%-ный раствор брома (в воде), 2%-ный раствор перманганата калия, серная кислота (конц.), пробирки, газовые горелки.

##### **Отношение бензола к бромной воде и перманганату калия**

В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем немного бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его. Таким же образом проделывают опыт с раствором перманганата калия. Обесцвечивания раствора не происходит даже при нагревании. Констатируют отсутствие у бензола реакций, характерных для непредельных углеводородов: в аналогичных условиях бензол не присоединяет брома и не окисляется. От раствора перманганата калия бензол отделяют с помощью делительной воронки.

##### **Окисление толуола**

В пробирку к 2-3 мл толуола добавляют такой же объем раствора перманганата калия, слегка подкисленного концентрированной серной кислотой. Смесь взбалтывают и нагревают. Фиолетовая окраска перманганата калия исчезает. Произошло окисление толуола в бензойную кислоту. После обесцвечивания раствора горячую жидкость фильтруют через смоченный складчатый фильтр и охлаждают в струе воды. Выделяются белые кристаллы бензойной кислоты.

##### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №4:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. В каких условиях происходит присоединение хлора к молекуле брома, и какой продукт при этом образуется? Запишите уравнение соответствующей реакции.
3. Приведите 3 примера реакции окисления, при помощи которых можно получить терефталевую (*n*-бензолдикарбоновую) кислоту.
4. Какие продукты образуется при хлорировании и бромировании толуола при ультрафиолетовом облучении? Запишите уравнения соответствующих реакций.

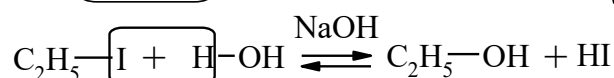
5. Кумол (изопропилбензол) является основным продуктом промышленного получения фенола и ацетона по реакции Сергеева. Предложите схему синтеза кумола по реакции Фриделя-Крафтса и проведите его окисление перманганатом калия в кислой среде.

## ГЛАВА III. Галогенпроизводные углеводородов

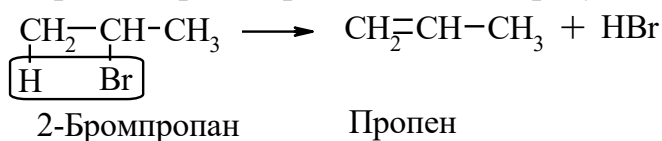
Галогенпроизводные – это производные углеводородов, содержащие один или несколько атомов галогена вместо атомов водорода –  $R-Hal$ .

| Галогенопроизводные              |                                          |                                                 |                                 |                               |
|----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| I. Классификация:                |                                          |                                                 |                                 |                               |
| а) по входящему галогену         | F-производные                            | Cl-производные                                  | Br-производные                  | I-производные                 |
| б) по количеству галогенов       | Моногалогено-производные                 | Дигалогено-производные                          | Тригалогено-производные         | Полигалогено-производные      |
| II. Характеристики связей C-Hal: |                                          |                                                 |                                 |                               |
| а) длина связи, нм               | C - F<br>0,140 нм                        | C - Cl<br>0,176 нм                              | C - Br<br>0,191 нм              | C - I<br>0,212 нм             |
| б) энергия связи, кДж/моль       | 427<br>кДж/моль                          | 326<br>кДж/моль                                 | 272<br>кДж/моль                 | 238<br>кДж/моль               |
| III. Отдельные представители:    |                                          |                                                 |                                 |                               |
|                                  | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>фреон | CH <sub>3</sub> Cl<br>хлорметан                 | CH <sub>3</sub> Br<br>бромметан | CH <sub>3</sub> I<br>иодметан |
|                                  | F <sub>3</sub> C-CHClBr<br>фторотан      | H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> Cl<br>хлорэтан | CHBr <sub>3</sub><br>бромформ   | CHI <sub>3</sub><br>иодформ   |
|                                  |                                          | CHCl <sub>3</sub><br>хлороформ                  |                                 |                               |
|                                  |                                          | CCl <sub>4</sub><br>четырёх-хлористый углерод   |                                 |                               |

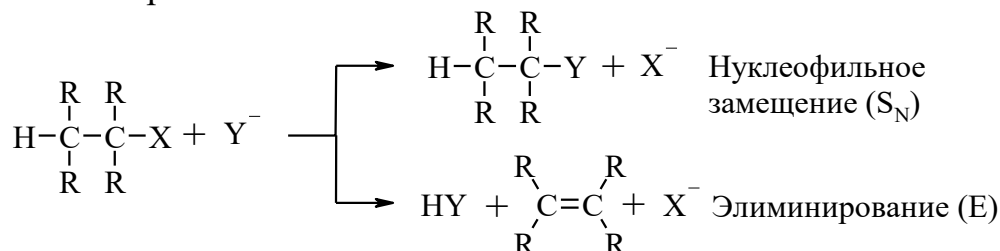
Галогенопроизводные являются очень реакционноспособным классом органических соединений. Исходя из них можно перейти практически почти ко всем другим классам: предельным и непредельным углеводородам, спиртам, простым и сложным эфирам, аминам и др. Получают галогенпроизводные реакциями галогенирования алканов, алкенов и алкино (см. глава I).

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{AgOH} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{AgI} \downarrow$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{HO}^- + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ | \\ \text{H} \end{array} & \rightleftharpoons & \left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad -1/2 \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdots \text{C} - \text{I} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]^{-1/2} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} + \text{I}^- \\
 \text{Нуклеофил} & & \text{Активированный} & & \text{Метанол} & & \text{Нуклеофут} \\
 \text{Субстрат} & & \text{комплекс, переходное} & & & & \\
 \text{иодметан} & & \text{состояние} & & & & 
 \end{array}$$

**Реакции элиминирования (Е).** При действии на алкилгалогениды спиртовых растворов щелочей образуются алкены:



В зависимости от условий алкилгалогениды (как и спирты, см. далее) вступают либо в реакции замещения, либо образуют алкены в результате элиминирования


$$\text{H}_3\text{C}-\boxed{\text{I} + 2 \text{Na} + \text{I}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \underset{\text{Этан}}{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3} + 2 \text{NaI}$$

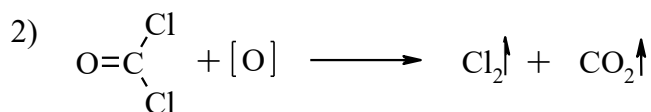
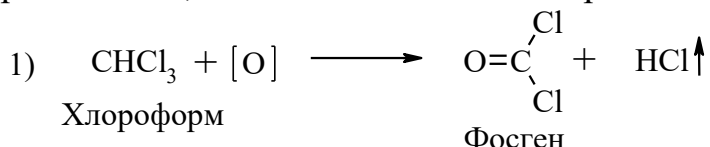
## Медико-биологическое значение, физиологическое действие и применение в народном хозяйстве

Введение галогена в алифатический углеводород оказывает сильное влияние на физиологическую активность соединения. Метилхлорид ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), этилхлорид ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ) обладают наркотическим действием. Введение хлора в ароматическое ядро увеличивает токсичность соединения, а введение галогенов в боковую цепь рядом с ароматическим кольцом приводит к появлению слезоточивых свойств, например, в случае бензилгалогенидов.

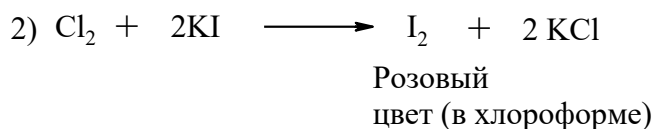
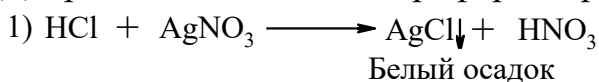
**Этилхлорид** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) применяется как местноанестезирующее (обезболивающее) средство. Действие обусловлено быстрым испарением ввиду низкой  $t^\circ_{\text{кип.}} = +13^\circ\text{C}$ , вызывающим сильное охлаждение.

**Хлороформ** ( $\text{CHCl}_3$ ) – средство для ингаляционного наркоза. Его преимущество – невоспламеняемость и быстрое действие. Относительно токсичен.

Хлороформ под влиянием света и кислорода воздуха окисляется с образованием ядовитого фосгена, который при дальнейшем окислении разлагается, выделяя свободный хлор:

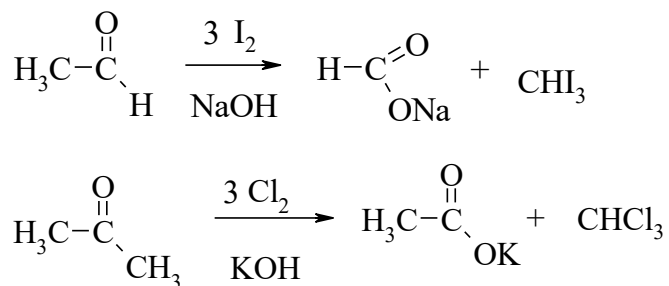


Эти процессы приводят в негодность медицинский препарат. Доброкачественность хлороформа проверяют следующими реакциями:



**Иодоформ** ( $\text{CHI}_3$ ) – антисептическое (обеззараживающее) средство, используется наружно в виде присыпок и мазей.

Получают галоформы реакцией галоформного расщепления карбонильных соединений, содержащих ацетильную группу:



**Фторотан** ( $\text{CF}_3\text{-CHClBr}$ ) – наркотическое средство для общего наркоза, одно из самых эффективных средств. Имеет ряд преимуществ перед хлороформом (мало токсичен, почти не дает стадии возбуждения, наркоз быстро проходит).

**Трихлорэтилен** ( $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ ) – мощное наркотическое средство, особенно при необходимости кратковременного наркоза.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. Щелочной гидролиз алкилгалогенидов**

**Реактивы и оборудование:** этилиодид, бутилхлорид, амилхлорид, октилбромид, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор нитрата серебра, 20%-ная азотная кислота, пипетки, обратные холодильники, пробирки.

Используют несколько алкилгалогенидов с различной подвижностью галогена. В несколько пробирок наливают по 1 мл исследуемых алкилгалогенидов и каждый из них 1 раз промывают водой. Для этого в каждую пробирку добавляют по 5 мл воды, смесь интенсивно встряхивают и после расслоения большую часть воды сливают. После промывания к алкилгалогенидам добавляют по 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, пробирки закрывают пробками с обратными холодильниками, содержимое пробирок интенсивно встряхивают. Смесь очень осторожно нагревают, не доводя до кипения. После охлаждения по 1 мл щелочного раствора переливают в другие пробирки, подкисляют 20%-ным раствором азотной кислоты и добавляют несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра. Наблюдают и отмечают произошедшие в пробирках изменения.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №5:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Объясните общий механизм реакций нуклеофильного замещения  $\text{S}_\text{N}$  у  $\text{sp}^3$ -гибридизованного атома углерода. Покажите особенности  $\text{S}_\text{N}1$  и  $\text{S}_\text{N}2$  реакций на примере щелочного гидролиза этилиодида и *трет.*-бутилхлорида.
3. Почему могут конкурировать реакции  $\text{S}_\text{N}$  и  $\text{E}$ ? Объясните на примере реакции 2,3-диметил-3-бромпентана с водным раствором щелочи и со спиртовым раствором щелочи при нагревании. Объясните сущность правила Зайцева.
4. Известно, что слабые основания Бренстеда являются хорошими уходящими группами, но в разной степени. Напишите уравнение реакции 1-бром-4-хлорбутана с иодидом калия в ацетоне и объясните преимущественное образование одного из двух возможных продуктов. По какому механизму протекает эта реакция? Приведите его.

5. Приведите механизмы присоединения бромоводорода к пропилену в присутствии перекиси и без. В чем отличие этих двух реакций, какие бромпроизводные при этом образуются?

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. Изучение свойств хлороформа**

**Реактивы и оборудование:** хлороформ, 10%-ный раствор гидроксида натрия, раствор иода в иодиде калия, 1%-ный раствор нитрата серебра, 20%-ный раствор азотной кислоты, обратные холодильники, пробирки, химические стаканы.

В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 1 мл воды. Закрывают пробирку пробкой и интенсивно встряхивают. Через некоторое время образуются два слоя, так как хлороформ практически нерастворим в воде.

В пробирку наливают 1 мл хлороформа и добавляют несколько капель раствора иода в иодиде калия. Смесь интенсивно встряхивают. Через некоторое время нижний слой приобретает розовую окраску, так как хлороформ хорошо растворяет иод, который при встряхивании переходит из водного слоя в хлороформ.

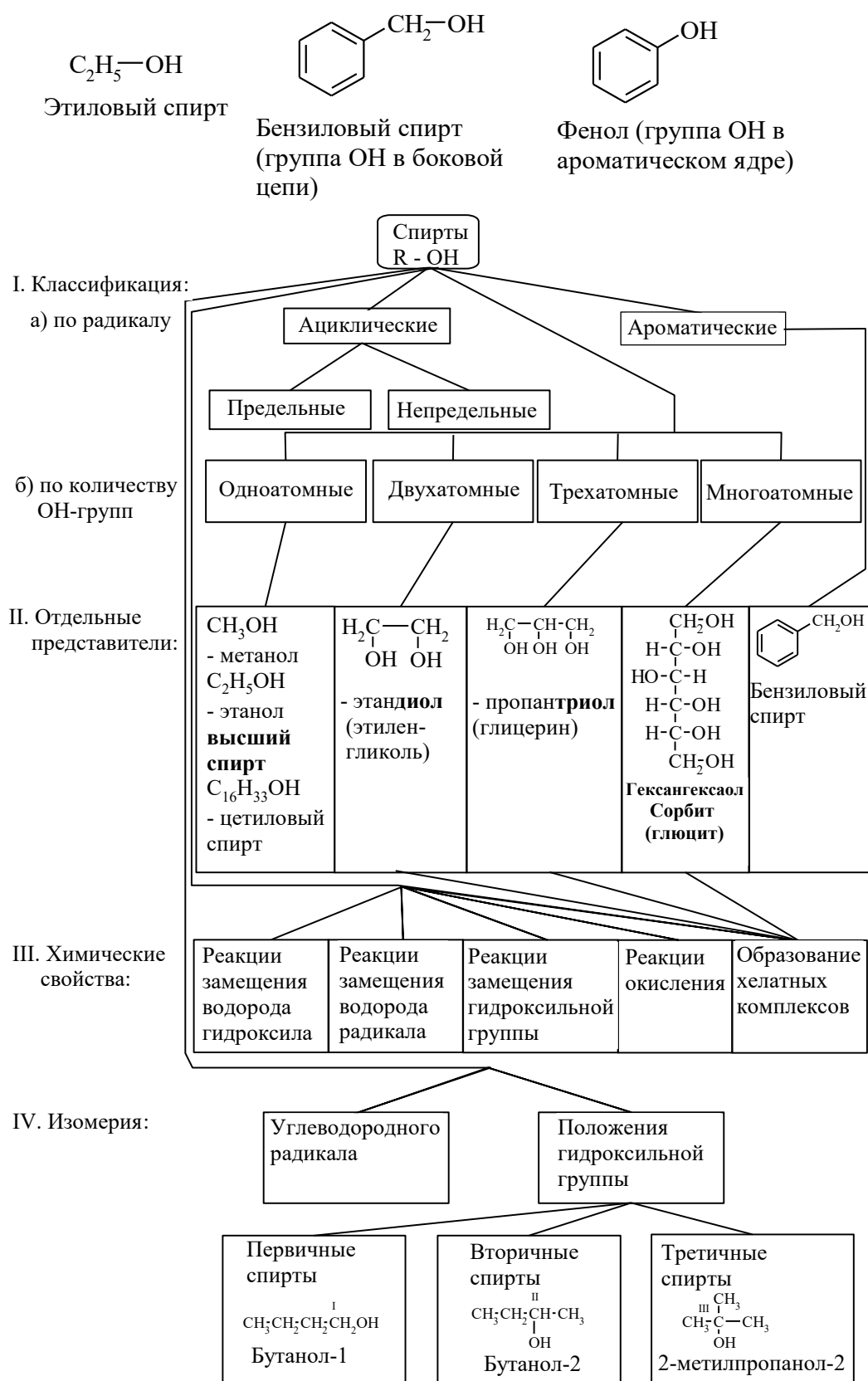
В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником. Смесь очень осторожно нагревают на газовой горелке до кипения, а затем охлаждают в ледяной бане. В этих условиях происходит гидролиз хлороформа с образованием хлорида натрия и натриевой соли муравьиной кислоты. Для обнаружения хлорид-ионов часть гидролизата отливают в другую пробирку и после подкисления 20%-ной азотной кислотой добавляют несколько капель нитрата серебра. Наблюдают выпадение белого творожистого осадка хлорида серебра.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №6:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Приведите механизм синтеза хлороформа из ацетальдегида, хлора и раствора едкого кали. В чем заключается применение иодоформа в медицинской и фармацевтической практике?
3. Приведите механизм синтеза иодоформа из ацетона, иода и раствора едкого натра. В чем заключается применение хлороформа в медицинской практике и химическом синтезе?
4. Приведите механизм поэтапного фотохимического хлорирования метана (до тетрахлорметана) промежуточным продуктом которого является хлороформ. Объясните, в чем заключаются стадии зарождения, роста и обрыва цепи.
5. В одной пробирке смешали равные объемы воды и бензола, а в другой воды и хлороформа. С точки зрения физических свойств воды, бензола и

хлороформа объясните распределение органической и неорганической фаз в обоих случаях.

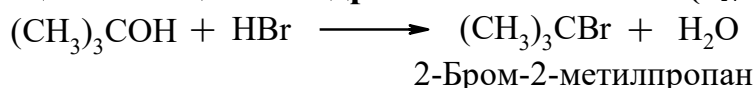
## ГЛАВА IV. Спирты. Фенолы



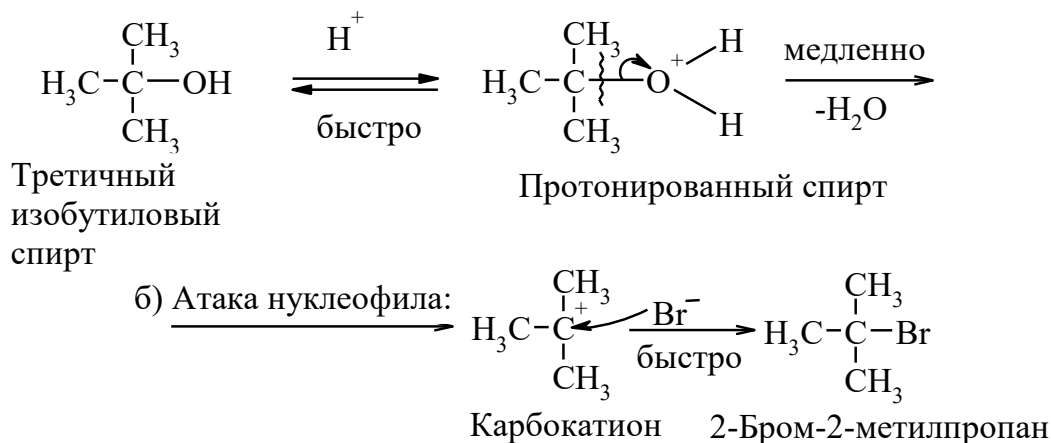
Соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, называются спиртами; аналогичные производные

ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу в кольце, называются фенолами. Спирты, подобно галогенопроизводным, способны к реакциям нуклеофильного замещения, они проходят по типу мономолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N1$ , либо по бимолекулярному  $S_N2$ . Поскольку  $OH^-$  является плохо уходящей группой, то отщеплению гидроксила предшествует протонирование спирта, необходимое для превращения плохо уходящей гидроксильной группы в ион оксония  $-O^+H_2$  (хорошая уходящая группа –  $H_2O$ ).

### Реакция замещения гидроксила на галоген ( $S_N1$ )



Механизм: а) Протонирование спирта необходимо, т.к.  $OH^-$  - плохо уходящая группа в отличие от  $H_2O$ , которая является хорошо уходящей группой:



### Взаимодействие спиртов с реактивом Лукаса

Спирты довольно легко реагируют и с  $HI$  и с  $HBr$ , что объясняется силой этих кислот и нуклеофильностью их анионов. Соляная кислота - менее сильная кислота, чем  $HI$  и  $HBr$ , а анион  $Cl^-$  - менее нуклеофилен, чем  $I^-$  или  $Br^-$ . Благодаря этим свойствам соляную кислоту можно использовать для простого определения характера спирта, т. е. является ли он первичным, вторичным или третичным. Если смесь концентрированной соляной кислоты и безводного хлорида цинка, известную как реактив Лукаса, прибавлять к спиртам, то наблюдается следующее:

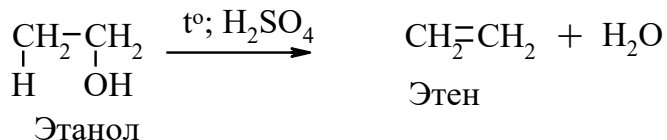
*третичный спирт*: мгновенная реакция; выделение тепла; немедленно выделяется масло (т. е. образуются два слоя);

*вторичный спирт*: реакция происходит не мгновенно, а в течение 5-10 мин; не наблюдается выделения тепла; иногда требуется дополнительное нагревание;

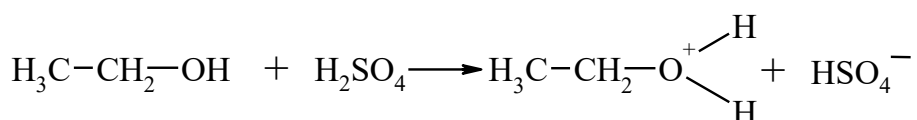
*первичный спирт*: реакция не происходит даже при стоянии в течение часа при комнатной температуре и при нагревании.

Этот порядок реакционной способности отражает порядок устойчивости катионов (т. е. третичный > вторичный > первичный) и легкость превращения спирта в алкилхлорид через соответствующий карбокатион.

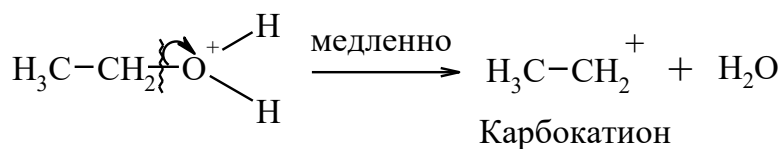
### Реакция внутримолекулярной дегидратации (E2).



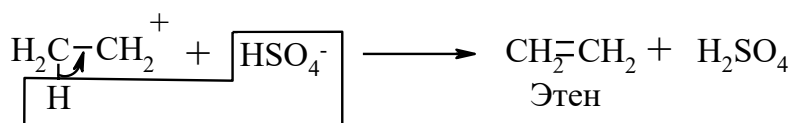
Механизм: а) Протонирование спирта:



б) Образование карбокатиона:



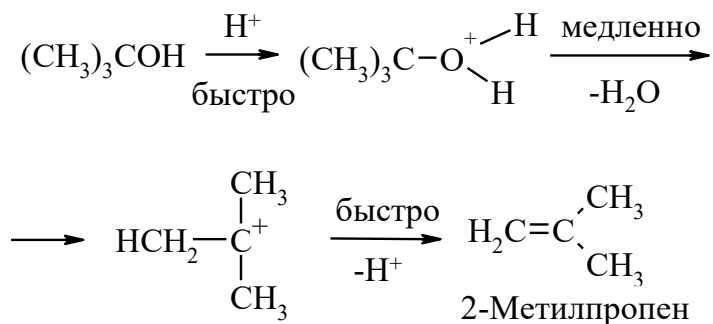
в) Заключительный этап реакции:



В случае третичных спиртов реакция идет по механизму E1:



Механизм:

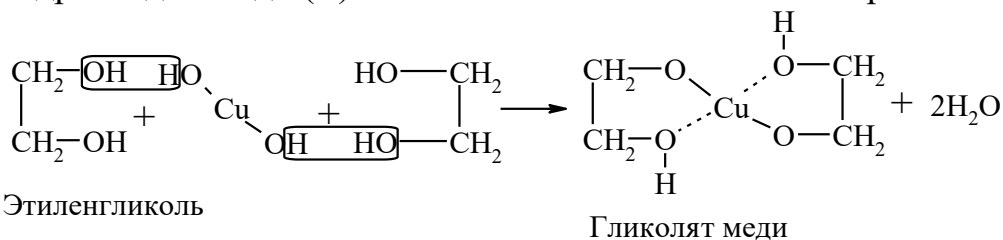


В реакциях отщепления галогеноводорода от алкилгалогенида или воды от спирта наблюдается преимущественное отщепление протона от наименее гидрогенизированного атома углерода – правило Зайцева.

## Свойства многоатомных спиртов

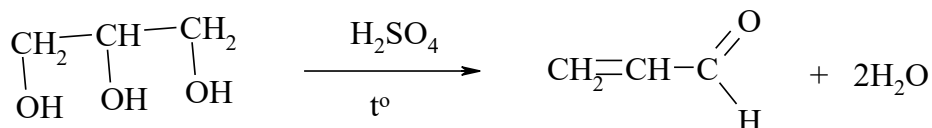
Многоатомные спирты по свойствам в значительной степени напоминают одноатомные. Гидроксильные группы в них могут быть первичными, вторичными, третичными, причем в реакции могут вступать одна или несколько гидроксильных групп.

Многоатомные спирты с гидроксидами некоторых тяжелых металлов в щелочной среде образуют внутрикомплексные («хелатные») соединения, имеющие характерное окрашивание. В частности, при взаимодействии с гидроксидом меди (II) возникает интенсивное синее окрашивание.

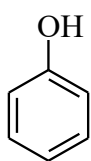


Эта реакция может быть использована как качественная для открытия двух и более гидроксильных групп (реакция на диольный фрагмент). Аналогично реакция протекает и с другими многоатомными спиртами, например с глицерином.

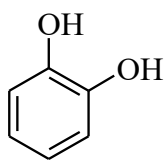
При нагревании глицерина с концентрированной серной кислотой в результате реакции дегидратации образуется непредельный альдегид пропеналь (акролеин).



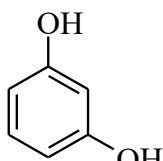
## Фенолы



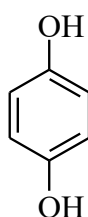
Фенол



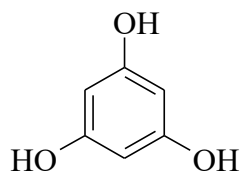
Пирокатехин



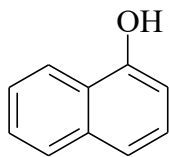
Резорцин



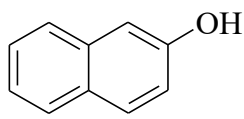
Гидрохинон



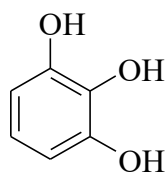
Флороглуцин



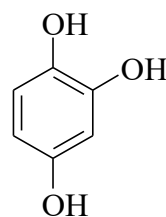
α -нафтол



β -нафтол



Пирогаллол



Оксигидрохинон

Качественной реакцией на фенольный гидроксил является реакция с  $\text{FeCl}_3$  – сине-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексных соединений железа.

### **Медико-биологическое значение, физиологическое действие и применение в народном хозяйстве**

**Метиловый спирт** (метанол, древесный спирт,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – сильный сосудистый и нервный яд. При приеме 15 мл метилового спирта поражается зрительный нерв и сетчатка глаза, в 50% случаев наступает частичная или полная потеря зрения, а также поражения блуждающего, слухового, а иногда и тройничного и обонятельного нервов. В организме метиловый спирт окисляется в муравьиный альдегид и муравьиную кислоту, которые и обуславливают токсическое действие метилового спирта. Смертельная доза 30-60 мл.

**Этиловый спирт** (этанол, винный спирт,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) действует опьяняюще, а в больших дозах вызывает состояние, близкое к наркозу. Используется для приготовления настоек и в качестве обеззараживающего средства. При длительном приеме (у взрослых 5-10 лет, а в юношеском возрасте 1 год) возникает психологическая и физическая зависимость, которая называется хроническим алкоголизмом или алкогольной наркоманией. При больших концентрациях алкоголя блокируется центр дыхания в продолговатом мозге, состояние опьянения переходит в смерть. Смертельная доза этилового спирта 7-8 г на 1 кг веса тела.

**Фенол** (карболовая кислота,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) – первый антисептик, введенный в хирургию. Токсичен и может вызвать ожог кожи. 5%-ный раствор фенола служит эталоном, с которым сравнивают бактерицидность всех других препаратов. Фенол широко используется для производства пластмасс, лекарственных средств, красителей, взрывчатых веществ.

**Этиленгликоль** (этандиол-1,2;  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) – токсичная высококипящая жидкость, температура плавления –  $16^\circ\text{C}$ , температура кипения  $+197^\circ\text{C}$ .

Используется в технике для приготовления антифризов – жидкостей с низкой температурой замерзания, применяющихся для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, особенно в зимнее время.

**Глицерин** (пропантриол-1,2,3;  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) – нетоксичная, вязкая, бесцветная жидкость сладкого вкуса. Широко распространен в природе; входит в состав большинства омыляемых липидов. Применяется как компонент мазей для смягчения кожи.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. Свойства одноатомных предельных спиртов**

**Реактивы и оборудование:** спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или изоамиловый), сульфат меди (II) кристаллический, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, синяя и красная лакмусовая бумага, фарфоровые чашки, лучинки, пробирки, пипетки, мерные цилиндры.

В четыре пробирки наливают по 2 мл воды и в каждую добавляют по 0,5 мл этилового, пропилового, бутилового, амилового или изоамилового спирта соответственно. Пробирки хорошо встряхивают. Наблюдают растворимость спиртов в воде.

