

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ по дисциплине «Органическая химия»

Раздел 1. Основы строения органических соединений

Лабораторное занятие 1. Классификация, номенклатура, изомерия органических соединений. Техника безопасности. Ознакомление с лабораторной посудой и оборудованием

Вопросы для самоподготовки

1. Определение органической химии.
2. Классификация органических соединений:
а) по углеродному скелету; б) по функциональной группе.
3. Номенклатура органических соединений:
а) тривиальная; б) радикально-функциональная; в) систематическая (заместительная).
4. Понятие о строении органических соединений. Структурная изомерия органических соединений. Классификация структурных изомеров.
5. Правила техники безопасности.
6. Основная лабораторная посуда.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Какие соединения называются органическими? Их распространение в природе?
- Задание 2.* По каким признакам чаще всего классифицируют органические соединения?
- Задание 3.* Представьте в виде схемы классификацию органических соединений по строению углеродного скелета.
- Задание 4.* Что такое функциональная группа? Как классифицируются органические соединения по функциональным группам? Приведите примеры.
- Задание 5.* Дайте определение понятия «номенклатура». Что вы знаете о тривиальной номенклатуре? Приведите примеры названий соединений по тривиальной номенклатуре.
- Задание 6.* Сформулируйте основные положения радикально-функциональной номенклатуры. Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) α-амино-β-меркаптопропионовая кислота; б) метилэтилкетон; в) метилпропиловый эфир; г) диметилсульфоксид.
- Задание 7.* Сформулируйте основные положения заместительной (систематической) номенклатуры ИЮПАК. Напишите структурные формулы соединений:
- а) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ в) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- г) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ д) $\text{CH}_3-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ е) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CHO}$
- ж) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ з) $\text{HOOC}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$
- Задание 8.* В траве тимьяна обыкновенного содержится тимол (противоглистное средство). Определите в этом соединении старшую характеристическую группу, выделите исходную структуру и назовите соединение по заместительной (систематической) номенклатуре ИЮПАК.
- Задание 9.* Дайте определение изомерии и изомерам. Как классифицируют изомеры?
- Задание 10.* Приведите классификацию структурных изомеров.
- Задание 11.* Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14} ; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите углеводороды.
- Задание 12.* Перечислите основные правила безопасности при работе в химической лаборатории.
- Задание 13.* Какая лабораторная посуда используется при проведении органических синтезов, простой перегонки и перегонки с водяным паром?

Лабораторное занятие 2. Электронные эффекты как одна из причин возникновения реакционных центров в молекулах. Плотность и показатель преломления

Вопросы для самоподготовки

1. Электронная конфигурация атома углерода: основные характеристики атомной орбитали (АО), гибридизация и пространственное расположение гибридных АО.
2. Типы химических связей в органических молекулах: молекулярные орбитали (МО), характеристика σ и π связей, электронное строение одинарной, двойной и тройной связей.
3. Основные характеристики ковалентной связи: энергия, длина, полярность и поляризуемость.
4. Индуктивный эффект: обозначение, направление, распространение, влияние на реакционную способность.
5. Сопряженные системы в органических соединениях: определение, классификация, энергия и примеры систем.
6. Мезомерный эффект: определение, направление, обозначение, распространение и влияние на реакционную способность.
7. Электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители: их влияние на реакционную способность соединений.
8. Определение плотности жидкости.
9. Определение показателя преломления жидкостей.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Представьте в виде схемы электронную конфигурацию атома углерода. Дайте определение и приведите основные характеристики атомных орбиталей.
- Задание 2.* Ваше представление о гибридных орбиталях атома углерода? Когда необходимо применять эти понятия?
- Задание 3.* Опишите все три валентных состояния атома углерода. Назовите геометрическую форму и укажите значение валентного угла для четырех эквивалентных sp^3 -орбиталей; трех эквивалентных sp^2 -орбиталей; двух эквивалентных sp -орбиталей.
- Задание 4.* Что такое молекулярная орбиталь (МО)? Дайте определение связывающей, разрыхляющей и несвязывающей МО.
- Задание 5.* Что такое σ - и π -связи? Какие орбитали (s -, p -, гибридные) участвуют в образовании ковалентных связей (σ -, π -) в молекулах следующих веществ: водорода, хлористого водорода, аммиака, хлора, пропана, пропилена, изобутилена, ацетилена, пропина-1, бутина-2, винилацетилена, пентен-1-ина-3?
- Задание 6.* Приведите основные характеристики ковалентной связи. Как они влияют на реакционную способность этой связи?
- Задание 7.* Дайте определение понятию «индуктивный эффект». Как обозначается этот эффект, его распространенность, направленность и влияние на реакционную способность.
- Задание 8.* Дайте определение понятию «сопряжение». Назовите вид сопряжения в молекулах бутадиена-1,3, изопрена и фенола.
- Задание 9.* Что такое энергия сопряжения (делокализации)? Сравните энергию систем с открытой и замкнутой цепью сопряжения на примере гексатриена-1,3,5 и бензола.
- Задание 10.* Дайте определение понятию «ароматичность». Покажите соответствие критериям ароматичности следующих соединений: бензол, пиррол.
- Задание 11.* Дайте определение понятию «мезомерный эффект». Как обозначается этот эффект, его направленность, распространение и влияние на реакционную способность.
- Задание 12.* Покажите действие мезомерного эффекта в молекулах акриловой кислоты и фенола.
- Задание 13.* Что такое электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители? Каким заместителем является гидроксигруппа в молекулах фенола и этанола; аминогруппа в молекулах анилина и этиламина?
- Задание 14.* Укажите вид и знак электронных эффектов:

- а) атома хлора в винилхлориде и хлорэтаноле;
 - б) оксогруппы в пропанале и пропаноне;
 - в) карбоксигруппы в уксусной и бензойной кислотах.
- Обозначьте эффекты графически.

Задание 15. Укажите электронные эффекты и виды сопряжения заместителя с бензольным кольцом в молекуле сульфаниловой кислоты, лежащей в основе большой группы лекарственных препаратов.

Задание 16. Дайте определение понятию «плотность вещества». Какими методами можно экспериментально определить плотность?

Задание 17. Определение плотности жидкости с помощью ареометров.

Задание 18. Принцип пикнометрического определения плотности.

Задание 19. Определение плотности в фармацевтической практике.

Задание 20. Что такое показатель преломления? Какие факторы влияют на этот показатель?

Задание 21. Как применяется рефрактометрия в фармацевтической практике?

Лабораторное занятие 3. Сравнительная оценка кислотных и основных свойств органических соединений

Вопросы для самоподготовки

1. Кислотность и основность по Бренстеду и Льюису.
2. Типы органических кислот: O-H, N-H, S-H, C-H кислоты.
3. Факторы, влияющие на силу кислот.
4. Типы органических оснований: аммониевые, оксониевые, сульфониевые, π-основания.
5. Факторы, влияющие на силу оснований.
6. Жесткие и мягкие кислоты и основания.
7. Экстракция.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Дайте определение понятий «кислота» и «основание» по Бренстеду.
- Задание 2.* Дайте определение понятий «кислота» и «основание» по Льюису.
- Задание 3.* Разделите приведенные соединения на группы кислот и оснований Льюиса: алюминия (III) хлорид, железа (III) хлорид, метанол, диэтиловый эфир, пиридин, диэтиламин, бензол, цинка (II) хлорид. Ответ аргументируйте.
- Задание 4.* Как классифицируются бренстедовские кислоты по природе элемента, составляющего кислотный центр?
- Задание 5.* Перечислите факторы, влияющие на «силу» кислот.
- Задание 6.* Как изменяются кислотные свойства в ряду C-H, O-H, N-H кислот. Ответ аргументируйте.
- Задание 7.* Расположите следующие соединения в порядке убывания их кислотности:
а) 2-метилпропантиол-2, б) этантиол, в) пропантиол-2.
- Задание 8.* Сравните по кислотности следующие кислоты Бренстеда: этантиол, этилен, этиламин и этанол. Ответ аргументируйте.
- Задание 9.* У какого соединения из каждой пары сильнее выражены кислотные свойства:
а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$;
в) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; г) CH_3COOH и CCl_3COOH ?
Дайте объяснения.
- Задание 10.* Качественно сравните кислотные центры в *n*-аминосалициловой кислоте.
- Задание 11.* Как классифицируются бренстедовские основания по природе элемента, составляющего основной центр?
- Задание 12.* Перечислите факторы, влияющие на «силу» оснований.
- Задание 13.* Как изменяются основные свойства в ряду аммониевых, оксониевых и сульфониевых оснований? Ответ аргументируйте.
- Задание 14.* Расположите следующие соединения в порядке убывания их основности: аммиак, диметиламин, анилин, дифениламин.
- Задание 15.* Сравните по основности следующие основания Бренстеда: этантиол, этиламин, этанол. Ответ аргументируйте.
- Задание 16.* Укажите основные центры и определите место протонирования в молекуле новокаина (формулу смотри в учебнике).
- Задание 17.* Алкалоид эфедрин (формулу смотри в учебнике) экстрагируют из эфедры разбавленной хлороводородной кислотой. Определите в молекуле основной центр, который протонируется в этих условиях. Приведите структуру соли эфедрина.
- Задание 18.* При нагревании смеси диэтилового эфира и диэтилсульфида с бромоводородной кислотой расщеплению подвергается более основное соединение. Определите его.
- Задание 19.* Как средство, повышающее артериальное давление, норадреналин (формулу смотри в учебнике) применяется в виде соли винной кислоты. Определите место протонирования в молекуле норадреналина и напишите схему образования гидротартрата норадреналина.

- Задание 20.* Укажите кислотные центры в молекуле радиозащитного средства меркамина (2-аминоэтантиола) и сравните их кислотность.
- Задание 21.* При взаимодействии этоксида натрия с малоновым эфиром (формулу смотри в учебнике) происходит выделение водорода. Определите кислотный центр молекулы малонового эфира, вступающий в реакцию кислотно-основного взаимодействия с этоксидом натрия.
- Задание 22.* Можно ли с помощью экстракции 10 % раствором гидроксида натрия разделить смесь гексанола-1 и гексантиола-1? Для обоснования ответа напишите схемы соответствующих реакций.
- Задание 23.* Дайте определение жестким и мягким кислотам и основаниям.
- Задание 24.* Определение и цели экстракции.
- Задание 25.* Выбор оптимальных условий экстракции (растворитель, понижение растворимости экстрагируемого вещества и т.п.).
- Задание 26.* Проведение экстракции и техника безопасности.
- Задание 27.* Как определить степень извлечения при экстракции?
- Задание 28.* Как выделить экстрагируемое вещество из растворителя?

Лабораторное занятие 4. Стереохимическая номенклатура органических соединений. Определение удельного вращения. Качественный элементный анализ

Вопросы для самоподготовки

1. Стереои́зомерия. Классификация стереоизомеров.
2. Молекулярные модели. Способы изображения стереохимических формул, проекционные формулы Фишера.
3. Конформации ациклических и циклических соединений.
4. Элементы и операции симметрии молекул.
5. Хиральность и ахиральность молекул. Хиральный центр.
6. Энантиомерия. Молекулы с одним центром хиральности.
7. Конфигурация энантиомеров глицеринового альдегида:
 - а) относительная;
 - б) абсолютная;
 - в) D, L- и R, S – системы обозначения конфигурации.
8. Оптическая активность – свойство энантиомеров.
9. Рацематы. Способы разделения.
10. Диастереомерия. Классификация диастереомеров. Молекулы с двумя и более центрами хиральности.
11. Энантиомеры и диастереомеры винной кислоты. Мезосоединения.
12. π -Диастереомеры. Номенклатура.
13. Связь пространственного строения и биологической активности.
14. Классификация органических реакций.
15. Понятие о механизмах реакции. Переходное состояние и его характеристика.
16. Электронное строение промежуточных активных частиц. Факторы, влияющие на устойчивость этих частиц.
17. Определение удельного вращения.
18. Качественный анализ органических соединений: элементный анализ (углерод, водород, азот, сера, галогены).

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Основы строения органических соединений» необходимо повторить материал занятий № 1, 2, 3.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Дайте определение понятий «стереои́зомерия», «стереоизомеры». Как классифицируются стереоизомеры? Дайте определение понятиям «конфигурация» и «конформация».
- Задание 2.* Как можно составить представление о пространственном строении молекул?
- Задание 3.* Изобразите строение, конфигурации и различные конформации этиленгликоля (этандиола-1,2).
- Задание 4.* Дайте определение основным элементам и операциям симметрии. На примере метана и метилхлорида назовите и приведите основные элементы симметрии молекул.
- Задание 5.* Напишите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{11}OH$ и назовите их. Укажите, какие из изомеров содержат хиральные атомы углерода.
- Задание 6.* По каким признакам определяется хиральность или ахиральность молекул?
- Задание 7.* Определите зависимость числа конфигурационных стереоизомеров от числа хиральных центров. Сколько хиральных центров содержит 3-метилбутанол-2? Сколько изомеров соответствует этому соединению?
- Задание 8.* Какие стереоизомеры называются энантиомерами? Перечислите правила написания и правила преобразования проекционных формул Фишера. Напишите проекционные формулы Фишера для 2-бромпропановой кислоты.
- Задание 9.* Отличаются ли энантиомеры по физическим и химическим свойствам?

Задание 10. Как определяется относительная конфигурация стереоизомеров? Приведите проекционные формулы 3-аминобутановой кислоты и определите их относительные конфигурации.

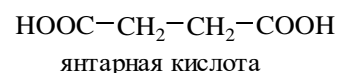
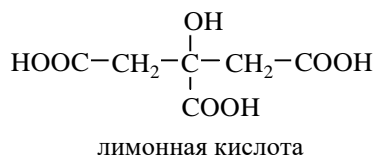
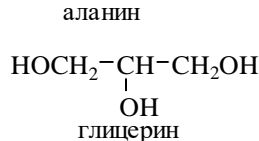
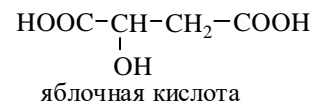
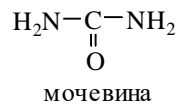
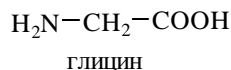
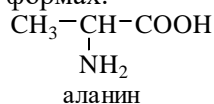
Задание 11. Что такое абсолютная конфигурация? Как она определяется? Перечислите основные правила D,L и R,S-системы обозначения стереоизомеров.

Задание 12. Напишите проекционные формулы R- и S-глицериновой и R- и S-яблочной кислот.

Задание 13. Какая особенность строения молекулы органического соединения вызывает появление оптической активности? Является ли наличие хирального центра достаточным условием появления оптической активности?

Задание 14. Дайте определение понятия оптической активности вещества. Что является мерой оптической активности? Как она определяется?

Задание 15. Какие из следующих природных соединений могут существовать в оптически активных формах:



В оптически активных соединениях укажите хиральный центр.

Задание 16. Что такое рацемат? Какие Вы знаете способы разделения рацематов?

Задание 17. Какие стереоизомеры называются диастереомерами? Напишите проекционные формулы Фишера и укажите центры хиральности в молекулах: 2-бром-3-хлорбутана и 2-гидрокси-3-хлорбутановой кислоты. Укажите энантиомеры и диастереомеры. Чем объясняется появление мезосоединений у молекул с двумя и более центрами хиральности?

Задание 18. Сколько пространственных изомеров отвечает формуле винной кислоты? Напишите проекционные формулы всех винных кислот. Укажите, какие из них отвечают оптически активным соединениям. Какая из кислот называется мезовинной?

Задание 19. Каким образом можно отличить мезоизомер от рацемата?

Задание 20. Изобразите проекционными формулами мезо-структуру и энантиомеры для 2,3-диметилгексана.

Задание 21. Какие стереоизомеры относятся к π-диастереомерам? Назовите правила построения названия π-диастереомеров по Z,E-системе. Дайте название диастереомерам следующих соединений: бутен-2 и 1-бром-1-хлорбутен-1.

Задание 22. Существует ли связь между пространственным строением и биологической активностью лекарственных веществ? Приведите примеры.

Задание 23. Как классифицируются органические реакции по характеру изменения связей в субстрате и реагенте; по количеству молекул, участвующих в реакции; по направлению? Приведите примеры S_R , S_E , A_N , A_E и E реакций.

Задание 24. Что такое механизм реакции? Какое значение имеет знание механизма?

Задание 25. Что такое переходное состояние? Чем оно характеризуется?

Задание 26. Какие активные частицы образуются в качестве промежуточных продуктов в органических реакциях? Какие факторы определяют устойчивость этих промежуточных частиц?

Задание 27. Расположите радикалы: метил, изопропил, *трет*-пентил и неопентил в порядке увеличения их устойчивости.

Задание 28. Расположите карбкатионы: метильный, пропильный, *втор*-бутильный, аллильный и *трет*-пентильный в порядке увеличения их устойчивости.

Задание 29. Приведите схемы химических реакций по качественному элементному анализу органических соединений.

Раздел 2. Методы исследования органических соединений

Лабораторное занятие 5. Методы выделения и очистки органических соединений. Спектроскопия органических соединений

Вопросы для самоподготовки

1. Общая характеристика спектральных методов установления строения: области электромагнитных излучений; структурные элементы атомов, подвергающиеся воздействию излучения.
2. Электронная спектроскопия (УФ- и видимая область)
 - а) Физическая сущность электронной спектроскопии.
 - б) Типы электронных переходов и их энергия.
 - в) Основные параметры полос поглощения.
 - г) Смещение полос (батохромный и гипсохромный сдвиги) и их причины.
 - д) Связь УФ-спектров со строением органических соединений. Хромофоры и ауксохромы.
 - е) Общая характеристика областей применения УФ-спектроскопии.
3. ИК-спектроскопия.
 - а) Физическая сущность ИК-спектроскопии.
 - б) Типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные).
 - в) Характеристические частоты.
 - г) Функционально-групповой анализ. Интерпретация ИК-спектров.
 - д) Общая характеристика областей применения ИК-спектроскопии.
4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Протонный магнитный резонанс (ПМР).
 - а) Физическая сущность ЯМР-спектроскопии.
 - б) Химический сдвиг.
 - в) Спин-спиновое расщепление.
 - г) Общая характеристика областей применения спектроскопии ПМР.
5. Перегонка веществ. Определение. Виды перегонок (простая при атмосферном давлении, фракционная (дробная) перегонка, перегонка в вакууме, перегонка с водяным паром).
6. Кристаллизация веществ. Выбор и требования к растворителю.
7. Температура плавления веществ. Методы определения. Устройство прибора.

Письменные задания

1. Составить и записать в рабочую тетрадь краткие ответы на контрольные вопросы. При этом ответы на вопросы 1, 3, 4, 5, 11, 17, 18 внести в Таблицу 1 (ширину и высоту ячеек таблицы отрегулировать в зависимости от их содержимого).

Таблица 1

Характеристика основных методов спектрального анализа органических соединений

Вид спектроскопии	Электронная	ИК	ЯМР
1. Изучаемая область электромагнитного излучения			
2. Структурные элементы атомов, подвергающиеся воздействию			
3. Исследуемая зависимость			
4. Вид спектра (формы сигналов, координаты)			
5. Основные характеристики спектра			

2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Дайте общую характеристику спектральных методов установления строения: укажите области электромагнитных излучений и структурные элементы атомов, подвергающиеся воздействию излучения. Внесите эти сведения в Таблицу 1 (пункты 1 и 2).