На синюю и красную лакмусовые бумажки наносят по 1 капле каждого из полученных спиртовых растворов. В каждую из четырех пробирок со спиртовыми растворами вносят по 1 капле 1%-ного раствора фенолфталеина, наблюдая, изменяется ли окраска растворов.

В три фарфоровые чашки наливают по 1 мл этилового, бутилового и амилового спиртов. Спирты поджигают и наблюдают характер горения.

### **Абсолютирование этилового спирта**

В маленькую фарфоровую чашку или фарфоровый тигель помещают примерно 1 г кристаллического сульфата меди (II) и прокаливают его в пламени горелки до исчезновения голубой окраски. В сухую пробирку наливают 2-3 мл этилового спирта и вносят в него полученный безводный сульфат меди (белого цвета). Слегка нагревают пробирку и размешивают ее содержимое. Полученный абсолютный этиловый спирт переливают в сухую пробирку.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №7:**

1. Какой растворитель называется абсолютным? Как достигается такое состояние растворителя? Приведите примеры.
2. Запишите уравнения реакций окисления и восстановления спиртов. Какие продукты при этом могут образовываться?
3. Объясните причины пагубного влияния на организм этилового и метилового спиртов. Запишите уравнения окисления этих спиртов под действием ферментов алкогольдегидрогеназ (АДГ).
4. Сравните кислотные и основные свойства спиртов, используемых в работе. Расположите спирты в порядке убывания кислотных и основных свойств, рассмотрев соответствующие сопряженные частицы.
5. Напишите формулы этилового, пропилового, бутилового, амилового и изоамилового спиртов и назовите их по рациональной (карбинольной) номенклатуре.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. Высаливание этилового спирта и взаимодействие спиртов с реактивом Лукаса

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, пропиловый спирт, изопропиловый спирт, *трет.*-бутиловый спирт, реактив Лукаса (раствор хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте), карбонат калия кристаллический, фарфоровые чашки, пипетки, пробирки.

### Высаливание этилового спирта из его водного раствора

В пробирку наливают 3 мл этилового спирта и при встряхивании добавляют 3 мл дист. воды. 2 мл полученного раствора отливают в фарфоровую чашку и подносят к нему зажженную лучинку. Загорается ли разбавленный спирт?

К остатку в пробирке добавляют примерно 2 г порошкообразного поташа, энергично взбалтывают содержимое пробирки и ставят пробирку в штатив. После расслоения верхний слой (этиловый спирт) пипеткой переносят в фарфоровую чашку и снова подносят к нему горящую лучинку. Воспламенится ли спирт?

### Взаимодействие различных спиртов с реактивом Лукаса

В 3 сухие пробирки приливают по 1 мл спиртов (пропиловый, изопропиловый, *трет.*-бутиловый), затем в каждую добавляют по 3 мл реактива Лукаса, перемешивают и оставляют стоять 3-5 мин.

### Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №8:

1. В чем заключается эффект высаливания ПАВ из их растворов? Расположите следующие анионы в порядке их способности к сольватации и соответственно лучшему высаливающему эффекту:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
2. Напишите уравнения реакций и объясните различную скорость взаимодействия этанола, *втор.*-бутанола и 2-метилбутанола-2 с реактивом Лукаса.
3. Объясните тот факт, что аллиловый спирт, не являющийся третичным, гораздо быстрее реагирует с реактивом Лукаса нежели *втор.*-бутанол.
4. Объясните тот факт, что бензиловый спирт, не являющийся третичным, гораздо быстрее реагирует с реактивом Лукаса нежели *втор.*-бутиловый и даже *трет.*-бутиловый спирты.
5. В чем заключается роль кислотного катализа в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования в ряду спиртов? Почему могут конкурировать реакции  $\text{S}_\text{N}$  и  $\text{E}$ ?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9. Многоатомные спирты и фенолы

**Реактивы и оборудование:** глицерин, этиленгликоль, 2%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия, серная кислота (конц.), фенол, гидрохинон, резорцин, пирокатехин, пирогаллол,  $\alpha$ -нафтол,  $\beta$ -нафтол, разбавленный раствор хлорида железа (III), пробирки, пипетки, газовые горелки, асбестовые сетки, резиновые перчатки, очки.

### Свойства глицерина и этиленгликоля

#### а) Качественная реакция на диольный фрагмент

В пробирку наливают 1 мл 2%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2 мл 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают 1 мл глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется сине-фиолетовое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения глицерата меди. Опыт повторяют, используя вместо глицерина этиленгликоль.

#### б) Дегидратация глицерина

(работа проводится под тягой в перчатках и защитных очках)

В сухую фарфоровую чашку приливают приблизительно 1 мл конц. серной кислоты и 4-5 капель глицерина. Смесь сильно нагревают на газовой горелке с использованием асбестовой сетки до образования тяжелых паров акролеина с едким запахом. При этом происходит обугливание реакционной смеси. При нагревании происходит дегидратация трехатомного спирта, отщепляется две молекулы воды и в результате образуется непредельный альдегид – акролеин (пропеналь).

### Качественные цветные реакции на фенолы и нафтолы

(все манипуляции с фенолом необходимо производить под тягой в перчатках и защитных очках)

В 7 разных пробирок добавляют приблизительно по 1 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  и в каждую поочередно шпателем или пинцетом прибавляют небольшое количество кристаллических фенолов и нафтолов. Все пробирки встряхивают и дают отстояться. Через некоторое время отмечают изменившийся цвет окраски в каждой из пробирок.

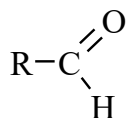
## Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №9:

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Напишите продукт реакции глицерина со смесью концентрированных азотной и серной кислот. Каково его применение?
3. Сравните кислотные свойства пропанола, изопропанола и глицерина. Расположите их в ряд по ослаблению кислотных свойств. Ответ обоснуйте, рассмотрев устойчивость сопряженных оснований.
4. Какие из перечисленных соединений будут давать качественную реакцию с гидроксидом меди (II): пентанол-1, пентанол-2, пентандиол-1,2, пентандиол-1,3, пентандиол-1,4, пентандиол-1,5, пентандиол-2,3, глюкоза, фенол, бензиловый спирт? Приведите строение соответствующих комплексных соединений.
5. В трех не подписанных пробирках находятся: бензиловый спирт, метанол и водный раствор фенола. Используя любые реактивы, предложите способ идентификации этих веществ.

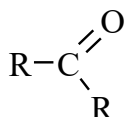
## ГЛАВА V. Альдегиды. Кетоны

Соединения, содержащие карбонильную группу  $>C=O$ , в зависимости от характера связанных с ней заместителей делятся на следующие классы: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные:

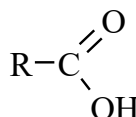
**Альдегиды**



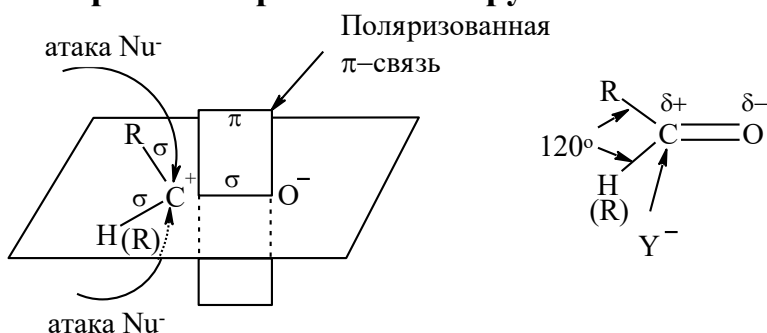
**Кетоны**



**Карбоновые кислоты**

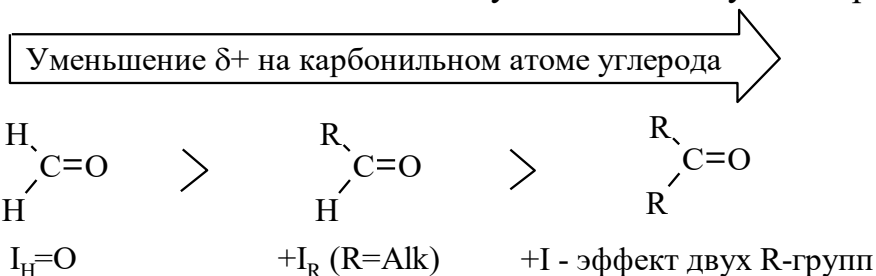


### Строение карбонильной группы

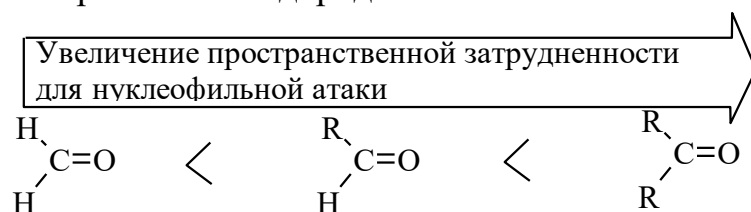


Тригональный  $sp^2$ -гибридизованный атом углерода карбонильной группы, образует три  $\sigma$ -связи, лежащие в одной плоскости, и  $\pi$ -связь с кислородом за счет негибридизованной  $p$ -орбитали. Вследствие различия в электроотрицательности атомов углерода и кислорода  $\pi$ -связь между ними сильно поляризована. В результате на атоме углерода карбонильной группы возникает эффективный положительный заряд  $\delta^+$ , а на атоме кислорода – отрицательный заряд  $\delta^-$ . Поскольку атом углерода электронодефицитен, то он представляет собой удобный центр для нуклеофильной атаки ( $Y^-$ ).

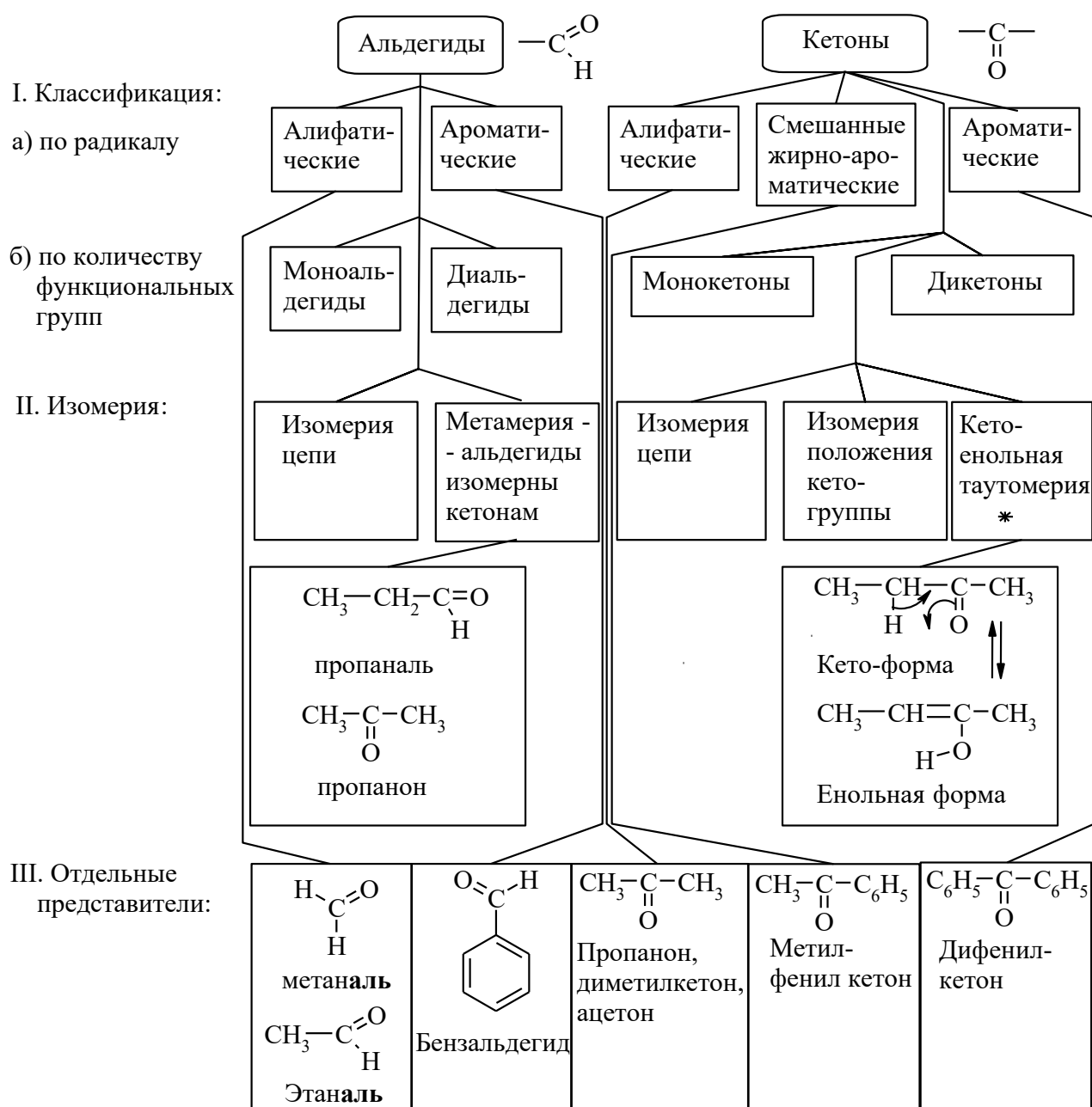
Легкость нуклеофильной атаки зависит от величины эффективного положительного заряда на атоме углерода, его пространственной доступности и кислотно-основных свойств среды. С учетом электронных эффектов групп, связанных с карбонильным атомом углерода, величина  $\delta^+$  на нем в альдегидах и кетонах убывает в следующем ряду:



Пространственная доступность карбонильного углерода уменьшается при замене водорода на более объемистые органические радикалы

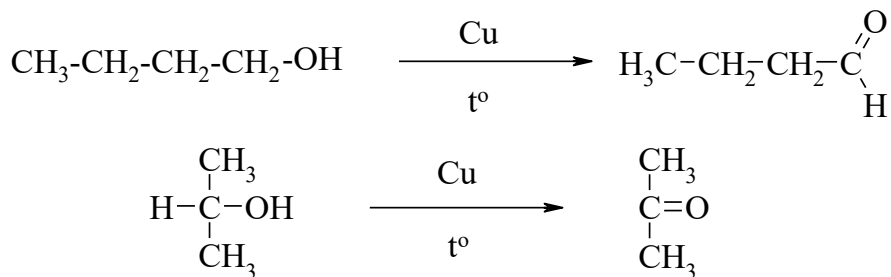


По этим причинам альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны.

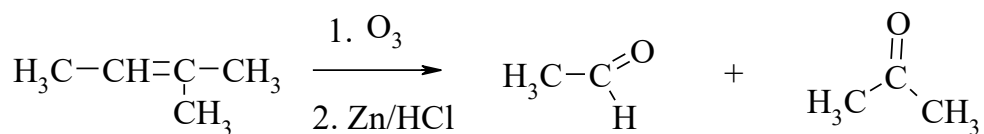


Реакции, с помощью которых можно синтезировать альдегиды и кетоны, разнообразны, вот только некоторые из них:

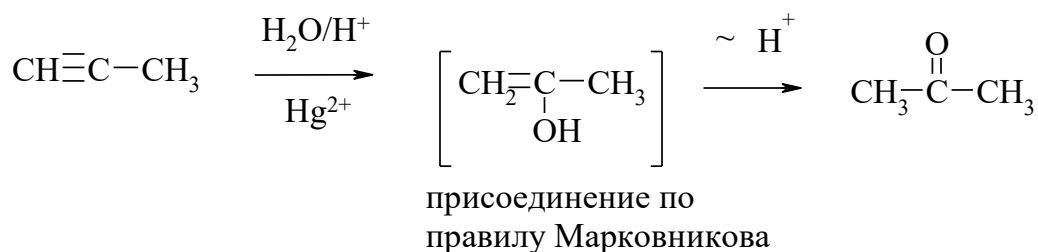
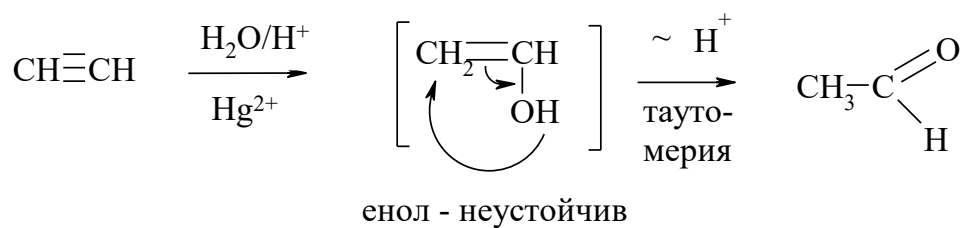
1) Дегидрирование первичных и вторичных спиртов:



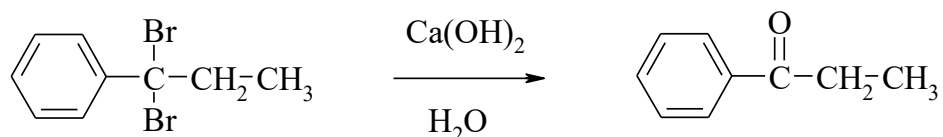
2) Озонолиз алкенов с последующим восстановительным расщепление озонидов:



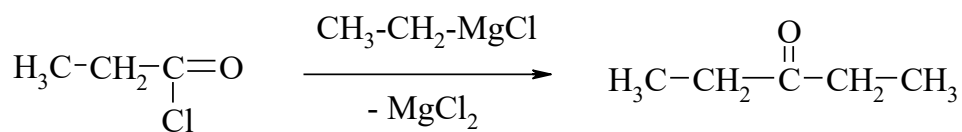
3) Гидратация алкинов по Кучерову:



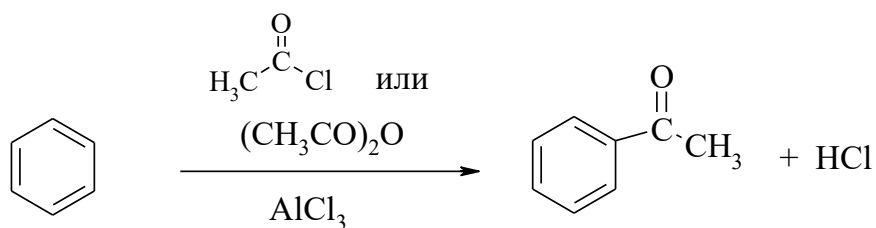
4) Щелочной гидролиз геминальных дигалогенпроизводных:



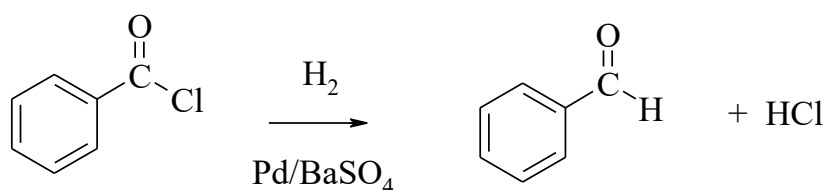
5) Синтез с использованием реактива Гриньяра:



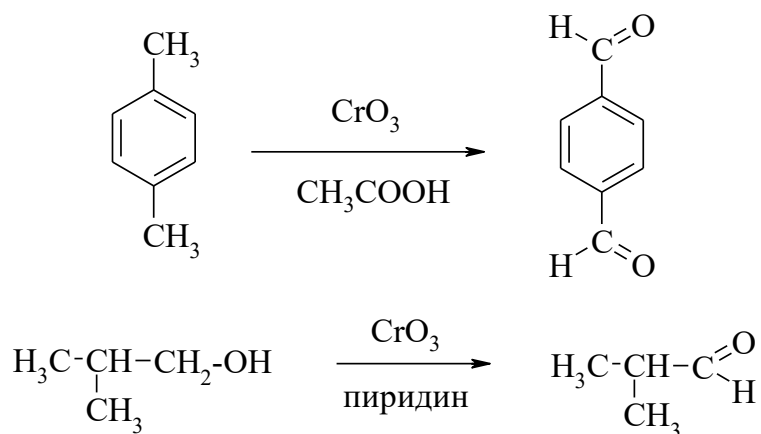
6) Ацилирование ароматических соединений:



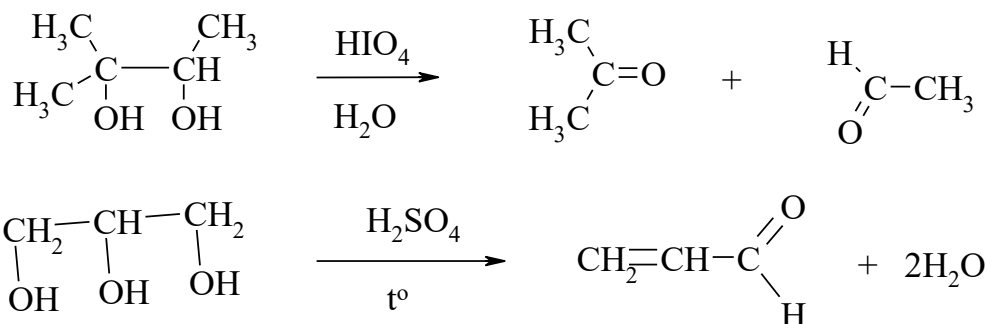
7) Восстановление ацилхлоридов водородом на катализаторе Линдлара (реакция Розенмунда-Зайцева):



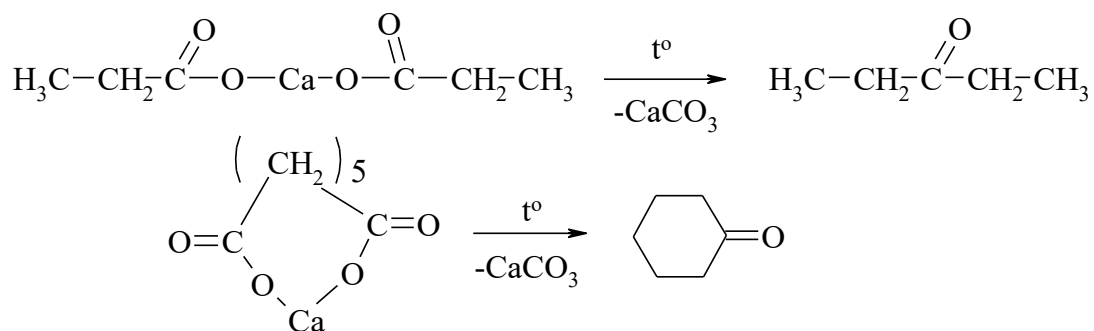
8) Окисление спиртов и алкиларенов оксидом хрома (III):



9) Расщепление и дегидратация гликолей и глицеринов:

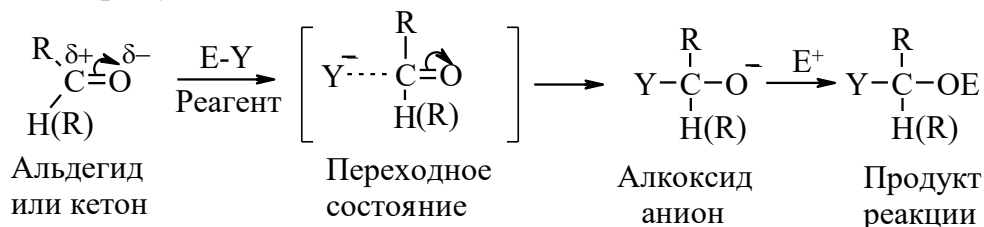


10) Пирролиз кальциевых солей одноосновных и двухосновных карбоновых кислот:

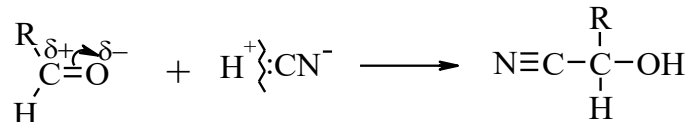


## Реакции нуклеофильного присоединения A<sub>N</sub> альдегидов и кетонов

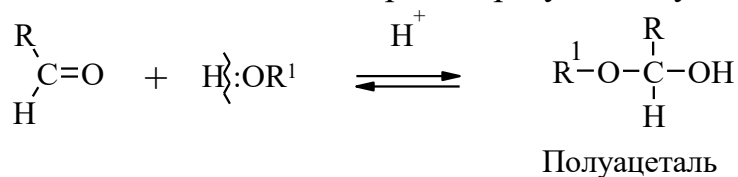
Реакции нуклеофильного присоединения характерны для альдегидов и кетонов. Как указывалось выше, альдегиды реагируют легче, чем кетоны. Общая схема процесса включает нуклеофильную атаку по карбонильному углероду сверху или снизу от плоскости и затем атаку электрофилом по кислороду.



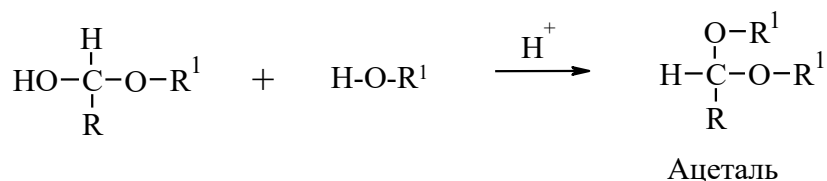
Присоединение HCN. Циановодородная кислота в присутствии следов щелочи присоединяется к альдегидам и кетонам с образованием α-гидроксинитрилов (циангидринов):



Присоединение спиртов. Нуклеофильные спирты при взаимодействии с альдегидами в кислой среде образуют полуацетали:



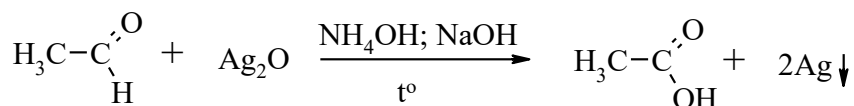
При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали:



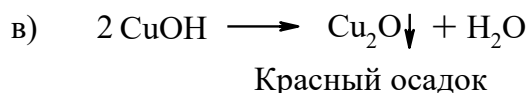
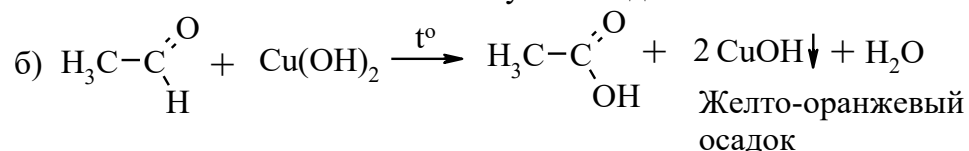
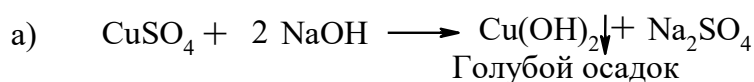
## Реакции окисления и восстановления

Альдегиды очень легко окисляются такими слабыми окислителями как оксид серебра, гидроксид меди (II), при этом образуются кислоты. Эти реакции являются качественными для открытия альдегидов.

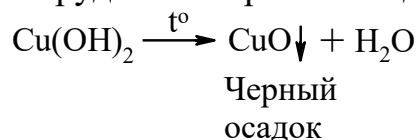
Реакция серебряного зеркала:



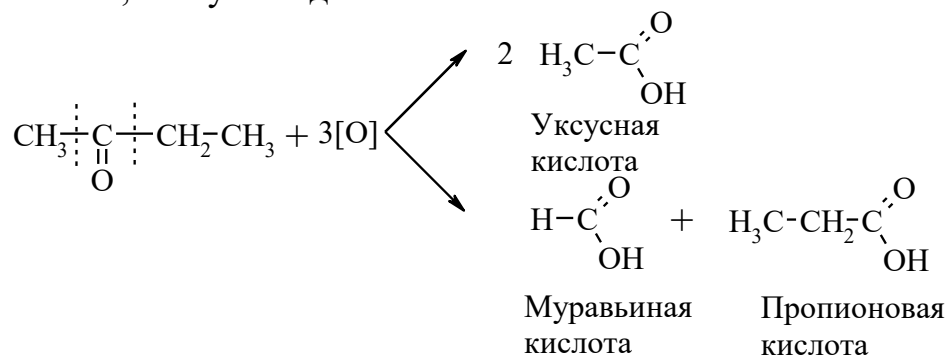
Реакция медного зеркала идет в несколько стадий



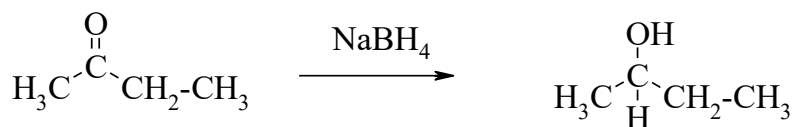
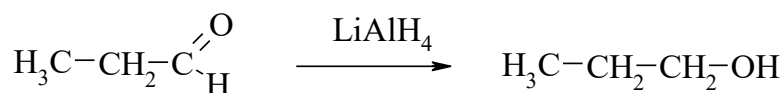
Однако реакция имеет свой недостаток, при избытке гидроксида меди (II) и нагревании он разлагается на оксид меди (II) черного цвета, который затушевывает кирпично-красное или желто-оранжевое окрашивание, чем затрудняет открытие альдегида:



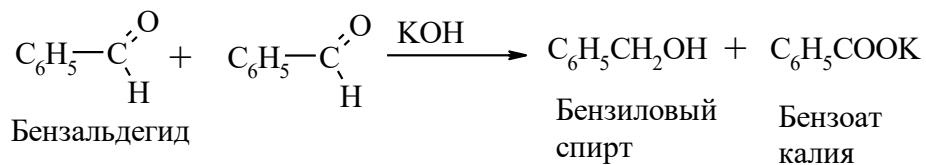
Кетоны окисляются значительно труднее и требуют для этого более жестких условий. При этом происходит разрыв цепи по правилу Попова, в результате образуются две кислоты с меньшим количеством углеродных атомов, чем у исходного кетона:



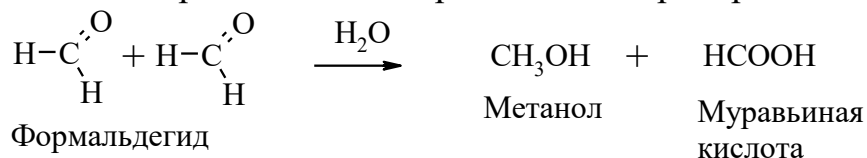
В результате реакции гидрирования комплексными гидридами из альдегидов образуются первичные, а из кетонов – вторичные спирты:



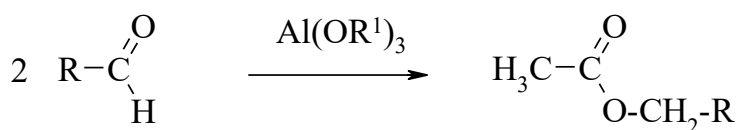
Реакция диспропорционирования (Канницаро). Стадия переноса водорода в виде гидрид-иона – главное в механизме процесса диспропорционирования альдегидов, в результате которого одна молекула окисляется за счет восстановления другой молекулы альдегида:



Формальдегид может диспропорционировать даже в водных растворах, за счет чего при длительном хранении они приобретают кислую реакцию:



Другой пример реакции диспропорционирования – это реакция Тищенко:



### Медико-биологическое значение и применение в народном хозяйстве

**Муравьиный альдегид** обладает способностью свертывать белки. Его 40% водный раствор, называемый формалином, применяется в медицине как дезинфицирующее средство и консервант анатомических препаратов. При вдыхании воздуха, содержащего большое количество формальдегида, развивается явление острого отравления со слезотечением, резким кашлем, чувством стеснения в груди.

**Уксусный альдегид** легко летучая жидкость. В больших концентрациях обладает неприятным удушливым запахом, в малых концентрациях имеет запах яблок, в которых он и содержится в небольших количествах.

**Ацетон** в больших количествах используется как растворитель многих органических веществ, а также как исходный продукт для получения хлороформа, иодоформа, искусственного каучука.

Ацетон образуется в организме при сахарном диабете из продуктов неполного окисления жиров – ацетоуксусной, β-гидроксимасляной кислот, он накапливается в крови и появляется в моче.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10. Получение альдегидов

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, фуксинсернистая кислота, дихромат калия, 10%-ная серная кислота, спирали из медной проволоки, глицерин, стаканы на 100 мл, лед, пробирки, изогнутые газоотводные трубки.

**Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта оксидом меди (II).** Несколько каплями этилового спирта смачивают стенки сухой пробирки. В пламени газовой горелки нагревают спираль из медной проволоки до образования на ее поверхности черного налета оксида меди (II). Раскаленную докрасна спираль опускают в пробирку со спиртом. Операцию повторяют несколько раз. Образовавшийся уксусный альдегид обнаруживают по запаху (в низких концентрациях пахнет зелеными яблоками) и цветной реакции с фуксинсернистой кислотой.

**Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта дихроматом калия.** В сухую пробирку насыпают 0,5 г дихромата калия, приливают 2 мл 10%-ного раствора серной кислоты и постепенно при встряхивании добавляют 2 мл этилового спирта. Смесь разогревается, происходит изменение ее цвета от оранжево-красного до зеленовато-бурого. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и закрепляют в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку-приемник с водой. Приемник предварительно помещают в стакан со льдом. Пробирку с реакционной смесью осторожно нагревают на пламени горелки и отгоняют летучие продукты в течение 3-4 мин. Наличие уксусного альдегида в пробирке-приемнике определяют по запаху и реакции с фуксинсернистой кислотой.

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

### Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №10:

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Получите пропионовый альдегид тремя различными способами, запишите уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите уравнения реакций дегидрирования бутанола-1 и гексанола-1 металлической медью, назовите образующиеся продукты.

4. Получите масляный и пропионовый альдегиды окислением соответствующих спиртов оксидом меди, запишите реакции.
5. Напишите формулы Фишера D- и L-глицеринового альдегида. Назовите их по R,S-номенклатуре.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11. Цветные реакции на карбонильные соединения**

**Реактивы и оборудование:** 10%-ный раствор формальдегида, 10%-ный раствор уксусного альдегида, ацетон, фуксинсернистая кислота, концентрированная серная кислота, 0,5%-ный водный раствор резорцина, 5%-ный раствор нитропруссид натрия, 1 М раствор гидроксида натрия, пипетки, пробирки.

**Реакции альдегидов с фуксинсернистой кислотой.** В две пробирки наливают по 1 мл прозрачного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты. В первую пробирку добавляют несколько капель 10%-ного раствора формальдегида, а во вторую – такой же объем 10%-ного раствора уксусного альдегида. Через некоторое время в пробирке с формальдегидом появляется фиолетовая окраска, а в пробирке с уксусным альдегидом – фиолетово-розовая.

**Качественная реакция на формальдегид с резорцином.** В пробирку наливают 2-3 мл 0,5%-ного раствора резорцина и 1 мл 10%-ного раствора формальдегида. На полученную смесь осторожно по стенке пробирки накладывают пипеткой 1-2 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдают появление малинового кольца на границе двух жидкостей.

**Реакция альдегидов и кетонов с нитропруссидом натрия.** В две пробирки наливают по 1 мл дистиллированной воды, затем в одну из них добавляют 2-3 капли уксусного альдегида, а во вторую – такой же объем ацетона. К полученным смесям приливают по несколько капель 1М раствора гидроксида натрия. Наблюдают появление красно-фиолетового окрашивания, которое при стоянии переходит в желтое.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №11:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Какие еще качественные реакции на альдегидную группу вы знаете? Приведите два примера для пропионового альдегида, запишите уравнения реакций.
3. Запишите уравнения реакций «серебряного зеркала» и «медного зеркала» для определения альдегидной группы на примере бутанала и бензальдегида.

4. Одной из качественных реакций на ацетон является синтез его оксима, который можно идентифицировать по четкой температуре плавления (60 °С). Приведите уравнение этой реакции.
5. Одной из качественных реакций на ацетон является синтез из него иодоформа, который можно идентифицировать по характерному запаху. Приведите уравнение этой реакции.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12. Получение иодоформа из ацетона**

**Реактивы и оборудование:** ацетон, иод кристаллический, 10%-ный раствор гидроксида натрия, кристаллический иодид калия, химические стаканы, капельные воронки, пипетки, пробирки, фильтровальная бумага, воронки.

В стакан помещают 2 г иодида калия, приливают 4 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют 1 г иода. К полученному раствору приливают 10 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 2 г ацетона и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (приблизительно 2-3 мл). Иодоформ, который при этом выпадает в виде жёлтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №12:**

1. Запишите постадийный механизм синтеза иодоформа из ацетона.
2. Возможен ли синтез иодоформа из ацетальдегида и ацетофенона? Если да, то запишите уравнения соответствующих реакций.
3. Осуществите синтез хлороформа исходя из изопропилового спирта. Какое преобразование необходимо осуществить на первой стадии?
4. Как в две стадии исходя из пинакона получить иодоформ? Запишите уравнения соответствующих реакций.
5. В чем заключается физиологическое действие на организм иодоформа и хлороформа? Каково их применение?

## ГЛАВА VI. Карбоновые кислоты и функциональные производные

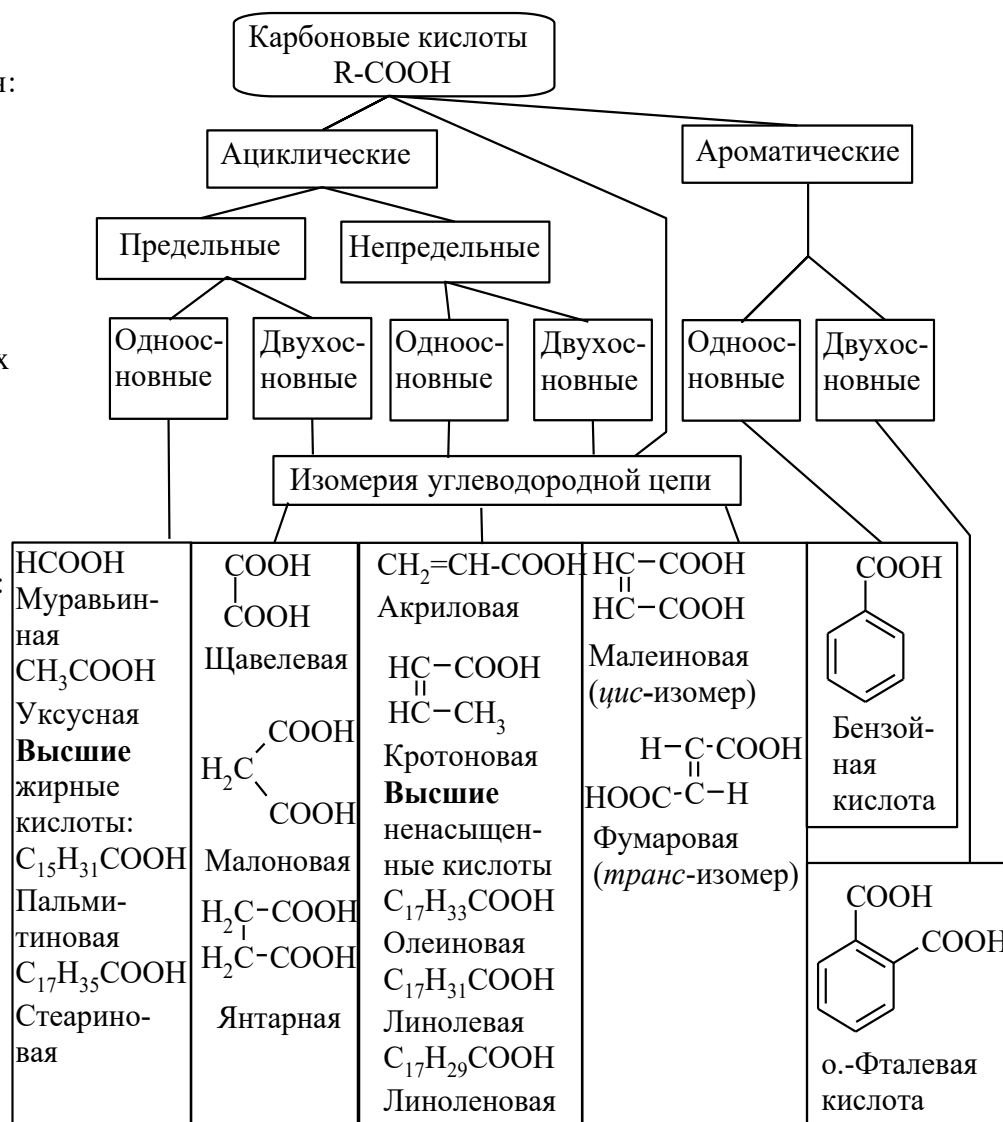
### I. Классификация:

а) по радикалу

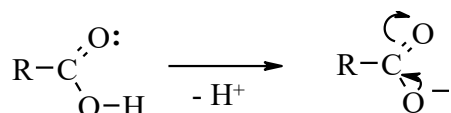
б) по количеству  
карбоксильных  
групп

### II. Изомерия:

III. Отдельные  
представители:



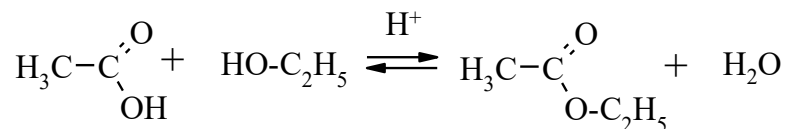
Карбоновые кислоты обладают относительно высокой кислотностью. За счет –М -эффекта карбонильной группы подвижность атома водорода гидроксильной группы возрастает. При отрыве протона образуется высоко стабильный карбоксилат-анион:



Карбоновые кислоты образуют многочисленные функциональные производные: соли амиды, нитрилы, сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды и другие.

## Образование сложных эфиров

Одной из наиболее важных реакций является образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта, реакция этерификации, катализируемая сильными минеральными кислотами:

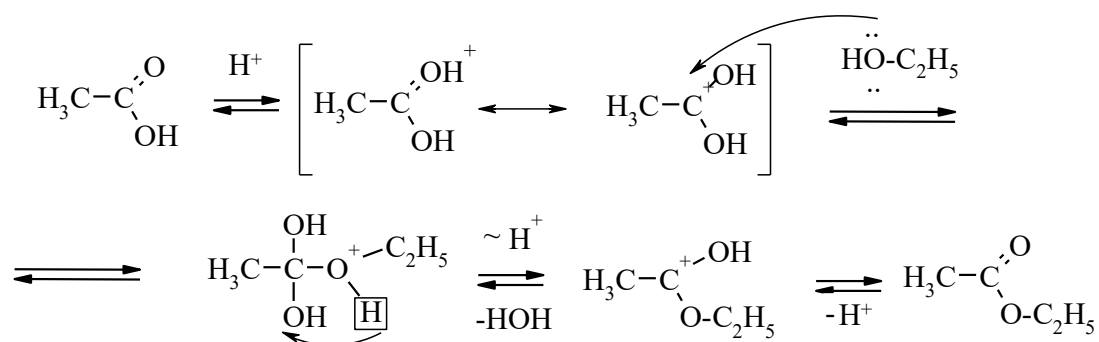


Уксусная  
кислота

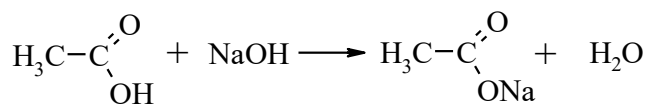
Этиловый  
спирт

Этилацетат

Механизм реакции:

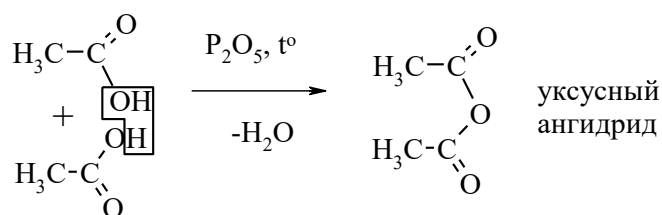


## Образование солей

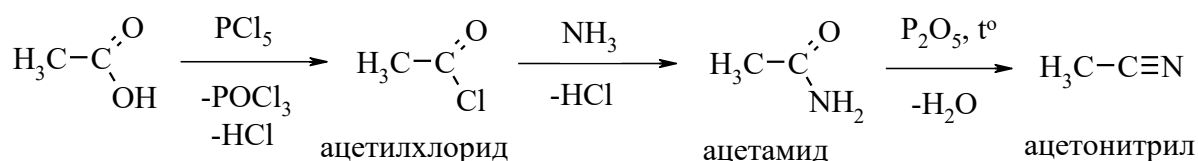


Ацетат натрия

## Образование ангидридов



Следующая цепочка показывает, как последовательно можно получить галогенангидрид, амид и нитрил:



## **Применение карбоновых кислот и их производных**

**Карбоновые кислоты** - исходные соединения для получения промежуточных продуктов органического синтеза: галогенангидридов, виниловых эфиров, галогенкислот. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов применяют как мыла, эмульгаторы, смазочные масла; соли тяжелых металлов - инсектициды и фунгициды, катализаторы. Эфиры кислот - пищевые добавки, растворители; моно- и диэфиры гликолей и полигликолей пластификаторы, компоненты лаков и алкидных смол; эфиры целлюлозы - компоненты лаков и пластмассы. Амиды кислот эмульгаторы и флотоагенты.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13. Предельные одноосновные карбоновые кислоты**

**Реактивы и оборудование:** карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная, стеариновая), 0,1 М раствор соляной кислоты, этанол, бензол, 10%-ный раствор карбоната натрия, 20%-ный раствор ацетата натрия, металлический магний, оксид меди (II), 3%-ный раствор хлорида железа (III), пробирки, газоотводные трубки, универсальная индикаторная бумага.

#### **Растворимость предельных карбоновых кислот в различных растворителях, сравнение силы кислот**

В четыре пробирки вносят по 0,5 мл муравьиной, уксусной, масляной, стеариновой кислот и добавляют по 2-3 мл воды. Содержимое пробирок тщательно перемешивают, если кислота не растворяется, пробирку нагревают. Отмечают зависимость растворимости карбоновых кислот в воде от молекулярной массы вещества. Опыт повторяют, используя в качестве растворителей спирт и бензол.

Для сравнения силы кислот на полоску индикаторной бумаги наносят по капле растворов органических и соляной кислот и по шкале определяют pH этих растворов.

#### **Свойства уксусной кислоты**

**Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия.** К 1-2 мл 10%-ного карбоната натрия приливают 1 мл ледяной уксусной кислоты. Наблюдают выделение углекислого газа.

**Взаимодействие уксусной кислоты с магнием и оксидом меди (II).** В пробирку наливают 2 мл уксусной кислоты и добавляют 0,1-0,2 г металлического магния. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ через некоторое время поджигают.

В пробирку вносят 0,1-0,2 г оксида меди (II) и 2 мл уксусной кислоты, затем осторожно нагревают ее на пламени горелки. Наблюдают изменение цвета раствора.

**Образование и гидролиз ацетата железа (III).** В пробирку приливают 3-4 капли 20%-ного раствора ацетата натрия и добавляют столько же количество 3%-ного раствора хлорида железа (III). Наблюдают появление желтовато-красного окрашивания. При кипячении раствора происходит гидролиз полученного ацетата железа с образованием основной соли, которая выпадает в виде красно-бурого хлопьевидного осадка.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №13:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Сравните кислотность муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. Расположите их в порядке усиления кислотных свойств, ответ поясните, рассмотрев устойчивость сопряженных оснований.
3. Сравните кислотность уксусной, монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот. Расположите их в порядке уменьшения кислотных свойств, ответ поясните, рассмотрев устойчивость сопряженных оснований.
4. Какие свойства проявляет уксусная кислота в реакциях с калием, этилатом натрия, метилмагниййодидом? Запишите уравнения соответствующих реакций. Какой газообразный органический продукт образуется во всех этих реакциях?
5. Исходя из пропионовой кислоты получите этан и бутан, имея в арсенале только неорганические реагенты.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14. Сложные эфиры предельных одноосновных кислот**

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, изоамиловый спирт, ледяная уксусная кислота, концентрированная серная кислота, 20%-ный раствор серной кислоты, этилацетат, 30%-ный раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида натрия, водяные бани, термометры, обратные холодильники, лед, колбы, пробирки.

#### **Получение сложных эфиров предельных кислот (реакция этерификации)**

**Получение этилацетата.** В сухую пробирку наливают 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на водяной бане 5-10 мин при температуре около 70°C. Раствор

охлаждают. Для выделения этилацетата к содержимому пробирки приливают 3-4 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Этилацетат в процессе высаливания всплывает, образуя слой бесцветной жидкости с приятным запахом.

**Получение изоамилацетата.** В сухую пробирку наливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл изоамилового спирта и 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане 7-10 мин. Затем ее охлаждают, снимают обратный холодильник и переливают содержимое в другую пробирку с 2-3 мл ледяной воды. Изоамилацетат всплывает на поверхности воды с приятным запахом грушевой эссенции.

### **Гидролиз этилацетата**

В три пробирки помещают по несколько капель этилацетата. В первую приливают небольшое количество дистиллированной воды, во вторую – раствор щелочи (30% NaOH), в третью – раствор серной кислоты (20 %). Пробирки встряхивают и нагревают на водяной бане. Через некоторое время убеждаются в том, что в пробирке со щелочью запах эфира быстро исчезает, в пробирке с кислотой он ослабевает, а в пробирке с водой остается без изменений. В пробирке с кислотой удастся обнаружить пары образующейся при гидролизе уксусной кислоты с помощью влажной индикаторной бумажки (серная кислота не летуча). В пробирке с водой не удастся обнаружить кислоту даже в растворе.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №14:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Получите пропилацетат исходя из уксусной кислоты и пропаналя, имея в арсенале только неорганические реагенты.
3. Напишите все стадии механизма синтеза этилового эфира уксусной кислоты.
4. В чем отличие кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров? Приведите уравнения реакций гидролиза изопропилацетата в кислой и щелочной средах.
5. Какой процесс называют переэтерификацией? Запишите уравнение реакции этилацетата с избытком метанола в присутствии концентрированной серной кислоты.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15. Ароматические и двухосновные кислоты и их производные**

**Реактивы и оборудование:** формиат натрия, щавелевой кислоты дигидрат, насыщенный раствор щавелевой кислоты, 1М раствор щавелевой кислоты, 2М раствор гидроксида калия, 10%-ный раствор хлорида кальция, 10%-ный раствор уксусной кислоты, 10%-ная соляная кислота, 10%-ная серная кислота, концентрированная серная кислота известковая вода, метиловый спирт, этиловый спирт, бензойная кислота, аспирин, хлорид железа (III), изогнутые газоотводные трубки, химические воронки, фильтры, пипетки, пробирки.

### **Получение щавелевой кислоты и ее свойства**

**Получение оксалата натрия из формиата натрия.** В сухую пробирку вносят 1-2 г формиата натрия и нагревают в пламени горелки. Соль плавится, испаряется кристаллизационная вода, а затем формиат натрия затвердевает и начинается его разложение с выделением водорода. В этот момент пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся водород поджигают у конца газоотводной трубки. Нагревание продолжают до полного прекращения выделения водорода. После охлаждения в пробирку добавляют 2-3 мл дистиллированной воды. Остатки плава тщательно перемешивают до их полного растворения. Полученный раствор фильтруют и к фильтрату по каплям добавляют 10%-ный раствор хлорида кальция. Выпавший осадок оксалата кальция делят на две части. К одной приливают 10%-ную соляную кислоту, к другой – 10%-ную уксусную.

**Получение калиевых солей щавелевой кислоты.** В пробирку наливают 2 мл 1М раствора щавелевой кислоты и добавляют 1 мл 2М раствора гидроксида калия. Выпадает осадок кислой калиевой соли щавелевой кислоты. К осадку добавляют избыток гидроксида калия и наблюдают его растворение.

**Декарбоксилирование щавелевой кислоты при нагревании.** В сухую пробирку вносят 1 г щавелевой кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с известковой водой, и нагревают. При нагревании щавелевая кислота декарбоксилируется. Выделяющийся  $\text{CO}_2$  обнаруживают по помутнению известковой воды.

**Получение диметилового эфира щавелевой кислоты.** 3 Грамма дигидрата щавелевой кислоты высушивают осторожным нагреванием в сушильном шкафу при температуре 95-100 °С (**Осторожно! При перегревании может произойти разложение щавелевой кислоты**). Переносят кислоту в пробирку и растворяют в 8 мл безводного метанола (**если метиловый спирт содержит следы влаги, предварительно его необходимо высушить**) при кипячении. При последующем охлаждении раствора образуется кристаллический осадок, который можно отфильтровать и высушить на воздухе.

## **Синтез и гидролиз сложных эфиров ароматических кислот**

**Получение этилбензоата и его гидролиз.** В пробирке растворяют 1 г бензойной кислоты в 3-4 мл спирта и добавляют 7-8 капель конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При нагревании ощущается мятный запах эфира. При выливании в воду этиловый эфир бензойной кислоты всплывает вверх.

В две пробирки помещают по 1 мл этилбензоата. В первую пробирку доливают примерно 4 мл серной кислоты (1:1), во вторую – такой же объем воды. Нагревают пробирки в течение нескольких минут в пламени горелки. При охлаждении в первой пробирке выпадают белые кристаллы образовавшейся при гидролизе бензойной кислоты, во второй пробирке кристаллы не образуются, так как гидролиз не прошел.

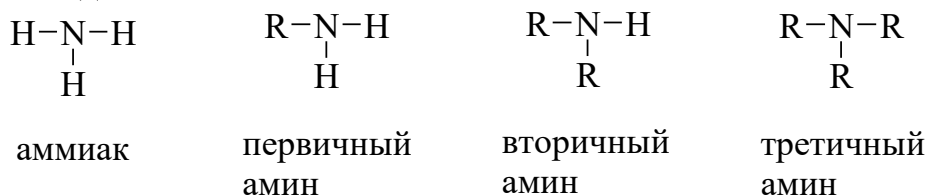
**Гидролиз аспирина.** Небольшое количество чистого аспирина (без примеси салициловой кислоты), примерно 0,1 г растворяют в 5 мл воды. Часть раствора отливают и испытывают 2-3 каплями раствора хлорида железа. Фиолетовой окраски, характерной для фенолов не образуется. Другую часть раствора аспирина кипятят 2-3 минуты с обратным холодильником и после охлаждения убеждаются в наличии фиолетового окрашивания при добавлении 2-3 капель  $\text{FeCl}_3$ . Качественную реакцию на фенольный гидроксил дает образующаяся при гидролизе салициловая кислота.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №15:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Что образуется при взаимодействии спиртов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот? Запишите реакции метанола с ацетилхлоридом и пропанола с уксусным ангидридом.
3. В чем отличие гидролиза этилбензоата в кислой и щелочных средах? Запишите уравнения двух этих реакций.
4. Известно, что салициловая кислота может образовывать два типа сложных эфиров по фенольному гидроксилу и по карбоксильной группе. Запишите уравнения реакций получения метилсалицилата и ацетилсалициловой кислоты (аспирина).
5. Объясните тот факт, что салициловая кислота дает качественную реакцию с  $\text{FeCl}_3$ , а аспирин нет.

## **ГЛАВА VII. Амины. Аминокислоты. Пептиды. Белки**

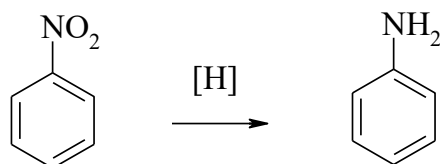
Производные аммиака, содержащие в своем составе один, два или три углеводородных радикала называются аминами. Классифицироваться они могут в зависимости от того, сколько углеводородных заместителей находится в амине:



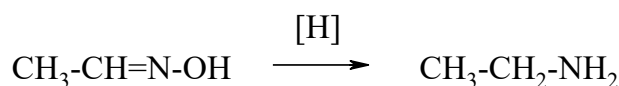
Основные методы синтеза:

1) Восстановление азотсодержащих соединений:

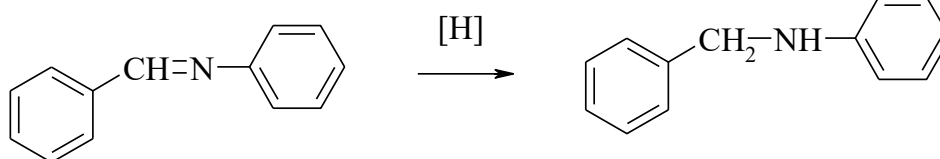
а) нитросоединений



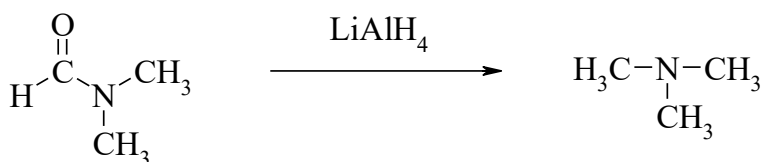
б) оксимов



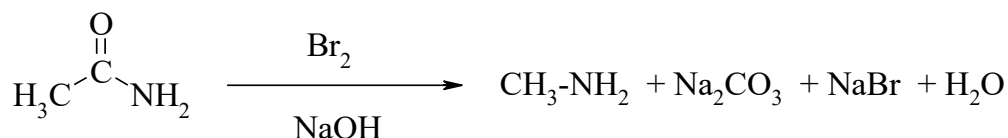
в) оснований Шиффа



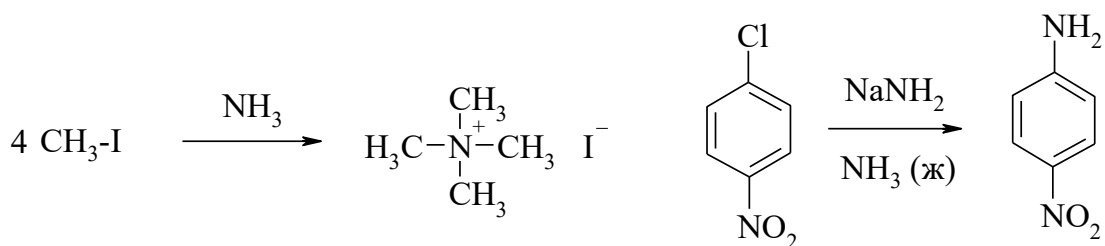
г) амидов



2) Перегруппировка Гофмана:



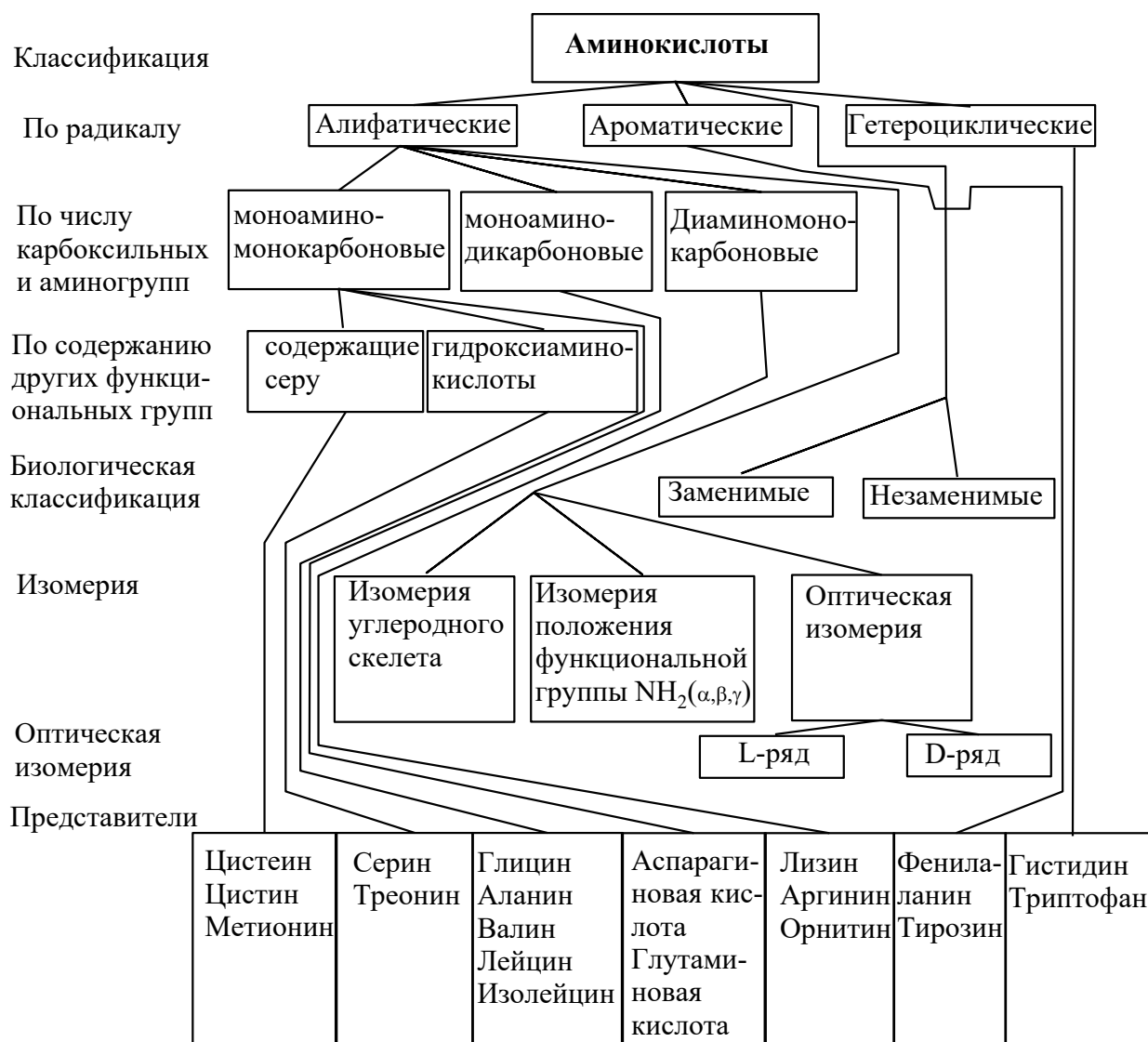
3) Нуклеофильное замещение алифатических и ароматических галогенпроизводных:



### Физиологическое действие аминов

Амины являются очень токсичными веществами. Опасно как вдыхание их паров, так и контакт с кожей. Амины, например анилин, способны всасываться сквозь кожу в кровь и нарушать функции гемоглобина, что может привести к летальному исходу. Симптомами отравления крови амином являются посинение кончиков пальцев, носа, губ, одышка, учащенное дыхание и сердцебиение, потеря сознания. Большинство алкалоидов являются аминами (некоторые амидами).