- Задание 2.* Назовите причину возникновения электронного спектра поглощения и охарактеризуйте перераспределение электронной плотности в молекуле при поглощении света.
- Задание 3.* В виде каких зависимостей возможна регистрация спектров поглощения. Запишите в п. 3 табл.
- Задание 4.* Какой вид имеют УФ-спектры поглощения (форма сигнала, координаты)? Внесите в п. 4 таблицы схематичный рисунок.
- Задание 5.* Какими основными параметрами характеризуются УФ-спектры? Запишите в п. 5 таблицы.
- Задание 6.* Дайте определение хромофорных и ауксохромных групп, приведите конкретные примеры. Укажите типы органических соединений, для которых применим метод электронной спектроскопии.
- Задание 7.* Приведите примеры групп, наличие которых в молекуле приводит к сдвигу максимума полосы поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг) или в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг).
- Задание 8.* Перечислите вопросы качественного и количественного анализа, которые могут быть решены с помощью УФ-спектроскопии.
- Задание 9.* Назовите причину возникновения ИК-спектров и укажите характер связи частоты поглощения с частотой колебаний связей в молекуле.
- Задание 10.* Охарактеризуйте нормальные (валентные и деформационные) колебания атомов в молекуле. Объясните, почему ИК-спектр состоит не из узких пиков, а полос.
- Задание 11.* Внесите в п. 3,4 и 5 таблицы вид зависимости при регистрации ИК-спектра поглощения, схематичный рисунок ИК-спектра и его основные характеристики.
- Задание 12.* Дайте определение понятию «характеристические (групповые) частоты».
- Задание 13.* Дайте характеристику четырем областям, на которые делят весь интервал частот ИК-спектра.
- Задание 14.* Приведите примеры областей применения ИК-спектроскопии.
- Задание 15.* Приведите примеры ядер, обладающих спиновым магнитным моментом. Какие виды ЯМР-спектроскопии по типу ядер получили наибольшее распространение?
- Задание 16.* Опишите явление ЯМР. Запишите важнейшее уравнение ядерного магнитного резонанса, показывающее соотношение частоты радиоволны и напряженности магнитного поля, при которых происходит поглощение энергии.
- Задание 17.* Внесите в п. 3 и 4 таблицы вид зависимости при регистрации спектра ПМР и схематичный рисунок спектра.
- Задание 18.* Какими основными параметрами характеризуются спектры ПМР? Запишите в п. 5 таблицы.
- Задание 19.* Дайте определение основной характеристике спектра ПМР – химическому сдвигу. Запишите единицу измерения химического сдвига и формулу его расчета.
- Задание 20.* Укажите, чему пропорциональны площади пиков сигналов ПМР, которые на спектрах выражаются интегральными кривыми.
- Задание 21.* Сформулируйте, от чего зависит мультиплетность основных сигналов ПМР. Через сколько связей передается влияние протонов?
- Задание 22.* Что называется «перегонкой» и каково её применение? Какие виды перегонки существуют и как обосновать выбор того или иного вида перегонки?
- Задание 23.* Дайте определение процессу «кристаллизация». Какие Вы знаете виды кристаллизации?
- Задание 24.* Какие требования предъявляются к растворителю при перекристаллизации (кристаллизации из раствора)? Пользуясь справочной литературой выберите растворитель для перекристаллизации следующих веществ: бензойная кислота, ацетанилид, салициловая кислота, α -нитронафталин. Определите (приблизительно) необходимое количество растворителя для перекристаллизации 10 г этих веществ.
- Задание 25.* Дайте определение понятию «температура плавления». Каково устройство прибора для определения температуры плавления?

Раздел 3. Углеводороды

Лабораторное занятие 6. Алканы, циклоалканы

Вопросы для самоподготовки

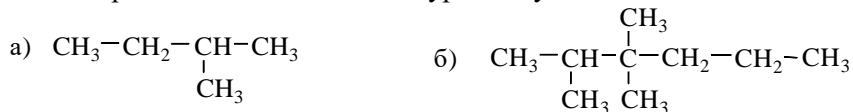
1. Номенклатура и изомерия алканов и циклоалканов.
2. Способы получения алканов и циклоалканов.
3. Реакционная способность алканов:
 - а) типы реакций замещения;
 - б) механизмы и избирательность реакции замещения;
 - в) галогенирование и нитрование алканов;
 - г) другие реакции алканов.
4. Строение циклоалканов. Современные представления о конформационной энергии молекул.
5. Малые циклы. Строение циклопропана.
6. Химические свойства малых циклов.
7. Обычные циклы. Стереохимия и реакционная способность.
8. Циклогексановое кольцо в природных и лекарственных соединениях.
9. Идентификация алканов и циклоалканов.

Письменные задания

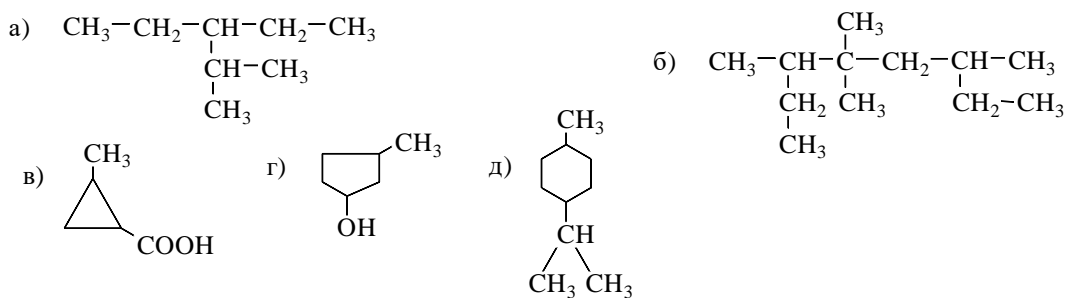
1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите по рациональной номенклатуре следующие соединения:



Задание 2. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



Задание 3. Какие виды изомерии встречаются у алканов и циклоалканов? Приведите структурные формулы всех изомерных углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их. Где возможно, приведите формулы геометрических и оптических изомеров.

Задание 4. Напишите структурные формулы всех углеводородов, изомерных триметилпропилметану, и назовите их.

Задание 5. Изобразите возможные конформации в проекциях Ньюмена для этана, пропана и бутана (по связям C_1-C_2 и C_2-C_3).

Задание 6. Назовите природные источники алканов и циклоалканов. Какие Вам известны синтетические способы получения алканов и циклоалканов?

Задание 7. Напишите реакции получения гексана из следующих соединений:

- а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$;
- б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$

Задание 8. Получите этан, бутан и 2,3-диметилбутан электролизом водных растворов калиевых солей органических кислот соответствующего строения.

- Задание 9. Получите из соответствующих галогенопроизводных метилциклопропан, 1,2-диметилциклобутан.
- Задание 10. Получите пиролизом кальциевых солей соответствующих двухосновных кислот следующие соединения: метилциклопентан, 1,2-диметилциклогексан.
- Задание 11. Какова реакционная способность алканов? Назовите реакции, в которые они вступают. Дайте определение следующим понятиям: а) гомолитический разрыв связи; б) свободный радикал; в) реакция радикального замещения. В каком направлении преимущественно протекают реакции радикального замещения алканов?
- Задание 12. Приведите механизм реакции радикального замещения у 2-метилбутана.
- Задание 13. Объясните различные скорости S_R реакции у первичного, вторичного и третичного атома углерода с точки зрения строения и устойчивости углеводородных радикалов. Расположите радикалы: метил, изопропил, *трет*-пентил и неопентил в порядке увеличения их устойчивости.
- Задание 14. Образование каких монобромпроизводных возможно при бромировании 2,2,3-триметилпентана? Рассмотрите механизм реакции. Какие факторы необходимо учитывать при определении главного направления реакции?
- Задание 15. Какова реакционная способность различных галогенов в S_R -реакциях? Объясните, почему пропан неодинаково реагирует с различными галогенами: с фтором (на свету) с образованием тетрафторметана, с хлором на свету с образованием смеси продуктов (1-хлорпропан – 45%, 2-хлорпропан – 55%), с бромом при нагревании с образованием смеси (1-бромпропан – 3%, 2-бромпропан – 97%), с йодом на свету - не реагирует?
- Задание 16. Каковы условия нитрования алканов и значение этой реакции?
- Задание 17. Как алканы относятся к высоким температурам и различным окислителям? С какими из приведенных соединений реагирует *n*-бутан при заданных условиях: а) серная кислота (конц.), 20°C; б) азотная кислота (конц.), 20°C; в) натрий (металл.), 20°C; г) бром, в темноте, 20°C; д) бром, на свету, 20°C; е) KMnO_4 , H_2O , 20°C; ж) HNO_3 (разб.), 140°C, давление; з) O_2 , пламя; и) йод, освещение, 20°C. Напишите эти реакции.
- Задание 18. Каково практическое значение реакций горения, окисления и крекинга алканов?
- Задание 19. Что такое «торсионное» и «угловое» напряжение в циклоалканах?
- Задание 20. Опишите в общем виде связь химических свойств циклоалканов с величиной цикла. В чем причина различной реакционной способности малых и обычных циклов? Нарисуйте схемы образования σ , π и τ («банановой») углерод-углеродной связи. Что можно сказать об их относительной устойчивости?
- Задание 21. Как реагируют диметилциклопропан и 2,2-диметилпропан с разбавленным водным раствором перманганата калия, с бромом и бромистым водородом?
- Задание 22. Какой тип реакции характерен для обычных циклов и почему? При помощи каких реакций можно различить этилциклобутан и циклогексан?
- Задание 23. В каких биологически активных и лекарственных веществах встречается кольцо циклогексана?
- Задание 24. Какие физико-химические методы применяют для идентификации алканов и циклоалканов?

Лабораторное занятие 7. Алкены, диены, алкины

Вопросы для самоподготовки

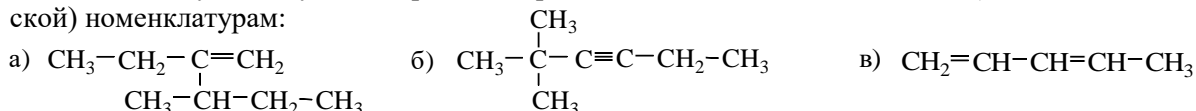
1. Номенклатура и изомерия алкенов, диенов, алкинов.
2. Способы получения алкенов, диенов, алкинов.
3. Реакционная способность ненасыщенных углеводородов:
 - а) типы реакций присоединения;
 - б) механизм и пространственная направленность реакций присоединения;
 - в) реакции присоединения (галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, гидрирование);
 - г) реакции окисления (гидроксирование, озонирование);
 - д) реакции полимеризации;
 - е) реакции замещения алкинов.
4. Идентификация алкенов, диенов и алкинов.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

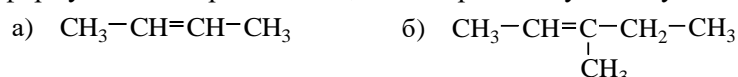
Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите следующие углеводороды по рациональной и заместительной (систематической) номенклатурам:



Задание 2. Приведите структурные формулы следующих соединений: симм-метилизопропилэтилен; 2,3-диметилпентен-1; метил-втор-бутилацетилен; 2,2,5-триметилгексин-3; изопропилаллен.

Задание 3. Какие виды изомерии встречаются у алкенов, диенов, алкинов? Напишите проекционные формулы геометрических Z,E-изомеров следующих углеводородов:



Задание 4. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

Задание 5. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Углеводороды назовите.

Задание 6. Какой тип реакции характерен для ненасыщенных углеводородов?

Задание 7. Почему для ненасыщенных углеводородов характерна именно A_E -реакция?

Задание 8. Приведите механизм A_E -реакции на примере присоединения HX к 2-метилпентену-2.

Задание 9. Укажите особенности присоединения у сопряженных диенов. Напишите реакции 2-метил-1,3-пентадиена с бромом и бромистым водородом. Рассмотрите механизм последней реакции.

Задание 10. Рассмотрите механизм и стереохимию электрофильного бромирования бутена-2; сравните с электрофильным бромированием бутена-2.

Задание 11. Напишите структурную формулу этиленового углеводорода, при озоноллизе которого образуются метилэтилуксусный альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ и формальдегид CH_2O .

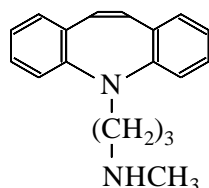
Задание 12. Проведите окисление бутена-1 и пентена-2: а) кислородом воздуха без катализатора; б) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора; в) хромовой смесью.

Задание 13. Для пентадиена-1,3, изопрена и хлоропрена напишите реакции димеризации.

Задание 14. Как объяснить отличие в свойствах натурального каучука и гуттаперчи?

Задание 15. Для бутена-1 и 3-метилпентина-1 напишите реакции со следующими веществами: водородом в присутствии катализатора, бромом, бромистым водородом, металлическим натрием, аммиачным раствором хлорида меди (I) Cu_2Cl_2 , водой в присутствии катализатора. Почему алкины (в отличие от алкенов) взаимодействуют с аммиачным раствором хлорида меди (I), оксида серебра (I)?

Задание 16. Пути превращения некоторых ксенобиотиков, содержащих кратные углерод-углеродные связи, включают образование эпоксида, а затем 1,2-диола соответственно. Напишите схемы этих реакций для протриптилина.



Задание 17. При взаимодействии изопрена (2-метилбутадиена-1,3) с бромом в эквимолекулярном соотношении образуются три продукта реакции. Объясните причину образования таких продуктов реакции.

Задание 18. Установите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что 1 моль этого углеводорода присоединяет 2 моль брома; при взаимодействии его с аммиачным раствором нитрата серебра выпадает осадок, а при взаимодействии с водой в присутствии солей ртути (II) и серной кислоты образуется пентанон-2. Напишите схемы реакций.

Задание 19. При озонлизе продукта присоединения 1 моль бромоводорода к 1 моль диенового углеводорода образовался 1 моль пропаналя и 1 моль 2-бромпропаналя. Какой диеновый углеводород вступил в реакцию и по какому типу произошло присоединение бромоводорода?

Задание 20. Какое строение имеют алкен, алкин и алкадиен, при взаимодействии которых с хлороводородом в эквимолекулярных соотношениях получают соответственно следующие продукты: 3-метил-2-хлоропентан, 3-метил-2-хлоропентен-1 и 3-метил-4-хлоропентен-1?

Задание 21. Какие из химических реакций можно использовать для идентификации кратных связей?

Задание 22. Предложите другие (нехимические) методы идентификации алкенов, диенов, алкинов.

Задание 23. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_5H_8 , если известно, что он реагирует с бромом, аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации дает изопропил-метилкетон. В ИК-спектре углеводорода имеются интенсивные полосы при 3300 и 2110 см^{-1} .

Задание 24. Углеводород состава C_6H_{10} присоединяет две молекулы брома; с аммиачным раствором хлорида меди (I) дает осадок; при окислении образует изовалериановую и угольную кислоты. Напишите формулу углеводорода и указанные реакции.

Лабораторное занятие 8. Моноциклические арены

Вопросы для самоподготовки

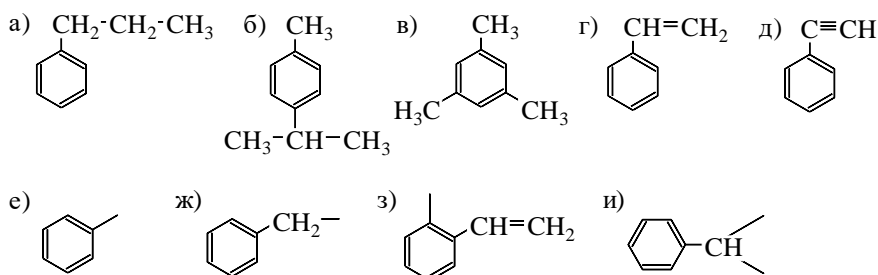
1. Классификация, номенклатура и изомерия моноциклических аренов.
2. Электронное строение бензола.
3. Аromaticность. Общие критерии ароматичности. Правило Хюккеля.
4. Способы получения моноциклических аренов.
5. Реакционная способность моноциклических аренов:
 - а) типы реакций замещения;
 - б) механизм S_E реакций;
 - в) влияние ЭД и ЭА заместителей на направление и скорость S_E реакции;
 - г) примеры S_E реакций (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование);
 - д) реакции, протекающие с потерей ароматичности (гидрирование, галогенирование);
 - е) реакции окисления аренов.
6. Методы идентификации аренов.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

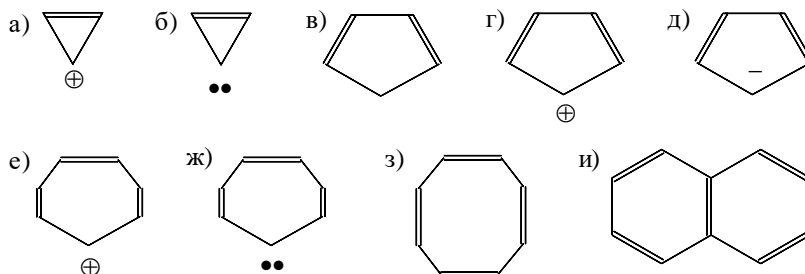
Задание 1. Дайте названия следующим соединениям и углеводородным радикалам:



Задание 2. Какие виды изомерии встречаются у аренов?

Задание 3. Дайте определение понятию «энергия сопряжения». Чему равна энергия сопряжения бензола? Охарактеризуйте особенности строения органических соединений, проявляющих ароматический характер. Сформулируйте правило Хюккеля. Приведите примеры карбо- и гетероциклических ароматических соединений.

Задание 4. Исходя из общих критериев ароматичности, определите, какие из приведенных соединений являются ароматическими:

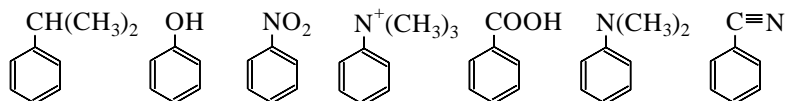


Задание 5. Укажите ароматические системы, отвечающие правилу Хюккеля, если: а) $n=0$; б) $n=1$; в) $n=2$; г) $n=3$.

Задание 6. Назовите природные источники аренов. Какие вам известны синтетические способы получения аренов? Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь бромбензола и бромистого изопропила? Напишите схемы получения бензола из следующих исходных веществ: а) ацетилена; б) циклогексана; в) бензойной кислоты.

Задание 7. Какой тип реакции характерен для аренов и почему? Какие реакции называются реакциями электрофильного замещения? Напишите схему электрофильного замещения у бензола в общем виде, используя представления о π - и σ -комплексах. В каких валентных состояниях находятся атомы углерода в σ -комплексе? Как распределяется положительный заряд в σ -комплексе?

Задание 8. Какие факторы влияют на скорость и направление реакций электрофильного замещения в аренах? Покажите смещение электронной плотности в следующих молекулах:



Задание 9. Почему при нитровании нитробензола, фенилнитрометана и 1-нитро-2-фенилэтана выходы *мета*-изомера составляют соответственно 93, 67 и 13 %?

Задание 10. Какие факторы влияют на количественное соотношение *орто*- и *пара*-изомеров при электрофильном замещении в бензольном ядре? Приведите примеры.

Задание 11. Почему при хлорировании толуола, изопропилбензола и *трет*-бутилбензола количество *орто*-изомера соответственно составляет 60, 22 и 0 %?

Задание 12. Почему при хлорировании хлорбензола *орто*- и *пара*-изомеры образуются в соотношении 7:9, а при бромировании - 1:2?

Задание 13. Перечислите наиболее типичные S_E -реакции у аренов. Приведите механизм S_E -реакции на примере хлорирования этилбензола. Какова роль хлорида алюминия в этой реакции? Почему группа C_2H_5 - обладает активирующим действием и является преимущественно *орто*- и *пара*-ориентантом?

Задание 14. Напишите реакции 2,4-динитрохлорбензола со следующими реагентами: а) 10 % KOH, нагрев; б) NH_3 , нагрев; в) C_2H_5ONa в спирте, нагрев; г) NaCN в спирте, нагрев. Для (б) и (г) укажите механизм реакций.

Задание 15. Напишите схему нитрования бензола нитрующей смесью (63 % HNO_3 + 100 % H_2SO_4). Рассмотрите механизм этой реакции. Ответьте на следующие вопросы: а) почему 63 %-ная азотная кислота не нитрует бензол в присутствии разбавленной серной кислоты или при ее отсутствии; б) почему нитроний катион (NO_2^+) является электрофилом и реагирует с бензолом, а катион аммония такими свойствами не обладает?