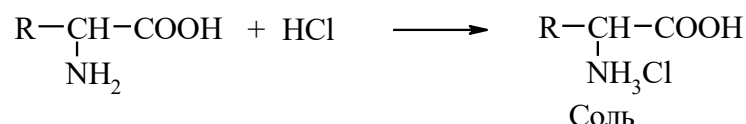
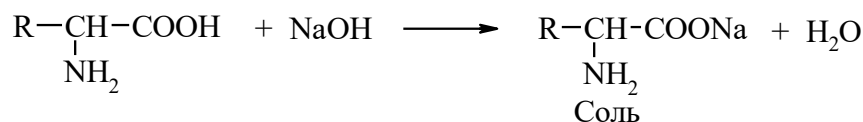
$\alpha$ -Аминокислоты – это производные карбоновых кислот у которых атом водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме замещен на аминогруппу ( $\text{NH}_2$ ).



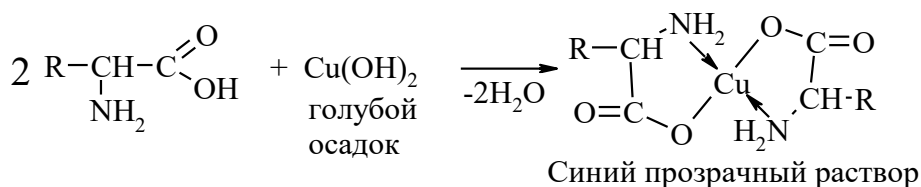
## Химические свойства $\alpha$ -аминокислот

Химические свойства аминокислот определяются как карбоксильной, так и аминогруппой, и специфическими реакциями, обусловленными наличием обеих этих групп.

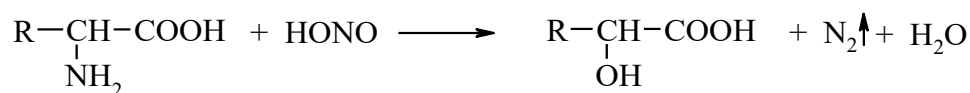
### Образование солей (с основаниями и кислотами):



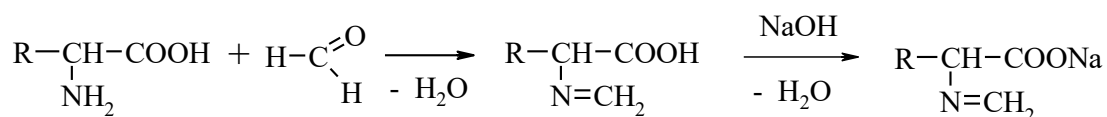
### Образование внутрикомплексных солей (хелатов):



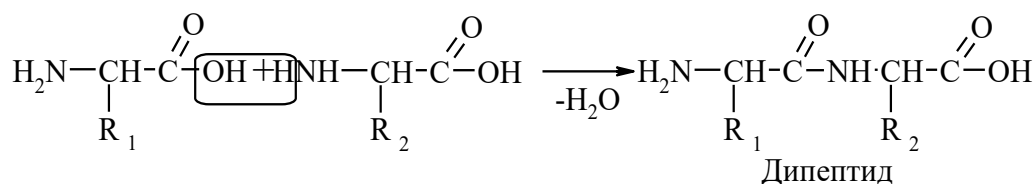
**Реакция с азотистой кислотой** (Реакция Ван-Слайка) лежит в основе газометрического определения количества аминокислот:



**Реакция с формальдегидом** (метод Сёренсена) используется для количественного титриметрического определения аминокислот:



Аминокислоты способны к реакциям образования **сложных эфиров, галогенангидридов, амидов** по карбоксильной группе, а также замещения по радикалу. Аминокислоты способны к образованию **пептидов**, схематически реакция идет следующим образом (участие  $\text{COOH-}$  и  $\text{NH}_2$ -группы рядом стоящих аминокислот), 
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$$
 образуется пептидная связь:



## **Качественные реакции на белок и входящие в него аминокислоты**

**Биуретовая реакция** (на пептидную связь) – в щелочной среде при добавлении раствора сульфата меди образуется фиолетовое окрашивание.

**Нингидриновая реакция** (на  $\alpha$ -аминокислоты) – при добавлении раствора нингидрина развивается сине-фиолетовая окраска.

**Ксантопротеиновая реакция** (на ароматические аминокислоты) – при добавлении концентрированной азотной кислоты и последующем нагревании развивается желтое окрашивание.

**Реакция Фоля** (на серосодержащие аминокислоты) – в щелочной среде при добавлении раствора уксуснокислого свинца и нагревании развивается темно-коричневое окрашивание.

## **Применение аминокислот и биологические функции белков**

Важной особенностью аминокислот является их способность к поликонденсации, приводящей к образованию полиамидов, в том числе пептидов, белков, нейлона, капрона и др. Аминокислоты входят в состав спортивного питания и комбикорма. Аминокислоты применяются в пищевой промышленности в качестве вкусовых добавок, например, глутамат натрия. Так же как и другие биологические макромолекулы (полисахариды, липиды) и нуклеиновые кислоты, белки – необходимые компоненты всех живых организмов, они участвуют в большинстве жизненных процессов клетки. Белки осуществляют обмен веществ и энергетические превращения. Белки входят в состав клеточных структур — органелл, секретируются во внеклеточное пространство для обмена сигналами между клетками, гидролиза пищи и образования межклеточного вещества.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16. Свойства алифатического ряда**

**Реактивы и оборудование:** 0,2М растворы аммиака, первичного, вторичного и третичного аминов, универсальная индикаторная бумага, хлорид метиламмония, натронная известь, концентрированная соляная кислота, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 3%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота, пробирки, изогнутые газоотводные трубки, пробирки.

**Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных аминов и аммиака.** На полоски универсальной бумаги наносят по капле

растворов первичного, вторичного, третичного аминов и аммиака. Сравнивают окраску пятен на индикаторных бумажках со шкалой рН и определяют значение рН исследуемых аминов и аммиака.

**Образование солей аминов.** В сухую пробирку помещают 0,5-1 г хлорида метиламмония и 1-2 г натронной извести. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Реакционную смесь разогревают. К отверстию пробирки, из которой выделяется газообразный метиламин, подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Палочка окутывается туманом. Метиламин взаимодействует с соляной кислотой с образованием твердой соли – хлорида метиламмония.

В две пробирки наливают по 2 мл 3%-ного раствора хлорида железа (III) и 3%-ного раствора сульфата меди (II). Через оба раствора пропускают газообразный метиламин. В пробирке с  $\text{FeCl}_3$  выпадает бурый осадок, в пробирке с  $\text{CuSO}_4$  – осадок голубого цвета, который растворяется в избытке метиламина с образованием комплексной соли ярко-синего цвета.

**Взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой.** Эту реакцию используют как качественную реакцию на первичные амины алифатического ряда. В пробирку с 0,2 г хлорида метиламмония приливают 1 мл воды, а затем, после растворения соли, вносят 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Смесь тщательно перемешивают. При добавлении к реакционной смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты выделяется азот в виде мелких пузырьков.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №16:**

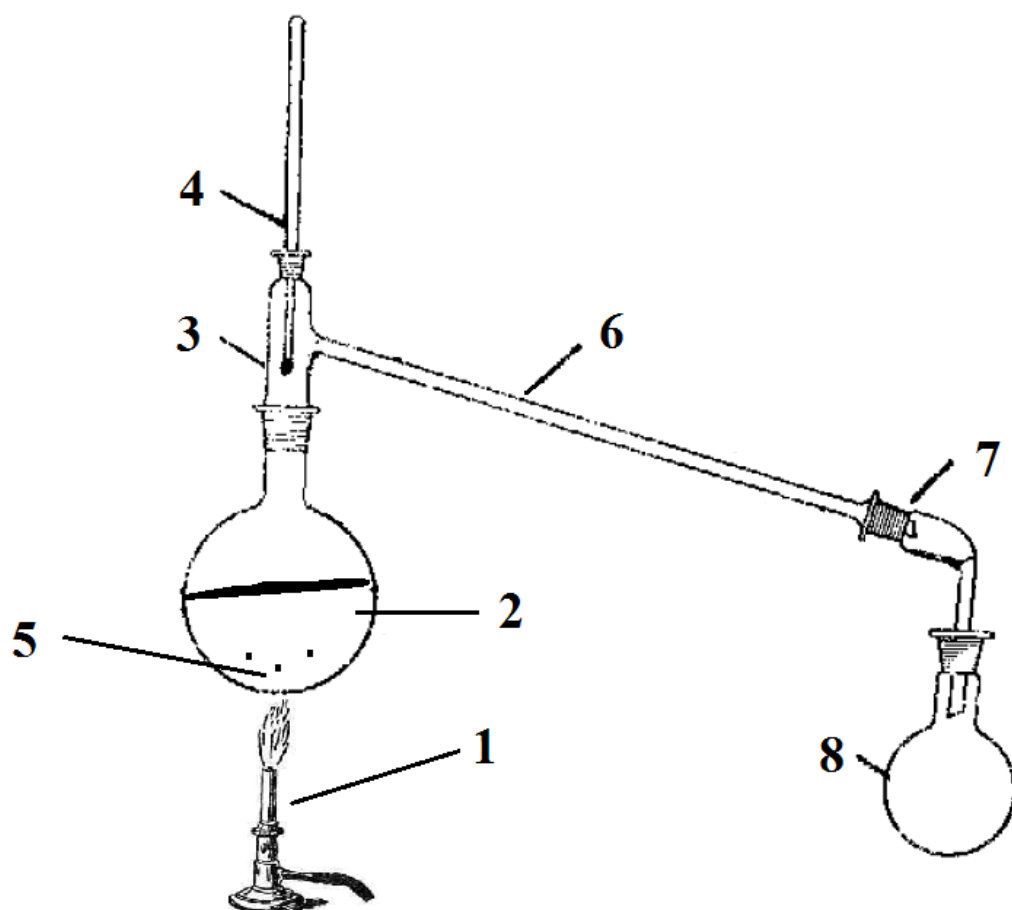
1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Сравните основность аммиака, метиламина, диметиламина и триметиламина. Расположите их в ряд по уменьшению основных свойств. Ответ объясните, рассмотрев устойчивость сопряженных кислот.
3. Напишите реакцию взаимодействия триэтиламина с пероксидом водорода (реакция Коупа). Какие продукты образуются при термическом расщеплении продукта реакции Коупа?
4. Напишите реакцию термического разложения гидроксида тетраэтиламмония. Дайте названия образующимся продуктам.
5. Напишите уравнение взаимодействия амида пропионовой кислоты со щелочным раствором хлора. Какой амин при этом образуется?

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17. Ароматические амины. Анилин**

**Реактивы и оборудование:** анилин, концентрированные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, бихромат калия, конц. серная кислота, воздушный холодильник, круглодонная колба на 250 мл, термометр на 200

$^{\circ}\text{C}$ , плоскодонная или колба Эрленмейера на 100-150 мл, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага.

**Очистка анилина перегонкой.** Собирают прибор для перегонки анилина как показано на рисунке. В круглодонную колбу помещают 100 мл загрязненного анилина и несколько кусочков битого фарфора. Нагревают колбу в пламени газовой горелки лижущем пламенем. Сначала собирают немного мутный анилин в смеси с водой, затем меняют колбу-приемник и собирают чистый анилин, который стекает с носика аллонжа в виде светло-желтых маслянистых капель. При этом следят за температурой кипения, которая должна составлять  $184^{\circ}\text{C}$ . Получают около 80 мл перегнанного анилина. Этого количества достаточно для выполнения последующих опытов лабораторной работы всей группой.



**Рисунок 1. Перегонка анилина.**

1 – газовая горелка, 2 – перегонная колба (объем перегонной жидкости не должен превышать  $2/3$  объема колбы), 3 – насадка Вюрца, 4 – термометр, 5 – кипяtilьные камешки (кусочки битого фарфора), 6 – нисходящий воздушный холодильник, 7 – аллонж, 8 – колба-приемник.

**Отношение анилина к индикаторам.** К 100 мл воды в демонстрационном стакане прибавляют 1 мл анилина и взбалтывают смесь стеклянной палочкой. Половину раствора отливают в другой такой же стакан. После этого к одной

половине раствора приливают раствор фенолфталеина, в другую опускают полоску универсальной индикаторной бумаги. Изменяется ли окраска индикаторов?

**Взаимодействие анилина с кислотами.** В пробирку с 5 мл воды наливают около 0,3 мл анилина. Смесь взбалтывают. Убеждаются, что анилин почти не растворился в воде. Добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. Анилин растворяется. Составляют уравнение реакции образования хлористоводородного анилина. К раствору соли анилина добавляют по каплям концентрированный раствор щелочи. Снова выделяется анилин в виде маслянистой жидкости. Составляют уравнение реакции.

**Взаимодействие анилина с бромной водой.** В колбе растворяют при встряхивании в 10 мл воды 1 мл анилина. К полученному раствору (эмульсии) добавляют бромную воду до образования белого осадка. Составляют уравнение реакции.

**Окисление анилина.** В 100 мл воды растворяют 2 г бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и 1 мл концентрированной серной кислоты. К полученному раствору добавляют по 1 мл анилина и концентрированной соляной кислоты. Смесь перемешивают стеклянной палочкой. В образующийся раствор быстро вносят кусок хлопчатобумажной ткани. Краситель с тканью нагревают, затем ткань достают, отжимают валиком на гладкой поверхности и развешивают на стеклянных палочках.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №17:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Сравните основность метиламина и анилина. Ответ обоснуйте, рассмотрев устойчивость сопряженных кислот.
3. В чем отличие реакции анилина, метилфениламина и диметилфениламина с азотистой кислотой? Запишите уравнения соответствующих реакций.
4. Какие соединения называются основаниями Шиффа? Напишите уравнение реакции получения бензальанилина.
5. Как получить *пара*-броманилин без примеси *орто*-изомера, исходя из анилина. Напишите уравнения всех последовательных стадий.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18. Свойства $\alpha$ -аминокислот

**Реактивы и оборудование:** глицин (1%-ный раствор), 0,1 %-ные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, карбонат меди (II), нитрит натрия (5%-ный раствор), соляная кислота (конц.), 0,1 %-ный раствор нингидрина, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага, пробирки, пипетки, газовые горелки.

**Амфотерные свойства  $\alpha$ -аминокислот.** В одну пробирку наливают несколько мл 0,1 %-ного раствора соляной кислоты, а в другую примерно столько же 1%-ного раствора глицина. Полоску универсальной индикаторной бумаги опускают сначала в соляную кислоту и быстро сравнивают окраску со шкалой. Затем ту же самую бумажку опускают в раствор глицина и отмечают, изменилась ли окраска индикаторной бумаги. Далее в отдельную пробирку наливают 1 мл 0,1%-ного раствора щелочи и добавляют несколько капель фенолфталеина, отмечают окраску раствора. Туда же приливают равное количество раствора глицина и отмечают изменения в окраске раствора.

**Образование комплексов  $\alpha$ -аминокислот с медью.** В пробирку помещают одну лопаточку сухого карбоната меди (II) и добавляют 1 мл раствора глицина. Пробирку нагревают в пламени горелки, отмечают появившееся окрашивание. Полученный раствор осторожно декантируют с осадка в другую пробирку и добавляют в нее 2-3 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия.

**Реакция  $\alpha$ -аминокислот с формальдегидом (метод Сёренсена).** Возьмите две пробирки. В пробирку №1 поместите 0,5 мл 1%-го раствора глицина и 1 каплю раствора индикатора метилового красного. Раствор приобретает желтую окраску (нейтральная среда). В пробирку №2 поместите 0,5 мл формалина и 1 каплю раствора индикатора метилового красного. Раствор в пробирке №2, имеющий красную окраску (кислая среда), осторожно нейтрализуйте добавлением 10%-го раствора гидроксида натрия с помощью пипетки до появления желтого окрашивания. Смешайте содержимое двух пробирок. Отметьте появление красного окрашивания.

**Реакция  $\alpha$ -аминокислот с азотистой кислотой (метод Ван-Слайка).** Смешайте в пробирке 0,5 мл 1%-го раствора глицина и равный объем 5%-го раствора нитрита натрия. Добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты. Смесь взболтайте. Наблюдается ли выделение пузырьков газа?

**Качественная реакция на  $\alpha$ -аминокислоты (нингидринная реакция).** В пробирку поместите 0,2 мл 1%-го раствора глицина и 5 капель 0,1%-го раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхните и нагрейте в пламени горелки. Какое окрашивание приобретает раствор?

## Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №18:

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Запишите уравнение реакций, характеризующие амфотерные свойства аланина. Какие виды солей могут при этом образовываться?
3. На примере аланина объясните, в чем заключается сущность методов Сёренсена и Ван-Слайка. Запишите уравнения соответствующих реакций.
4. Напишите реакции образования комплекса с медью, взяв для примера аминокислоты аланин и валин.
5. Назовите и напишите формулы незаменимых  $\alpha$ -аминокислот. Почему эти аминокислоты называются незаменимыми?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19. Пептиды и белки

**Реактивы и оборудование:** тирозин (1%-ный раствор), раствор яичного белка, конц. раствор азотной кислоты, конц. раствор аммиака, цистеин (1%-ный раствор), ацетат свинца (II), глицин (1%-ный раствор), 10%-ный раствор гидроксида натрия, сульфат меди (II) (25%-ный раствор), водный раствор аммиака (25%), пробирки, пипетки, газовые горелки.

**Обнаружение ароматических  $\alpha$ -аминокислот в белке (ксантопротеиновая реакция).** Возьмите две пробирки. В пробирку №1 поместите 5 капель 1%-го раствора тирозина, а в пробирку №2 - такой же объем раствора яичного белка. В каждую пробирку добавьте по 3 капли концентрированной азотной кислоты и нагрейте. Отметьте появление окрашивания. Пробирки охладите и в каждую по каплям добавляйте концентрированный раствор аммиака.

**Обнаружение меркаптогруппы в цистеине (реакция Фоля).** Возьмите две пробирки. В пробирку №1 поместите 5 капель 1%-го раствора цистеина, а в пробирку №2 - такой же объем раствора белка. В каждую пробирку добавьте по 3 капли 10%-го раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирок нагрейте до кипения и в каждую пробирку добавьте по 3 капли раствора ацетата свинца (II). Отметьте окраску образующегося осадка.

**Обнаружение пептидной группы (биуретовая реакция).** Возьмите две пробирки. В пробирку №1 поместите 5 капель 1%-го раствора глицина, а в пробирку №2 - 5 капель раствора яичного белка. В каждую пробирку добавьте равный объем 10%-го раствора гидроксида натрия, а затем по 2-3 капли 25%-го раствора сульфата меди (II). В какой из пробирок появляется красно-фиолетовое окрашивание?

## Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №19:

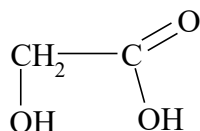
1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Напишите формулу трипептида, который бы давал положительную реакцию Фоя. Назовите его, укажите С-концевую и N-концевую аминокислоты.
3. Напишите формулу дипептида, который бы давал положительную ксантопротеиновую реакцию. Назовите его, укажите С-концевую и N-концевую аминокислоты.
4. Какая связь называется пептидной? Составьте трипептид ала-гли-вал. Укажите С-концевую и N-концевую аминокислоты. Какой качественной реакцией можно открыть пептидную связь?
5. Можно ли с помощью биуретовой реакции различить раствор α-аминокислоты и белка? Если да, то поясните, как это сделать.

## ГЛАВА VIII. Оксо- и гидроксикислоты

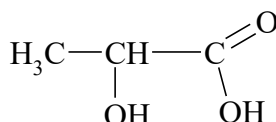
Гидроксикислоты – это органические соединения, содержащие пару функциональных групп: карбоксильную и спиртовую.

Классификация:

1. Одноосновные двухатомные:

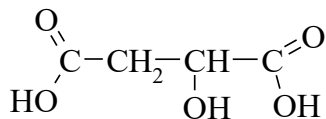


**гликолевая кислота**



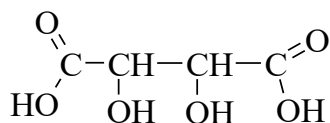
**молочная кислота  
(лактат)**

2. Двухосновные трехатомные:



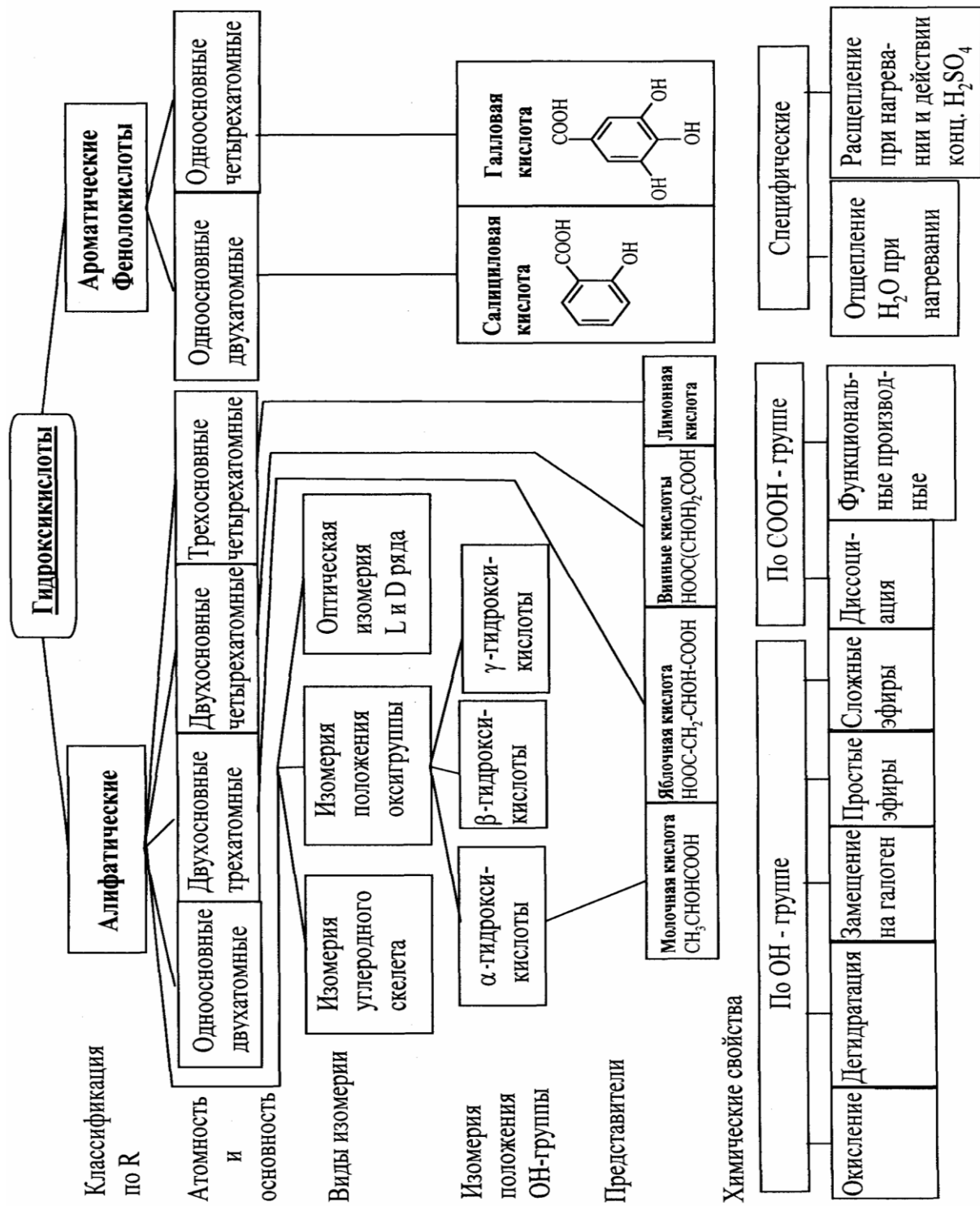
**яблочная кислота  
(малат)**

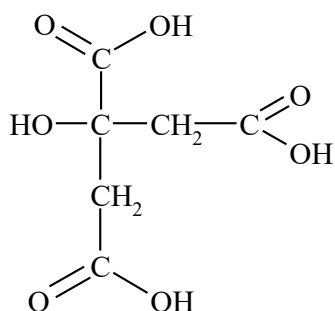
3. Двухосновные четырехатомные:



**винная кислота  
(тартрат)**

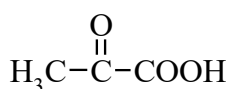
4. Трехосновные четырехатомные:



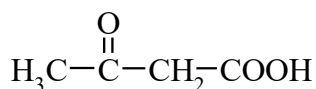


**Лимонная  
кислота  
(цитрат)**

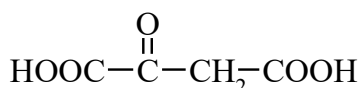
Оксокислоты – это соединения, содержащие одновременно карбоксильную и альдегидную (или кетонную) группу. В соответствии с этим различают альдегидокислоты и кетокислоты:



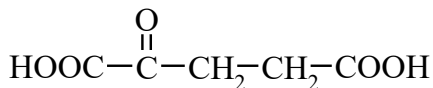
**Пировиноградная  
кислота (ПВК)**



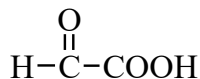
**Ацетоуксусная кислота  
(АУК)**



**Щавелевоуксусная  
кислота (ЩУК)**



**α-Кетоглутаровая кислота**



**Глиоксалева (глиоксиловая)  
кислота**

## **Биологическое значение и применение оксо- и гидроксикислот**

Гидроксикислоты весьма широко распространены в природе, а их название отражает первичный природный источник, в котором было найдено данное вещество. Многие гидроксикислоты получили применение в косметике, в качестве [кератолитиков](#). Название, правда, маркетологи немного изменили на «фруктовые кислоты». Кетокислоты участвуют в различных биохимических процессах, являясь промежуточными продуктами белкового, [углеводного](#) и жирового обмена. При патологических состояниях, связанных с нарушениями обмена, содержание кетокислот в тканях и крови резко возрастает. Большое теоретическое значение имеет, в связи с вопросами таутомерии и двойственной реакционной способности, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, так называемый ацетоуксусный эфир (АУЭ). АУЭ широко применяется в органическом синтезе как исходное вещество для получения кетонов, карбоновых кислот, производных гетероциклов, представляющих интерес в качестве лекарственных препаратов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20. Свойства $\alpha$ -гидроксикислот

**Реактивы и оборудование:** молочная кислота, серная кислота, 1%-ный раствор хлорида железа (III), 1%-ный раствор фенола, уксусная кислота, 5%-ный раствор перманганата калия, 5%-ный раствор лимонной кислоты, 5%-ный раствор хлорида кальция, 10%-ный раствор аммиака, 10%-ный раствор винной кислоты, 5%-ный раствор гидроксида калия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 2%-ный раствор сульфата меди (II), стеклянные палочки, пробирки, пипетки, лакмусовая бумага.