Задание 16. Напишите схемы реакций нитрования пропилбензола: а) разбавленным раствором HNO_3 при нагревании (по Коновалову); б) нитрующей смесью. По какому механизму будут протекать реакции (а) и (б)? Рассмотрите механизм для реакции (а).

Задание 17. Дайте общую характеристику химических свойств ароматических нитросоединений. На примере нитробензола покажите, какие реакции обусловлены наличием нитрогруппы и бензольного кольца.

Задание 18. Кем и когда впервые осуществлено восстановление нитробензола в анилин? Каково значение этого открытия? Укажите, какие восстановители применяются в промышленности и лаборатории.

Задание 19. Приведите схему сульфирования бензола до бензолсульфокислоты. Укажите условия. Рассмотрите механизм. Объясните, почему скорость сульфирования падает по мере разбавления серной кислоты водой. Какую реакцию называют десульфированием?

Задание 20. Напишите формулу строения соединения состава $C_7H_7O_2SCl$, превращающегося при воздействии аммиака при комнатной температуре в вещество $C_7H_9O_2SN$, которое с гипохлоритом натрия дает «хлорамин Т».

Задание 21. Сравните механизмы реакций получения этилбензола и ацетофенона по реакции Фриделя-Крафтса. Какова роль хлорида алюминия в этой реакции? Почему этилбензол не может быть получен из этана и хлорбензола, а ацетофенон - из хлорбензола и уксусной кислоты?

Задание 22. Приведите примеры согласованного и несогласованного действия заместителей в S_E -реакциях.

Задание 23. Подлинность салициламида (противоревматического средства) доказывается реакцией электрофильного замещения с бромной водой по выпадению белого хлопьевидного осадка дибромпроизводного. Укажите наиболее вероятные положения для атаки электрофильным реагентом в салициламиде.

- Задание 24.* В каких условиях протекают реакции присоединения аренов? Почему каталитическим гидрированием бензола нельзя получить циклогексен, циклогексадиен?
- Задание 25.* Как арены относятся к окислителям? Каковы особенности окисления гомологов аренов? Напишите схемы окисления толуола, бутилбензола, *o*-ксилола, цимола.
- Задание 26.* Какие физико-химические методы применяются для идентификации аренов? Укажите, какие частоты соответствуют колебаниям ароматического кольца и его связей С-Н. Рассмотрите спектр метилбензола и ксилолов.

Лабораторное занятие 9. Многоядерные арены

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация многоядерных аренов.
2. Номенклатура и изомерия многоядерных аренов.
3. Реакционная способность многоядерных аренов:
 - а) нафталина;
 - б) трифенилметана;
 - в) антрацена и фенантрена;
 - г) цикlopentадииениланиона;
 - д) азулена.
4. Применение многоядерных аренов.
5. Обобщение представлений о свойствах различных групп углеводородов.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.
3. Пользуясь описанием опытов, сделанных на занятиях по разделу «Углеводороды», составить наиболее рациональные схемы анализа 2,2,4-триметилпентана, бутадиена-1,3, циклопропана, бензола, ксилола, нафталина, антрацена, фенантрена, трифенилметана. Для этого решить следующие вопросы:
 - а) с какими из реагентов (выберите номера из списка ниже) будет взаимодействовать каждое из соединений;
 - б) какие из реакций можно использовать для качественного и количественного анализа (идентификации) этих соединений (перечень номеров из списка);
 - в) напишите уравнения реакций из пункта «б», соединения назовите;
 - г) укажите тип реакций взаимодействия углеводородов с выбранными Вами реагентами (гидролиз, окисление, восстановление, отщепление, A_R , A_N , A_E , S_R , S_N , S_E).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Углеводороды» необходимо повторить материал занятий № 6, 7, 8.

Список реагентов, применяемых в органической химии

- | | |
|--|--|
| 1. Концентрированная серная кислота. | 17. CH_3Cl (хлорид алюминия (III)). |
| 2. Концентрированная соляная кислота. | 18. CH_3COCl (хлорид алюминия (III)). |
| 3. Концентрированная азотная кислота. | 19. CuCl (аммиак). |
| 4. Разбавленная азотная кислота, нагревание. | 20. Нитрит натрия (HCl). |
| 5. Концентрированная серная кислота (дымная). | 21. Бихромат калия (серная кислота). |
| 6. Раствор Люголя – йод в йодиде калия. | 22. H_2O (H^+ , нагревание). |
| 7. Раствор хлорида железа (III). | 23. Диоксид серы (O_2 , УФ-облучение) |
| 8. Спиртовой раствор гидроксида калия, нагревание. | 24. Водород (никель, платина). |
| 9. Аммиачный раствор оксида серебра, нагревание. | 25. O_2 (Ag). |
| 10. Бром (на свету, нагревание). | 26. O_3 . |
| 11. Бром (раствор в CCl_4). | 27. Бромоводород (HBr). |
| 12. Бром (хлорид алюминия (III)). | 28. MnO_4^- , 20 °C. |
| 13. Бром (H_2O). | 29. MnO_4^- , H^+ , нагревание. |
| 14. Вода (сульфат ртути (II)). | 30. O_2 (V_2O_5 , нагревание). |
| 15. Нитрующая смесь. | 31. Конц. серная кислота, нагревание. |
| 16. CHCl_3 (хлорид алюминия (III)). | |

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.** Приведите структурные формулы следующих соединений: нафталин-1,5-дисульфоновая кислота; β -нафтол; 4,4'-диметил-2,2'-дихлордифенил; 4,4'-дигидроксидифенилдихлорметан; 4,4'-динитротрифенилхлорметан.
- Задание 2.** Напишите структурные формулы всех углеводородов, состоящих из двух и трех конденсированных колец. Назовите их. Какой углеводород имеет линейное сочленение, а какой - угловое? В каком порядке нумеруют атомы углерода этих углеводородов?
- Задание 3.** Рассмотрите строение молекул нафталина, антрацена и фенантрена. Охарактеризуйте влияние сочленения на распределение π -электронной плотности. Конкретными примерами реакций проиллюстрируйте меньшую ароматичность многоядерных ароматических конденсированных углеводородов по сравнению с бензолом.
- Задание 4.** Как объяснить различие в реакционной способности α - и β -положений нафталина в S_E -реакциях? Укажите особенности правил ориентации в ряду нафталина в S_E -реакциях. Напишите схемы следующих реакций: а) хлорирование α -бромнафталина; б) нитрование β -нафтола; в) сульфирование α -нитронафталина (при 80 °С).
- Задание 5.** Напишите реакции нафталина со следующими реагентами а) Na, C_2H_5OH , 78°С; б) Na, C_2H_5OH , 132°С; в) 5 H_2 , Ni, 300°С, p ; г) CrO_3 , CH_3COOH ; д) O_2 , V_2O_5 , 450°С. Назовите образующиеся соединения. Объясните, почему нафталин в отличие от бензола восстанавливается химическими восстановителями; почему при окислении нафталина затрагивается только одно бензольное кольцо?
- Задание 6.** Получите любым способом трифенилметан и подвергните его окислению. Для продукта окисления напишите реакцию с серной кислотой.
- Задание 7.** Рассмотрите строение катиона, аниона и радикала, образующихся при гетеролитическом или радикальном разрыве связи C-H в трифенилметане. Объясните относительно высокую стабильность этих частиц по сравнению с CH_3^+ , CH_3^- и $\cdot CH_3$.
- Задание 8.** Объясните следующие факты:
а) бесцветный раствор трифенилметана в эфире при добавлении амида натрия приобретает красный цвет;
б) трифенилкарбинол растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием темно-красного раствора, при добавлении воды окраска исчезает;
в) раствор трифенилхлорметана в жидком SO_2 имеет ярко-желтую окраску и проводит электрический ток;
г) при встряхивании трифенилхлорметана с серебром в бензоле в отсутствие воздуха образуется раствор желтого цвета, который быстро обесцвечивается в присутствии воздуха. Приведите уравнения всех наблюдаемых реакций.
- Задание 9.** Напишите уравнения реакций антрацена и фенантрена со следующими реагентами: а) Na, C_2H_5OH , нагрев; б) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 ; в) Br_2 (CCl_4); г) Br_2 ($FeCl_3$). Объясните повышенную реакционную способность 9,10-положений в реакциях окисления, присоединения, электрофильного замещения.
- Задание 10.** Напишите схему реакции взаимодействия цикlopентадиенилнатрия с хлоридом железа (II). Назовите продукт реакции и напишите реакции его взаимодействия с хлористым ацетилом (реакция Фриделя-Крафтса) и концентрированной серной кислотой.
- Задание 11.** Рассмотрите строение азулена. Охарактеризуйте влияние сочленения на распределение π -электронной плотности. Напишите реакции азулена с хлористым ацетилом ($AlCl_3$), H_2SO_4 .

Раздел 4. Галогеноуглеводороды, гидроксипроизводные углеводородов и их тиоаналоги

Лабораторное занятие 10. Галогеноуглеводороды

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация, номенклатура и изомерия галогеноуглеводородов.
2. Способы получения галогеноуглеводородов.
3. Галогеналканы. Характеристика связи углерод - галоген.
4. Реакционная способность галогеналканов:
 - 4.1. Реакции замещения галогена:
 - а) классификация реакций замещения;
 - б) механизм S_N2 реакции;
 - в) механизм S_N1 реакции;
 - г) стереохимия и факторы, влияющие на соотношение скоростей S_N2 и S_N1 ;
 - д) примеры реакций замещения (гидролиз, алкоголиз, ацетолиз и др.).
 - 4.2. Реакции отщепления:
 - а) механизм реакций отщепления;
 - б) примеры реакций элиминирования;
 - в) правило А.М. Зайцева;
 - г) конкуренция реакций замещения и отщепления.
 - 4.3. Образование магнийорганических соединений.
5. Галогеналкены:
 - а) аллил- и винилгалогениды и их реакционная способность.
6. Галогенарены:
 - а) электронные эффекты галогена в ароматическом ядре, влияние галогена на ядро;
 - в) различие в подвижности галогена в ядре и боковой цепи.
7. Методы идентификации галогеноуглеводородов.
8. Значение галогеноуглеводородов для синтеза органических соединений.

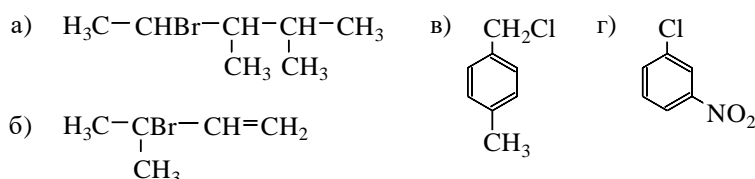
Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. По каким признакам можно классифицировать галогенопроизводные углеводородов? Приведите примеры.

Задание 2. Назовите соединения по систематической (заместительной) номенклатуре:



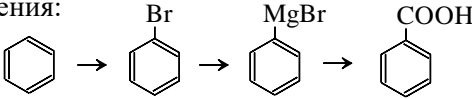
Задание 3. Напишите структурные формулы изомерных хлорпроизводных состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$. Укажите первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные и назовите их.

Задание 4. С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный способ получения.

Задание 5. Предложите схемы получения следующих галогенопроизводных: а) йодистого изопентила; б) 2-бромбутана.

Задание 6. Напишите реакции бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: этилбензола, нитробензола, бензолсульфокислоты, *о*-нитротолуола, фенола и бромбензола. Объясните, какое из соединений вступает в реакцию бромирования легче, чем бензол, и почему.

Задание 7. Из толуола получите: а) *о*- и *п*-бромтолуолы; б) бромистый бензил.

- Задание 8.** Что такое полярность связи? Как она отражается на реакционной способности? Охарактеризуйте полярность связи C-H, C-Cl, C-Br, C-I. Почему йодистые алкилы обладают наибольшей реакционной способностью?
- Задание 9.** Почему для галогенопроизводных характерна реакция нуклеофильного замещения? Что такое нуклеофил? Приведите примеры нуклеофилов. Как различаются понятия «нуклеофил» и «основание»?
- Задание 10.** Приведите механизм S_N2 реакции на примере взаимодействия этилхлорида с водным раствором щелочи.
- Задание 11.** Приведите механизм S_N1 реакции на примере взаимодействия 2-бromo-2-метилпропана с водным раствором щелочи.
- Задание 12.** Какие факторы влияют на соотношение скоростей S_N2 и S_N1 реакций? По какому механизму преимущественно будет протекать реакция гидролиза: а) хлористого пропила; б) 2-хлор-2-метилбутана; в) 2-хлорбутана. Различия объясните.
- Задание 13.** Какие производные органических соединений могут быть получены в реакциях нуклеофильного замещения галогена? Объясните особенности реакций гидролиза гем-, ди- и тригалогенопроизводных. Напишите схему реакции гидролиза 1,1-дибромпропана и 2,2-дибромпропана. Какие продукты образуются в том и другом случае?
- Задание 14.** Напишите уравнения реакций йодистого метила со следующими соединениями: а) AgOH, б) C_2H_5ONa , в) CH_3COOAg , г) $AgNO_2$. К какому типу следует отнести эти реакции с точки зрения: а) конечного результата, б) характера разрыва связи C-I, в) характера реагента?
- Задание 15.** Наркотическое вещество трилен (1,1,2-трихлорэтилен) получают действием спиртового раствора щелочи на тетрахлорэтан $CHCl_2-CHCl_2$. Опишите механизм реакции.
- Задание 16.** Как Вы сформулируете правило А.М.Зайцева? Исходя из этого правила, решите, какие алкены образуются при действии на 2-бромбутан спиртового раствора щелочи. Какой алкен образуется преимущественно и почему?
- Задание 17.** Как относятся друг к другу S_N2 и $E2$; S_N1 и $E1$ реакции? Какие факторы влияют на соотношение скоростей этих реакций?
- Задание 18.** Как можно получить магнийорганические соединения? Какое значение они имеют в органическом синтезе?
- Задание 19.** С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:
- 

c1ccccc1 \rightarrow c1ccccc1Br \xrightarrow{MgBr} c1ccccc1[Mg]Br \rightarrow c1ccccc1C(=O)O
- Задание 20.** Укажите и объясните, какие из следующих соединений обладают нормальной, пониженной, повышенной склонностью к реакциям нуклеофильного замещения: а) $Cl-CH=CH-CH_3$, б) $CH_2=CH-CH_2-Cl$, в) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-Cl$, г) $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$.
- Задание 21.** Как классифицируются галогенарены?
- Задание 22.** Какие галогенопроизводные получаются из бензола в условиях электрофильного замещения при реакции с: а) $BrCl$; б) ICl ?
- Задание 23.** Какие электронные эффекты проявляет галоген, связанный с ароматическим ядром? Какое влияние оказывает галоген на ароматическое ядро?
- Задание 24.** Проведите бромирование пропилбензола: а) в присутствии катализатора на холоду; б) при нагревании на свету. Для каждого из продуктов напишите реакцию замещения брома на гидроксильную группу, укажите условия проведения реакции.
- Задание 25.** Из бензола получите *o*-нитрохлорбензол, для последнего напишите реакцию с этилатом натрия и рассмотрите ее механизм.
- Задание 26.** С помощью каких реакций можно различить *n*-хлортолуол и хлористый бензил? Приведите схемы этих реакций.
- Задание 27.** Какие из химических реакций можно использовать для идентификации галогеноуглеводородов?
- Задание 28.** Какие физико-химические методы используются для идентификации галогеноуглеводородов?
- Задание 29.** Укажите, какие частоты соответствуют валентным колебаниям связей C-Cl, C-Br, C-I в ИК-спектрах?

Задание 30. Какое значение имеют галогеноуглеводороды для синтеза органических соединений?

Лабораторное занятие 11. Спирты, тиолы

Вопросы для самоподготовки

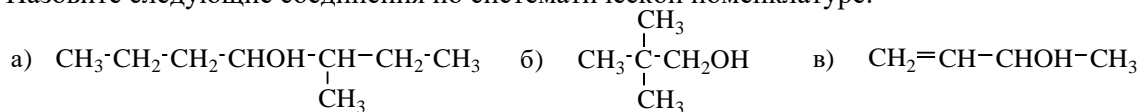
1. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов и тиолов.
2. Способы получения спиртов и тиолов.
3. Реакционная способность спиртов.
 - 3.1. Реакции по О-Н связи:
 - а) образование алкоколятов;
 - б) образование простых эфиров;
 - в) получение сложных эфиров;
 - г) реакции окисления.
 - 1.2. Реакции по С-О связи:
 - а) реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения;
 - б) реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения;
 - в) внутримолекулярная дегидратация.
2. Реакционная способность тиолов.
3. Типы органических кислот, О-Н и S-Н кислоты.
4. Методы идентификации спиртов и тиолов. Отдельные представители спиртов и тиолов.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



Задание 2. Напишите структурные формулы следующих соединений: бутантиол-2; пропантиолят натрия; 3-метилпентантиол-2; 2-метилпентанол-3; 2,3-диметилбутанол-2; 2,2,4-триметилпентанол-3; бутен-3-ол-2; 2-метилбутандиол-2,3.

Задание 3. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ и назовите их.

Задание 4. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: 3,3-диметилбутанол-2; 2-метилпентанол-2; 3-метилгексанол-2.

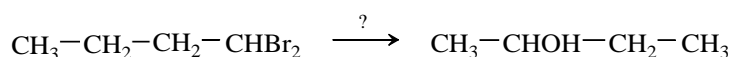
Задание 5. Получите из соответствующих галогенопроизводных бутантиол-2, пропантиол-2.

Задание 6. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого *втор*-бутила; б) 1-йодо-4-метилпентана? Назовите полученные соединения.

Задание 7. Какой одноатомный спирт получится при восстановлении изобутаналя?

Задание 8. Реакцией Гриньяра получите следующие спирты: 2-метилпентанол-3; 2,3-диметилпентанол-3.

Задание 9. С помощью каких реакций можно осуществить превращение:



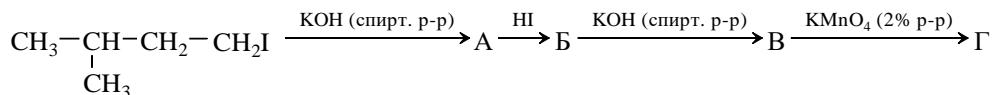
Задание 10. Напишите структурные формулы следующих соединений и расположите их в порядке уменьшения кислотности: а) этиловый спирт и этилмеркаптан; б) метиловый, *трет*-бутиловый и изопропиловый спирты; в) бутанол-2, этиленгликоль и глицерин.

Задание 11. Какой спирт из каждой пары будет проявлять более сильные кислотные свойства: а) $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{H}_2\text{OH}$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$?

Задание 12. Какой продукт получится при межмолекулярной дегидратации 2-метилбутанола-1?

Задание 13. Напишите схемы реакций окисления *втор*-бутилового спирта и 2-метилбутанола-1.

Задание 14. Осуществите цепочку превращений:



- Задание 15.* По какому механизму (S_N1 или S_N2) будут протекать реакции пропанола-1 и 3-метилпентанола-3 с бромистым водородом?
- Задание 16.* Продукт дегидратации пентанола-2 окислен (реакция Вагнера). Полученное соединение обработано уксусным ангидридом. Напишите реакции.
- Задание 17.* Чем обусловлена необходимость кислотного катализа в реакциях нуклеофильного замещения в ряду спиртов?
- Задание 18.* Чем обусловлены более «кислые» свойства тиолов по сравнению со спиртами?
- Задание 19.* Получите пропантиол-2 из соответствующего непредельного углеводорода. Напишите для пропантиола-2 реакцию образования тиолята натрия и реакцию окисления.
- Задание 20.* Какие продукты образуются при окислении этантиола в «мягких» и «жестких» условиях?
- Задание 21.* С помощью каких реакций можно отличить первичные, вторичные и третичные спирты? Какая реакция лежит в основе отличия одноатомных спиртов от многоатомных? ИК-спектральный анализ спиртов.