### Свойства молочной кислоты

**Реакции молочной кислоты с хлоридом железа (III).** К 1 мл 1%-ного раствора фенола добавляют несколько капель 1%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Раствор становится фиолетовым. Его делят на 2 части. К одной части добавляют 0,5 мл молочной кислоты, к другой – 0,5 мл уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется характерное для  $\alpha$ -гидроксикислот зеленовато-желтое окрашивание.

**Окисление молочной кислоты перманганатом калия в кислой среде.** В пробирку наливают 0,5 мл молочной кислоты, 0,5 мл разбавленной серной кислоты (1:2) и 1 мл 5%-ного раствора перманганата калия. Смесь осторожно перемешивают стеклянной палочкой и отмечают наблюдаемые в пробирке изменения.

**Свойства лимонной кислоты.** В пробирку вносят 1 мл раствора лимонной кислоты, который затем нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, приливая его по каплям при перемешивании до нейтральной реакции среды. К полученному раствору цитрата аммония добавляют 1 мл 5%-ного раствора хлорида кальция. Раствор осторожно нагревают до кипения. Выпадает осадок цитрата кальция.

### Свойства винной кислоты

**Получение кислых и средних солей винной кислоты.** В пробирку поместите 3-4 капли 10%-го раствора винной кислоты и 3-4 капли 5%-го раствора гидроксида калия и встряхните. Постепенно начинает выделяться белый кристаллический осадок малорастворимой в воде кислой калиевой соли винной кислоты (гидротартрата калия). Если осадок не выпадает, то охладите пробирку под струей воды и потрите внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой. Добавьте в пробирку 10 капель 10%-го раствора гидроксида натрия. Кристаллический осадок постепенно растворяется, так как образуется хорошо растворимая в воде смешанная калиево-натриевая соль винной кислоты. Раствор тартрата калия-натрия сохраните для следующего опыта.

**Комплексообразующие свойства винной кислоты (реакция на диольный фрагмент).** В две пробирки поместите по 3-4 капли 2%-го раствора сульфата меди(II) и 10%-го раствора гидроксида натрия. Выпадает голубой осадок гидроксида меди (II). В пробирку №1 прибавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в предыдущем опыте, осадок гидроксида меди (II) растворится с образованием ярко-синего раствора. Обе пробирки нагрейте в пламени горелки, в пробирке №1 изменения не наблюдаются, в пробирке №2 голубой осадок гидроксида меди (II) превращается в оксид меди (II) черного цвета.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №20:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Напишите трехмерные и фишеровские формулы энантиомеров молочной кислоты и назовите их по D,L- и R,S-номенклатурам.
3. Напишите все возможные стереоизомеры винной кислоты. Почему общее количество оптических изомеров не соответствует формуле  $N = 2^n$ .
4. Обладает ли  $\beta$ -гидрокипропионовая кислота как и  $\alpha$ -гидрокипропионовая (молочная) оптической активностью? Ответ поясните.
5. Напишите реакции лимонной кислоты с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты, при условии, что в одном случае образуется простой эфир, а в другом – сложный.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21. Кетокислоты. Ацетоуксусный эфир**

**Реактивы и оборудование:** молочная кислота, 1%-ный раствор перманганата калия, 10%-ный раствор карбоната натрия, 2%-ный раствор нитропруссиды натрия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, ацетоуксусный эфир, бромная вода (насыщенная), 2%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ный раствор соляной кислоты, 10%-ный раствор серной кислоты, известковая вода, 2%-ный раствор хлорида железа (III), лед, универсальная индикаторная бумага, фильтровальная бумага, химические воронки, пробирки, газоотводные трубки.

**Получение пировиноградной кислоты окислением молочной кислоты.** В пробирку наливают 0,5 мл молочной кислоты, которую нейтрализуют, прибавляя по каплям 10%-ный раствор карбоната натрия. Затем добавляют 2-3 мл 5%-ного раствора перманганата калия. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и доводят до кипения на газовой горелке. Фиолетово-розовая окраска перманганата исчезает и выпадает бурый осадок

оксида марганца (IV). Полученный раствор фильтруют. Для обнаружения пировиноградной кислоты проводят качественную реакцию на кетогруппу. Для этого к фильтрату приливают 1 мл 2%-ного раствора нитропруссид натрия и 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор окрашивается в оранжево-красный цвет. При добавлении нескольких капель концентрированной уксусной кислоты раствор становится вишнево-красным.

### **Свойства ацетоуксусного эфира**

**Реакция ацетоуксусного эфира с раствором гидроксида натрия.** В пробирку наливают 1 мл ацетоуксусного эфира и по каплям при встряхивании добавляют 2%-ный раствор гидроксида натрия до полного растворения ацетоуксусного эфира. К полученному прозрачному раствору приливают 10%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции. Ацетоуксусный эфир выделяется в виде маслянистого слоя.

**Реакция ацетоуксусного эфира с хлоридом железа (III) и бромом.** Растворяют 1-2 капли ацетоуксусного эфира в 2 мл воды и прибавляют 1 каплю 2%-ного раствора хлорида железа (III). Постепенно появляется фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексной железной соли енольной формы ацетоуксусного эфира. При добавлении нескольких капель бромной воды окраска исчезает, но через несколько секунд вновь появляется. При повторном добавлении бромной воды окраска снова исчезает.

**Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира.** В пробирку наливают 1 мл ацетоуксусного эфира и 2 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опускается в другую пробирку, содержащую 3 мл известковой воды. Реакционную смесь перемешивают встряхиванием и осторожно нагревают до кипения. Происходит гидролиз ацетоуксусного эфира и декарбоксилирование ацетоуксусной кислоты. Выделяющийся  $\text{CO}_2$  обнаруживают по помутнению известковой воды. Затем отгоняют несколько капель жидкости в пустую пробирку, охлаждаемую ледяной водой. В пробирку-приемник добавляют около 1 мл воды и в полученном растворе определяют ацетон реакцией с нитропруссидом натрия.

### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №21:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Приведите все стадии механизма получения ацетоуксусного эфира кляйзеновской конденсацией этилацетата.
3. Какой кетон образуется при кетонном расщеплении этил-3-оксо-2-этилбутаноата? Запишите уравнение этой реакции.

4. Запишите кето-енольное таутомерное равновесие, характерное для пировиноградной кислоты.

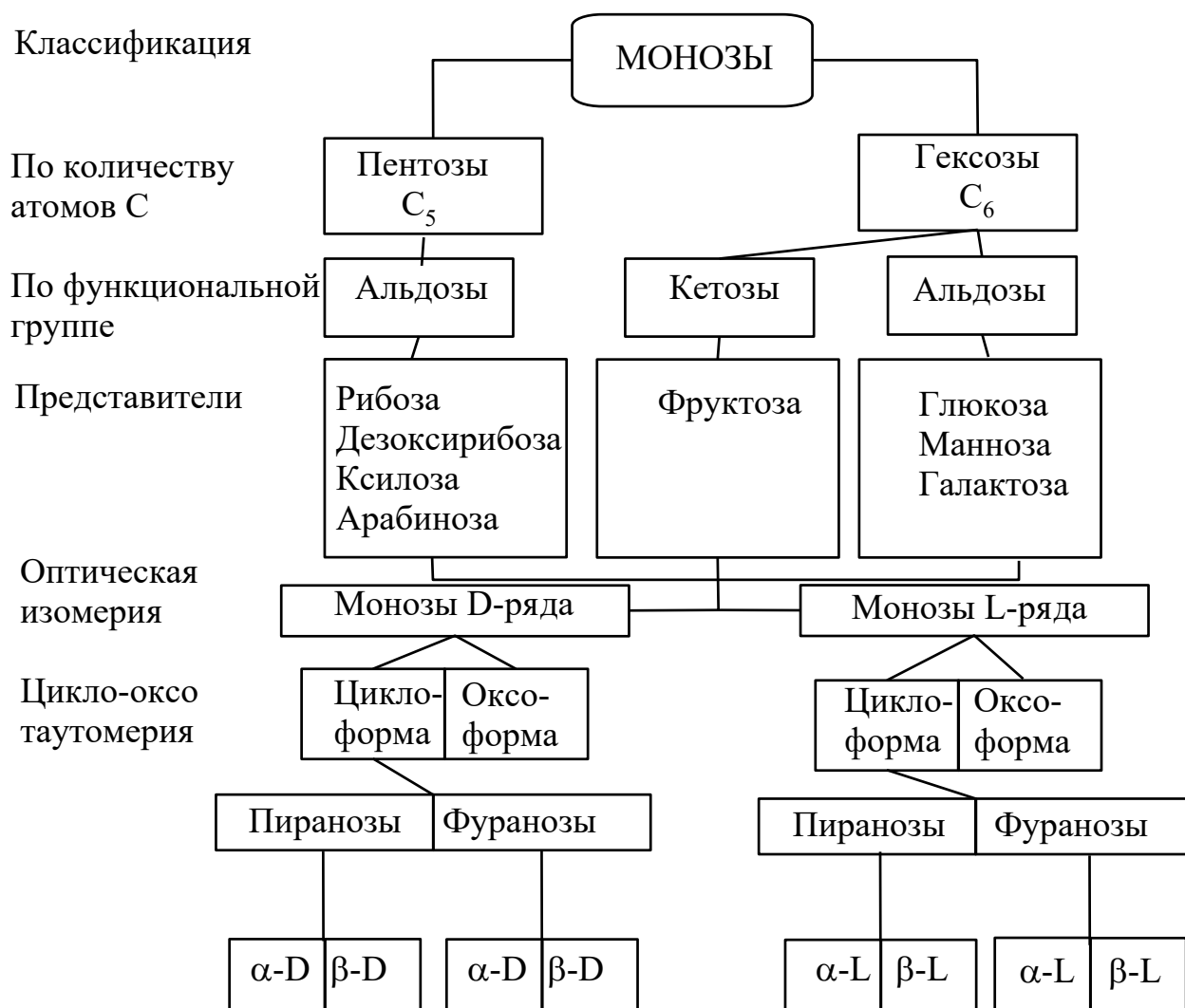
5. Пировиноградная кислота в организме подвергается метаболической реакции восстановления при участии ферментов дегидрогеназ и системы НАД•Н<sub>2</sub> (никотинамидадениндинуклеотид восстановленный). Запишите уравнение реакции и определите конфигурацию продукта по D,L- и R,S-номенклатурам.

## ГЛАВА IX. Углеводы

Углеводы – это альдегиды или кетоны многоатомных спиртов или продукты их поликонденсации.

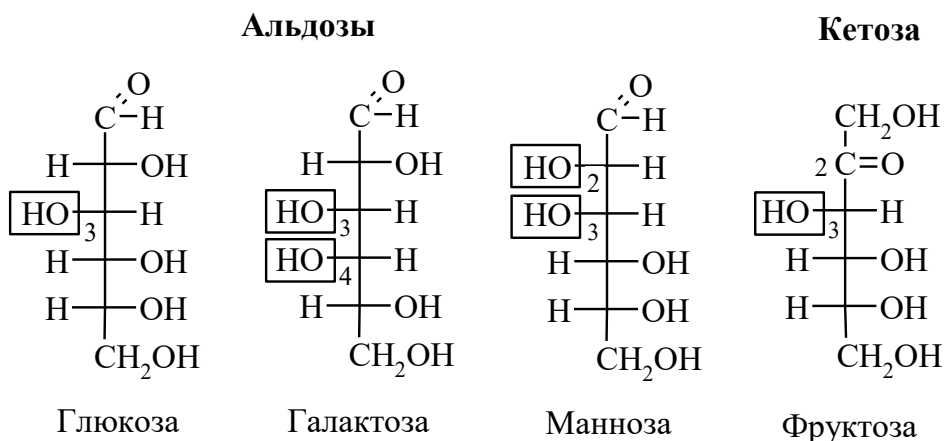
Моносахариды (монозы) – неделимая единица углеводов, имеют общую формулу C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>n</sub>, мономеры более сложных сахаров.

### Классификация

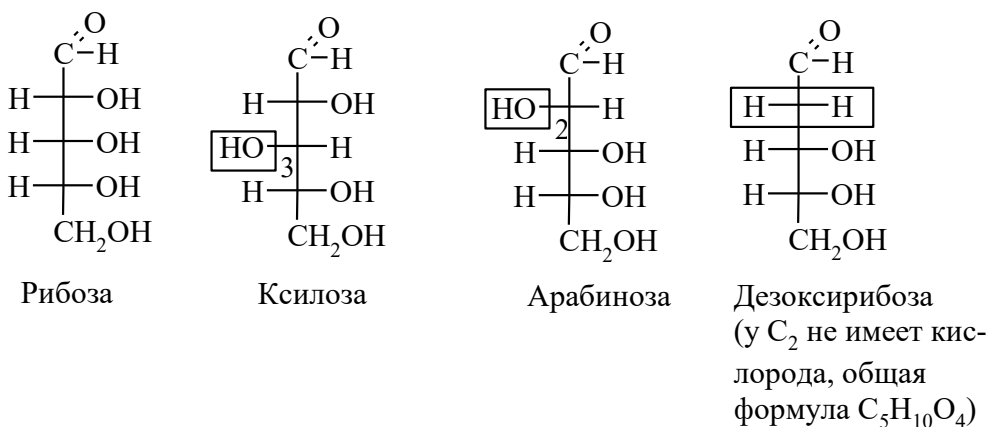


Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются альдозами; моносахариды, содержащие кетонную группу (обычно у  $C_2$ ) – кетозами. В зависимости от длины углеродной цепи различают: пентозы (C-5), гексозы (C-6) и др.

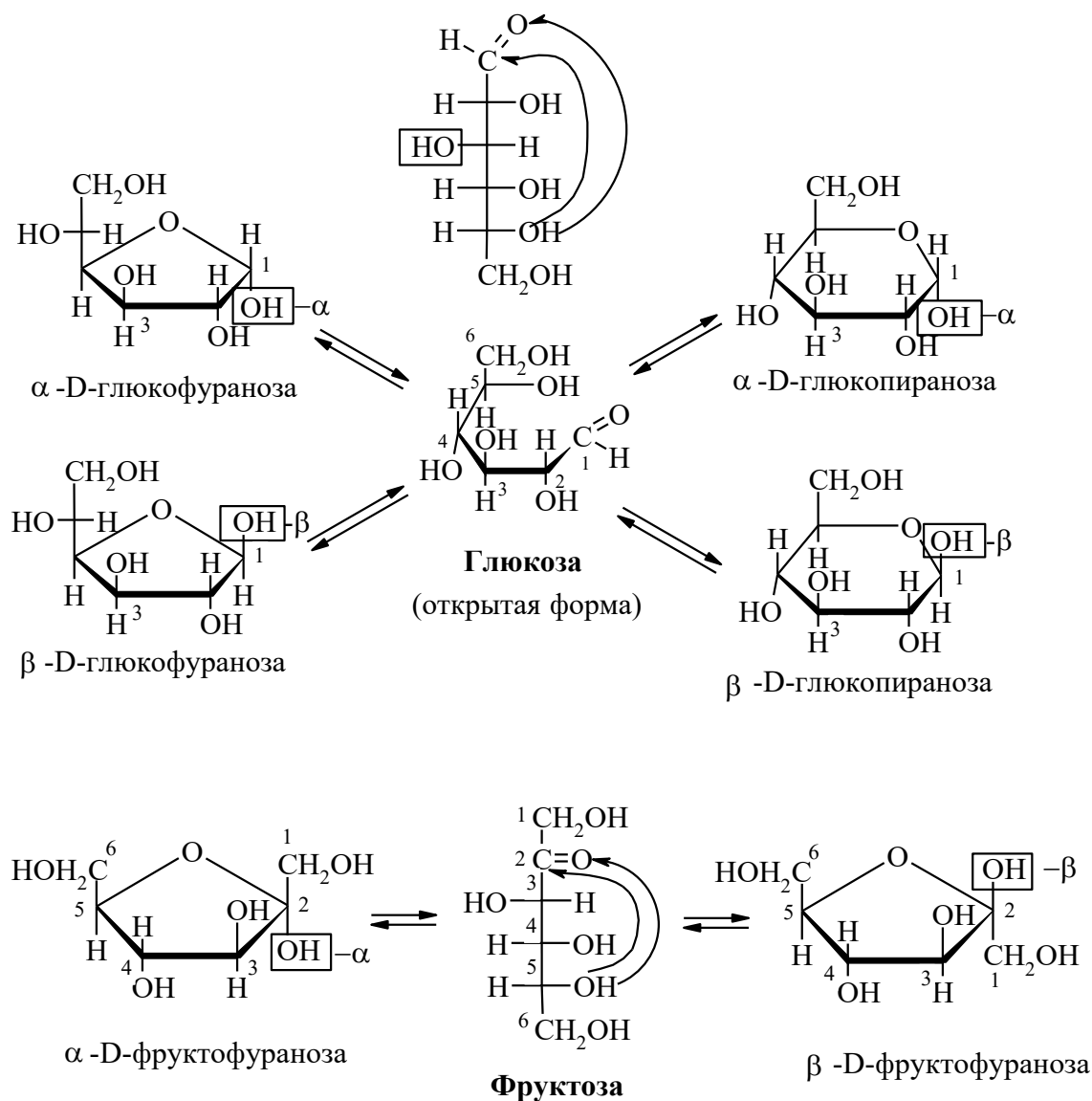
Гексозы имеют общую формулу  $C_6H_{12}O_6$ , они являются по отношению друг к другу диастереомерами (конфигурационными изомерами), различаются расположением Н- и ОН-групп вокруг углеродного скелета



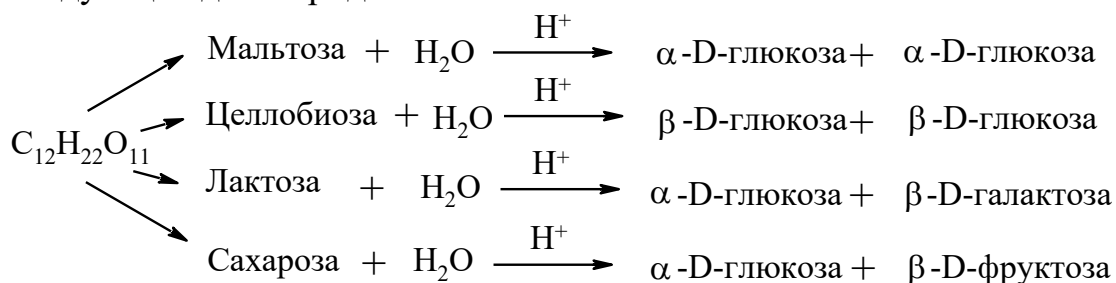
**Пентозы** имеют общую формулу  $C_5H_{10}O_5$



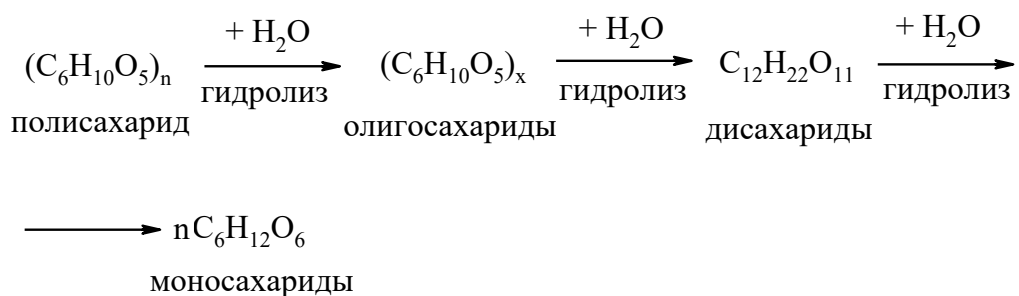
В растворе моносахариды могут существовать в циклических (пиранозных и фуранозных) формах:



Дисахариды (биозы) – это углеводы с общей формулой  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , состоящие из двух моносахаридов одинаковой или разной природы, связанные между собой О-гликозидной связью; различают восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. В природе наиболее распространены следующие дисахариды:



Полисахариды (полиозы) – это биополимеры, которые состоят из большого количества моносахаридов. Полисахариды легко гидролизуются в кислой среде, устойчивы в щелочных средах, гидролиз происходит ступенчато:



## Биологическая роль углеводов

В живых организмах углеводы выполняют следующие функции:

**Структурная и опорная функции.** Углеводы участвуют в построении различных опорных структур. Так целлюлоза является основным структурным компонентом клеточных стенок растений, хитин выполняет аналогичную функцию у грибов, а также обеспечивает жесткость экзоскелета членистоногих.

**Защитная роль у растений.** У некоторых растений есть защитные образования (шипы, колючки и др.), состоящие из клеточных стенок мертвых клеток.

**Пластическая функция.** Углеводы входят в состав сложных молекул (например, пентозы (рибоза и дезоксирибоза) участвуют в построении АТФ, ДНК и РНК).

**Энергетическая функция.** Углеводы служат источником энергии при их окислении.

**Запасающая функция.** Углеводы выступают в качестве запасных питательных веществ: гликоген у животных, крахмал и инулин - у растений.

**Рецепторная функция.** Олигосахариды входят в состав воспринимающей части многих клеточных рецепторов или молекул-лигандов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 22. Свойства моносахаридов

**Реактивы и оборудование:** 1%-ный раствор глюкозы, 1%-ный раствор фруктозы, 5%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор аммиака, 1%-ный раствор резорцина, пипетки, пробирки, электроплитки.

### Доказательство наличия диольного фрагмента в глюкозе.

В пробирку помещают 0,5 мл 1%-ного раствора глюкозы, 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и по каплям добавляют 5%-ный раствор сульфата меди (II). Встряхните пробирку. Образующийся вначале осадок гидроксида меди (II) быстро растворяется с образованием ярко-синего раствора. Сохраните этот раствор для следующего опыта.

### Окисление моносахаридов гидроксидом меди (II) - проба Троммера.

К раствору, полученному в предыдущем опыте, добавьте 1 мл воды и разделите на две пробирки. Одну из них нагрейте над пламенем горелки до кипения, но не кипятите. Цвет раствора меняется от синего до желто-оранжевого, и образуется осадок (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

#### **Реакция «серебряного зеркала».**

В сухую и чистую пробирку поместите 0,5 мл 5%-ного раствора нитрата серебра, прибавьте 1 мл 10%-ного раствора NaOH и приблизительно столько же 10%-ного раствора аммиака до растворения осадка гидроксида серебра. Образовавшийся раствор называется *реактивом Толленса*. Добавьте к полученному реактиву 0,5 мл раствора глюкозы и слегка нагрейте пробирку на электроплитке или газовой горелке до появления окрашивания. Далее реакция идёт без нагревания, и металлическое серебро осаждается на стенках пробирки в виде зеркального налёта или выпадает в виде темного осадка.

**Качественная реакция на фруктозу - проба Селиванова (работа проводится под тягой!).** В две пробирки поместите по 1 мл 1%-ного раствора резорцина и конц. соляной кислоты. В пробирку №1 добавьте 1 мл раствора фруктозы, в пробирку №2 - такое же количество раствора глюкозы. Обе пробирки осторожно нагревают на электроплитке. В пробирке №1 раствор становится красным, в то время как в пробирке №2 заметных изменений окраски не происходит.

#### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №22:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Запишите линейную и циклическую формы глюкозы. В чем отличие пиранозной от фуранозной форм,  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм?
3. Запишите линейную и циклическую формы фруктозы. В чем отличие пиранозной от фуранозной форм,  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм?
4. Запишите реакции «медного» и «серебряного зеркала» для галактозы.
5. Запишите реакции «медного» и «серебряного зеркала» для мальтозы.

#### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 23. Свойства ди- и полисахаридов**

**Реактивы и оборудование:** 1%-ный раствор сахарозы, 1%-ный раствор лактозы, 2%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 0,5%-ный крахмальный клейстер, 10%-ный раствор серной кислоты, разбавленный водный раствор иода, индикаторная бумага, пипетки, пробирки, электроплитки, газовые горелки, водяные бани, предметные стекла.

### **Отсутствие восстановительной способности у сахарозы**

В пробирку поместите 0,5 мл 1%-го раствора сахарозы и 3 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. Смесь разбавьте 3 мл воды и добавьте 1 мл 2%-го раствора сульфата меди (II). Образовавшийся раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой имеет интенсивно синий цвет. Разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения, но не кипятите. Изменения цвета не происходит (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

### **Восстановительная способность лактозы**

Аналогично предыдущему, сделайте опыт с 0,5 мл 1%-го раствора лактозы. Полученный синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой разделите по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения. Цвет раствора меняется на желто-оранжевый, и образуется осадок. Вспомните, что у глюкозы наблюдался такой же результат, тогда как у сахарозы в тех же условиях изменения цвета не отмечалось.

### **Качественная реакция на крахмал**

В пробирку поместите 3 мл 0,5%-го крахмального клейстера и несколько капель раствора иода, разбавленного водой до светло-желтой окраски. Раствор приобретает синюю окраску. Нагрейте пробирку - окраска исчезает; при охлаждении раствора окраска появляется вновь.

### **Кислотный гидролиз крахмала**

В пробирку поместите 1 мл 0,5%-го крахмального клейстера. Добавьте 0,2 мл 10%-го раствора серной кислоты и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Смесь становится прозрачной примерно через 20 мин. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора иода, разбавленного водой до светло-желтой окраски. Если иодкрахмальная проба отрицательна (отсутствие синего окрашивания), добавьте в пробирку 10%-й раствор гидроксида натрия до создания щелочной среды. Затем добавьте 0,2 мл 2%-го раствора сульфата меди (II) и осторожно нагрейте пробирку до кипения. Окраска раствора изменяется на желто-оранжевую.

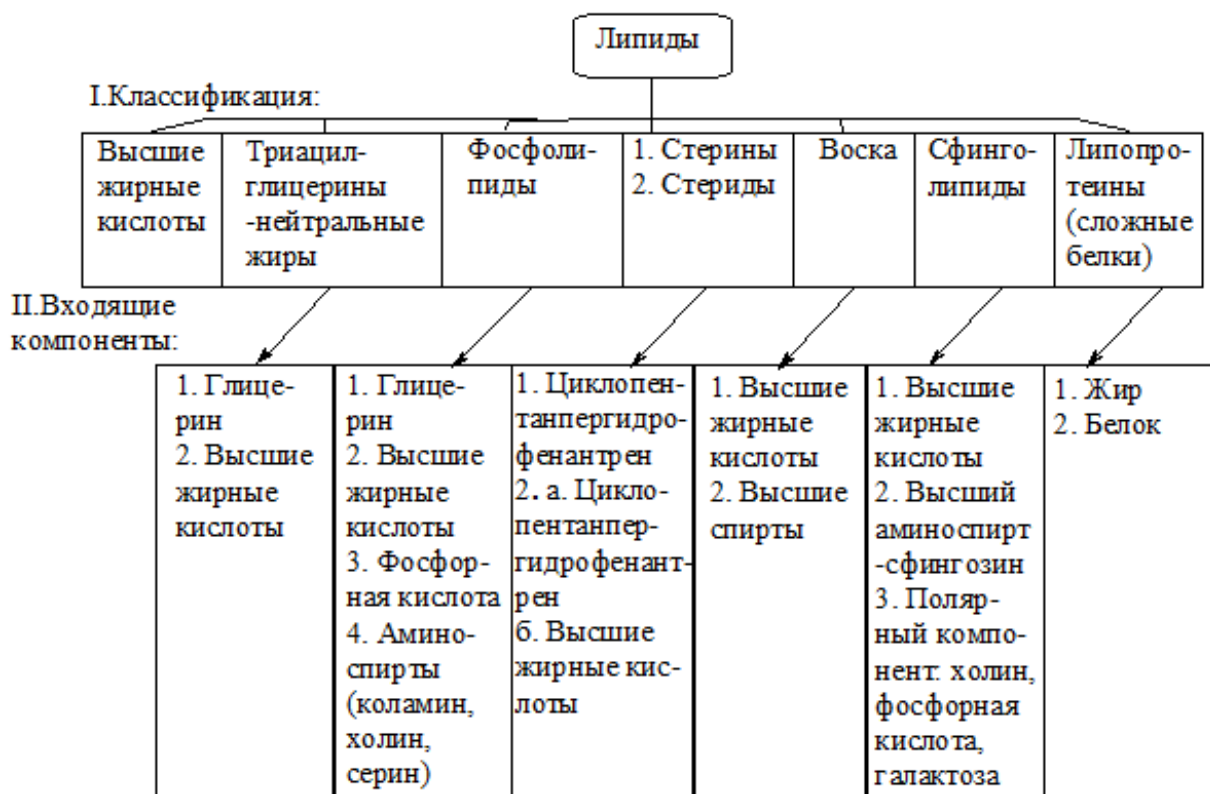
### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №23:**

1. Запишите уравнения реакций всех проводимых в лабораторной работе опытов.
2. Объясните, почему сахароза не обладает восстанавливающей способностью, приведите доказательства этого.
3. Объясните, почему лактоза обладает восстанавливающей способностью, приведите доказательства этого.
4. Объясните, почему мальтоза обладает восстанавливающей способностью, приведите доказательства этого.

5. Из каких фракций состоит крахмал? В чем их сходства и различия?

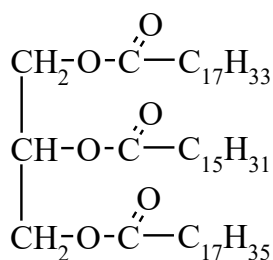
## ГЛАВА X. Липиды

Под названием липиды объединяют большую и относительно разнородную группу веществ, содержащихся в животных и растительных тканях, нерастворимых в воде и растворимых в малополярных органических растворителях.



Высшие карбоновые кислоты были выделены из жиров, поэтому получили название жирных. Биологически важные жирные кислоты классифицируются на: насыщенные:  $C_{15}H_{31}COOH$  – пальмитиновая;  $C_{17}H_{35}COOH$  – стеариновая; ненасыщенные: моноеновые  $C_{17}H_{33}COOH$  – олеиновая; полиеновые:  $C_{17}H_{31}COOH$  – линолевая;  $C_{17}H_{29}COOH$  – линоленовая;  $C_{19}H_{31}COOH$  – арахидоновая.

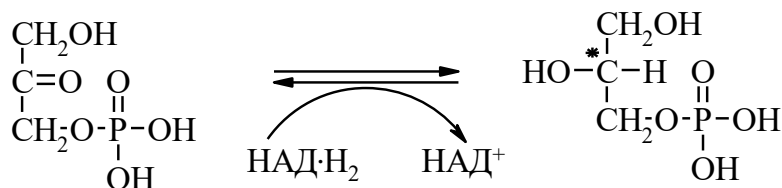
Триацилглицерины (нейтральные жиры) – сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот; они являются наиболее простыми и широко распространенными липидами. Например:



- а) Олеопальмитостеаратглицерина;  
 б) Олеопальмитостеарин;  
 в) 1-Олеоил-2-пальмитоил-3-стеароилглицерин.

Фосфолипиды – липиды, отщепляющие фосфорную кислоту при гидролизе. Фосфолипиды характеризуются достаточно высоким содержанием ненасыщенных кислот.

Глицерофосфолипиды – производные глицеро-3-фосфата, главный компонент клеточных мембран. Они сопутствуют жирам в пище и служат источником фосфорной кислоты, необходимой для жизни человека. Глицеро-3-фосфат содержит асимметрический атом углерода и поэтому может существовать в виде двух стереоизомеров. Природные глицерофосфолипиды имеют одинаковую конфигурацию и являются производными L-глицеро-3-фосфата, образующегося в процессе метаболизма из фосфата дигидроксиацетона при участии фермента глицерофосфатдегидрогеназы.

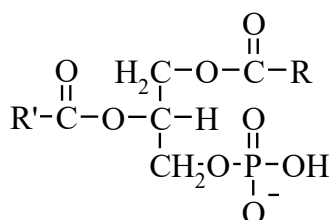


Фосфат  
дигидроксиацетона

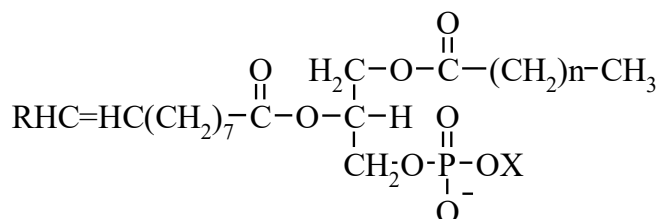
L-Глицеро-3-фосфат

Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены фосфатиды – сложноэфирные производные L-фосфатидовых кислот. L-Фосфатидовые кислоты представляют собой этерифицированный жирными кислотами по спиртовым группам L-глицеро-3-фосфат.

Как правило, в природных фосфатидах в положении 1 глицериновой цепи находится остаток насыщенной, в положении 2 – ненасыщенной кислот, а один из гидроксильных фосфорной кислоты этерифицирован аминспиртом, гидроксиаминокислотой или другими компонентами. В условиях организма (pH≈7,4) оставшийся свободным гидроксил фосфорной кислоты и другие ионогенные группировки в фосфатидах ионизированы.

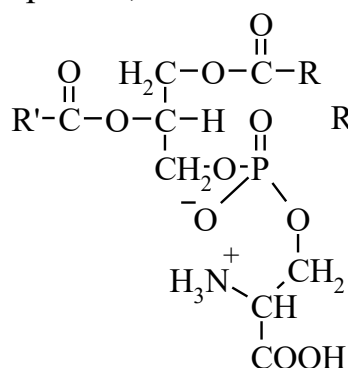


L-фосфатидовые кислоты

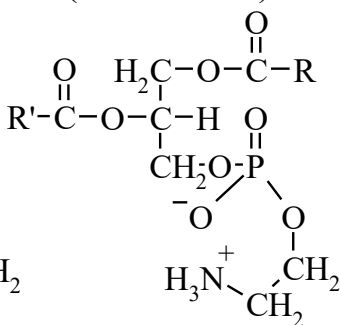


Фосфатид (общая структура)

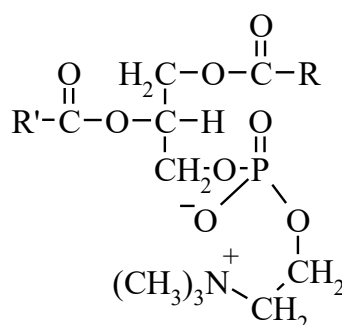
Примерами фосфатидов могут служить фосфатидилсерины, фосфатидилэтанолмины и фосфатидилхолины – соединения, в которых фосфатидовые кислоты этерифицированы по фосфатному гидроксилу серином, этанолмином (коламином) и холином соответственно.



Фосфатидилсерин  
(серинкефалины)



Фосфатидилэтаноламин  
(коламинкефалины)



Фосфатидилхолин  
(лецитины)

## Биологические функции липидов

### Энергетическая (резервная) функция.

Многие жиры, в первую очередь триацилглицерины, используются организмом как источник энергии. Жировые отложения используются в качестве запасных источников питательных веществ, прежде всего животными, которые вынуждены носить свои запасы на себе. Растения чаще запасают углеводы, однако в семенах многих растений высоко содержание жиров (растительные масла добывают из семян подсолнечника, кукурузы, рапса, льна и других масличных растений).

### Функция теплоизоляции.

Жир - хороший теплоизолятор, поэтому у многих теплокровных животных он откладывается в подкожной жировой ткани, уменьшая потери тепла.

### Структурная функция.

Фосфолипиды составляют основу биослоя клеточных мембран, холестерин - регулятор текучести мембран. Воски образуют кутикулу на поверхности наземных органов (листьев и молодых побегов) растений. Их также производят многие насекомые (так, пчелы строят из них соты, а щитовки образуют защитные чехлы).

### Защитная функция.

Толстый слой жира защищает внутренние органы многих животных от повреждений при ударах (например, сивучи при массе до тонны, могут прыгать в воду со скал высотой 20-25 м).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 24. Жиры и масла

**Реактивы и оборудование:** подсолнечное масло (нерафинированное), свиной жир, этиловый спирт, ацетон, диэтиловый эфир, хлороформ, бензол, петролейный эфир, бромная вода, четыреххлористый углерод, 3%-ный раствор брома в  $\text{CCl}_4$ , 2%-ный раствор крахмала, 0,05%-ный спиртовой раствор иода, спиртовой раствор фенофталеина, 0,1н раствор гидроксида калия, 10%-ный раствор карбоната натрия, 2%-ный раствор перманганата калия, обратные холодильники, водяные бани, пробирки, бюретки, конические колбы на 50-100 мл, химические стаканы.

### **Растворимость жиров и масел в органических растворителях**

В семь пробирок вносят по 2-3 капли подсолнечного масла, а затем добавляют по 2 мл следующих растворителей: в первую – ацетон, во вторую – диэтиловый эфир, в третью – хлороформ, в четвертую – петролейный эфир, в пятую – бензол, в шестую – этиловый спирт, в седьмую – воду. Содержимое пробирок энергично встряхивают. Наблюдают за растворимостью растительного масла в различных растворителях. Седьмую пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником, нагревают на водяной бане до кипения и встряхивают. Увеличивается ли растворимость растительного масла при нагревании?

Опыт повторяют, но вместо растительного масла в пробирки вносят небольшое количество свиного жира.

### **Определение степени неспределельности жира**

**Определение степени неспределельности жира реакцией с бромной водой.** В пробирку наливают 0,5 мл подсолнечного масла и 3 мл бромной воды. Содержимое пробирки энергично взбалтывают. Что происходит с бромной водой?

Для сравнения степени неспределельности растительного масла и животного жира в одну из пробирок наливают 2 капли подсолнечного масла, в другую - 2 капли растопленного животного жира. Растворяют масло и жир, добавляя в пробирки по 1 мл  $\text{CCl}_4$ . Затем приливают из бюретки 3%-ный раствор брома в  $\text{CCl}_4$  до тех пор, пока не появится устойчивая желтая окраска брома. Сравнивают, какое количество брома израсходовано на бромирование подсолнечного масла и животного жира, делают вывод о степени ненасыщенности исследуемых жиров.

**Определение степени неспределельности жира иодным числом.** В коническую колбу емкостью 50-100 мл наливают 10 мл 10%-ного раствора растительного масла в хлороформе, добавляют 2 капли 2%-ного раствора крахмала и по каплям при энергичном встряхивании приливают из бюретки 0,05%-ный спиртовой раствор до появления синего окрашивания. Рассчитывают иодное число масла.

**Определение кислотного числа масла.** В конической колбе емкостью 50 мл растворяют 2 г растительного масла в смеси спирта с бензолом (1:1) и прибавляют 2 капли спиртового раствора фенолфталеина. К раствору масла по каплям при встряхивании добавляют из бюретки 0,1н раствор гидроксида калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Определить, сколько мл 0,1н раствора гидроксида калия израсходовано на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 2 г масла. Рассчитать кислотное число исследуемого жира.

**Взаимодействие растительного масла с водным раствором перманганата калия.** В пробирку наливают примерно 0,5 мл подсолнечного масла, 1мл 10%-ного раствора карбоната натрия и 1 мл 2%-ного раствора перманганата калия. Энергично встряхивают содержимое пробирки. Наблюдают изменение окраски реакционной смеси.

#### **Контрольные вопросы к защите лабораторной работы №24:**

1. Напишите реакции гидрирования триацилглицерина, в состав которого входят олеиновая, линолевая и стеариновая кислоты.
2. Напишите реакцию гидрирования пальмитодиолеина. Какова консистенция исходного и конечного продуктов?
3. Определите консистенцию линолеодиолеина, напишите схему его кислотного гидролиза.
4. Что характеризует число омыления жира? Приведите пример.
5. Что характеризует иодное число жира? Расположите в порядке убывания иодного числа следующие триацилы: трипальмитат, олеодистеарат, линолеодиолеин.

#### **ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

#### **ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Органическая химия: Учеб. для фарм. вузов и факультетов/ Под ред. К.И. Евстратовой. – М.: Высш. шк. 1990. – 487 с.
2. Ершов Ю.Ф., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебное пособие для студентов мед. спец. ВУЗов / Под ред. Ю.А. Ершова /. М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992. – 416 с.

### ***Приложение 1.***

|                                 | <b><i>Атом</i></b>                    | <b><i>R<sub>D</sub>, см<sup>3</sup>/моль</i></b> |
|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                 | Азот (N)                              | 2,322                                            |
|                                 | Первичн. алифатические амины          |                                                  |
|                                 | Вторичн. алифатические амины          | 2,502                                            |
|                                 | Третичн. алифатические амины          | 2,840                                            |
|                                 | Первичн. ароматические амины          | 3,213                                            |
|                                 | Нитрилы                               | 3,118                                            |
|                                 | Имиды                                 | 3,776                                            |
|                                 | Аммиак                                | 2,48                                             |
|                                 | Нитро (NO <sub>2</sub> ) – группа     | 7,59                                             |
|                                 | Нитроалканы                           |                                                  |
|                                 | Нитроарены                            | 7,30                                             |
| 0                               | Водород (H)                           | 1,1                                              |
| 1                               | Углерод (C)                           | 2,418                                            |
| 2                               | CH <sub>2</sub>                       | 4,18                                             |
| 3                               | Кислород (O)                          | 1,525                                            |
|                                 | Гидроксильный (OH)                    |                                                  |
| 4                               | Карбонильный (C=O)                    | 2,211                                            |
| 5                               | Эфирный (R-O-R)                       | 1,643                                            |
| 6                               | Хлор (Cl)                             | 5,967                                            |
| 7                               | Бром (Br)                             | 8,865                                            |
| 8                               | Йод (I)                               | 13,900                                           |
| <b><i>Инкременты связей</i></b> |                                       |                                                  |
|                                 | Двойная связь                         | 1,733                                            |
|                                 | Тройная связь                         | 2,398                                            |
|                                 | Трехчленный цикл                      | 0,7                                              |
|                                 | Четырехчленный цикл                   | 0,46                                             |
|                                 | Циклы C <sub>8</sub> -C <sub>15</sub> | 0,55                                             |

### ***Приложение 2.***

### Элюотропный ряд растворителей

| Растворитель        | Диэлектрическая постоянная $\epsilon$ | Растворитель             | Диэлектрическая постоянная $\epsilon$ |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Вода                | 81,0                                  | Диоксан                  | -                                     |
| Метиловый спирт     | 31,2                                  | Хлороформ                | 5,2                                   |
| Этиловый спирт      | 25,8                                  | Хлористый метилен        | -                                     |
| n- Пропиловый спирт | 22,8                                  | Бензол                   | 2,3                                   |
| Ацетон              | 21,5                                  | Толуол                   | 2,3                                   |
| Дихлорэтан          | 10,4                                  | Трихлорэтилен            | 3,4                                   |
| Этилацетат          | 6,1                                   | Четыреххлористый углерод | 2,2                                   |
| Амилацетат          | -                                     | Циклогексан              | 2,0                                   |
| Этиловый эфир       | 4,4                                   | Петролейный эфир         | 1,9                                   |

**Приложение 3.** Подвижные фазы, наиболее часто применяемые в бумажной хроматографии для разделения смесей водорастворимых веществ (неподвижная фаза – вода)

| Растворители                                                   | Соотношение растворителей и способ приготовления                              | Смеси каких веществ разделяются                       |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| n-Бутиловый спирт, уксусная кислота, вода                      | 4:1:5 по объему. После расслаивания смеси применяется ее верхний слой         | Аминокислоты, углеводы и другие органические вещества |
| n-Бутиловый спирт, муравьиная кислота, (20%-ный раствор), вода | 5:1:1 по объему                                                               | Аминокислоты                                          |
| n-Бутиловый спирт, n-пропиловый спирт, вода                    | 12:5:3 по объему                                                              | Аминокислоты                                          |
| «-Амиловый спирт, пиридин                                      | 9:1 по весу                                                                   | $\alpha$ -Аминокислоты                                |
| Фенол, вода                                                    | 100 мл дистиллированной воды при легком нагревании растворяют в 400 мл фенола | Аминокислоты, углеводы                                |
| Этилацетат, пиридин, вода                                      | 2:1:2 по объему                                                               | Углеводы                                              |
| Этилацетат, уксусная кислота, вода                             | 3:1:3 по объему                                                               | Углеводы                                              |
| Четыреххлористый углерод, уксусная кислота, вода               | 5; 1:1 по объему                                                              | Жирные кислоты и их натриевые соли                    |
| Ацетон, соляная                                                | 87:8:5 по объему                                                              | Ионы $Zn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ ,                          |

|                                                          |                |                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| кислота (1,19 г/см <sup>3</sup> ), вода                  |                | Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>                                                               |
| Этиловый спирт, концентрированный водный раствор аммиака | 99:1 по весу   | Первые восемь гомологов жирных кислот                                                             |
| Метилэтилкетон, концентрированная соляная кислота        | 92:8 по объему | Ионы Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> |
| Метилэтилкетон, соляная кислота (30%-ный раствор)        | 1:1 по объему  | Ионы металлов платиновой группы                                                                   |

**Приложение 4. Способность модифицированных поверхностей к взаимодействию с молекулами адсорбента разной электронной структуры по классификации Киселева**

| Группы или атомы на поверхности кремнезема                               | С $\sigma$ -связями или сферическими симметричными оболочками (насыщенные углеводороды, благородные газы)                                                                                                                               | С $\pi$ -связями и свободными электронными парами (ароматические углеводороды, ненасыщенные углеводороды, азот)           | С функциональными группами на периферии (вода, спирты, аммиак)                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Насыщенные органические радикалы – метильные, этильные, пропильные и др. | Неспецифическое взаимодействие, определяющееся в основном дисперсионными силами. Адсорбция всех молекул адсорбата ниже, чем на гидроксильной поверхности, в связи с отодвиганием молекул адсорбата от кремнеземного слоя                |                                                                                                                           |                                                                                                                             |
| Атомы фтора                                                              | Неспецифическое взаимодействие, определяющееся в основном дисперсионными силами. Адсорбция всех адсорбатов на фторированных поверхностях ниже, чем на гидроксильной, благодаря низким значениям констант дисперсионного взаимодействия. |                                                                                                                           |                                                                                                                             |
| Аминогруппы                                                              | Неспецифическое взаимодействие                                                                                                                                                                                                          | Специфическое и неспецифическое взаимодействие                                                                            | Очень слабое неспецифическое и сильное специфическое взаимодействие, переходящее в хемосорбцию                              |
| Сульфо- и карбоксильные группы                                           | Неспецифическое взаимодействие                                                                                                                                                                                                          | Специфическое и неспецифическое взаимодействие                                                                            | Очень слабое неспецифическое и сильное специфическое взаимодействие, переходящее в случае адсорбции оснований в хемосорбцию |
| Нитрильные группы                                                        | Неспецифическое взаимодействие                                                                                                                                                                                                          | Специфическое и неспецифическое взаимодействие                                                                            | Слабое неспецифическое и очень сильное специфическое взаимодействие, особенно к нитрилам и нитросоединениям                 |
| Гидридные группы                                                         | Неспецифическое взаимодействие                                                                                                                                                                                                          | Неспецифическое и слабое специфическое взаимодействие по отношению к фенолу                                               | Неспецифическое взаимодействие                                                                                              |
| Олефиновые группы – винильные, аллильные, метакрильные                   | Неспецифическое взаимодействие                                                                                                                                                                                                          | Неспецифическое и слабое специфическое взаимодействие по отношению к метилкрилату, винилацетату с образованием ассоциатов | Слабое неспецифическое и специфическое взаимодействие                                                                       |



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания**  
по организации и проведению самостоятельной работы  
по дисциплине «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Ставрополь  
2023

## **Содержание**

### **Введение**

1. Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины
2. Методические рекомендации по изучению теоретического материала
3. Методические указания по подготовке доклада
4. Общие требования к оформлению доклада
5. Работа с учебными, научными и периодическими изданиями

### **Рекомендуемая литература и Интернет-ресурсы**

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Самостоятельная работа** - планируемая учебная, учебно-исследовательская, научно-исследовательская работа студентов, выполняемая во внеаудиторное (аудиторное) время по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия (при частичном непосредственном участии преподавателя, оставляющем ведущую роль за работой студентов).

Самостоятельная работа студентов в ВУЗе является важным видом учебной и научной деятельности студента. Самостоятельная работа студентов играет значительную роль в рейтинговой технологии обучения. Государственным стандартом предусматривается, как правило, 50% часов из общей трудоемкости дисциплины на самостоятельную работу студентов (далее СРС). В связи с этим, обучение в ВУЗе включает в себя две, практически одинаковые по объему и взаимовлиянию части – процесса обучения и процесса самообучения. Поэтому СРС должна стать эффективной и целенаправленной работой студента.

К современному специалисту общество предъявляет достаточно широкий перечень требований, среди которых немаловажное значение имеет наличие у выпускников определенных способностей и умения самостоятельно добывать знания из различных источников, систематизировать полученную информацию, давать оценку конкретной финансовой ситуации. Формирование такого умения происходит в течение всего периода обучения через участие студентов в практических занятиях, выполнение контрольных заданий и тестов, написание курсовых и выпускных квалификационных работ. При этом самостоятельная работа студентов играет решающую роль в ходе всего учебного процесса.

Самостоятельная работа приобщает студентов к научному творчеству, поиску и решению актуальных современных проблем.

## **ЦЕЛИ И ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ**

Ведущая цель организации и осуществления СРС должна совпадать с целью обучения студента – подготовкой специалиста с высшим образованием. При организации СРС важным и необходимым условием становятся формирование умения самостоятельной работы для приобретения знаний, навыков и возможности организации учебной и научной деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности по профилю, опытом творческой, исследовательской деятельности. Самостоятельная работа студентов способствует развитию

самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Задачами СРС являются:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- развитие исследовательских умений;
- использование материала, собранного и полученного в ходе самостоятельных занятий на семинарах, на практических и лабораторных занятиях, при написании курсовых и выпускной квалификационной работ, для эффективной подготовки к итоговым зачетам и экзаменам.

**Внеаудиторная самостоятельная работа** выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Основными видами самостоятельной работы по предмету «Органическая химия» студентов без участия преподавателей являются:

- формирование и усвоение содержания конспекта лекций на базе рекомендованной лектором учебной литературы, включая информационные образовательные ресурсы (электронные учебники, электронные библиотеки и др.);
- формирование тематического портфолио;
- подготовка к семинарам и лабораторным работам, их оформление;
- выполнение домашних заданий в виде решения отдельных задач, проведения типовых расчетов по отдельным разделам содержания дисциплины;
- компьютерный текущий самоконтроль и контроль успеваемости на базе электронных обучающих и аттестующих тестов.

### **Методические рекомендации по изучению теоретического материала**

При выполнении самостоятельного изучения теоретического материала дисциплины «Органическая химия» студент должен руководствоваться следующими правилами. За основу рекомендуется брать рабочую программу учебной дисциплины в библиотеке СКФУ. Согласно плану-графику

аудиторных занятий и самостоятельной работы, на изучение отдельных тем отводится разное количество часов. Значительная часть самостоятельной работы студента должна отводиться на усвоение полученного на лекции материала по пройденной теме, написании конспекта по заданным теоретическим блокам, поиску дополнительной литературы на базе библиотеки СКФУ и в системе интернет. Весь охваченный теоретический материал должен быть осмыслен и переработан для более глубокого осмысления полученных данных.

Подготовку теоретического раздела занятия необходимо начинать с ознакомления с вопросами для самоподготовки. Изучение теоретического материала должно основываться на исходном уровне знаний к теме или разделу. Необходимая учебная информация содержится в рекомендуемых учебниках основной и дополнительной литературы

Вопросы для самоконтроля приведены в фонде оценочных средств по дисциплине.

### **Методические указания по подготовке доклада**

Структура доклада включает в себя следующие элементы:

- титульный лист;
- оглавление;
- введение;
- основная часть;
- заключение;
- список литературы и источников;

Титульный лист – это информация о выходных данных вашей работы. Он является первой страницей работы и заполняется по строго определенным правилам. Титульный лист не нумеруется.

В оглавлении текста последовательно излагаются названия пунктов доклада с указанием страницы, с которой начинается каждый пункт. Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать или давать их в другой формулировке, последовательности и соподчиненности по сравнению с заголовками в тексте нельзя. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом. Заголовки каждой последующей ступени смещают на три–пять знаков вправо по отношению к заголовкам предыдущей ступени. Все заголовки начинают с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления.

Введение к работе. Здесь обычно обосновываются актуальность выбранной темы, цель и содержание поставленных задач.

Содержание глав основной части должно точно соответствовать теме доклада и полностью её раскрывать. Эти главы должны показать умение автора сжато, логично и аргументировано излагать материал. Важно понимать, что каждая глава должна представлять собой законченное произведение. Её следует начинать постановкой рассматриваемой задачи, а завершать четкими, аргументированными выводами. Все приводимые в

работе данные обязательно следует сопровождать подстрочной ссылкой на источник, описание которого должно приводиться в соответствии с требованиями библиографических стандартов. Как правило, основная часть доклада состоит из 2–3 глав.

Доклад заканчивается заключительной частью, которая так и называется «заключение». Этот синтез – последовательное, логически стройное изложение полученных итогов и их соотношение с общей целью и конкретными задачами, поставленными и сформулированными во введении.

После заключения помещается библиографический список использованной литературы, куда включаются оригинальные тексты, монографические исследования, научные статьи, учебные пособия и др. Каждый включенный в такой список литературный источник должен иметь отражение в тексте доклада. Если автор доклада делает ссылку на какие-либо заимствованные факты или цитирует работы других авторов, то он должен обязательно указать в подстрочной ссылке, откуда взяты приведенные материалы. Список литературы должен включать не менее 5 источников.

Объем доклада должен составлять 10-15 страниц машинописного текста.

#### **Общие требования к оформлению доклада**

Текст доклада должен быть напечатан на одной стороне стандартного листа белой односторонней бумаги формата А4 (210×297 мм) через полтора интервала (размер шрифта – 14) с применением черных чернил с полями вокруг текста. Размер левого поля 30 мм, правого – 10 мм, верхнего – 20 мм, нижнего – 20 мм. При таких полях каждая страница должна содержать приблизительно 1800 знаков (30 строк, по 60 знаков в строке, считая каждый знак препинания и пробел между словами также за печатный знак).

Текст перепечатывается в строго последовательном порядке. Не допускаются разного рода текстовые вставки и дополнения, помещаемые на отдельных страницах или на оборотной стороне листа, и переносы кусков текста в другие места. Все сноски и подстрочные примечания перепечатываются (через один интервал) на той странице, к которой они относятся. Все страницы нумеруются, начиная с титульного листа. Цифру, обозначающую порядковый номер страницы, ставят в правом углу верхнего поля листа (на первой и второй странице цифру, обозначающую порядковый номер, не ставят).

Студенты сдают доклад преподавателю в срок, определенный учебным планом и рабочей программой дисциплины. Сданный доклад предполагает обсуждение и защиту в учебной группе.

#### **Работа с учебными, научными и периодическими изданиями**

При работе с учебником необходимо подобрать литературу (рекомендованная преподавателем; возможны дополнительные источники, представленные студентами). Для подбора литературы в библиотеке используются алфавитный и систематический каталоги.

Особое внимание следует обратить на определение основных понятий и терминов изучаемого курса. Студент должен подробно разбирать примеры, которые поясняют такие определения, и уметь строить аналогичные примеры самостоятельно. Нужно добиваться точного представления о том, что изучаешь. Полезно составлять опорные конспекты. Следует отмечать вопросы, выделенные студентом для консультации с преподавателем.

Выводы, полученные в результате изучения, рекомендуется в конспекте выделять, чтобы они при перечитывании записей лучше запоминались.

*Основные виды систематизированной записи прочитанного:*

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения;
2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала;
3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала;
4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора;
5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Конспект – сложный способ изложения содержания книги или статьи в логической последовательности. Конспект аккумулирует в себе предыдущие виды записи, позволяет всесторонне охватить содержание книги, статьи. Поэтому умение составлять план, тезисы, делать выписки и другие записи определяет и технологию составления конспекта.

***Методические рекомендации по составлению конспекта***

1. Внимательно прочитайте текст. Уточните в справочной литературе непонятные термины. При записи не забудьте вынести справочные данные на поля конспекта (литературный источник);
2. Выделите главное, составьте план;
3. Кратко сформулируйте основные положения текста, выделите основные физико-химические характеристики действующего вещества;
4. Законспектируйте материал, четко следуя пунктам плана. Записи следует вести четко, ясно, используя химический язык и фармацевтическую терминологию.

## **Рекомендуемая литература и Интернет-ресурсы:**

### **Основная литература:**

1. Грандберг И. И. Органическая химия : учебник для бакалавров / И.И. Грандберг - 8-е изд. - Москва : Юрайт, 2013. - 607 с.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Органическая химия: Учеб. для фарм. вузов и факультетов/ Под ред. К.И. Евстратовой. – М.: Высш. шк. 1990. – 487 с.

### **Дополнительная литература:**

1. Горленко В.А. Органическая химия : учебное пособие / В.А. Горленко, Л.В. Кузнецова, Е.А. Яныкина. - М. : Прометей, 2013. - Ч. 1, 2. - 294 с.
2. Козьминых Е.Н. Органическая химия: лабораторный практикум для специальности 050102.65 - «Биология с дополнительной специальностью “Химия”»/ Козьминых Е.Н.— Электрон. текстовые данные.— Пермь: Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2013.— 120 с.

### **Интернет – ресурсы:**

1. <http://diss.rsl.ru/> Электронная библиотека диссертаций РГБ
2. <http://elibrary.ru/> Научная электронная библиотека
3. <http://isir.ras.ru/> Интегрированная Система Информационных Ресурсов Российской Академии Наук.

## АЛКАНЫ.

### Вариант 1.

1. По рациональному названию напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по систематической номенклатуре: а) диэтилизопропилметан; б) этилдиизопропилметан; в) метилизобутил-втор.бутилметан; г) триметил-втор.бутилметан.
2. Получите 3,4-диметилгексан по реакции Вюрца и Кольбе.
3. Напишите реакции 3-метилпентана: а) с 1 молем  $\text{Cl}_2$ ; б) с 1 молем  $\text{Br}_2$  при освещении. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре. В чем различие этих реакций?
4. Приведите механизм реакции хлорирования 3-метилпентана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Покажите в формулах условными символами эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
5. Напишите реакцию нитрования 3-метилпентана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
6. Определите строение углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , если известно, что при его хлорировании получается только одно монохлорпроизводное.

### Вариант 2.

1. Напишите структурные формулы и назовите по другой номенклатуре следующие соединения: а) диметил-дивтор.бутилметан; б) этилпропил-трет.бутилметан; в) 2,4-диметилпентан; г) 2,3,4-триметилгексан.
2. Напишите реакции бромирования в газовой фазе при 130°C 2-метилбутана и 2,4-диметилпентана (с 1 молем  $\text{Br}_2$ ). У какого углеводорода скорость реакции бромирования больше? Объясните. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре.
3. Напишите реакцию 2,4-диметилпентана с 1 молем  $\text{Cl}_2$  при освещении. Приведите ее механизм. Все соединения назовите. Радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Условными символами покажите в формулах эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
4. Напишите реакцию нитрования 2-метилпентана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
5. Бутен бромовали на свету. На полученный монобромалкан действовали металлическим натрием. Какое соединение образовалось?
6. Определите строение соединения  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , если известно, что оно легко бромруется на свету, вступает в реакцию нитрования с образованием третичных продуктов замещения и может быть получено по реакции Вюрца из первичного галогеналкила.