Лабораторное занятие 12. Фенолы, простые эфиры, сульфиды

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация, номенклатура и изомерия фенолов, простых эфиров и сульфидов.
2. Способы получения фенолов, простых эфиров и сульфидов.
3. Реакционная способность фенолов:
 - 3.1. Реакции по О-Н связи: образование фенолятов, образование простых эфиров, получение сложных эфиров.
 - 3.2. Реакции по ароматическому ядру: нитрование, галогенирование, сульфирование, оксиметилирование.
4. Реакционная способность простых эфиров: образование оксониевых солей, нуклеофильное расщепление йодистоводородной кислотой, окисление с образованием перекисных и гидроперекисных соединений.
5. Реакционная способность сульфидов, реакции окисления тиоэфиров.
6. Методы идентификации фенолов, простых эфиров и сульфидов.
7. Многоатомные спирты, особенности их химического поведения.
8. Непредельные спирты, прототропная таутомерия енолов (виниловый спирт). Правило Эльтекова.
9. Многоатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.
3. Пользуясь описанием опытов, проделанных на занятиях по разделу «Галогеноуглеводороды, гидроксипроизводные углеводородов и их тиоаналоги», составить наиболее рациональные схемы анализа нижеперечисленных веществ: этилхлорид, тетрахлорид углерода, хлороформ, хлорбензол, хлористый бензил, метанол, этанол, бутанолы (разные), бензиловый спирт, этиленгликоль, глицерин, фенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), α -нафтол, β -нафтол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, флороглюцин. Для этого решить следующие вопросы:
 - а) с какими из реагентов (выберите номера из списка) будет взаимодействовать каждое из соединений;
 - б) какие из реакций можно использовать для качественного и количественного анализа (идентификации) этих соединений (перечень номеров из списка);
 - в) напишите уравнения реакций из пункта «б», соединения назовите;
 - г) укажите тип реакций взаимодействия указанных соединений с выбранными Вами реагентами (гидролиз, окисление, восстановление, отщепление, A_R , A_N , A_E , S_R , S_N , S_E).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Галогено-, тио- и гидроксипроизводные углеводородов» необходимо повторить материал занятий № 10, 11.

Список реагентов, применяемых в органической химии

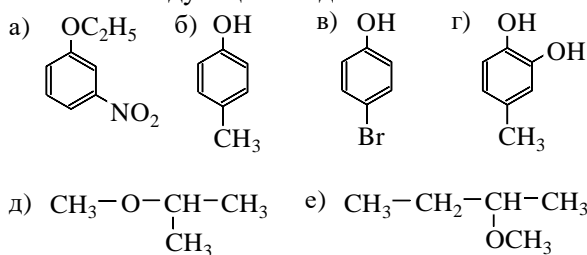
- | | |
|---|--|
| 1 Концентрированная серная кислота. | 20 Нитрит натрия (HCl). |
| 2 Концентрированная соляная кислота. | 21 Бихромат калия (серная кислота). |
| 3 Концентрированная азотная кислота. | 22 H_2O (H^+ , нагревание). |
| 4 Азотная кислота разбавленная, нагревание. | 23 Диоксид серы (O_2 , УФ-облучение). |
| 5 Концентрированная серная кислота (дымящая.) | 24 Водород (никель, платина). |
| 6 Раствор Люголя (йод в йодиде калия). | 25 O_2 (Ag). |
| 7 Раствор хлорида железа (III). | 26 O_3 . |
| 8 Спиртовой раствор гидроксида калия, нагревание. | 27 Бромоводород (HBr). |
| 9 Аммиачный раствор оксида серебра, нагревание. | 28 MnO_4^- , 20 °C. |
| 10 Бром (на свету, нагревание). | 29 MnO_4^- , H^+ , нагревание. |
| 11 Бром (раствор CCl_4). | 30 O_2 (V_2O_5 , нагревание). |
| 12 Бром (хлорид алюминия (III)). | 31 Концентрированная серная кислота, нагревание. |
| 13 Бром (H_2O). | 32 Металлический натрий. |
| 14 Вода (сульфат ртути (II)). | 33 Этанол (избыток, серная кислота). |
| 15 Нитрующая смесь. | 34 Этанол (серная кислота, избыток). |
| 16 $CHCl_3$ (хлорид алюминия (III)). | 35 Уксусная кислота (нагревание). |

- 17 $\text{CH}_3\text{COC1}$ (хлорид алюминия (III)).
 18 CuCl (аммиак)
 19 CH_3Cl (хлорид алюминия - III),

- 36 Сульфат меди (гидроксид натрия) (растворы).
 37 Концентрированная йодистоводородная кислота.
 38 Хлорид железа (III), раствор.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите следующие соединения:



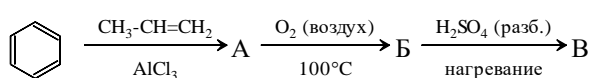
Задание 2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-нитрофенола, б) *m*-бромфенола, в) *o*-крезола, г) *n*-метокситолуола, д) бутилэтилового эфира, е) 2-метоксибутана, ж) 2-этоксипропана, з) диметилсульфида, и) 1-метилтиопропана.

Задание 3. Какие виды изомерии встречаются у простых эфиров и сульфидов? Дайте определение понятия «метамерия».

Задание 4. Из пропилового спирта через стадию образования галогенопроизводного получите: а) диизопропиловый эфир, б) дипропилсульфид.

Задание 5. Какие соединения получатся при щелочном гидролизе *o*-нитрохлорбензола и 2,4,6-тринитрохлорбензола?

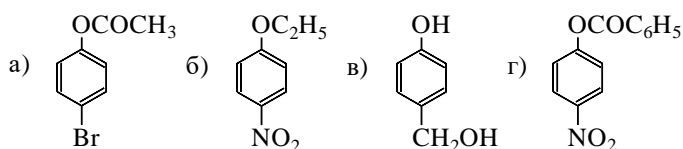
Задание 6. Напишите формулы строения промежуточных и конечного продуктов в следующем синтезе:



Задание 7. Кислотно-основные свойства фенолов. Запишите структурные формулы соединений и расположите их в порядке убывания кислотных свойств: а) *n*-крезол, б) *n*-нитрофенол, в) *n*-хлорофенол, г) 2,4-динитрофенол, д) 2,4,6-тринитрофенол.

Задание 8. Получите из бензола анизол и напишите его реакцию с бромом.

Задание 9. Предложите схемы превращения фенола в следующие соединения:



Задание 10. Напишите структурную формулу ароматического соединения состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_4$, которое с FeCl_3 дает фиолетовое окрашивание. При сплавлении с щелочью и последующем подкислении оно образует соединение $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, при окислении которого получается *o*-бензохинон.

Задание 11. Соединение состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ не растворяется в воде и растворе гидрокарбоната натрия, метилируется диметилсульфатом в щелочной среде, но не ацетируется уксусной кислотой. При действии избытком бромной воды оно превращается в соединение состава $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$. Какое строение имеет исходное соединение?

Задание 12. Соединение А, полученное методом щелочного плавления из бензодисульфата натрия, входит в состав дезодорантов тела. Оно относительно устойчиво к окислению, с раствором хлорида железа (III) дает темно-фиолетовое окрашивание. При взаимодействии с диметилсульфатом, а также уксусным ангидридом в щелочной среде образует два ряда производных (полных и неполных эфиров). Для количественного определения этого соединения используется реакция нитрозирования с образованием динитрозопроизводного. Какое строение имеет соединение А? Напишите схемы превращений.

Задание 13. Оксиметилирование фенола и образование фенолформальдегидных смол.

Задание 14. Приведите схемы общих и специфических реакций для фенольной и спиртовой гидроксильных групп в молекуле *o*-гидроксибензилового спирта, применяемого в качестве антисептика.

- Задание 15.* На бутиловый спирт подействуйте пятихлористым фосфором, затем на полученное соединение этилатом натрия. Напишите схему реакции полученного соединения с HI (при нагревании) и с HCl.
- Задание 16.* В ряду антропогенных источников загрязнения окружающей среды значительное место занимает тетраэтилсвинец выхлопных газов автотранспорта. Для замены его предложено соединение состава $C_5H_{12}O$. Установите строение этого соединения, если известно, что оно не взаимодействует с металлическим натрием при комнатной температуре, при нагревании его с эквимолекулярным количеством бромоводородной кислоты образуется бромалкан и спирт, который легко обнаруживается с помощью реактива Лукаса, не окисляется хромовой кислотой.
- Задание 17.* Напишите реакции окисления диэтилсульфида: а) пероксидом водорода, б) дымящей азотной кислотой.
- Задание 18.* Какими реакциями можно идентифицировать простые эфиры и фенолы?
- Задание 19.* Укажите особенные свойства этиленгликоля (этандиола-1,2) и глицерина (пропантриола-1,2,3).
- Задание 20.* Приведите схему прототропной таутомерии на примере винилового спирта (этенала).
- Задание 21.* Винилацетат, поливинилацетат, поливиниловый спирт. Напишите реакции получения указанных соединений.
- Задание 22.* Какие реакции можно использовать для идентификации многоатомных фенолов?

Раздел 5. Амины, диазо-, азо- и оксопроизводные углеводов

Лабораторное занятие 13. Амины

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация, номенклатура, изомерия аминов.
2. Способы получения аминов.
3. Реакционная способность аминов:
 - а) кислотнo-основные свойства;
 - б) амины как нуклеофильные реагенты;
 - в) образование оснований Шиффа;
 - г) изонитрильная проба;
 - д) влияние аминoгруппы на ароматическое кольцо;
 - е) реакции аминов с азотистой кислотой.
4. *n*-Аминофенол и его производные.
5. Сульфаниловая кислота. Способ получения и общий принцип строения.
6. Методы идентификации аминов.

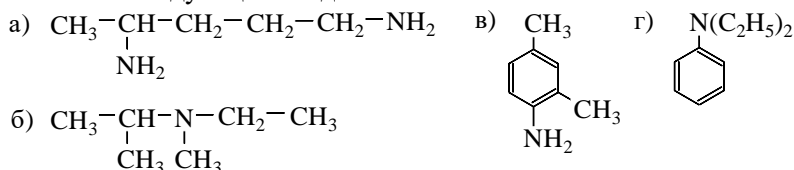
Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. По каким признакам можно классифицировать амины? Приведите примеры.

Задание 2. Назовите следующие соединения:



Задание 3. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изобутилдиметиламина; б) 2-метилпентандиамина-1,5; в) *n*-толуидина; г) *m*-фенилендиаминa; д) солянокислого диметиланилина.

Задание 4. Получите изобутиламин, используя в качестве исходных веществ: а) изопропиловый спирт; б) изомасляную кислоту; в) изовалериановую кислоту.

Задание 5. Какие амины получатся при восстановлении следующих нитросоединений: а) *n*-нитрохлорбензола; б) *m*-нитроэтилбензола; в) *n*-метоксинитробензола? Назовите эти амины.

Задание 6. Как выражены кислотные свойства аминов? В чем они проявляются?

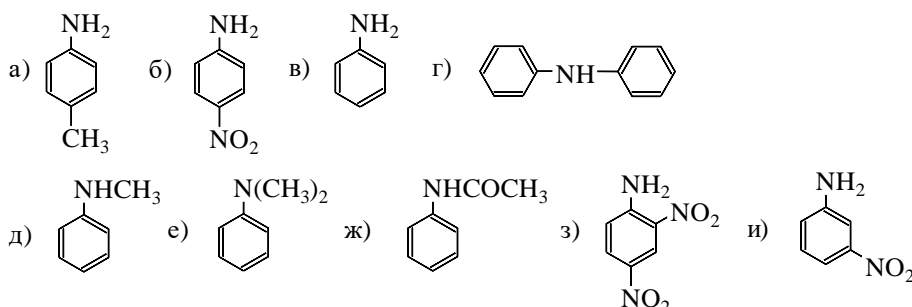
Задание 7. Почему амины являются основаниями? В чем проявляются основные свойства аминов? Как они изменяются у различных представителей?

Задание 8. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: метиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламмония, мочеви́на, сукцинимид.

Задание 9. Сравните основные свойства следующих соединений:
 $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$; *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

Задание 10. Охарактеризуйте основные свойства анилина. Объясните различия основных свойств анилина ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=4,6$) и метиламина ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=10,6$).

Задание 11. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основных свойств:



- Задание 12. Как можно осуществить алкилирование и ацилирование аминов? Каково практическое применение этих реакций? Получите любым способом пентанамин-2 и напишите для него реакции с соляной кислотой, азотистой кислотой и уксусным ангидридом.
- Задание 13. Как реагируют первичные амины с альдегидами? Напишите реакцию взаимодействия метиламина с уксусным альдегидом. Каково практическое применение данной реакции?
- Задание 14. Что получится при действии на метиламин хлороформа и спиртового раствора щелочи при нагревании? Укажите значение этой реакции.
- Задание 15. Какой из следующих аминов будет давать положительную изонитрильную реакцию: а) *m*-толуидин; б) *N*-бутиламин; в) диметиланилин? Напишите схемы реакций.
- Задание 16. Рассмотрите строение молекулы анилина. Как изменена электронная плотность в молекуле этого соединения и почему?
- Задание 17. Ориентантом какого рода является аминогруппа в нейтральной и кислой средах? Приведите примеры реакций электрофильного замещения для *o*-толуидина. Как влияет ацилирование аминогруппы на направление и скорость реакций электрофильного замещения?
- Задание 18. Почему нельзя непосредственно действовать на анилин нитрующей смесью? Какая стадия должна предшествовать действию нитрующей смеси?
- Задание 19. Как реагируют с азотистой кислотой следующие амины: а) анилин; б) *o*-толуидин; в) бензиламин; г) *N*-этиланилин; д) триэтиламин.
- Задание 20. Одной из стадий метаболических превращений в организме биогенного амина дофамина – 2-(3',4'-дигидроксифенил)этиламина – является реакция алкилирования. Напишите схемы реакций *C*-, *O*- и *N*-метилирования дофамина.
- Задание 21. Один из метаболитов лекарственного средства фенамина $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$ является продукт его *N*-метилирования. Напишите схему этой реакции. Какое из веществ – фенамин или его метаболит – обладает большей основностью? Сравните поведение этих веществ при взаимодействии с азотистой кислотой. Какое из них будет давать положительную изонитрильную пробу?
- Задание 22. С помощью каких реакций можно различить анилин, циклогексиламин и *N*-метиланилин? Приведите схемы этих реакций.
- Задание 23. Какие производные *n*-аминофенола применяются в медицине?
- Задание 24. Почему при синтезе белого стрептоцида аминогруппу в молекуле анилина необходимо предварительно ацилировать?
- Задание 25. Какие из химических реакций можно использовать для идентификации аминов?
- Задание 26. С помощью каких реакций можно различить следующие пары соединений: а) пропиламин и метилэтиламин; б) бутиламин и диметилэтиламин; в) диэтиламин и пропионилметиламин?
- Задание 27. С помощью каких реакций можно различить *n*-толуидин, *N*-этиланилин, диэтиланилин, бензиламин?
- Задание 28. Какие физические методы используют для идентификации аминов?
- Задание 29. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$, взаимодействующего с хлороводородом, не вступающего в реакции с азотистой кислотой и хлористым ацетилом. В ИК-спектре этого соединения имеются валентные колебания в области $1030-1230\text{ см}^{-1}$ (дублет).
- Задание 30. Установите строение вещества $C_4H_{11}N$, которое при взаимодействии с азотистой кислотой превращается в соединение $C_4H_{10}O$, окисляющееся главным образом в бутаналь.

Лабораторное занятие 14. Диазо- и азосоединения

Вопросы для самоподготовки

1. Диазо- и азосоединения. Определение, классификация и номенклатура.
2. Получение диазосоединений:
 - а) условия проведения реакции;
 - б) механизм реакций;
 - в) строение солей диазония.
3. Химические свойства солей диазония:
 - 3.1. Реакции, идущие с выделением азота. Синтетические возможности реакции.
 - 3.2. Реакции, идущие без выделения азота:
 - а) восстановление;
 - б) азосочетание как реакция электрофильного замещения (факторы, влияющие на скорость реакции, условия сочетания с аминами и фенолами).
4. Значение реакций диазотирования и азосочетания в химии, фармации и медицине.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.** Чем различаются по строению диазо- и азосоединения? Какие из структурных формул $[C_6H_5N \equiv N^+]Cl^-$, $CH_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CH_3$, $Cl-C_6H_4-N=N-OH$ отвечают диазо-, а какие азосоединениям? Назовите эти соединения.
- Задание 2.** Напишите структурные формулы следующих соединений: а) хлористого *n*-нитробензолдиазония; б) хлористого 3,4-диметилбензолдиазония; в) *n*-аминоазобензола.
- Задание 3.** Дайте определение реакции диазотирования. В каких условиях она проводится и почему?
- Задание 4.** Укажите, какие из следующих аминов могут давать соли диазония: а) *n*-толуидин; б) *N*-этиламин; в) пропиламин; г) сульфаниловая кислота; д) бензиламин; е) *N,N*-диметиланилин.
- Задание 5.** Какие диазотирующие агенты может образовывать азотистая кислота в кислой среде? Приведите схемы реакций, охарактеризуйте силу диазотирующих агентов.
- Задание 6.** Напишите схему диазотирования *n*-толуидина в кислой среде. Рассмотрите механизм этой реакции. В какой форме реагирует амин и азотистая кислота? Какова роль минеральной кислоты? Почему реакция ведется при низкой (0-5°C) температуре?
- Задание 7.** Расположите по увеличению активности в реакции диазотирования следующие амины: *o*-толуидин, *n*-метоксанилин, *n*-броманилин, анилин, 2,4-динитроанилин.
- Задание 8.** Каково строение солей диазония? На примере *n*-метилбензолдиазоний хлорида покажите, какие изменения в строении этой соли происходят при переходе от кислой к нейтральной и щелочной средам.
- Задание 9.** Что вы можете рассказать о химических свойствах солей диазония? Почему соли диазония не хранятся?
- Задание 10.** Из *o*-толуидина получите *o*-толуолдиазония хлорид и напишите для него реакции с йодистым калием, метиловым спиртом при нагревании. Укажите механизм реакций солей диазония, идущих с выделением азота.
- Задание 11.** Расскажите о синтетических возможностях реакций солей диазония, идущих с выделением азота. В чем ценность этих реакций?
- Задание 12.** Получите 1,3,5-трибромбензол из анилина.
- Задание 13.** Действием каких реагентов можно заменить диазониевую группу на йод и фтор? Напишите схему получения фторбензола из анилина.
- Задание 14.** Напишите схему получения из бензола *m*-бромфторбензола.
- Задание 15.** Проведите восстановление цинковой пылью в уксусной кислоте следующих соединений: а) $[C_6H_5N \equiv N^+]Cl^-$; б) $[n-CH_3C_6H_4N \equiv N^+]Cl^-$.
- Задание 16.** Какую реакцию называют реакцией азосочетания? Приведите схемы взаимодействия хлористого фенилдиазония с: а) фенолом; б) *o*-толуидином.

- Задание 17.** В какой форме реагирует диазосоединение с ароматическими аминами и фенолами? К какому типу реакций (по механизму) относится азосочетание?
- Задание 18.** В какой среде следует проводить азосочетание солей диазония с фенолами и ароматическими аминами? Чем объясняется необходимость создания определенной концентрации ионов водорода (pH)?
- Задание 19.** Охарактеризуйте влияние заместителей в ароматическом кольце диазосоединений на скорость азосочетания. Приведите примеры.
- Задание 20.** Сравните активность в реакции азосочетания следующих пар диазокатионов:
 а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\equiv\text{N}^+$ и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}^+$; б) $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}^+$ и $n\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}^+$;
 в) $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}^+$ и $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}^+$.
- Задание 21.** Расположите в ряд по увеличению активности в реакции азосочетания с хлористым бензолдиазонием следующие соединения: а) *o*-нитрофенол, *m*-хлорфенол, 2,6-динитрофенол, фенол, *m*-крезол, *n*-крезол; б) *m*-толуидин, *m*-нитроанилин, 3,5-динитроанилин, анилин, *N,N*-диметиланилин.
- Задание 22.** Какие азосоединения относятся к красителям? Что такое диазо- и азосоставляющая красителя?
- Задание 23.** Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения азокрасителя метилового оранжевого:
- $$\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$$
- Задание 24.** Напишите структурные формулы азокрасителей, если известно, что при восстановлении их были получены: а) *n*-аминофенол и *n*-толуидин; б) *n*-толуидин и *n*-аминодиметиланилин.
- Задание 25.** Скорости реакций азосочетания трех солей диазония с *N,N*-диметиланилином находятся в соотношении 1300:1:0,4. Расположите эти соли в соответствии с приведенной последовательностью, если известно, что одна из них является бензолдиазоний хлоридом, а две другие отличаются от первой наличием в *пара*-положении либо нитрогруппы, либо метильной группы. Напишите схему реакции азосочетания наиболее реакционной из этих солей с диметиланилином. По какому механизму протекает эта реакция?
- Задание 26.** Охарактеризуйте значение реакций диазотирования и азосочетания в синтетической органической химии, фармации и медицине.