### Вариант 3.

1. По систематическому названию напишите структурные формулы углеводов и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 3,3,4-триметилгексан; б) 2,3,3,6-тетраметилгептан; в) 2,5-диметил-4-этилгептан; г) 2,3,4-триметилгексан.
2. Получите 2,5-диметилгексан по реакции Вюрца и по реакции Кольбе.
3. Напишите реакции 2,3-диметилбутана: а) с 1 молем  $\text{Cl}_2$ ; б) с 1 молем  $\text{Br}_2$  при освещении. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре. В чем различие этих реакций?
4. Приведите механизм реакции 2,3-диметилбутана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Покажите в формулах условными символами эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
5. Напишите реакцию нитрования 2,3-диметилбутана 10%-й азотной кислотой при 140-150° С, под давлением (реакция Коновалова), в чем различие реакций нитрования и бромирования?
6. Определите строение углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , легко взаимодействующего с бромом с образованием одного монобромзамещенного.

### Вариант 4.

1. Напишите структурные формулы углеводов и назовите по другой номенклатуре: а) метилэтилизопропилметан; б) триметилпропил-метан; в) 2,5-диметилгексан; г) 3,4-диметилгексан.
2. Получите по Кольбе и Вюрцу диметилизопропилметан.
3. Напишите реакции 2,4-диметилпентана: а) с 1 молем  $\text{Cl}_2$ , б) с 1 молем  $\text{Br}_2$ . Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре. В чем различие этих реакций?
4. Приведите механизм реакции хлорирования 2,4-диметилпентана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Покажите в формулах условными символами эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
5. Напишите реакцию нитрования 2,4-диметилпентана по Коновалову (10%-й раствор азотной кислоты, 140-150°С, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
6. Определите строение углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , при хлорировании которого получается только одно монохлорпроизводное.

### Вариант 5.

1. Напишите структурные формулы углеводородов и назовите по другой номенклатуре: а) 3-метилпентан; б) 2,5-диметилгексан; в) диметил-втор.бутилметан; г) метилэтилизобутилметан.
2. Напишите реакции бромирования в газовой фазе при 130° 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана (с 1 молем Br<sub>2</sub>). У какого углеводорода скорость реакции бромирования больше? Объясните. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре.
3. Напишите реакцию 3-метилпентана с 1 молем Cl<sub>2</sub>, при освещении. Приведите ее механизм. Все соединения назовите. Радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Условными символами покажите в формулах эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
4. Напишите реакцию нитрования 2,3-диметилбутана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
5. Получите 2,3-диметилбутан из соединений, содержащих 3,4,6 атомов углерода.
6. Определите строение соединения C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, если известно, что оно при нитровании образует третичное нитросоединение и может быть получено по реакции Вюрца из первичного галогеналкила без побочных продуктов.

### Вариант 6.

1. По рациональному названию напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по систематической номенклатуре:  
а) пропил-дивтор.бутилметан; б) диэтилдиизопропилметан;  
в) этилизобутил-втор.бутилметан; г) триметилизобутилметан.
2. Какие углеводороды получаются при электролизе смеси натриевых солей масляной и изомасляной кислот? CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa и  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COONa} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .
3. Напишите реакции 2-метилбутана: а) с 1 молем Cl<sub>2</sub>; б) с 1 молем Br<sub>2</sub> при освещении. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре. В чем различие этих реакций?
4. Приведите механизм хлорирования 2-метилбутана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Покажите в формулах условными символами эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
5. Напишите реакцию нитрования 2-метилбутана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
6. Определите строение углеводорода C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, при бромировании которого получается третичное монобромпроизводное. Углеводород можно получить по реакции Вюрца в качестве единственного продукта из вторичного галогеналкила.

### Вариант 7.

1. Напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по другой номенклатуре: а) этил-втор.бутил-трет.бутилметан; б) изопропилизобутил-метан; в) 2,4,4,6-тетраметилгептан; г) 2,4-диметил-3-этилгексан.
2. Напишите реакции 3,4-диметилгексана: а) с 1 молем  $\text{Br}_2$ ; б) с 1 молем  $\text{Cl}_2$  при освещении. В чем различие этих реакций? Объясните причину различия. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре.
3. Приведите механизм реакции хлорирования 3,4-диметилгексана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Условными символами покажите в формулах эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
4. Напишите реакцию нитрования 3,4-диметилгексана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
5. Из пропана получите 2,3-диметилбутан.
6. Какое строение имеет карбоновая кислота, при электролизе которой образуется 2,2,5,5-тетраметилгексан?

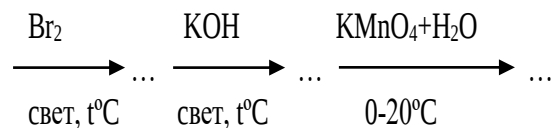
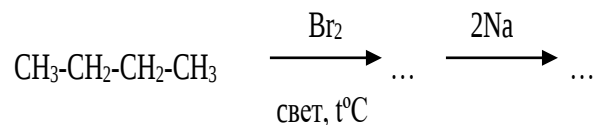
### Вариант 8.

1. Напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по другой номенклатуре: а) метилбутил-трет.бутилметан; б) дитрет.бутилметан; в) 2,2,5-триметилгексан; г) 2,6-диметилгептан.
2. Напишите реакции бромирования в газовой фазе при 150°C 3-метилпентана и 2,5-диметилгексана (с 1 молем  $\text{Br}_2$ ). У какого углеводорода скорость реакции бромирования больше? Объясните. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре.
3. Напишите реакцию 2,5-диметилгексана с 1 молем  $\text{Cl}_2$  при освещении. Все соединения назовите. Радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Условными символами покажите в формулах эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.
4. Напишите реакцию нитрования 3-метилпентана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?
5. Из бутана получите 3,4-диметилгексан.
6. Какое строение имеет карбоновая кислота, при электролизе водного раствора которой получается 3,4-диметилгексан?

## АЛКЕНЫ.

### Вариант 1.

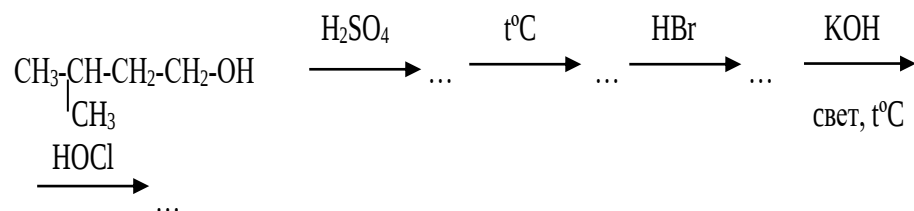
- По рациональному названию напишите структурные формулы алкенов и назовите по систематической номенклатуре: а) симм.изопропилизобутилэтилен; б)  $\alpha$ -изопропил- $\beta$ -трет.бутилэтилен; в) триметилбутилэтилен; г)  $\alpha$ -этил- $\alpha$ -метил- $\beta$ -втор.бутилэтилен. Какие из них существуют в виде цис- и транс-изомеров? Напишите их проекционные формулы.
- Получите 3-метил-2-пентен: а) дегидратацией соответствующих двух спиртов; б) дегидрогалогенированием двух галогеналкилов. Укажите условия реакций, агенты или катализаторы. Сформулируйте правило Зайцева.
- Из какого алкена в результате присоединения хлорноватистой кислоты получится 4-хлор-3-метил-3-гексанол?
- Напишите реакции и механизмы присоединения HBr к изобутилену и 1-бутену в отсутствии пероксида. Сравните устойчивость карбокатионов и скорости реакций. Правило Марковникова.
- При озоноллизе какого углеводорода подучится метилэтилкетон и масляный альдегид ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ )?
- Напишите цепь последовательных превращений и назовите образующиеся соединения:



7. Из 1-бутанола получите 2-бутен.

### Вариант 2.

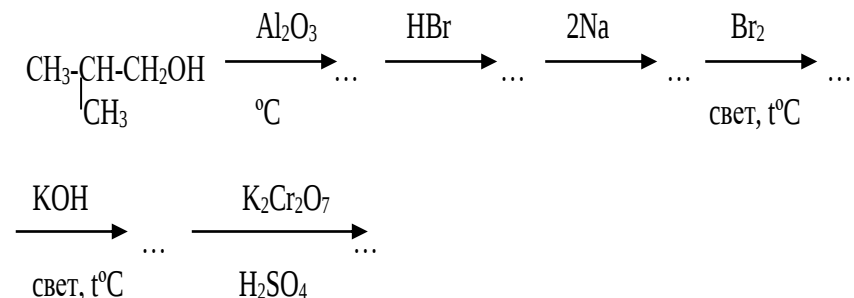
- По систематическим названиям напишите структурные формулы алкенов и назовите по рациональной номенклатуре: а) 5-метил-гептен; б) 3-этил-3-гексен; в) 2,6-диметил-3-этил-3-гептен; г) 2-метил-2-гексен. Какие из них существуют в виде цис- и транс-изомеров? Для одного напишите проекционные формулы геометрических изомеров.
- Какой алкен образуется преимущественно при действии спиртового раствора KOH на 3-бром-2,3-диметилпентан? Сформулируйте правило Зайцева.
- Гидратацией каких алкенов можно получить 3-метил-3-гексанол? Приведите механизм реакции в присутствии серной кислоты. Правило Марковникова.
- Напишите присоединение HBr к 2-метил-1-бутену в присутствии пероксида. Приведите механизм реакции.
- При окислении гексена хромовой смесью при нагревании получается смесь кислот R-COOH и R'-COOH. Каково строение гексена?
- Напишите схему последовательных превращений и назовите образующиеся соединения:



7. Из 1-бутена получите 3,4-диметилгексан.

### Вариант 3.

- Какие алкены существуют в виде цис- и транс-изомеров? Напишите проекционные формулы: а) 2-метил-2-пентен; б) 3-метил-2-пентен; в) 2,3-диметил-3-гексен; г) 3-метил-1-пентен. Назовите все алкены по рациональной номенклатуре.
- Какой алкен образуется преимущественно при дегградации 2,5-диметил-3-гексанола? Напишите уравнение каталитической дегидратации и назовите алкен. Сформулируйте правило Зайцева.
- Из каких алкенов в реакции присоединения HBr по ионному механизму получится 2-бром-2,3-диметилбутан? На одном примере приведите механизм реакции. Правило Марковникова.
- Расположите алкены по возрастанию скорости реакции гидратации: пропилен; 1-бутен; этилен, 2-метил-1-бутен. Дайте объяснение на основании механизма.
- С помощью какой реакции можно отличить два изомерных углеводорода: 2-метил-2-гексен и 4-октен?
- Напишите схему последовательных превращений и назовите образующиеся соединения:



7. Из изоамилового спирта (3-метил-1-бутанол) получите триметилэтилен.

### Вариант 4.

- Какие алкены существуют в виде цис- и транс-изомеров? Напишите проекционные формулы: а) 2,4-диметил-1-пентен; б) 2,3-диметил-2-пентен; в) 2-пентен; г) 2-метил-3-этил-2-гексен; д) 2,6-диметил-3-гептен; е) 3-этил-3-гептен. Назовите все алкены по рациональной номенклатуре.
- Получите 2,4-диметил-2-пентен: а) дегидратацией соответствующих двух спиртов; б) дегидрогалогенированием двух галогеналкилов. Укажите условия реакций, агенты и катализаторы. Сформулируйте правило Зайцева.
- Из какого алкена получается 1-бром-2-метилбутан путем присоединения HBr в присутствии пероксида? Приведите механизм реакции.
- Какие соединения образуются при взаимодействии пропилена, 2-бутена, 2-метил-2-пентена с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20°C? Приведите механизм реакции для пропилена. Напишите уравнения реакций гидролиза полученных продуктов. Правило Марковникова.

2. Из каких галогеналкилов при действии спиртового раствора щелочи при нагревании получается 3,5-диметил-3-гептен? Сформулируйте правило Зайцева.

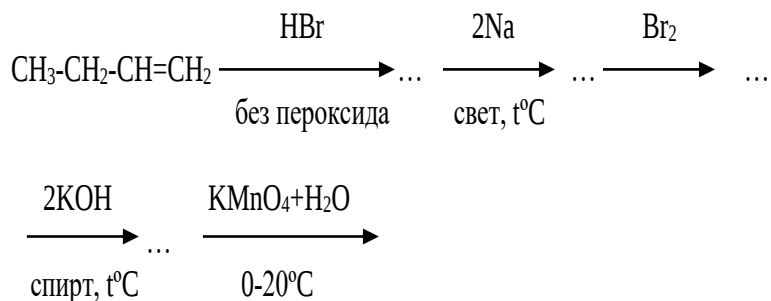
3. Из каких алкенов в реакции присоединения хлористого водорода получается 3-хлор-3-метилгексан? Приведите механизм реакции для одного алкена. Укажите эффекты, стабилизирующие промежуточный продукт.

4. Расположите алкены по возрастанию скорости присоединения концентрированной серной кислоты: а) пропилен; б) триметилэтилен; в) 1-бутен; г) изобутилен. Приведите объяснения на основании механизма реакции.

Правило Марковникова. Напишите реакции гидролиза полученных продуктов.

5. Каково строение алкена, при окислении которого хромовой смесью получается только метилэтилкетон ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ )?

6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся соединения:



7. Из 2-метил-1-бутена получите 3,6-диметилоктан.

### Вариант 7.

1. Напишите структурные формулы алкенов и назовите их по другой номенклатуре: а)  $\alpha,\beta$ -диметил- $\alpha$ -этилэтилен; б)  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этил- $\beta$ -втор.бутилэтилен; в) 2,2,5-триметил-3-гексен; г) 3-этил-3-гептен. Какие из них существуют в виде цис- и транс-конфигураций? Напишите проекционные

формулы.

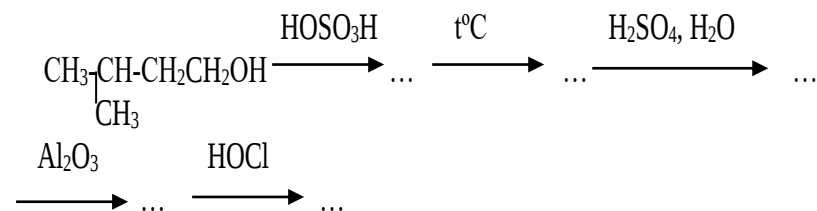
2. Напишите реакции дегидратации: а) 2,4-диметил-3-пентанола; б) 2,5-диметил-3-гексанола; реакции дегидробромирования; в) 2-бром-2,4-диметилпентана; г) 3-бром-3-метилгептана. Укажите условия реакций, агенты и катализаторы. Сформулируйте правило Зайцева. Назовите алкены. Из каких соединений получается только один алкен?

3. Напишите реакции присоединения бромистого водорода к 2-метил-2-бутену, 1-пентену, 1,1,1-трифтор-2-бутену. Приведите механизм реакции для 2-метил-2-бутена. Укажите эффекты заместителей, их влияние на устойчивость карбокатионов на скорость и направление реакций присоединения. Правило Мар-ковникова.

4. Напишите реакцию присоединения HBr к 3-бром-1-пропену в присутствии пероксида. Приведите механизм реакции.

5. Из какого углеводорода при окислении перманганатом калия при нагревании получаются изомасляная и пропионовая кислоты ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-COOH}$ )?

6. Заполните схему последовательных превращений и назовите образующиеся соединения:



$$\text{CH}_3 \quad \text{O}$$

6. Заполните схему превращения и назовите образующиеся соединения:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} & \xrightarrow[450^\circ\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3} & \dots & \xrightarrow[\text{пероксид}]{\text{HBr}} & \dots & \xrightarrow{2\text{Na}} & \dots \\ | & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & \xrightarrow{2\text{Br}_2} & \dots & \xrightarrow{\text{спирт}}{2\text{KOH}} & \dots & \xrightarrow{\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{O}, t^\circ\text{C}} & \dots \end{array}$$

7. Из изобутилена получите 2,5-диметил-2-гексен.

## АЛКИНЫ И ДИЕНЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ.

### Вариант 1.

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:

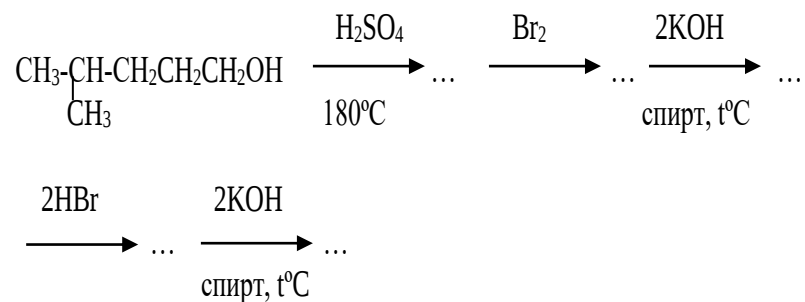
$$\begin{array}{l} \text{a) } \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2; \\ \text{б) } (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}; \\ \text{в) } \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{г) } \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}. \end{array}$$

2. Напишите реакцию присоединения 1 моля HBr к 2-метил-1,3-бутадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме.

Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.

3. Какое промежуточное соединение образуется при взаимодействии втор.бутилацетилена с  $\text{HBr}$ ? Символами укажите эффекты, стабилизирующие промежуточный продукт. Сравните скорости реакций 2 и 3.

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Предложите метод получения изопропилацетилена из изопентилового спирта  $(\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  и неорганических реагентов.



6. Определите строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , при озонлизе которого образуется смесь ацетона  $(\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3)$  и глиоксаля  $(\text{O=C-C=O})$  в соотношении 2:1.

7. Различите с помощью химических реакций углеводороды: а) бутан; б) 1-бутен; в) 2-бутин; г) 1,3-бутадиен.

## Вариант 2.

1. Напишите структурные формулы изомеров ацетиленовых углеводородов

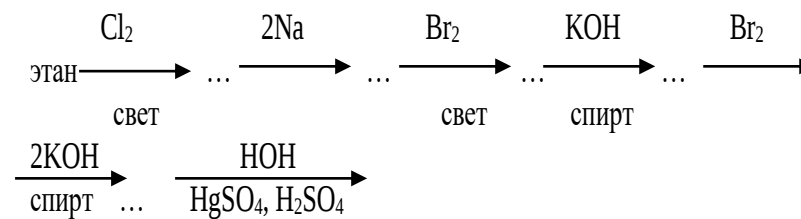
состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их по систематической и рациональной номенклатурам.

2. Напишите реакцию присоединения 1 моля  $\text{HBr}$  к 4-метил-1,3-пентадиену.

Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.

3. Напишите реакцию 4-метил-1-пентина с аммиачным раствором оксида серебра и оксида меди (I). Приведите объяснение.

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Получите этилацетилен из бромистого бутила.

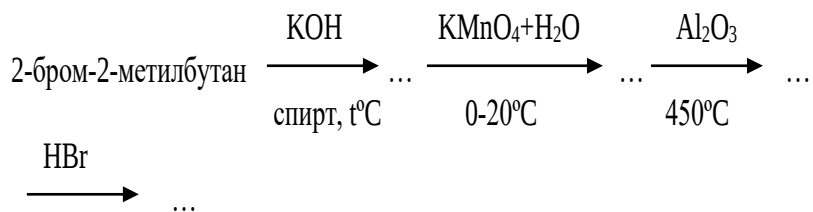
6. Определите строение соединения состава  $\text{C}_4\text{H}_6$ , которое реагирует с бромом, бромистым водородом. При озонлизе образует глиоксаль  $(\text{O=C-C=O})$  и углекислый газ.

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводородов:

а) 3-метил-1,4-пентадиен и б) 3-метил-1,3-пентадиен;  
в) 3-метил-1-пентин и г) 4-метил-2-пентин.

### Вариант 3.

1. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все изомеры, имеющие молекулярную формулу  $C_4H_6$ .
2. Напишите реакцию присоединения одного моля брома к 2-метил-1,3-пентадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.
3. Напишите реакцию втор.бутилацетилена с водой в присутствии сульфата ртути и серной кислоты (реакция Кучерова). Назовите получающееся соединение.
4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



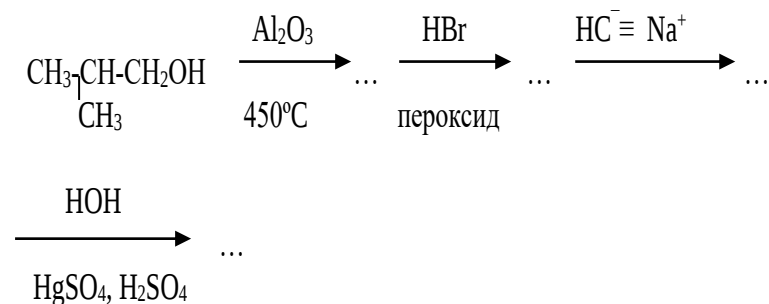
5. Получите 2,3-диметил-1,3-бутадиен из пропана и неорганических реагентов (через 2,3-диметил-2,3-бутандиол).
6. Определите строение соединения  $C_5H_8$ , которое образует осадок с аммиачным раствором оксида серебра и меди (1). При его взаимодействии с водой (по Кучерову) образуется метилизопропилкетон.
7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводов:

а) 4-метил-1-пентин                      и                      б) 4-метил-2-пентин;

в) 4-метил-1,3-пентадиен                      и                      г) 2-метил-1,4-пентадиен.

### Вариант 4.

1. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все изомерные диеновые углеводороды состава  $C_5H_8$ .
2. Напишите реакцию присоединения 1 моля хлористого водорода к 1,3-пентадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.
3. Напишите реакцию этилацетилена с 1 молем брома. Приведите механизм реакции. Может ли существовать образующийся продукт в виде цис- и транс-изомеров.
4. Заполните следующую схему превращений и назовите образующиеся продукты:



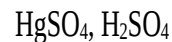
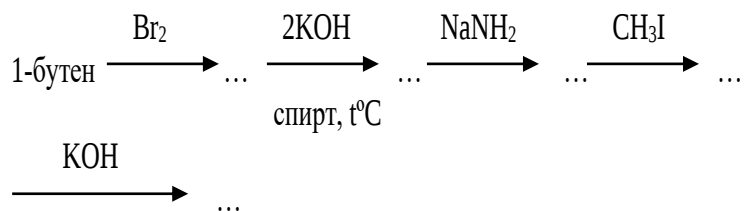
5. Получите 3-метил-1-пентин из ацетилена, бутана и неорганических реагентов.
6. Определите строение соединения состава  $C_8H_{14}$ , которое реагирует с

бромом, бромистым водородом, с водой в присутствии сульфата ртути. При окислении исходное соединение образует только изомасляную кислоту:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ .

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводородов: а) пропилацетилен и б) метилэтилацетилен; в) 2-метил-1,3-бутадиен и г) 1,4-пентадиен.

### Вариант 5.

1. Напишите структурные формулы и назовите по систематической и рациональной номенклатуре изомерные ацетиленовые углеводороды состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .
2. Напишите реакцию присоединения 1 моля  $\text{HBr}$  к 1,3-гексадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.
3. Какие углеводороды взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра и меди (I): а) 4-метил-2-пентин; б) 3-метил-1-пентин; в) 2-метил-2,4-пентадиен; г) 4-метил-1-пентин? Напишите реакции.
4. Заполните следующую схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Получите 2-метил-1,3-бутадиен из 2-метилбутана (через 2-метил-2-бутен и 2-метил-2,3-бутандиол).

6. Определите строение полимера, при озонлизе которого получается дикарбонильное соединение  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ . Из какого мономера получен полимер?

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводородов: а) 1,5-гексадиен и б) 2,3-диметил-1,3-бутадиен; в) 4,4-диметил-1-гексин и г) 2,5-диметил-3-гексин.

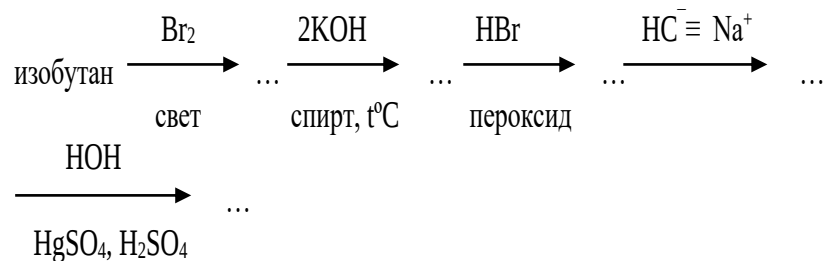
### Вариант 6.

1. Напишите структурные формулы и назовите по другой номенклатуре следующие соединения: а) 2,6-диметил-4-октин; б) 2,5-диметил-3-гептин; в) трет.бутилэтилацетилен; г) метилизопропилацетилен.
2. Напишите реакцию присоединения 1 моля  $\text{HBr}$  к 2-метил-1,3-пентадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.
3. Расположите соединения по возрастанию скорости реакции присоединения брома: а) 2-метил-1,3-бутадиен; б) изопропилэтилен; в)

триметилэтилен;

г) метилэтилацетилен. Объясните на основании механизма реакции.

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Из бутана, ацетилена и неорганических реагентов получить втор.бутилацетилен.

6. Определить строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , при озолизе которого

образуется 2 моля уксусного альдегида и 1 моль диацетила ( $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ).

$$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводородов:

- а) 4-метил-2-пентин и б) 4-метил-1-пентадиен;  
в) 2-метил-1,4-пентадиен и г) 4-метил-1,3-пентадиен.

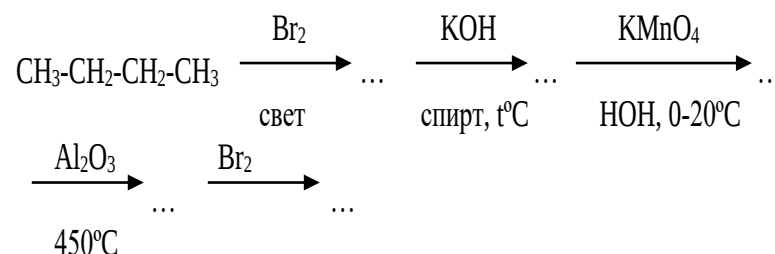
### Вариант 7.

1. Напишите структурные формулы и назовите по другой номенклатуре следующие соединения: а) изопропил-трет.бутилацетилен; б) дивтор.бутилацетилен; в) 2,6-диметил-3-гептин; г) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексин.
2. Напишите реакцию присоединения 1 моля  $\text{HBr}$  к 2,4-гексадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую

диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.

3. Расположите соединения по возрастанию скорости реакции присоединения бромистого водорода: а) 1-бутен; б) 1,3-бутадиен; в) 1-бутин; г) изобутилен. Объясните на основании механизма реакций.

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Из бутана получите диметилацетилен.

6. Определить строение соединения  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , образующего осадок с аммиачным раствором оксида серебра и меди (1). В результате присоединения воды в присутствии сульфата ртути и серной кислоты получается метилизобутилкетон.

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводородов:

- а) 3,4-диметил-2,4-гексадиен и б) 3,4-диметил-1,5-гексадиен;  
в) втор.бутилацетилен и г) метилизопропилацетилен.

### Вариант 8.

1. Напишите структурные формулы и назовите по другой номенклатуре углеводороды: а) аллилпропилацетилен; б) диметилаллилпропаргилметан; в) 2,6-диметил-4-октин; г) 4-метил-4-этил-1-гептен-5-ин.
2. Напишите реакции присоединения 1 моля  $\text{HBr}$  к: а) 2-метил-1,3-

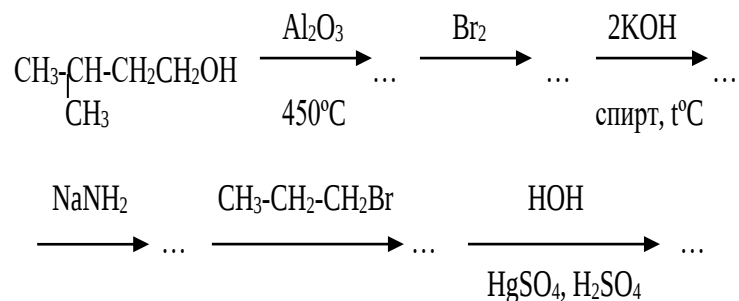
пентадиену;

б) 1,3-пентадиену; в) 2,4-диметил-1,3-пентадиену; г) 1,3-гексадиену. Приведите механизм реакции для соединения "а". Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения. В результате каких реакций получается только одно соединение?

3. Напишите реакции и укажите условия присоединения хлористого водорода к 1-пентен-4-ину и к 2-пентен-4-ину. Объясните различие в направлении присоединения.

4. Предложите схему получения: а) 2-хлор-1,3-бутадиена из ацетилена; б) 2-метил-1,3-бутадиена из 2-метилбутана (через галогенопроизводные).

5. Заполните схему превращений и назовите образующиеся соединения:



6. Получите 3,4-диметил-2,4-гексадиен из бутана и неорганических реагентов (через 3,4-диметил-3,4-гександиол).

7. Различите с помощью химических реакций пары изомерных углеводов:

а) 2,5-гексадиен-2,4 и б) диизопропилацетилен;

в) 1,3-пентадиен и г) 1,4-пентадиен.

## ГАЛОГЕНАЛКИЛЫ И ГАЛОГЕНАЛКЕНИЛЫ.

### Вариант 1.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 1-бромбутан; б) 2-бромбутан; в) 2-бром-2-метилбутан; г) 2-бром-1-бутен; д) 1-бром-2-бутен. Укажите первичные, вторичные, третичные алкилгалогениды, винильные и аллильные алкенилгалогениды. Какое соединение существует в виде энантиомеров? Напишите проекционные формулы.