Лабораторное занятие 15. Альдегиды, кетоны

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация, номенклатура и изомерия альдегидов и кетонов.
2. Способы получения альдегидов и кетонов.
3. Реакционная способность альдегидов и кетонов.
4. Реакции нуклеофильного присоединения;
 - а) электронный механизм реакции нуклеофильного присоединения (A_N);
 - б) реакции взаимодействия с реактивом Гриньяра;
 - в) реакция образования оксинитрилов;
 - г) механизм образования полуацеталей и ацеталей, кислотный катализ;
 - д) реакции присоединения воды;
 - е) влияние электронных и стерических эффектов на протекание A_N реакций.
5. Реакции присоединения-отщепления:
 - а) реакции взаимодействия с гидроксиламином, фенилгидразином, с семикарбазидом, тиосемикарбазидом, PCl_5 ;
 - б) образование иминов, оснований Шиффа.
6. Влияние оксогруппы на углеводородный радикал:
 - а) реакции с участием подвижного атома водорода (СН-кислотный центр); альдольная конденсация, кротоновая конденсация;
 - б) галоформные реакции, хлораль, хлоралгидрат, йодоформ;
 - в) ориентирующее и дезактивирующее влияние оксогруппы в реакциях электрофильного замещения.
7. Реакции окисления, восстановления и полимеризации.
8. Методы идентификации альдегидов и кетонов. Отдельные представители.

Письменные задания

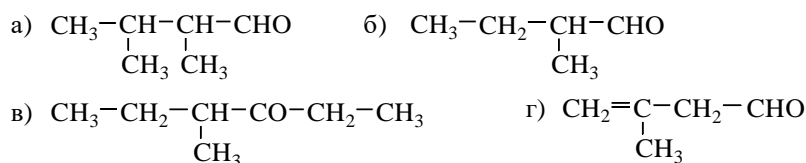
1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите по международной номенклатуре уксусный, изомасляный, кротоновый альдегиды, ацетон, метилэтилкетон.

Задание 2. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов общей формулы $C_5H_{10}O$ и назовите их.

Задание 3. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:



Задание 4. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования бутанола-1, бутанола-2, 2-метилпентанола-3?

Задание 5. Из соответствующих дигалогенопроизводных получите пропаналь, 3-метилбутанон-2.

Задание 6. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить 3-метилбутаналь?

Задание 7. Рассмотрите механизм реакции взаимодействия уксусного альдегида с синильной кислотой.

Задание 8. Напишите реакцию изопропилметилкетона с бисульфитом натрия.

Задание 9. Напишите реакцию взаимодействия бутанала с метилмагниййодидом.

Задание 10. Из пропионового альдегида получите 1,1-диметоксипропан.

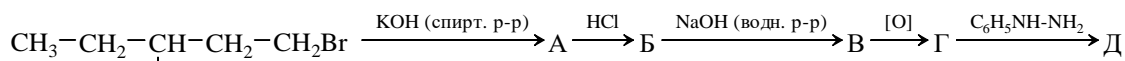
Задание 11. Напишите схему реакции гидратации трихлоруксусного альдегида.

Задание 12. Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях A_N формальдегид, уксусный альдегид, ацетон.

Задание 13. Напишите схемы реакций пропанала, бутанона и метилфенилкетона с фенилгидразином и

гидроксиламином.

Задание 14. Напишите формулы строения промежуточных и конечного соединения в следующей схеме:



Задание 15. Напишите реакции альдольной и кротоновой конденсации для следующих альдегидов: пропаналя, бутаналя, метилпропаналя, 2-метилбутаналя, 2,2-диметилпропаналя. Укажите, все ли перечисленные альдегиды будут участвовать в альдольной и кротоновой конденсации. На одном из примеров приведите механизм конденсации в слабощелочной среде.

Задание 16. Напишите реакцию альдольной конденсации продуктов озонлиза 2-метилгексена-2.

Задание 17. Рассмотрите галоформные реакции на примерах взаимодействия уксусного альдегида и ацетона с йодом в щелочной среде.

Задание 18. Сравните реакционную способность в реакциях электрофильного замещения *о*-толуилового альдегида и *п*-нитробензальдегида.

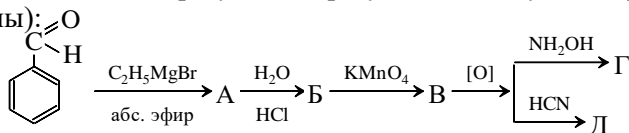
Задание 19. Напишите реакции полимеризации формальдегида и уксусного альдегида с образованием параформа и паральдегида.

Задание 20. Напишите уравнения реакций оксидоредукции для бензальдегида (реакция Канницаро) и бензоиновой конденсации.

Задание 21. Приведите схемы реакций окисления формальдегида и бензальдегида аммиачным раствором окиси серебра.

Задание 22. Какие соединения образуются при окислении 3-метилбутанона-2?

Задание 23. Какие соединения образуются в результате следующих реакций (напишите структурные формулы):



Задание 24. Определите строение вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно дает гидросульфитное соединение, реагирует с гидроксиламином, дает реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомасляную кислоту.

Задание 25. Соединение состава $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ образует фенилгидразон, оксим, окрашивания с фуксинсернистой кислотой не дает, при окислении образует пропионовую и масляную кислоты. Определите строение исследуемого соединения. Напишите уравнения реакций.

Лабораторное занятие 16. Взаимосвязь строения и реакционной способности аминов, диазо-, азо- и оксосоединений.

Вопросы для самоподготовки

1. *n*-Аминофенол и его производные (фенацетин, фенетидин, парацетамол).
2. Сульфаниловая кислота. Получение, свойства. Сульфаниламиды, получение. Общий принцип строения сульфаниламидных препаратов.
3. Основные положения электронной теории цветности органических соединений.
4. Хиноны. Получение, свойства.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.
3. Пользуясь описанием опытов, проделанных на занятиях по разделу «Амины, диазо-, азо- и оксопроизводные углеводов», составить наиболее рациональные схемы анализа нижеперечисленных веществ: анилина, метиламина, дифениламина, *n*-аминофенола, белого стрептоцида (*n*-аминобензолсульфамида), сульфаниловой кислоты, формальдегида, ацетона, бензальдегида, ацетальдегида, ацетофенона, акролеина. Для этого решить следующие вопросы:
 - а) какие из реакций можно использовать для качественного и количественного анализа (идентификации) этих соединений;
 - б) напишите уравнения реакций из пункта «а», соединения назовите;
 - в) укажите тип реакций взаимодействия указанных соединений с выбранными Вами реагентами (гидролиз, окисление, восстановление, отщепление, A_R , A_N , A_E , S_R , S_N , S_E).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Амины, диазо-, азо- и оксосоединения» необходимо повторить материал занятий № 13, 14, 15.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.** Перечислите свойства *n*-аминофенола как бифункционального соединения. Напишите реакции получения *n*-фенетидина. Приведите реакцию *N*-ацетилирования (получение фенацетина).
- Задание 2.** Напишите реакцию получения сульфаниловой кислоты, охарактеризуйте её кислотные свойства сравнительно с бензолсульфокислотой.
- Задание 3.** Приведите уравнения реакций получения стрептоцида. Почему при синтезе белого стрептоцида аминогруппу в анилине необходимо предварительно ацилировать? По какой общей схеме построены сульфаниламидные препараты?
- Задание 4.** Какое свойство сульфаниламидов обуславливает их растворимость в щелочах? Приведите структурную формулу продукта взаимодействия сульфаниламида со щелочью.
- Задание 5.** Приведите основные положения электронной теории цветности.
- Задание 6.** Объясните наличие окраски у тетрацена, нитрофенолов, нитроанилинов.
- Задание 7.** Водный раствор *n*-диметиламиноазобензола ярко-желтого цвета при добавлении разбавленной кислоты становится интенсивно красным. Какое химическое превращение вызывает изменение цвета?
- Задание 8.** Напишите уравнения реакций получения индикатора конго красного из бензола. На чем основано применение этого красителя в качестве индикатора?
- Задание 9.** Дайте общую характеристику химических свойств 1,4-бензохинона. Напишите его реакции с Br_2 , HCN , NH_2OH , $NaHSO_3$.
- Задание 10.** Приведите схемы превращений: а) нитробензола в 1,4-бензохинон; б) 1,4-бензохинона в диметилловый эфир гидрохинона; в) гидрохинона в хлоранил (2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон).

Раздел 6. Карбоновые кислоты

Лабораторное занятие 17. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация, номенклатура и изомерия карбоновых кислот.
2. Способы получения карбоновых кислот.
3. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-аниона. Его устойчивость.
4. Кислотные свойства карбоновых кислот. Сравнительная характеристика кислотности алифатических и ароматических кислот. Зависимость кислотности от электронных эффектов заместителей.
5. Повышение СН-кислотности α -углеродного атома: галогенирование.
6. Получение функциональных производных:
 - а) Механизм нуклеофильного замещения у тригонального атома углерода. Роль кислотного катализа.
 - б) Сложные эфиры: получение, кислотный и щелочной гидролиз, аммонолиз.
 - в) Ангидриды и галогенангидриды кислот: получение, превращение в другие производные, сравнение ацилирующей способности с другими функциональными производными.
 - г) Амиды: строение, получение, кислотно-основные свойства, гидролиз, расщепление, дегидратация в нитрилы.
7. Дикарбоновые кислоты. Номенклатура, получение, кислотные свойства. Специфические свойства: декарбоксилирование, образование циклических ангидридов.
8. Методы идентификации карбоновых кислот.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

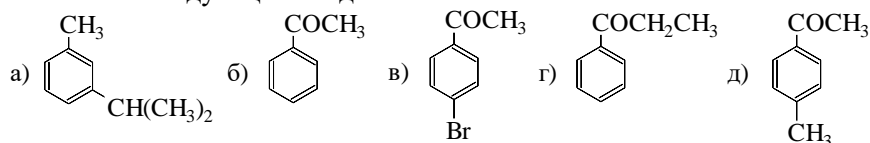
Задание 1. Дайте определение карбоновым кислотам и приведите признаки, по которым можно классифицировать их.

Задание 2. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:



Задание 3. Напишите структурные формулы соединений: а) 2,2-диметилпропановой кислоты; б) 2-метилпропен-2-овой кислоты; в) 2,3-диметилбутандиовой кислоты.

Задание 4. Перечислите способы получения карбоновых кислот. Какие получатся кислоты при окислении следующих соединений:



Задание 5. Какова электронная конфигурация атома С в карбоксильной группе и карбоксилат-ионе? Покажите пространственное строение карбоксилат аниона.

Задание 6. Какие факторы влияют на кислотные свойства карбоновых кислот? Расположите в порядке уменьшения кислотных свойств соединения: H_2O , $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3COOH .

Задание 7. У какого соединения из каждой пары сильнее выражены кислотные свойства: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$. Дайте объяснение.

Задание 8. Расположите в ряд по убыванию кислотных свойств следующие кислоты: бензойную, *n*-толуиловую, *m*-нитробензойную, *o*-нитробензойную, *n*-гидроксibenзойную, *n*-аминобензойную, *n*-хлорбензойную, 2,4-дихлорбензойную.

Задание 9. С помощью индуктивного и мезомерного эффектов опишите влияние карбоксильной группы на углеводородный радикал в кислотах: а) пропионовой, б) акриловой,

в) малоновой, г) янтарной. Какие атомы водорода в радикале наиболее активны?

Задание 10. Объясните, почему при бромировании карбоновых кислот (в присутствии фосфора) замещению подвергаются только атомы водорода при α -С-атоме?

Задание 11. Охарактеризуйте в общем виде химические свойства предельных карбоновых кислот. На примере уксусной кислоты и уксусного альдегида покажите наиболее существенные химические отличия карбоновых кислот от альдегидов.

Задание 12. Ниже приведены нуклеофильные реагенты, с которыми взаимодействует ацетальдегид: а) HCN, б) NaHSO₃, в) NH₃ (H₂O), г) C₂H₅OH (H⁺), д) C₂H₅MgBr. С какими из этих соединений и как будет реагировать уксусная кислота? Приведите схемы реакций. Объясните пониженную реакционную способность карбоновых кислот к нуклеофильным реагентам.

Задание 13. Напишите схему этерификации пропионовой кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Приведите механизм и с его помощью объясните следующие факты: а) в отсутствие минеральной кислоты реакция практически не идет; б) использование меченого метанола CH₃O¹⁸H приводит к эфиру, содержащему изотоп кислорода; в) добавление воды уменьшает выход эфира.

Задание 14. Приведите схемы и механизм кислотного и щелочного гидролиза этилпропионата. Объясните, почему щелочи катализируют только гидролиз сложных эфиров, но не их образование.

Задание 15. Какие соединения образуются при действии на этилацетат следующих реагентов: а) H₂O (H⁺); б) H₂O (NaOH); в) CH₃OH (H⁺); г) NH₃. Приведите уравнения реакций.

Задание 16. Напишите схемы реакций:



Назовите образующиеся продукты. Что получится, если на образовавшиеся соединения подействовать этиловым спиртом? Приведите уравнение одной из реакций.

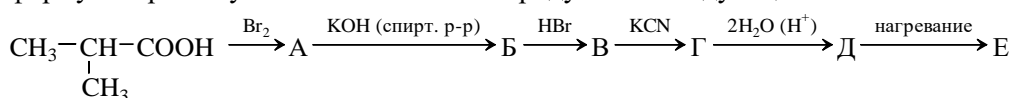
Задание 17. Какой химический процесс называется ацилированием? Приведите примеры реакций N- и O-ацилирования. Сопоставьте ацилирующую способность следующих соединений: уксусная кислота, ацетилгалогенид, этилацетат, ацетамид, уксусный ангидрид. Какие функциональные производные кислот являются наиболее сильными ацилирующими реагентами?

Задание 18. Назовите соединения, являющиеся продуктами следующих реакций: CH₃COCl + NH₃; CH₃CH₂COBr + CH₃NH₂. Сравните основные свойства продуктов с исходными аминами.

Задание 19. Назовите соединения, образующиеся из амида масляной кислоты со следующими веществами: а) H₂O (H⁺); б) Br₂ (H₂O); в) P₂O₅; г) HNO₂ (H₂O).

Задание 20. Сравните основные и кислотные свойства соединений: а) этиламина; б) ацетамида; в) N,N-диметилацетамида. Дайте объяснения.

Задание 21. Приведите схемы реакций получения дикарбоновых кислот. Напишите структурные формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



Задание 22. Как относятся к нагреванию щавелевая, метилмалоновая, этилянтарная и адипиновая кислоты?

Задание 23. В какой области ИК-спектра находятся полосы поглощения, вызванные колебаниями атомов карбоксильной группы? Можно ли по ИК-спектру различить валентные колебания OH-группы спирта и кислоты? Карбонильной группы кетона и кислоты?

Задание 24. Для каждой пары соединений приведите химическую реакцию, позволяющую отличить эти соединения: а) муравьиную и уксусную кислоты; б) пропионовую и акриловую кислоты; в) N,N-диметилацетамид и триметиламин; г) малоновую и пропионовую кислоты.

Задание 25. Приведите реакции, которые можно использовать для качественного различия соединений: а) бензойная кислота и бензиловый спирт; б) метилбензоат и n-толуиловая кислота; в) бензоилхлорид и хлорбензол.

Лабораторное занятие 18. Галогено-, гидрокси- и оксокислоты

Вопросы для самоподготовки

1. Галогенозамещенные кислоты.
 - а) Способы получения.
 - б) Повышение подвижности у α -углеродного атома.
 - в) Применение галогенозамещенных кислот в синтезах.
2. Гидроксикислоты. Номенклатура, изомерия, способы получения.
 - а) Свойства как гетерофункциональных соединений.
 - б) Специфические свойства α -, β -, γ -гидроксикислот.
 - в) Лактоны, лактиды: отношение к гидролизу.
3. Оксокислоты. Номенклатура, изомерия, способы получения.
 - а) Свойства как гетерофункциональных соединений.
 - б) Специфические свойства в зависимости от взаимного расположения функциональных групп.
 - в) Таутомерия β -оксокислот.
 - г) Ацетоуксусный эфир. Синтезы карбоновых кислот и кетонов на основе этого эфира.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Приведите структурные формулы кислот: а) 3-бром-2-метилпропановой, б) 2,3-дибромбутандиовой, в) 2,2,2-трифторэтановой, г) хлорангидрида хлоруксусной кислоты.

Задание 2. Напишите структурные формулы всех изомерных бромзамещенных пропановых кислот. Назовите их. Отметьте те, для которых возможно явление оптической изомерии.

Задание 3. Из пропионовой кислоты получите α -бромпропановую кислоту.

Задание 4. Получите β -бромпропановую и β -бромбутановую кислоты из акриловой и кротоновой кислот.

Задание 5. Напишите уравнения реакций α -бромпропионовой кислоты с H_2O , NH_3 , KCN , C_2H_5ONa . Объясните повышенную активность галогена в α -бромпропионовой кислоте в реакциях нуклеофильного замещения.

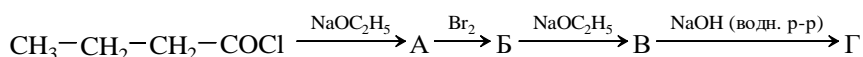
Задание 6. Для гидроксикислот состава $C_5H_{10}O_3$ напишите структурные формулы, укажите в формулах асимметрические атомы углерода. Гидроксикислоты назовите по заместительной номенклатуре.

Задание 7. Какие из следующих соединений оптически активны:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$; | б) $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$; |
| в) $HOCH_2-CHOH-CHO$; | г) $HOOC-CH_2-CHBr-COOH$; |
| д) $HOOC-CHOH-CH_2-COOH$; | е) $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-COOH$; |
| ж) $CH_2OH-CH_2-CH_2-COOH$. | |

Задание 8. Из пропионовой кислоты получите молочную и напишите для последней реакции: а) с уксусным ангидридом; б) с хлорангидридом фосфора (V); в) с этиловым спиртом (в присутствии минеральной кислоты).

Задание 9. Напишите структурные формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



Задание 10. Рассмотрите отношение к нагреванию простейших α -, β -, γ -гидроксикислот. Назовите образующиеся соединения и охарактеризуйте их химические свойства.

Задание 11. Напишите реакции γ -бутиролактона с указанными реагентами: а) H_2O ; б) $NaOH$ (H_2O), в) NH_3 (H_2O). Продукты реакций назовите.

Задание 12. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидо- и кетокислот, имеющих состав $C_4H_6O_3$.

Задание 13. Приведите структурные формулы следующих кислот: а) формилуксусной; б) α -кетопропионовой; в) α -метил- β -кетомасляной; г) α,α -диметил- β -кетовалериановой.

Назовите их по ИЮПАК.

- Задание 14.* Напишите реакции гидролиза 3,3-дибромбутановой и 2,2-дибромметилпентановой кислот.
- Задание 15.* Отметьте сходство и отличие химических свойств следующих пар соединений:
а) β -формилпропионовой и масляной кислот; б) γ -кетовалериановой и валериановой кислот. Приведите схемы реакций.
- Задание 16.* В какие соединения превращается пировиноградная кислота в следующих условиях:
а) NaHCO_3 ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H^+), нагревание; в) HCN ; г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$; г) 150°C , серная кислота (разбавл.); е) NaHSO_3 . Приведите уравнения реакций.
- Задание 17.* Какие соединения образуются при нагревании указанных кислот: а) α -кетокапроновой; б) α -метил- β -кетовалериановой; в) этилацетоуксусной?
- Задание 18.* На примере ацетоуксусного эфира рассмотрите механизм таутомерного кето-енольного превращения. Каково содержание таутомерных форм в условиях равновесия? Ответьте на следующие вопросы: 1) Почему содержание енола в чистом ацетоне менее 0,001 %, а в ацетилацетоне – 80 %. 2) Почему ацетоуксусный эфир в обычных условиях енолизирован на 7-8 %, а диметилацетоуксусный эфир практически не енолизируется?
- Задание 19.* С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте: а) масляную кислоту, б) пентанон-2.

Лабораторное занятие 19. Аминокислоты, пептиды, белки

Вопросы для самоподготовки

1. Аминокислоты. Номенклатура, классификация и стереоизомерия аминокислот.
2. Способы получения аминокислот.
3. Химические свойства аминокислот как гетерофункциональных соединений:
 - а) практически важные реакции по карбоксильной группе;
 - б) практически важные реакции по аминогруппе.
4. Специфические реакции α , β , γ -аминокислот.
5. Реакции, используемые в качественном и количественном анализе аминокислот.
6. Строение и свойства пептидной группы.
7. Первичная структура пептидов и белков. Определение аминокислотной последовательности пептидов и белков.
8. Представление о синтезе пептидов. Принципы «активации» и «защиты» аминокислот.
9. СН-кислотность малонового эфира. Участие малонового эфира в качестве нуклеофильного реагента в реакциях замещения у sp^3 -гибридизированного атома углерода.
10. Синтезы карбоновых и дикарбоновых кислот на основе малонового эфира.
11. Представители оксикислот: молочная, яблочная, лимонная, галловая, танин. Понятие о дубильных веществах.
12. Представители аминокислот: *n*-аминобензойная кислота и ее эфиры – анестезин, новокаин, дикаин.

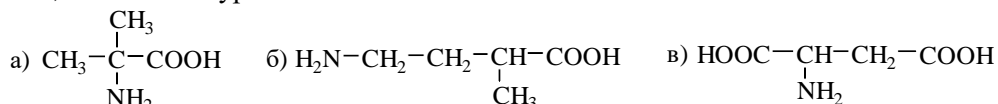
Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.
3. Пользуясь описанием опытов, проделанных на занятиях по разделу «Карбоновые кислоты», составить наиболее рациональные схемы анализа нижеперечисленных веществ: молочная, щавелевая, бензойная, винная кислоты, танин, фталевая кислота, ацетоуксусный эфир, уксусная, галловая, салициловая, ацетилсалициловая, аминуксусная, ПАБК, пировиноградная, малеиновая кислоты. Для этого решить следующие вопросы:
 - а) какие из реакций можно использовать для качественного и количественного анализа (идентификации) этих соединений;
 - б) напишите уравнения реакций из пункта «а», соединения назовите;
 - в) укажите тип реакций взаимодействия указанных соединений с выбранными Вами реагентами (гидролиз, окисление, восстановление, отщепление, A_R , A_N , A_E , S_R , S_N , S_E).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Карбоновые кислоты» необходимо повторить материал занятий № 17, 18.

Контрольные вопросы и задачи

Задание 1. Назовите приведенные ниже соединения. В каждом соединении укажите хиральный атом углерода. Приведите проекционные формулы Фишера и назовите эти соединения по D,L- и R,S-номенклатурам.



Задание 2. Для изомасляной кислоты напишите реакцию с бромом, а для полученного соединения – с избытком аммиака. Назовите продукты этих реакций.

Задание 3. Какие соединения образует α -аминопропионовая кислота при действии следующих веществ: а) NaOH (H_2O); б) HCl; в) CH_3OH (H^+); г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, нагрев.; е) NaNO_2 , HCl (0°C)?

Задание 4. Декарбоксилированием какой аминокислоты получается γ -аминомасляная кислота?

Задание 5. При действии азотистой кислоты на равные объемы растворов лизина и лейцина одинаковой концентрации из одной пробирки выделился вдвое больший объем азота, чем из другой. В какой пробирке находился раствор лизина?

Задание 6. Напишите схемы реакций треонина (α -амино- β -гидроксимасляной кислоты) с разбавлен-

ными растворами серной кислоты и гидроксида натрия и с раствором меди (II) сульфата в щелочной среде.

- Задание 7.** Подвергните нагреванию α -, β - и γ -аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.
- Задание 8.** Приведите схемы реакций, которые можно использовать для качественного и количественного определения аминокислот.
- Задание 9.** Какие дипептиды можно получить из аланина и глицина? Напишите эти дипептиды, используя трехбуквенные обозначения кислот. Приведите строение пептидной группы, объясните, почему её длина (0,132 нм) меньше длины связи C–N в аминах (0,147 нм). Рассмотрите механизм реакции гидролиза пептида.
- Задание 10.** Дайте определение первичной структуре пептидов и белков. Какие «концы» различаются в первичной структуре? Чем отличаются пептиды от белков?
- Задание 11.** Укажите методы, которые применяются для определения N- и C-концевых аминокислот в первичной структуре пептидов. Напишите схемы реакций 2,4-динитрофторбензола и фенилизотиоцианата с аспарагиновой кислотой. С какой целью применяются эти реакции?
- Задание 12.** Используя методы «защиты» и «активации» синтезируйте дипептид ала-гли.
- Задание 13.** Из уксусной кислоты получите диэтиловый эфир малоновой кислоты.
- Задание 14.** Рассмотрите строение малонowego эфира. Объясните, почему он является СН-кислотой? Какие реакции протекают при действии на этот эфир следующих реагентов: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ в спирте; б) NaNH_2 в аммиаке; в) H_2O (нагревание, H^+); приведите схемы реакций и назовите вещества.
- Задание 15.** Какие соединения образуются при взаимодействии натриймалонowego эфира с: а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; б) $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Проведите последующий гидролиз и декарбоксилирование полученных соединений. Рассмотрите механизм реакции «а».
- Задание 16.** Исходя из малонowego эфира, получите 3-метилбутановую и 2,3-диметилпентановую кислоты. Для этих кислот напишите реакцию с аммиаком. Полученные соединения подвергните нагреванию.
- Задание 17.** Исходя из малонowego эфира, получите этилбутандиовую и пентандиовую кислоты.
- Задание 18.** Предложите схему синтеза молочной кислоты из ацетальдегида.
- Задание 19.** Какие соединения образуются при нагревании (перегонке) лимонной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты? Напишите схемы реакций. Какими реакциями можно доказать образование этих продуктов?
- Задание 20.** Предложите схему синтеза анестезина (этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты) из толуола. Какие реакции можно предложить для идентификации функциональных групп в этом соединении?
- Задание 21.** Предложите схему синтеза новокаина (2'-(*N,N*-диэтиламино)этил-4-аминобензоата) из толуола. Есть ли общие этапы синтеза новокаина и анестезина (смотри вопрос № 20)? Какими реакциями можно доказать наличие первичной аминогруппы в этих соединениях?
- Задание 22.** Дикаин (2'-диэтиламиноэтиловый эфир 4-бутиламинобензойной кислоты) можно отличить от новокаина реакцией с азотистой кислотой. Для одного из этих соединений выпадает нитрозосоединение желтого цвета. Напишите схемы реакций взаимодействия дикаина и новокаина с азотистой кислотой. Продукты реакций назовите.
- Задание 23.** Для идентификации какой функциональной группы новокаина можно использовать реакцию азосочетания? Напишите схему реакции. Можно ли с помощью этой реакции отличить новокаин от анестезина?

Раздел 7. Углеводы

Лабораторное занятие 20. Моносахариды

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация углеводов.
2. Стереоизомерия моносахаридов:
 - а) D- и L-ряды. Энантиомеры, диастереомеры, эпимеры, аномеры. Различия и общность физических и химических свойств.
 - б) Окси-, оксотавтомерия, размер оксидного цикла (фуранозы и пиранозы).
 - в) α и β -Аномеры, соотношение таутомерных форм моносахаридов.
3. Производные моносахаридов.
4. Химические свойства моносахаридов:
 - а) O-, N- и S-гликозиды, их свойства как ацеталей.
 - б) Реакции с участием гидроксильных групп: сахарат меди, простые и сложные эфиры, их отношение к гидролизу.
 - в) Реакции окисления моносахаридов: получение гликоновых, гликаровых и гликуроновых кислот.
 - г) Восстановление моносахаридов, ксилит, сорбит и их производные.
 - д) Взаимные переходы альдоз и кетоз (эпимеризация в щелочной среде).
 - е) Качественные реакции обнаружения гексоз и пентоз.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Дайте определения следующим терминам: а) углеводы, б) моносахариды. К каким классам соединений они относятся?
- Задание 2.* По каким признакам можно классифицировать моносахариды?
- Задание 3.* Перечислите причины существования различных моноз.
- Задание 4.* Конфигурация какого хирального атома определяет принадлежность к D- или L-стереохимическим рядам? Дайте определение аномеров и эпимеров и напишите конформационные формулы α - и β -D-глюкопиранозы, α - и β -D-галактопиранозы.
- Задание 5.* Напишите структурные формулы альдогексозы и кетогексозы. Сколько стереоизомеров возможно в каждом случае? Приведите фишеровские проекции природных моноз: D-глюкозы, D-галактозы, D-маннозы и D-фруктозы.
- Задание 6.* D-глюкоза относится к D-ряду из-за конфигурации пятого атома углерода. Почему обращение конфигурации у пятого атома углерода не приводит к превращению D-глюкозы в L-глюкозу? Что произойдет при таком обращении?
- Задание 7.* Приведите фуранозные и пиранозные циклические формулы D-глюкозы. Какая форма более устойчива и почему? Какой атом углерода называют аномерным и почему? Что такое α - и β -аномеры?
- Задание 8.* Нарисуйте структурные формулы Хеуорса для α - и β -D-глюкопираноз. Приведите кресловидные конформации этих аномеров. Какой аномер более устойчив и почему?
- Задание 9.* Приведите схемы циклоцепного таутомерного превращения D-глюкозы и D-фруктозы в водных растворах. Назовите все формы этих сахаров. Что такое мутаротация?
- Задание 10.* Приведите для β -D-галактопиранозы строение ее диастереомеров: аномера, энантиомера, эпимера по C₂ и по C₄.
- Задание 11.* Напишите формулу аскорбиновой кислоты (витамина C). Из какого соединения ее получают в промышленности?
- Задание 12.* Какими химическими свойствами характеризуются моносахариды? Приведите химические реакции, которые доказывают наличие в молекуле глюкозы: а) альдегидной группы; б) пяти гидроксильных групп; в) полуацетального (гликозидного) гидроксила. Объясните, почему при комнатной температуре глюкоза не дает реакции с

фуксинсернистой кислотой?

- Задание 13.* Напишите реакции получения гликозидов при взаимодействии метилового спирта с β -D-глюкопиранозой.
- Задание 14.* Напишите реакции взаимодействия D-рибофуранозы с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и метилйодидом. Проведите гидролиз метил-2,3,4,6-тетра-O-метил- β -D-глюкопиранозидов в кислой среде.
- Задание 15.* Напишите реакцию 2- β -D-дезоксирiboфуранозы с избытком уксусного ангидрида, с этиламино. К какому типу гликозидов относятся полученные соединения? Назовите их. Будут ли они гидролизываться?
- Задание 16.* Напишите реакции D-глюкозы со следующими веществами: а) $\text{Br}_2 (\text{H}_2\text{O})$; б) HNO_3 ; в) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.
- Задание 17.* Какой реакцией можно доказать наличие в молекуле монозы нескольких (двух и более) гидроксигрупп?
- Задание 18.* D-фруктоза дает реакцию серебряного зеркала, хотя в ней нет альдегидной группы. Какие соединения в действительности реагируют с аммиачным раствором оксида серебра?
- Задание 19.* Напишите реакции D-глюкозы, D-маннозы и D-фруктозы с фенилгидразином, взятым в избытке. Почему во всех случаях образуется один и тот же озазон?
- Задание 20.* Какие Вы знаете качественные реакции для определения пентоз и гексоз?
- Задание 21.* Приведите реакции, с помощью которых можно отличить D-глюкозу от D-фруктозы.
- Задание 22.* D-глюконовая кислота образует в растворе циклические соединения. Напишите схему этих превращений и укажите, по какому механизму они протекают. Относится ли этот процесс к таутомерным превращениям?

Лабораторное занятие 21. Олиго- и полисахариды

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация олиго- и полисахаридов.
2. Дисахариды:
Восстанавливающие дисахариды: строение, номенклатура, таутомерия. Отношение к гидролизу;
Невосстанавливающие дисахариды: строение, номенклатура, таутомерия. Отношение к гидролизу.
3. Гомополисахариды. Классификация. Применение в медицине и фармации.
 - а) Крахмал (амилоза, амилопектин). Пространственное строение, обнаружение.
 - б) Гликоген; строение, роль.
 - в) Клетчатка: строение, роль водородных связей в формировании вторичной структуры; химические свойства.
 - г) Производные клетчатки: простые и сложные эфиры; КМЦ и ДЭАЭ-целлюлоза; отношение эфиров к гидролизу.
 - д) Декстраны: состав, строение, применение.
 - е) Инулин: состав, строение, применение в фармации.
4. Гетерополисахариды. Классификация.
 - а) Гиалуроновая кислота: состав, строение, роль в организме.
 - б) Хондроитинсульфаты: состав, строение, роль в организме.
 - в) Гепарин: строение, биологическая роль, применение.
 - г) Пектиновые вещества: состав, строение, применение в фармации.
 - д) Альгиновые кислоты: состав, строение, применение в фармации.
 - е) Агар: состав, строение, применение в фармации.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.
3. Пользуясь описанием опытов, сделанных на занятиях по разделу «Углеводы», составить наиболее рациональные схемы анализа нижеперечисленных веществ: глюкозы, фруктозы, сахарозы, лактозы, крахмала. Для этого решить следующие вопросы:
 - а) какие из реакций можно использовать для качественного и количественного анализа (идентификации) этих соединений (перечень номеров из списка);
 - б) напишите уравнения реакций из пункта «а», соединения назовите;
 - в) укажите тип реакций взаимодействия указанных соединений с выбранными Вами реагентами (гидролиз, окисление, восстановление, отщепление, A_R , A_N , A_E , S_R , S_N , S_E).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Углеводы» необходимо повторить материал занятия № 20.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.** Дайте определение следующим терминам: а) дисахариды; б) олигосахариды; в) полисахариды;
- Задание 2.** Какие углеводы называются дисахаридами? Что такое гликозидная связь? По какому признаку классифицируются дисахариды?
- Задание 3.** Изобразите с помощью формул Хеуорса строение мальтозы, лактозы, сахарозы и целлобиозы. Дайте полное химическое название моносакаридам, из остатков которых они построены.
- Задание 4.** Покажите явление цикло-оксотаутомерии на примере лактозы. Укажите восстанавливающий фрагмент молекулы лактозы.
- Задание 5.** Напишите уравнения реакций гидролиза лактозы, целлобиозы и мальтозы. Назовите тип гликозидной связи.
- Задание 6.** Приведите схему реакции взаимодействия мальтозы с метиловым спиртом в присутствии сухого хлористого водорода. Будут ли обладать восстанавливающими свойствами исходный дисахарид и продукт реакции?
- Задание 7.** Напишите схему реакции взаимодействия лактозы с избытком уксусного ангидрида. Бу-

дуг ли обладать восстанавливающими свойствами исходный дисахарид и образующийся продукт?

- Задание 8.* Приведите схему реакции окисления лактозы бромноватистой кислотой. Укажите фармацевтическое применение лактозы.
- Задание 9.* Напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы. Какой из образующихся моносахаридов можно обнаружить реакцией Селиванова?
- Задание 10.* Дайте полное химическое название моносахариду, из остатков которого построены молекулы амилозы, целлюлозы и гликогена. Укажите типы связи между моносахаридными остатками. Приведите строение биозного фрагмента цепи амилозы и клетчатки.
- Задание 11.* Какой полисахарид называют крахмалом? Какими свойствами он обладает? Какой дисахарид и моносахарид является продуктами его гидролиза? Какое строение имеют полимерные цепи крахмала?
- Задание 12.* Охарактеризуйте свойства клетчатки. Приведите строение участка молекулы целлобиозы. В чем состоит наиболее существенное отличие этого полисахарида от крахмала?
- Задание 13.* Приведите уравнения реакций получения эфиров целлюлозы: ацетатов, нитратов, КМЦ и ДЭАЭ-целлюлозы. Укажите отношение этих эфиров к гидролизу.
- Задание 14.* В приготовлении лекарственных форм используется метилцеллюлоза. Будут ли обладать восстановительными свойствами продукты гидролиза метилцеллюлозы? Напишите схемы обеих реакций.
- Задание 15.* Дайте полное химическое название моносахариду, из остатков которого построена молекула декстрана; назовите основной тип связи между моносахаридными остатками. Укажите фармацевтическое применение декстранов.
- Задание 16.* Изобразите с помощью формул Хеуорса строение β -аномеров *N*-ацетилглюкозамина и *N*-ацетилгалактозамина. В состав каких полисахаридов они входят?
- Задание 17.* Напишите структурную формулу дисахарида, состоящего из D-глюкуроновой кислоты и *N*-ацетилглюкозамина, связанных β -1,3-гликозидной связью. В состав какого биополимера входит этот фрагмент?
- Задание 18.* Сколько восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов можно построить из:
а) двух остатков D-глюкопиранозы; б) остатков D-глюкопиранозы и D-маннопиранозы? Приведите по одной структуре таких дисахаридов для пунктов а) и б). Назовите эти дисахариды.
- Задание 19.* Предложите химический способ, с помощью которого можно отличить сахарный сироп от натурального меда, если известно, что в состав последнего входят главным образом D-глюкоза и D-фруктоза. Напишите схемы протекающих при этом реакций. Можно ли этим путем отличить молочный сахар (лактозу) от натурального мёда?
- Задание 20.* Охарактеризуйте строение пектинов, альгиновых кислот, агара. Из каких структурных компонентов состоят эти гетерополисахариды? Укажите типы связей между структурными компонентами. Какое применение нашли эти полисахариды в фармации?
- Задание 21.* Какой моносахарид является структурным компонентом гомополисахарида инулина? Какой качественной реакцией можно обнаружить этот моносахарид? Укажите применение инулина в фармации.

Раздел 8. Гетероциклические соединения. Алкалоиды

Лабораторное занятие 22. Пятичленные гетероциклические соединения

Вопросы для самоподготовки

1. Гетероциклические соединения. Основы номенклатуры.
2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
 - а) Фуран, тиофен, пиррол. Ароматические свойства и их особенности, связанные с природой гетероатома.
 - б) Фуран: получение, реакционная способность.
 - в) Производные фурана, применяемые в медицине и фармации.
 - г) Пиррол: получение, электронное строение пиррольного атома азота, реакционная способность.
 - д) Производные пиррола, распространение их в природе.
3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами.
 - а) Азолы, их ароматичность.
 - б) Пиразол: кислотнo-основные и ароматические свойства.
 - в) Лекарственные средства на основе пиразола.
 - г) Имидазол: электронное строение пиридинового атома азота; кислотнo-основные и химические свойства.
 - д) Лекарственные средства на основе имидазола.
 - е) Тиазол и лекарственные средства на его основе.