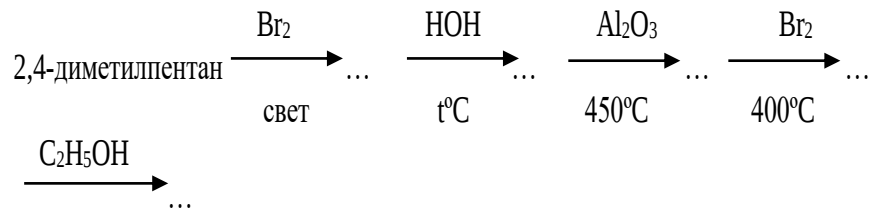
2. Осуществите превращения 2,4-диметилпентана, 2,4-диметил-1-пентена и 2,4-диметил-2-пентена в 2-бром-2,4-диметилпентан.

3. Напишите реакцию Д-2-бром-4-метилпентана с аммиаком. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Какой стереоизомер получается? Какой побочный продукт образуется?

4. Каким агентом необходимо подействовать на 2-бром-4-метилпентан, чтобы побочный продукт, образующийся в задании 3, стал единственным продуктом реакции? Напишите механизм этой реакции. Может ли этот продукт существовать в виде геометрических изомеров? Напишите проекционные формулы.

5. Определите строение соединения  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ , которое при дегидробромировании и последующей гидратации образует 3-метил-2-бутанол.

6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



### Вариант 2.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-бром-2-бутен; б) 1-бром-2-метилпропан; г) 2-бромбутан; д) 3-бром-1-бутен.

Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды, винильные и аллильные алкенилгалогениды. Какие из них существуют в виде цис- и транс-изомеров? Приведите проекционные формулы.

2. Осуществите превращение 1,3-бутадиена и 2-бутен-1-ола в 1-бром-2-бутен и 3-бром-1-бутен.

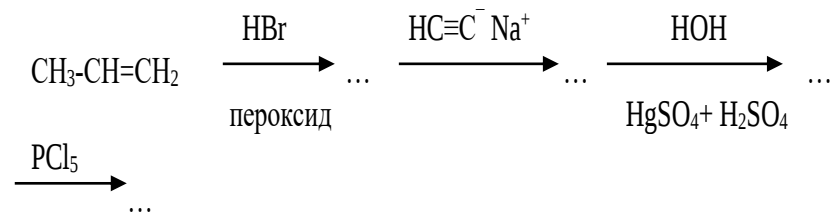
3. Осуществите реакцию L-2-хлор-3-метилбутана с KCN. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Какой стереоизомер получается? Какой побочный продукт образуется при этом?

4. Напишите реакции со спиртовым раствором щелочи следующих соединений: а) 1-бром-3-метилбутана; б) 2-бром-3-метилбутана; в) 1-бром-2-метилбутана; г) 2-бром-2-метилбутана. Приведите механизм для реакции "б" и ее энергетическую диаграмму. Расположите соединения по возрастанию скорости реакции. Сформулируйте правило Зайцева.

5. Соединение  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  легко вступает в реакцию гидролиза, идущую по механизму

$\text{S}_{\text{N}}1$ , Продукт гидролиза после дегидратации и последующего озонлиза дает смесь уксусного альдегида и ацетона. Каково строение соединения  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ?

6. Напишите схему превращений и назовите образующиеся продукты:



### Вариант 3.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-бром-3-метилпентан; б) 2-бром-3-пентен; в) 1-бром-3-метил-2-пентен; г) 2-бром-3-метил-1-пентен.

Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды, аллильные и винильные алкенилгалогениды. Какое соединение существует в виде двух пар энантиомеров. Напишите проекционные формулы.

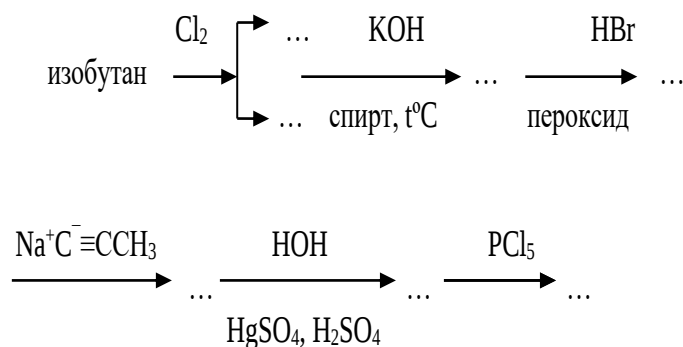
2. Осуществите превращение бутана, 1-бутена и 2-бутанола в 2-бромбутан.
3. Напишите реакции: а) 2-хлор-2-метилпентана и б) 2-хлор-2,3-диметилбутана с этиловым спиртом. Какие побочные продукты преимущественно при этом образуются? Приведите механизм основной и побочных реакций и энергетическую диаграмму. Из какого соединения получается больше побочного продукта?

4. В каждой паре соединений укажите для какой скорость реакции с метилатом натрия больше и объясните почему: а) 1-хлор-2-метилпропан и 2-хлорбутан; б) 3-хлор-2-метил-1-пропен и 1-хлор-2-метилпропан; в) 1-йод-

2- метилпропан и 1-хлор-2-метилпропан. Приведите механизм реакции 1-йод-2-метилпропана с метилатом натрия и ее энергетическую диаграмму. Какой побочный продукт при этом образуется?

5.Какова структурная формула бромпроизводного  $C_3H_5Br$ , не вступающего в реакции нуклеофильного замещения и образующего при гидробромировании 2,2-дибромпропан?

6.Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



#### Вариант 4.

1.Напишите структурные формулы соединений: а) 1-хлор-2-метилбутан; б) 3-бром-3-метилгексан; в) 3-бром-1-бутен; г) 2-бром-2-бутен. Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды, аллильные и винильные алкенилгалогениды. Какие из них существуют в виде энантиомеров? Напишите проекционные формулы.

2.Из пропана получите 2-бромпропан; 1-бромпропан и 1-йодпропан; бромистый аллил; 1-хлор-2-пропанол; 2-хлор-1-пропен.

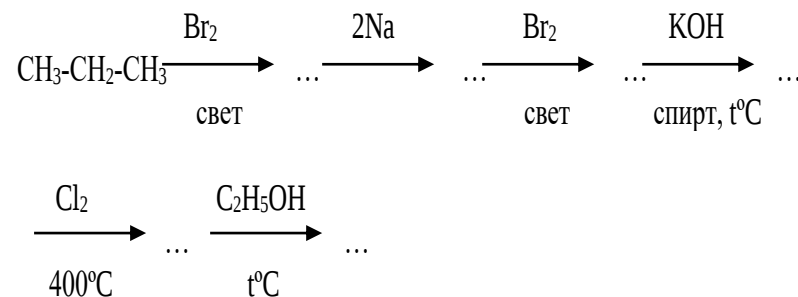
3.Напишите реакцию н.бутилбромида с водным раствором щелочи, с метилатом

натрия, с цианистым калием и с ацетиленидом натрия. Приведите механизм реакции с  $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ . Какой побочный продукт получается в этих реакциях? Какое соединение получится, если в этих реакциях вместо н.бутилбромида использовать трет.бутилбромид? Приведите механизм реакции трет.бутилбромида с этилатом натрия и ее энергетическую диаграмму.

4.В каждой паре соединений укажите для какого скорость реакции с водой больше и почему? а) 2-бром-2-метилпропан и 2-бромбутан; б) 3-хлор-2-метил-1-пропен и 2-хлор-2-метилпропан; в) 2-йод-2-метилбутан и 2-хлор-2-метилпропан. Приведите механизм реакции 2-йод-2-метилбутана с водой и ее энергетическую диаграмму. Какие побочные продукты образуются в примере "в"?

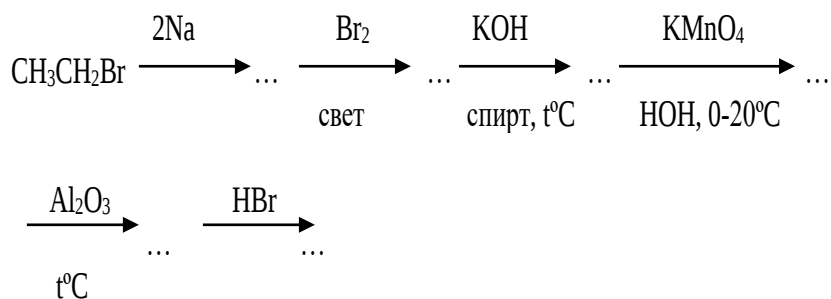
5.Какова структурная формула соединения  $C_5H_{11}Br$ , при дегидробромировании которого и последующем озонлизе получают муравьиный и изомасляный альдегиды?

6.Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



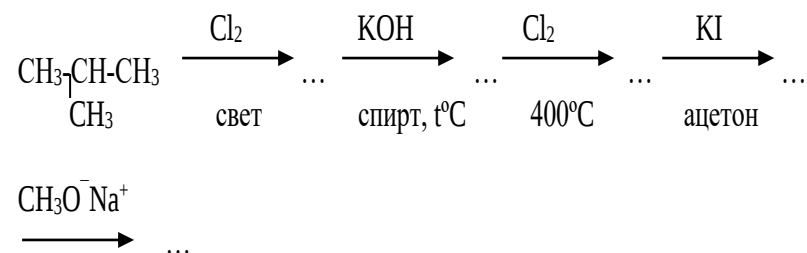
#### Вариант 5.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 4-хлор-2-пентен; б) 4-хлор-1-пентен; в) 2-хлор-2-пентен; г) 5-хлор-4-метил-1-пентен. Какие из них являются алкильными, винильными и аллильными? Какие из них содержат асимметрический атом углерода и существуют в виде энантиомеров? Приведите проекционные формулы.
2. Осуществите превращения изобутана, изобутилена и третичного бутилового спирта в трет.бутилбромид.
3. Напишите реакцию L-2-бромпентана с водным раствором щелочи. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Какой стереоизомер получается? Какой побочный продукт образуется?
4. Какое соединение получится, если на 2-бромпентан действовать спиртовым раствором щелочи? Приведите механизм реакции.
5. Определите строение соединения состава  $C_6H_{13}Br$ , при гидролизе которого водой ( $S_N1$  реакция) получается третичный спирт, а при дегидробромировании и последующем озонлизе — ацетон и пропиловый альдегид.
6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



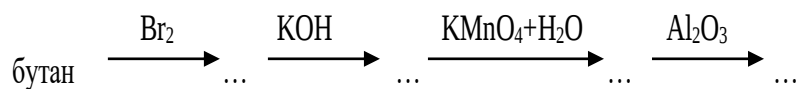
Вариант 4.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-бром-3-метилпентан; б) 3-бром-3-метилгексан; в) 4-бром-3-метил-2-пентан; г) 1-бром-3-метил-1-пентен; д) 1-бром-3-метилпентан. Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды, аллильные и винильные алкенилгалогеницы. Какое соединение существует в виде двух пар энантиомеров? Напишите проекционные формулы.
2. Осуществите превращения 2-метил-1-бутена, изопентана и 2-метил-2-бутанола в 2-бром-2-метилбутен.
3. Напишите реакцию Д-2-бромпентана с водой. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Каков ее стереохимический результат? Какой побочный продукт образуется? Приведите механизм его образования.
4. Каким агентом необходимо действовать на 2-бромпентан, чтобы произвести отщепление  $HBr$ ? Приведите механизм этой реакции.
5. Определите строение соединения  $C_5H_{11}Br$ , при гидролизе которого получается первичный спирт, а при дегидробромировании и последующем присоединении  $HBr$  получается третичный алкилбромид.
6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



### Вариант 7.

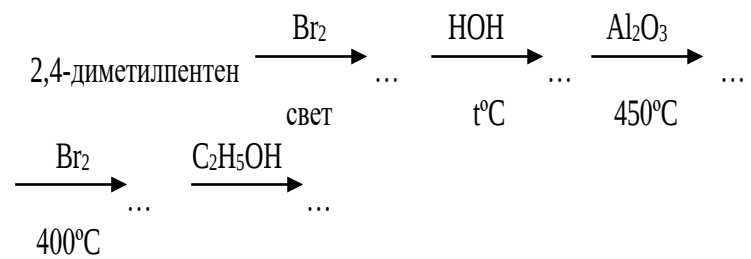
1. Напишите структурные формулы соединений  $C_5H_{11}Br$ , которые можно произвести от изопентана. Назовите их по систематической номенклатуре. Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды. Какие соединения существуют в виде энантиомеров?
2. Из изобутана получите 2-бром-2-метилпропан, 1-бром-2-метилпропан, 3-хлор-2-метил-1-пропен и 3-йод-2-метил-1-пропен.
3. Напишите реакцию 3-бром-3-метилгексана с этиловым спиртом. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Каков ее стереохимический результат? Какие побочные продукты образуются? Какой промежуточный продукт является общим для всех конечных продуктов реакции?
4. Напишите реакции: а) 1-бромбутана; б) 1-бром-1-бутена; в) 1-бром-2-бутена; г) 2-бромбутана с ацетиленидом натрия. Приведите механизм реакции для соединения "а" и энергетическую диаграмму. Расположите соединения по возрастанию скорости реакции. Какое соединение не вступает в реакцию? Какие побочные продукты образуются в случае "а" и "г"?
5. Напишите структурную формулу  $C_5H_{11}Cl$ , образующего при гидролизе продукт  $C_5H_{12}O$ . Последний при дегидратации и последующем озолизе дает смесь формальдегида и метилэтилкетона.
6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся соединения:



### Вариант 8.

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 2-хлорпентан; б) 2-хлор-2-метилбутан; в) 1-бром-3-метилбутан; г) 4-хлор-2-пентен; д) 2-хлор-2-пентен. Укажите первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды, аллильные и винильные алкенилгалогениды. Какие соединения существуют в виде энантиомеров?
2. Из 1-бутана получите 2-бромбутан, 1-бромбутан; 3-бром-1-бутен и 1-бром-2-бутен; 2-бром-1-бутен; 1-хлор-2-бутанол.
3. Напишите реакцию Д-2-хлорбутана с  $KI$  в ацетоновом растворе. Приведите механизм реакции и энергетическую диаграмму. Какой стереоизомер получается? Получается ли побочный продукт?
4. Напишите реакции с водой следующих соединений: а) 1-бром-2-метилбутан; б) 2-бром-2-метилбутен; в) 1-бром-3-метил-2-бутен; г) 2-бром-3-метилбутан. Приведите механизм реакции для соединения "б" и энергетическую диаграмму. Какие побочные продукты получаются? Расположите соединения в порядке уменьшения скорости реакции с водой.
5. Из каких галогеналкилов при действии спиртового раствора щелочи получается 3-метил-2-пентен? Напишите реакции.

6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ**

**Методические указания для обучающихся по организации и  
проведению самостоятельной работы**

Направление подготовки 28.03.02 Наноинженерия  
Направленность (профиль)  
«Нанотехнологии и наноматериалы»

Ставрополь, 2026

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания составлены с учетом требований стандарта, в соответствии с рабочими учебными планами, рабочими программами дисциплины «Органические материалы для нанотехнологии» для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия».

Методические указания содержат цели и задачи освоения дисциплины, компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины, виды и содержание самостоятельной работы студента, тематическое содержание дисциплины, методические указания по изучению дисциплины.

В методических указаниях содержатся рекомендации к выполнению заданий.

## 1. Цель и задачи освоения дисциплины

Основными целями освоения данной дисциплины являются:

- изучение строения органических соединений,
- взаимосвязь строения и реакционной способности органических соединений,
- основные классы органических соединений,
- механизмы реакций с позиции современных представлений.
- сведения о теоретических основах органической химии, используемых в научно-исследовательской работе, при разработке новых наноматериалов.

Задачи освоения дисциплины:

- формированию представлений о теоретических основах современной органической химии, о физических и химических свойствах, методах получения различных классов органических соединений;
- приобретению навыков применения теоретических законов к решению практических задач химической технологии органических веществ.

Самостоятельная работа охватывает все темы дисциплины. Распределение самостоятельной работы по разделам представлено в таблице.

Виды и содержание самостоятельной работы студента; формы контроля.

На первом этапе необходимо ознакомиться с рабочей программой дисциплины, в которой рассмотрено содержание тем дисциплины лекционного курса, взаимосвязь тем лекций с практическими, темы и виды самостоятельной работы. По каждому виду самостоятельной работы предусмотрены определённые формы отчетности.

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

- 1) Подготовка к лекционным занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при получении основных законов по указанной теме;
- 2) Подготовка к практическим занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений,

используемых при решении задач по указанной теме; решение разноуровневых задач по теме, входящих в обязательное домашнее задание.

3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение.

Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде сообщения на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;

4) Подготовка к экзаменам: изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на экзамен.

#### Подготовка к лекциям

Подготовка к лекционным занятиям включает в себя прежде всего работу с теоретическим материалом. Студент должен прийти на лекцию по данной теме, усвоив материал предыдущей, так как внутренняя структура дисциплины

#### Подготовка к семинару

Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы. В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно

заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Список литературы

Основная литература:

1. Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник для вузов / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 13-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2025. — 608 с. — ISBN 978-5-507-52657-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/456935> — Режим доступа: для авториз. пользователей.

## Дополнительная литература

1. Блохин, И. В. Органическая химия : упражнения и задачи : [12+] / И. В. Блохин, Н. И. Блохина. – Москва ; Берлин : Директ-Медиа, 2020. – 180 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=602380>. – ISBN 978-5-4499-1880-2. – Текст : электронный.

2. Филатова, Е. А. Органические материалы: древесина, биотопливо, мочевины : учебное пособие / Е. А. Филатова. — Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2022. — 134 с. — ISBN 978-5-9275-3920-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/271175> — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург : Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/508910> (дата обращения: 02.06.2026). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

Информационно-телекоммуникационной сеть «Интернет»,  
необходимых для освоения дисциплины

1. <http://catalog.ncfu.ru/catalog/> – Научная библиотека СКФУ
2. <http://www.chem.msu.su> – сайт библиотеки химического факультета Московского государственного университета
3. <http://lib.muctr.ru> – сайт Информационно-библиотечного центра Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
4. <http://library.spbu.ru> – сайт научной библиотеки им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета

## ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

### АЛКАНЫ.

1. По рациональному названию напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по систематической номенклатуре: а) диэтилизопропилметан; б) этилдиизопропилметан; в) метилизобутил*втор*бутилметан; г) триметилвторбутилметан.

2. Получите 3,4-диметилгексан по реакции Вюрца и Кольбе.

3. Напишите реакции 3-метилпентана: а) с 1 молем  $\text{Cl}_2$ ; б) с 1 моль  $\text{Br}_2$  при освещении. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре. В чем различие этих реакций?

4. Приведите механизм реакции хлорирования 3-метилпентана. Все радикалы, образующиеся в этой реакции, расположите по возрастанию устойчивости. Покажите в формулах условными символами эффекты, стабилизирующие свободные радикалы.

5. Напишите реакцию нитрования 3-метилпентана по Коновалову (10%-й азотной кислотой при 140-150°C, под давлением). В чем различие реакций нитрования и бромирования?

6. Определите строение углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , если известно, что при его хлорировании получается только одно монохлорпроизводное.

### АЛКЕНЫ.

1. По рациональному названию напишите структурные формулы алкенов и назовите по систематической номенклатуре: а) *сим*мизопропилизобутил-этилен; б)  $\alpha$ -изопропил- $\beta$ -трет.бутилэтилен; в) триметилбутилэтилен;

г)  $\alpha$ -этил- $\alpha$ -метил- $\beta$ -*втор*бутилэтилен. Какие из них существуют в виде цис- и транс-изомеров? Напишите их проекционные формулы.

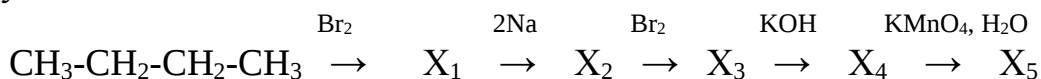
2. Получите 3-метил-2-пентен: а) дегидратацией соответствующих двух спиртов; б) дегидрогалогенированием двух галогеналкилов. Укажите условия реакций, агенты или катализаторы. Сформулируйте правило Зайцева.

3. Из какого алкена в результате присоединения хлорноватистой кислоты получится 4-хлор-3-метил-3-гексанол?

4. Напишите реакции и механизмы присоединения  $\text{HBr}$  к изобутилен и 1-бутену в отсутствии пероксида. Сравните устойчивость карбокатионов и скорости реакций. Правило Марковникова.

5. При озоноллизе какого углеводорода получится метилэтилкетон и масляный альдегид ?

6. Напишите цепь последовательных превращений и назовите образующиеся соединения:



свет, t°C

свет, t°C

спирт

0-20°C

7. Из 1-бутанола получите 2-бутен.

### **АЛКИНЫ И ДИЕНЫ.**

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:

а)  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH-CH=CH}_2$ ; б)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{CH}$ ;

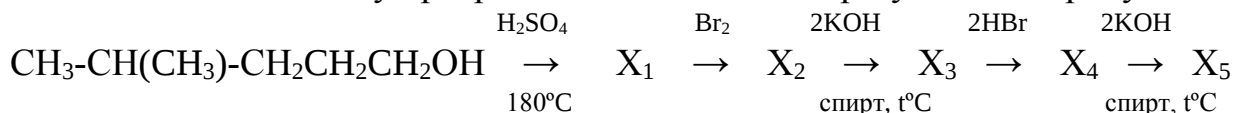
в)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{CH}$

г)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ .

2. Напишите реакцию присоединения 1 моль  $\text{HBr}$  к 2-метил-1,3-бугадиену. Приведите механизм реакции. Строение мезомерного карбокатиона изобразите с помощью предельных структур и в мезомерной форме. Приведите энергетическую диаграмму второй стадии реакции для двух направлений присоединения.

3. Какое промежуточное соединение образуется при взаимодействии *втор*бутилацетилена с  $\text{HBr}$ ? Символами укажите эффекты, стабилизирующие промежуточный продукт. Сравните скорости реакций 2 и 3.

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



5. Предложите метод получения изопропилацетилена из изопентилового спирта ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) и неорганических реагентов.

6. Определите строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , при озонлизе которого образуется смесь ацетона ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) и глиоксаля ( $\text{O=CH-CH=O}$ ) в соотношении 2:1.

7. Различите с помощью химических реакций углеводороды: а) бутан; б) 1-бутен; в) 2-бутин; г) 1,3-бутадиен.

### **ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ.**

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 1-бромбутан;

б) 2-бромбутан; в) 2-бром-2-метилбутан; г) 2-бром-1-бутен; д) 1-бром-2-бутен. Укажите первичные, вторичные, третичные алкилгалогениды, винильные и аллильные алкенилгалогениды. Какое соединение существует в виде энантиомеров? Напишите проекционные формулы.

2. Осуществите превращения 2,4-диметилпентана, 2,4-диметил-1-пентена и 2,4-диметил-2-пентена в 2-бром-2,4-диметилпентан.

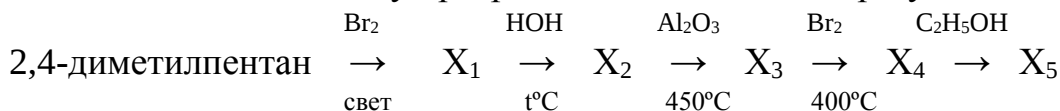
3. Напишите реакцию D-2-бром-4-метилпентана с аммиаком. Приведите механизм реакции и ее энергетическую диаграмму. Какой стереоизомер получается? Какой побочный продукт образуется?

4. Каким агентом необходимо подействовать на 2-бром-4-метилпентан, чтобы побочный продукт, образующийся в задании 3, стал единственным продуктом реакции? Напишите механизм этой реакции. Может ли этот

продукт существовать в виде геометрических изомеров? Напишите проекционные формулы.

5. Определите строение соединения  $C_5H_{11}Br$ , которое при дегидробромировании и последующей гидратации образует 3-метил-2-бутанол.

6. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



### СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ

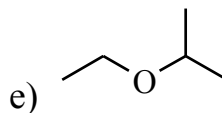
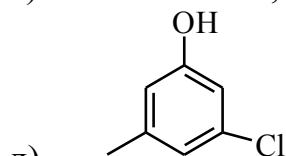
1. Напишите структурные формулы спиртов и назовите по другой номенклатуре:

а) 2-метил-1-бутанол;

б) метилпропилкарбинол;

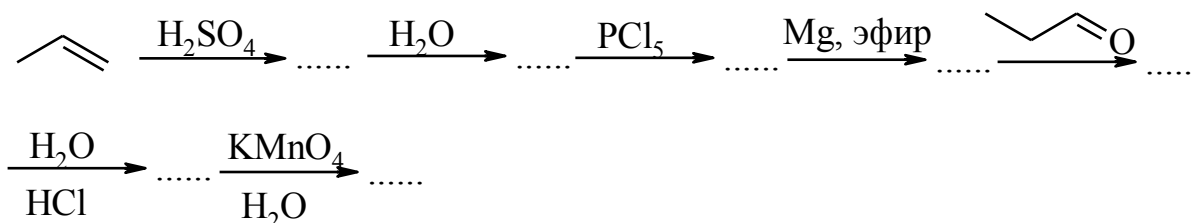
в) 1-пентен-3-ол;

г) диметилэтилкарбинол;



Определите соединения, имеющие оптические и пространственные изомеры.

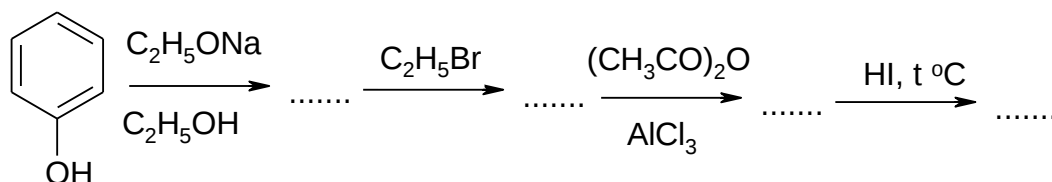
2. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



3. Из пропилового спирта и неорганических соединений получите диметилпропилкарбинол.

4. Определите строение соединения состава  $C_6H_{14}O$ , при окислении которого образуется кетон, а при дегидратации алкен  $C_6H_{12}$ , озонлиз которого дает ацетон и пропиловый альдегид.

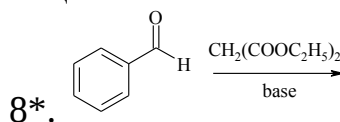
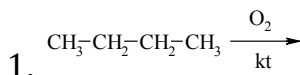
5.

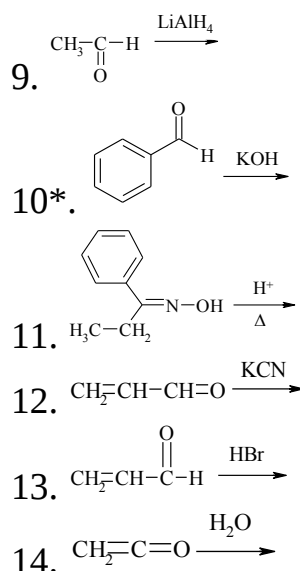
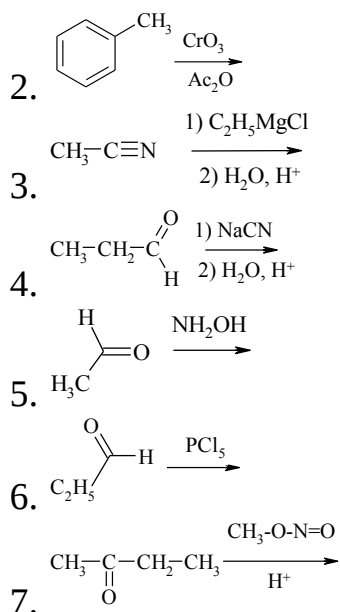


6. Перечислите основные химические свойства простых эфиров.

### КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Напишите приведенные ниже реакции

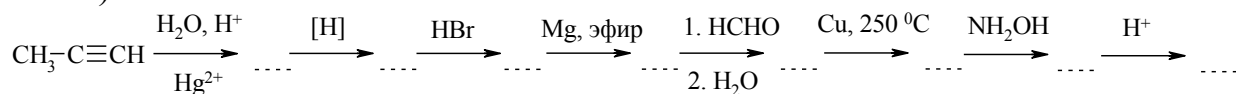




2. В приведенных в задании 1 реакциях назовите все исходные и образующиеся альдегиды и кетоны.

3. Приведите механизмы реакций отмеченных в задании 1 звездочкой (2 балла).

4. Заполните схему превращений и назовите образующиеся продукты (1,5 балла):



5. Приведите схему синтеза ацетона из этанола. (1 балл)

6. Определите строение соединения состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , которое реагирует с гидроксиламином и бисульфитом натрия, дает реакцию серебряного зеркала, окисляясь в изовалериановую кислоту.

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот и сложных эфиров состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Дайте названия, используя международную и рациональную номенклатуру, где возможно приведите тривиальные названия.

2. Приведите механизм реакции получения этилового эфира пропионовой кислоты.

3. Напишите реакции получения а) масляной кислоты из спирта; б) уксусной кислоты из ацетонитрила; в) пропионовой кислоты из этилмагнийбромида и  $\text{CO}_2$ ; г) бромангидрида уксусной кислоты.

4. Напишите реакции а) метилацетата с  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}^+$ ); б) уксусного ангидрида с метанолом; в) нитрила изомасляной кислоты  $\text{LiAlH}_4$ ; г) уксусной кислоты с

магнием. Назовите полученные соединения.