Письменные задания

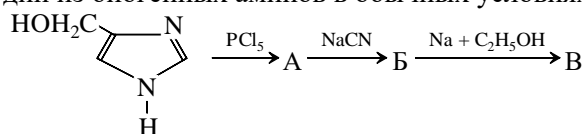
1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Дайте определение следующим терминам: а) гетероциклическое соединение; б) гетероциклическое ароматическое соединение. Приведите примеры.
- Задание 2.* Объясните, атомы каких элементов могут участвовать (в качестве гетероатома) в образовании гетероциклов?
- Задание 3.* Какие основные признаки должны быть охарактеризованы в систематическом названии гетероциклического соединения? Приведите примеры.
- Задание 4.* Напишите формулы и приведите электронное строение пятичленных соединений с одним гетероатомом; проведите нумерацию атомов; перечислите все признаки, по которым эти соединения удовлетворяют требованиям ароматичности.
- Задание 5.* Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, пиррола и тиофена? Какой тип гибридизации гетероатомов в молекулах этих соединений? Сопоставьте ароматичность фурана, тиофена и пиррола и сравните ее с ароматичностью бензола.
- Задание 6.* Напишите схему взаимного превращения фурана, тиофена и пиррола по Юрьеву. Укажите условия.
- Задание 7.* Объясните, почему пиррол является очень слабым основанием, но обладает кислотностью более сильной, чем аммиак?
- Задание 8.* Охарактеризуйте отношение фурана, пиррола и тиофена к действию электрофильных реагентов. Приведите механизм реакции в общем виде. Сделайте вывод о преимущественном направлении этих реакций. С какими соединениями бензольного ряда можно сравнить фуран, тиофен и пиррол по их способности вступать в реакции электрофильного замещения?
- Задание 9.* Фуран, пиррол и тиофен в реакции электрофильного замещения вступают легче, чем бензол, однако фуран и пиррол (но не тиофен) для проведения этих реакций требуют использования специальных модифицированных электрофильных реагентов (ацетилнитрат, пиридинсульфотриоксид и др.). Объясните этот факт. Приведите реакции фурана и пиррола с указанными реагентами.
- Задание 10.* Приведите реакции частичного и полного гидрирования фурана, пиррола. Назовите

полученные соединения, охарактеризуйте их свойства. Сравните отношение к действию кислот фурана и пиррола и продуктов их полного гидрирования. Почему фуран и пиррол проявляют ацидофобность (неустойчивость к кислотам)?

- Задание 11.** Получите фурфурол из опилок, проведите его нитрование, напишите реакцию полученного нитропроизводного с семикарбазидом. Укажите практическое применение продукта реакции.
- Задание 12.** Для фурфурола напишите реакции: а) окисления; б) восстановления; в) нитрования; г) реакцию Канниццаро.
- Задание 13.** Какое строение может иметь соединение $C_5H_3ClO_2$, которое дает реакцию серебряного зеркала, образуя при этом вещество $C_5H_3ClO_3$. Последнее при нагревании отщепляет CO_2 и дает α -хлорфуран. Исходное соединение можно получить из пентозы.
- Задание 14.** Приведите структурную формулу порфина и объясните ее ароматичность. В каких природных соединениях встречается порфиновая система?
- Задание 15.** Напишите для индола реакции хлорирования, сульфирования, нитрования и укажите условия их проведения.
- Задание 16.** Какие Вам известны пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами, приведите нумерацию атомов и назовите соединения по систематической номенклатуре.
- Задание 17.** Приведите реакции солеобразования с кислотами и основаниями следующих гетероциклов: пиррола, пиразола, имидазола.
- Задание 18.** Напишите схемы реакций пиррола, пиразола и имидазола с металлическим калием и амидом натрия.
- Задание 19.** Объясните, почему имидазол и пиразол в отличие от пиррола можно сульфировать и нитровать в сильноокислой среде?
- Задание 20.** Дибазол (2-бензилбензимидазол) используется как лекарственное средство в виде моногидрохлорида. За счет какого основного центра образуется соль с хлористоводородной кислотой? Приведите структуру этой соли.
- Задание 21.** Какое производное пиразола используется для получения лекарственных соединений? Напишите реакции получения амидопирина из антипирина.
- Задание 22.** Какие Вам известны качественные реакции на антипирин и амидопирин? Приведите химизм этих реакций.
- Задание 23.** В состав какого витамина входит кольцо тиазола? Какое производное тиазола входит в антибиотики группы пенициллина? Приведите общую структурную формулу пенициллинов.
- Задание 24.** Л. Кнорр (1883) провел реакцию конденсации ацетоуксусного эфира с фенилгидразином при нагревании, продукт реакции обработал метилйодидом в щелочной среде и получил соединение, обладающее жаропонижающими свойствами. При взаимодействии с азотистой кислотой оно образует соединение изумрудно-зеленого цвета. Какое соединение синтезировал Л. Кнорр? По какому механизму протекает реакция этого соединения с азотистой кислотой?
- Задание 25.** Один из биогенных аминов в обычных условиях можно получить по следующей схеме:



Приведите строение промежуточных и конечного продуктов. В результате декарбоксилирования какой природной α -аминокислоты получается этот амин в организме?

Лабораторное занятие 23. Шестичленные гетероциклические соединения

Вопросы для самоподготовки

1. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
 - а) Пиридин: основные свойства; общая оценка реакционной способности (на примерах электрофильного и нуклеофильного замещения).
 - б) Гомологи пиридина, их окисление: никотиновая кислота, изоникотиновая кислота и их производные.
 - в) Хинолин: получение по Скраупу; реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.
 - г) 8-Гидроксипроизводные хинолина, их применение.
2. Группа пирана; α -, γ -пироны; соли пирилия, их ароматичность. Бензпироны: хромон, кумарин, флаван и их гидроксипроизводные – лютеолин, кверцетин, рутин. Флаван и его гидроксипроизводные – катехины; токоферол (витамин Е).
3. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами азота.
 - а) Диазины: пиридазин, пиримидин, пиразин; ароматичность.
 - б) Пиримидин и его производные, распространение.
 - в) Барбитуровая кислота: получение, таутомерия, кислотные свойства.
 - г) Барбитураты, их применение.
 - д) Пиперазин: основные свойства, применение.

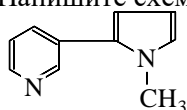
Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

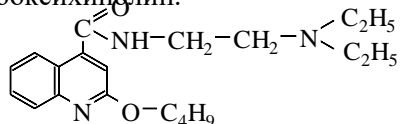
Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* По каким признакам проводится классификация шестичленных гетероциклических соединений?
- Задание 2.* Рассмотрите строение молекулы пиридина. Каков тип гибридизации атомов углерода и азота? Охарактеризуйте ароматичность пиридина. Опишите распределение электронной плотности. Почему пиридин в отличие от бензола имеет дипольный момент?
- Задание 3.* Сравните взаимодействие пиридина и пиррола с сильными кислотами на холоду. Почему для пиридина не наблюдается осмоления, характерного в этих условиях для пиррола?
- Задание 4.* Напишите реакции пиридина со следующими соединениями: а) соляной кислотой; б) серной кислотой на холоду; в) йодистым метилом; г) триоксидом серы. Назовите полученные соединения.
- Задание 5.* Напишите схему каталитического гидрирования пиридина. Сравните пиридин и пиперидин по основности, отношению к йодистому метилу, уксусному ангидриду, азотистой кислоте. Приведите реакции, вещества назовите.
- Задание 6.* Отметьте сходство и различие в свойствах пиридина и бензола. Объясните малую активность пиридина в реакциях электрофильного замещения и повышенную в реакциях нуклеофильного замещения. Приведите следующие реакции пиридина: а) бромирования; б) нитрования; в) сульфирования; г) взаимодействия с амидом натрия; д) взаимодействия с едким кали. В каких условиях протекает каждая реакция? В какое положение вступают замещающие группы? Дайте объяснения.
- Задание 7.* Получите из пиридина никотиновую кислоту. Напишите реакцию никотиновой кислоты с PCl_5 и реакцию полученного соединения с аммиаком.
- Задание 8.* Получите синтезом Скраупа хинолин. Какое соединение получится, если синтез Скраупа проводить не с акриловым альдегидом, а с бутен-2-алем?
- Задание 9.* Охарактеризуйте химические свойства хинолина: основность, отношение к электрофильным и нуклеофильным реагентам. Напишите реакции хинолина со следующими соединениями: а) соляной и серной кислотами на холоду; б) йодистым метилом; в) нитрующей смесью; г) амидом натрия. Назовите полученные соединения. В какое положение вступают замещающие группы и почему?
- Задание 10.* Рассмотрите отношение к действию окислителей: а) бензола; б) нафталина; в) пиридина; г) хинолина. Приведите схемы соответствующих реакций.

- Задание 11.** Получите из хинолина 8-оксихинолин и охарактеризуйте его свойства. Приведите примеры лекарственных соединений – производных 8-оксихинолина.
- Задание 12.** Приведите структурную формулу α -токоферола. Укажите биологическое значение этого вещества.
- Задание 13.** Приведите структурные формулы пиридазина, пиримидина и пиазина. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.
- Задание 14.** Какие Вы знаете гидрокси- и аминопроизводные пиримидина. Напишите таутомерные формы. Каково биологическое значение этих производных?
- Задание 15.** Приведите схему реакции получения барбитуровой кислоты. Приведите таутомерные формы барбитуровой кислоты. Почему это соединение называется кислотой? Сравните кислотные свойства барбитуровой и уксусной кислот.
- Задание 16.** Что такое барбитураты? Приведите структурные формулы барбитала и фенобарбитала. Какое применение нашли барбитураты?
- Задание 17.** Получите пиперазин из пиазина и назовите его по систематической номенклатуре. Как изменились свойства пиперазина по сравнению с пиазином. Укажите применение пиперазина.
- Задание 18.** При взаимодействии пиридина с бромом при нагревании до 300°C получается 3-бромопиридин с выходом 39 %. Бромирование 2-аминопиридина при комнатной температуре раствором брома в уксусной кислоте приводит к высокому выходу (90 %) 2-амино-5-бромопиридина. Напишите схемы реакций и объясните причину различия условий осуществления электрофильного замещения в пиридиновом цикле. Почему не удастся осуществить реакцию бромирования пиримидина?
- Задание 19.** Никотин – промежуточный продукт в синтезе никотина. Напишите схемы реакций никотина со следующими соединениями: а) метилйодидом; б) гидроксидом натрия при нагревании; в) бромом в диоксане. По какому механизму протекает каждая из этих реакций? Напишите схему каталитического гидрирования никотина в никотин.



- Задание 20.** За рубежом в качестве местноанестезирующего средства используется дибукаин, который в составе мазей находится в виде основания, а в инъекционные растворы входит в виде гидрохлорида. Выделите в структуре дибукаина центр основности, участвующий в образовании этой соли. Идентичны ли по строению совкаин отечественного производства и дибукаин, если систематическое название совкаина – 2'-(*N,N*-диэтиламино)этиламид-2-бутокси-4-карбоксихинолин.



Лабораторное занятие 24. Конденсированные гетероциклы. Алкалоиды

Вопросы для самоподготовки

1. Пурин. Номенклатура, ароматичность
 - а) Гидрокси- и аминопроизводные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевая кислота, аденин, гуанин. Таутомерия, кислотные свойства мочевой кислоты; ураты.
 - б) Ксантин: метилированные ксантины – кофеин, теобромин, теofilлин; открытие метилированных ксантинов.
2. Птеридин. Фолиевая кислота.
 - а) Бензптеридины: аллоксазин, изоаллоксазин; рибофлавин.
3. Семичленные гетероциклы. Бенздиазепины.
4. Алкалоиды. Классификация. Основные свойства. Солеобразование.
 - а) Алкалоиды группы пиридина и пиперидина: конииин, лобелины, никотин.
 - б) Алкалоиды группы хинолина: хинин.
 - в) Алкалоиды группы изохинолина и изохинолинфенантрена: папаверин, морфин, кодеин.
 - г) Алкалоиды группы тропана: атропин, кокаин.
 - д) Алкалоиды группы индола: резерпин, лизергиновая кислота.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Докажите ароматический характер и наличие кислотно-основных свойств пурина. Напишите схемы образования солей пурина с натрием и серной кислотой.
- Задание 2.* Какие Вам известны гидрокси- и аминопроизводные пурина, имеющие важное биологическое значение? Каково значение этих производных?
- Задание 3.* Объясните наличие лактам-лактимной таутомерии у ксантина, мочевой кислоты. Приведите эти таутомерные формы.
- Задание 4.* Почему 2,6,8-тригидроксипурин называется мочевой кислотой? В чем проявляются кислотные свойства мочевой кислоты? Какие соли она дает? Приведите строение средней соли мочевой кислоты.
- Задание 5.* С помощью каких реагентов можно получить теобромин, теofilлин и кофеин из ксантина? Приведите схему реакции N-метилирования ксантина. Укажите применение этих веществ. Какая Вам известна общая реакция на метилированные ксантины?
- Задание 6.* Приведите структурную формулу птеридина. Проведите нумерацию атомов цикла и назовите по международной номенклатуре.
- Задание 7.* В структурной формуле фолиевой кислоты укажите основные составные части. Укажите биологическое значение фолиевой кислоты.
- Задание 8.* Приведите структурные формулы аллоксазина и изоаллоксазина. Чем отличаются эти изомеры? Что такое рибофлавин? Укажите его биологическое значение.
- Задание 9.* Дайте определение понятия алкалоиды. Укажите основной источник получения алкалоидов. В каком виде могут находиться алкалоиды в природных источниках? Как их извлечь из этих источников?
- Задание 10.* Как объяснить наличие основных свойств у алкалоидов? В чем проявляются эти свойства? Напишите реакцию образования конииина с соляной кислотой.
- Задание 11.* По каким признакам можно классифицировать алкалоиды? Какова современная классификация алкалоидов?
- Задание 12.* Какие продукты могут образоваться при взаимодействии хинина со следующими реагентами: а) йодистоводородной кислотой при нагревании; б) раствором КМпО₄ на холоду; в) бромом; г) соляной кислотой? Какой из двух атомов азота в молекуле хинина обладает большей основностью и почему?
- Задание 13.* Какие продукты могут образоваться при взаимодействии морфина со следующими реагентами: а) йодистоводородной кислотой на холоду и при нагревании; б) уксусной кислотой при нагревании; в) бромной водой?

- Задание 14.* Морфин применяется в качестве анальгетика в виде гидрохлорида. Напишите схему образования гидрохлорида морфина.
- Задание 15.* Какая из двух гидроксильных групп, содержащихся в кольцах I и III морфина, имеет более кислый характер?
- Задание 16.* Обладающий местноанестезирующим действием алкалоид кокаин содержит в своем составе гидролитически неустойчивые группировки. Приведите схему кислотного гидролиза кокаина.
- Задание 17.* Для извлечения алкалоидов из коры хинного дерева, в которой они находятся в виде солей, к измельченному сырью добавляют известковое молоко и проводят экстракцию бензолом. Полученный экстракт взбалтывают с раствором серной кислоты. На примере соли хинина напишите схемы реакций, последовательно происходящих в ходе экстракции. Сравните основные центры в молекуле хинина по силе основности.
- Задание 18.* В токсикологическом анализе в случае отравления алкалоидами опия используют раздельное извлечение из анализируемого материала морфина и кодеина. Предложите химическую реакцию, с помощью которой можно отделить морфин от кодеина и напишите схему этой реакции.
- Задание 19.* Морфин можно обнаружить с помощью реакции азосочетания. Наличие какого структурного фрагмента в молекуле морфина обуславливает возможность этой реакции? Напишите схему реакции морфина с диазотированной сульфаниловой кислотой. В какой среде необходимо проводить эту реакцию? Можно ли таким путем обнаружить кодеин?

Лабораторное занятие 25. Взаимосвязь строения и реакционной способности гетероциклов, алкалоидов

Вопросы для самоподготовки

1. Типичная реакционная способность гетероциклов и алкалоидов во взаимосвязи с особенностями строения.
2. Представители гетероциклов и алкалоидов, используемые в медицине и фармации.
3. Основные приемы и методы работы при проведении синтезов органических соединений.
 - а) Измельчение и перемешивание.
 - б) Нагревание и охлаждение.
 - в) Фильтрация и центрифугирование.
 - г) Высушивание.
 - д) Концентрирование растворов.

Письменные задания

1. Составить и записать в рабочую тетрадь краткие ответы на контрольные вопросы.
2. Изучить методики проведения синтеза органических веществ (бензанилид, нитробензол), составить по ним план проведения эксперимента. Составить полные уравнения всех протекающих реакций, включая стадии выделения, очистки и идентификации.
3. Произвести предварительный расчет синтеза и оформить его в виде таблиц с приведением сведений об исходных веществах (Таблица 1), их количествах в граммах и (или) миллилитрах, а также в молях в соответствии с методикой и стехиометрическим уравнением реакции (Таблица 2).
4. Подготовить для заполнения таблицу, в которую будут внесены константы и выход продукта реакции (Таблица 3).

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Гетероциклы. Алкалоиды» необходимо повторить материал занятий № 22, 23, 24.

Таблица 1.

Характеристика исходных веществ

Исходное вещество	Молекулярная масса	Константы (справочные данные)	Массовая доля, %	Плотность раствора, г/мл
1. ...				
2. ...				
...				

Таблица 2.

Расчет синтеза

Исходное вещество	Требуемые количества исходных веществ							
	по методике				по стехиометрическому уравнению			
	моль	100 % вещества, г	данной концентрации		моль	100 % вещества, г	данной концентрации	
			г	мл			г	мл
1. ...								
2. ...								
...								

Таблица 3.

Результаты синтеза и характеристика продукта реакции

Продукт реакции	Константы		Выход		
	экспериментальные	по справочным данным	г	моль	% от теоретического
...					

Контрольные вопросы

- Задание 1.* Охарактеризуйте взаимосвязь между строением и реакционной способностью пятичленных, шестичленных, конденсированных гетероциклов.
- Задание 2.* Наличие каких структурных фрагментов обуславливает химические свойства различных групп алкалоидов?
- Задание 3.* Какие представители гетероциклов и алкалоидов, используемые в медицине и фармации Вы знаете?
- Задание 4.* Почему необходимо измельчать твердые материалы при поведении гетерогенных процессов?
- Задание 5.* Какие приспособления и приборы используются для измельчения и перемешивания?
- Задание 6.* Какое оборудование используется в химической лаборатории для нагрева и охлаждения?
- Задание 7.* Какие виды фильтрации существуют и как обосновать выбор того или иного вида фильтрации?
- Задание 8.* Что такое центрифугирование? Какие основные правила необходимо соблюдать при центрифугировании?
- Задание 9.* Какие физические способы высушивания Вы знаете?
- Задание 10.* На какие группы подразделяют химические высушивающие средства? Каким правилом руководствуются при выборе высушивающих средств?
- Задание 11.* Какой процесс называют концентрированием? Какие способы концентрирования Вы знаете?

Раздел 9. Нуклеиновые кислоты. Терпены. Каротиноиды. Стероиды. Омыляемые липиды

Лабораторное занятие 26. Нуклеозиды и нуклеотиды. Терпеноиды. Каротиноиды

Вопросы для самоподготовки

1. Нуклеозиды. Определение, классификация, номенклатура, строение, свойства и роль.
2. Нуклеотиды. Определение, классификация, номенклатура, строение, свойства и роль.
3. Нуклеозидполифосфаты, строение, номенклатура, свойства и роль.
4. Нуклеиновые кислоты. Классификация. Общий принцип строения, роль.
5. ДНК. Химический состав, первичная структура и биологическая роль.
6. РНК. Классификация, химический состав, первичная структура.
7. Изопrenoиды. Определение, классификация. Изопреновое правило.
8. Монотерпены. Классификация, распространение, применение.
9. Лимонен. Строение, изомерия, свойства, применение.
10. α -Пинен. Строение, свойства, применение в медицине и фармации.
11. Камфара. Строение, получение, свойства, применение.
12. Ментан и его производные (ментол, терпин). Строение, получение, свойства.
13. Дитерпены. Ретинол, ретиналь. Строение, свойства, биологическая роль.
14. Тетратерпены (каротиноиды). β -Каротин, строение, свойства, биологическая роль.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Приведите лактим-лактамные таутомерные превращения следующих пиримидиновых и пуриновых оснований: урацил, тимин, гуанин.
- Задание 2.* Напишите строение *N*-гликозидов: аденозина, уридина, дезоксигуанозина. Укажите характер связи основания с углеводным остатком и конфигурацию гликозидного центра.
- Задание 3.* Напишите структурные формулы нуклеотидов: 5-дезоксиадениловой кислоты, тимидиловой кислоты, гуанозин-3-монофосфата. Укажите *N*-гликозидную и сложноэфирную связи. Приведите уравнения гидролитических реакций этих нуклеотидов в кислой и щелочной средах.
- Задание 4.* При гидролизе нуклеотида идентифицированы D-рибоза, аденин и фосфорная кислота в эквимолекулярном соотношении. В какой среде проводился гидролиз? Приведите возможные структуры нуклеотида.
- Задание 5.* Рассмотрите структуру нуклеозидтрифосфатов на примере АТФ. Охарактеризуйте связи основания с пентозой, пентозы с фосфорной кислотой и остатков фосфорных кислот друг с другом. Укажите роль нуклеозидтрифосфатов.
- Задание 6.* Как классифицируются нуклеиновые кислоты? Приведите схему полного кислотного гидролиза нуклеиновой кислоты.
- Задание 7.* Чем отличается по химическому составу ДНК и РНК? Приведите структурные формулы компонентов, по которым различаются эти кислоты.
- Задание 8.* Дайте определение первичной структуре ДНК и РНК.
- Задание 9.* Что общего в строении различных изопrenoидов? Остатки какого углеводорода лежат в основе изопrenoидов? Сформулируйте изопреновое правило.
- Задание 10.* Тимол, содержащийся в эфирных маслах душицы и чабреца, обладает бактерицидным действием. Относится ли тимол (2-изопропил-5-метилфенол) к изопrenoидам?
- Задание 11.* Какой признак положен в основу классификации терпенов? Как классифицируются все терпены?
- Задание 12.* Для защиты альдегидной группы цитраля используют его реакцию с этиленгликолем в кислой среде. В каких условиях можно удалить защитную группу? Приведите схемы обеих реакций.
- Задание 13.* Выделите центры хиральности в лимонене. Какие Вам известны изомеры лимонена?

Приведите схемы реакций получения из лимонена терпина. Укажите его применение в медицине.

- Задание 14.* Основной компонент скипидара – α -пинен – сырье для синтеза камфары. Приведите схемы получения камфары из α -пинена. Какие качественные реакции можно применить для идентификации камфары?
- Задание 15.* Выделите центры хиральности в молекуле камфары. Сколько стереоизомеров имеет камфара и почему?
- Задание 16.* Напишите схемы реакций камфары с 2,4-динитрофенилгидразином, бромом, синильной кислотой, гидроксиламином. Какие из этих реакций можно использовать для количественного определения камфары?
- Задание 17.* В качестве лекарственного вещества используется бромкамфара (монобромзамещенная). Приведите схему получения бромкамфары. Какое положение в молекуле камфары подвергается бромированию?
- Задание 18.* Ментол, содержащийся в эфирных маслах ряда лекарственных растений в виде сложных эфиров, входит в состав некоторых препаратов сердечно-сосудистого действия. Напишите структуру ментолового эфира изовалериановой кислоты. В какое лекарственное средство в качестве основы входит этот эфир? Что собой представляет это средство? Укажите применение этого препарата.
- Задание 19.* При окислении ментола образуется ментон. Как с помощью ИК-спектроскопии проконтролировать полноту окисления? Напишите схемы реакций получения производных ментола, используемых для его идентификации.
- Задание 20.* Приведите схему фотохимической изомеризации транс-ретинала в цис-ретинал. Каково биологическое значение этого процесса?
- Задание 21.* Дайте общую характеристику каротиноидам. Какое число остатков изопрена участвует в образовании каротиноидов? Какова конфигурация (E или Z) двойных связей в молекуле β -каротина? Почему каротины окрашены? Отметьте биологическую роль β -каротина.

Лабораторное занятие 27. Стероиды

Вопросы для самоподготовки

1. Стероиды. Определение. Строение гонана.
2. Основы номенклатуры стероидов. Классификация стероидов. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.
3. Стереоизомерия стероидов: α , β -стереохимическая номенклатура, 5α -, 5β -ряды.
4. Стерины и витамины группы D: холестерин, эргостерин, витамин D₂. Строение, свойства, распространение и значение.
5. Желчные кислоты: холевая и дезоксихолевая кислоты. Строение, свойства, распространение, биологическая роль.
6. Женские половые гормоны: эстрон, эстрадиол, эстриол. Строение, свойства и биологическая роль.
7. Мужские половые гормоны: андростерон, тестостерон. Строение, свойства и биологическая роль.
8. Кортикостероиды: дезоксикортикостерон, гидрокортизон, преднизолон. Понятие о модифицированных кортикостероидах.
9. Общий принцип строения сердечных гликозидов. Моносахариды, входящие в состав углеводного компонента: дигитоксоза, дигиталоза, цимароза.
10. Агликоны сердечных гликозидов: дигитоксигенин, строфантин. Строение, свойства, распространение, применение.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.* Приведите строение, нумерацию атомов и индексацию колец гонана (стерана, циклопентанопергидрофенантрена), лежащего в основе структуры стероидов.
- Задание 2.* Приведите строение, название и нумерацию углеводородов, являющихся родоначальными структурами у различных классов стероидов.
- Задание 3.* К какому классу соединений относится эстрадиол, имеющий систематическое название – эстратриен-1,3,5-диол-3,17 β ?
- Задание 4.* Приведите строение и название предельного углеводорода, лежащего в основе стерина, пронумеруйте его скелет. Какое соединение образуется при фотохимической изомеризации 24-метилхолестатриена-5,7,22-ола-3 β ? Какова реакционная способность и биологическая роль полученного соединения?
- Задание 5.* Приведите строение и название предельного углеводорода, лежащего в основе желчных кислот. Напишите структурную формулу желчной кислоты, имеющей систематическое название – 3 α ,12 α -дигидрокси-5 β -холан-24-овая кислота. В организме человека эта кислота ацилируется глицином или таурином. Приведите структурную формулу этой кислоты, ацилированной таурином (2-аминоэтансульфокислотой). Какую роль в организме выполняют желчные кислоты?
- Задание 6.* Какие продукты могут образовываться при взаимодействии холевой (3 α ,12 α ,7 α -тригидрокси-5 β -холан-24-овой) кислоты со следующими реагентами: а) этанолом в присутствии HCl; б) ацетилхлоридом; в) диметилсульфатом в щелочной среде; г) хромовой смесью на холоду?
- Задание 7.* Дегидрохолевая кислота (3,17,12-триоксо-5 β -холан-24-овая кислота) под названием хологон используется в качестве желчегонного средства. Предложите способ её получения из холевой кислоты. Как с помощью ИК-спектроскопии проконтролировать полноту протекания реакции?
- Задание 8.* Приведите строение и название предельного углеводорода, лежащего в основе женских половых гормонов. Напишите структурную формулу и название женского полового гормона, имеющего систематическое название эстратриен-1,3,5-ол-3-он-17. Какие соединения могут образовываться при взаимодействии этого гормона со следующими

реагентами: а) бромом; б) фенилгидразином; в) уксусным ангидридом?

- Задание 9.* Стероидные гормоны часто применяются в виде сложных эфиров. Какая гидроксильная группа эстрадиола (эстратриен-1,3,5-диола-3,17 β) ацилируется при его взаимодействии с эквимолекулярным количеством бензоилхлорида в щелочной среде? Как с помощью ИК-спектроскопии проконтролировать полноту протекания этой реакции?
- Задание 10.* Приведите строение и название предельного углеводорода, лежащего в основе мужских половых гормонов. Дайте структурную формулу и название мужского полового гормона, имеющего систематическое название андростен-4-ол-17 β -он-3. Какова реакционная способность этого гормона?
- Задание 11.* Приведите строение и название предельного углеводорода, лежащего в основе кортикостероидов. Напишите структурную формулу и тривиальное название соединения, имеющего следующее систематическое название – 11 β ,17 α ,21-тригидроксипрегнадиен-1,4-дион-3,20. Обратите внимание на применение этого соединения в медицине.
- Задание 12.* Один из гормонов коры надпочечников – дезоксикортикостерон – получают синтетически и используют в качестве лекарственного средства. За рубежом под названием кортексон выпускается 21-дигидроксипрегнен-4-дион-3,20, обладающий аналогичным действием. Идентичны ли эти два препарата?
- Задание 13.* В основе некоторых агликонов сердечных гликозидов лежит цис-А/В, транс-В/С, цис-С/Д-стеран. Приведите его конфигурационную формулу.
- Задание 14.* Исходя из структуры ланатозида А, выделяемого из наперстянки шерстистой, оцените его гидролитическую устойчивость в кислой и щелочной средах. Приведите схему кислотного и щелочного гидролиза ланатозида А. Почему ланатозид А нельзя применять с веществами, обладающими сильными кислотными свойствами и основными свойствами? Какой «необычный» моносахарид входит в состав ланатозида А? Какие ещё «необычные» моносахариды присутствуют в других сердечных гликозидах? Приведите их формулы.
- Задание 15.* Один из гликозидов строфанта – К-строфантин (цимарин) состоит из строфантидина (3 β ,5 β ,14 β -тригидрокси-19-оксокарден-20(22)олида) и D-цимаропиранозы, связанных β -гликозидной связью. Как расшифровать систематическое название строфантидина? Приведите структуру К-строфантина.
- Задание 16.* Синтетический аналог эстрогенных гормонов микрофоллин (17 α -этинилэстратриен-1,3,5(10)-диол-3,17 β) способен образовывать соли. За счет какого кислотного центра микрофоллин взаимодействует со щелочами? Напишите схему реакции солеобразования.
- Задание 17.* В фармацевтическом анализе для идентификации метандростенолона (17 β -гидрокси-17 α -метиландростадиен-1,4-она-3) используют его реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином. Какая функциональная группа метандростенолона обуславливает получение соответствующего производного? Напишите схему реакции.
- Задание 18.* При восстановлении эстрона литием в жидком аммиаке кетонную группу предварительно защищают путем взаимодействия с этиленгликолем (в кислой среде). Напишите схему последовательных превращений, протекающих при восстановлении эстрона в 3 β -гидрокси-5 α -эстранон-17.

Лабораторное занятие 28. Омыляемые липиды

Вопросы для самоподготовки

1. Простые и сложные омыляемые липиды. Определение. Классификация.
2. Триацилглицерины (жиры и масла).
 - а) Строение, номенклатура триацилглицеринов.
 - б) Высшие жирные кислоты как структурные компоненты триацилглицеринов (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая).
 - в) Взаимосвязь консистенции триацилглицеринов со строением кислот. Йодное число.
 - г) Гидролиз триацилглицеринов в кислой и щелочной среде. Число омыления. Кислотное число.
 - д) Гидрогенизация и окисление триацилглицеринов.
3. Воски.
 - а) Строение. Высшие одноатомные спирты в составе восков: цетиловый, мирициловый.
 - б) Пчелиный воск, спермацет.
4. Мыла и их свойства. Синтетические заменители мыл.
5. Неионогенные ПАВ. Твины.
6. Фосфатидовые кислоты. Фосфолипиды (фосфатидилколарины, фосфатидилхолины): строение, отношение к гидролизу, биологическое значение.

Письменные задания

1. Составить краткие ответы на контрольные вопросы, решить задачи, записать ответы и решения в рабочую тетрадь.
2. Ознакомиться с методикой выполнения лабораторных опытов, составить и внести в рабочий журнал краткое описание хода работы.

Примечание: При подготовке к контрольной работе «Низкомолекулярные биологически активные вещества» необходимо повторить материал занятий № 26, 27.

Контрольные вопросы и задачи

- Задание 1.** Какие соединения называются омыляемыми липидами? По каким признакам они классифицируются?
- Задание 2.** Приведите общую структурную формулу триацилглицеринов. По какому признаку они подразделяются на жиры и масла?
- Задание 3.** Какими признаками характеризуются большинство природных высших жирных кислот? Приведите структурные формулы следующих кислот – пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой.
- Задание 4.** Изобразите конформацию углеводородного радикала встречающейся в животных липидах миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOH$.
- Задание 5.** Подлинность оливкового масла, содержащего 80% триолеилглицерина, определяется «элаидиновой пробой», которая заключается в действии азотистой кислотой на испытуемое масло. При этом жидкая *цис*-олеиновая кислота ($t_{пл} 14^{\circ}C$) превращается в твердую элаидиновую ($t_{пл} 52^{\circ}C$), имеющую *транс*-конфигурацию. Напишите структурные формулы этих π -диастереомеров.
- Задание 6.** Одним из компонентов природных липидов является эруковая кислота $C_{12}H_{23}COOH \Delta^{12}$. В виде какого π -диастереомера эруковая кислота входит в состав мембранных липидов?
- Задание 7.** Арахидоновая кислота $C_{19}H_{31}COOH \Delta^{5,8,11,14}$ является предшественником гормонов – простагландинов. Напишите структурную формулу *олл-цис*-арахидоновой кислоты. Относится ли она к сопряженным системам?
- Задание 8.** Арахидоновая кислота – насыщенный аналог арахидоновой кислоты (C_{20}). Объясните различие в температурах плавления этих кислот (арахиновая $+70^{\circ}C$, арахидоновая $-49,5^{\circ}C$). Изобразите конформацию углеводородного радикала арахидоновой кислоты.
- Задание 9.** Льняное масло содержит 44-61% линоленовой кислоты. Рассчитайте теоретическое йодное число для трилиноленоилглицерина.
- Задание 10.** Напишите схему реакции этерификации глицерина соответствующими кислотами для получения диолеиллинолеоилглицерина. По какому механизму протекает реакция?
- Задание 11.** Напишите схему гидролитического расщепления пальмитоилдистеароилглицерина в кислой среде. По какому механизму протекает гидролиз?
- Задание 12.** Напишите схему гидролиза 1-олеил-2-пальмитоил-3-стеароглицерина в присутствии

гидроксида натрия. Назовите продукты реакции.

Задание 13. Дайте определение понятиям «кислотное число», «число омыления».

Задание 14. Напишите реакцию гидрогенизации линоленоилолеоилпальмитоилглицерина. Какова консистенция исходного и конечного продуктов?

Задание 15. Дайте определение восков. Приведите структурные формулы основных компонентов пчелиного воска, спермацета.

Задание 16. Что такое мыла? В результате какой реакции они образуются? Чем объясняется моющая способность мыл? Что происходит с мылами в «жесткой» воде? Что представляют собой синтетические аналоги мыл?

Задание 17. Приведите общую структурную формулу твинов (сорбиталей). Какие свойства твинов обуславливают их применение в фармацевтической и косметической промышленности?

Задание 18. Приведите общие структурные формулы фосфатидовых кислот, фосфатидилколаминов (кефалинов), фосфатидилхолинов (лецитинов). К какой группе липидов относятся эти соединения?

Задание 19. Напишите строение лецитина, включающего пальмитиновую и линолевую кислоты. Какой из ацильных остатков данного фосфолипида может подвергаться пероксидному окислению? Напишите схему реакции.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

Печатные издания

1. **Органическая химия** : В 2 книгах : Книга 1 : Основной курс : Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности "Фармация" / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 3-е изд., стер. – Москва : Дрофа, 2004 (или 2002). – 639 с. – Текст : непосредственный.
2. **Органическая химия** : В 2 книгах : Книга 2 : Специальный курс : Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности "Фармация" / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – Москва : Дрофа, 2008. – 592 с. – Текст : непосредственный.
3. **Органическая химия** : Учебник / Н. А. Тюкавкина [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 639 с. – Текст : непосредственный.
4. **Руководство к лабораторным занятиям по органической химии** : Учеб. пособие для студентов фармацевт. вузов / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Дрофа, 2002. – 383 с. – Текст : непосредственный.

Электронные издания

1. **Тюкавкина, Н.А.** Органическая химия : учебник / Н. А. Тюкавкина и др. ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 640 с. – Текст : электронный // Консультант студента : студенческая электронная библиотека : электронная библиотечная система. – Москва, 2019. – Доступ по паролю. – URL : <http://www.studmedlib.ru/book/ISBN9785970432921.html> .

Дополнительная литература

Печатные издания

1. **Оганесян, Э. Т.** Органическая химия : учебник для студентов учреждений высш. проф. образ., обучающ. по спец. "Фармация" / Э. Т. Оганесян. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Академия, 2017 (или 2011). – 431 с. – Текст : непосредственный.
2. **Реутов, О. А.** Органическая химия : учебник для студентов вузов, обучающ. по напр. и спец. "Химия" : в 4 частях : Часть 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; МГУ им. М. В. Ломоносова. – 3-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2012. – 567 с. – Текст : непосредственный.
3. **Реутов, О. А.** Органическая химия : учебник для студентов вузов, обучающ. по напр. и спец. "Химия" : в 4 частях : Часть 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; МГУ им. М. В. Ломоносова. – 3-е изд., испр. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2012. – 623 с. – Текст : непосредственный.
4. **Реутов, О. А.** Органическая химия : учебник для студентов вузов, обучающ. по напр. и спец. "Химия" : в 4 частях : Часть 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; МГУ им. М. В. Ломоносова. – 2-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2010. – 544 с. – Текст : непосредственный.
5. **Реутов, О. А.** Органическая химия : учебник для студентов вузов, обучающ. по напр. и спец. "Химия" : в 4 частях : Часть 4 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; МГУ им. М. В. Ломоносова. – 2-е изд., испр. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2011. – 726 с. – Текст : непосредственный.
6. **Хельвинкель, Д.** Систематическая номенклатура органических соединений : пер. с англ. / Д. Хельвинкель. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2012. – 232 с. – Текст : непосредственный.
7. **Смит, В. А.** Основы современного органического синтеза : учебное пособие для студентов вузов / В. А. Смит, А. Д. Дильман. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. – 750 с. – Текст : непосредственный.
8. **Илиел, Э.** Основы органической стереохимии : пер. с англ. / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. – 703 с. – Текст : непосредственный.
9. **Сильверстейс, Р.** Спектрометрическая идентификация органических соединений : пер. с англ. / Р. Сильверстейс, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – Москва : БИНОМ. Лаб. знаний, 2012. – 557 с. – Текст : непосредственный.
10. **Солдатенков, А. Т.** Основы органической химии лекарственных веществ / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, И. В. Шендрик. – 3-е изд. – Москва : Мир : БИНОМ. Лаб. знаний, 2012. – 191 с. – Текст : непосредственный.

Электронные издания

1. **Тюкавкина, Н. А.** Биоорганическая химия : учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков, С. Э. Зурабян. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 416 с. – Текст : электронный // Консультант студента : студенческая электронная библиотека : электронная библиотечная система. – Москва, 2019. – Доступ по паролю. – URL : <http://www.studmedlib.ru/book/ISBN9785970431887.html> .

2. **Зурабян, С.Э.** Fundamentals of bioorganic chemistry Основы биоорганической химии : учебник / S. E. Zurabyan – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 304 с. – Текст: электронный // Консультант студента : студенческая электронная библиотека : электронная библиотечная система. – Москва, 2019. – Доступ по паролю. – URL : <http://www.studmedlib.ru/book/ISBN9785970434437.html>.

Ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. Электронная библиотека: библиотека диссертаций: сайт / Российская государственная библиотека. – Москва: РГБ, 2003. – URL: <http://diss.rsl.ru/?lang=ru> (дата обращения: 23.05.2019). – Текст: электронный.
2. Chemport.ru : портал для химиков : сайт. – Москва, 2002. – URL: <http://www.chemport.ru/> (дата обращения: 24.05.2019). – Текст: электронный.
3. ХиМиК.ру – сайт о химии : сайт. – Москва. – URL: <http://www.xumuk.ru/> (дата обращения: 24.05.2019). – Текст: электронный.
4. «Химический каталог» : сайт. – URL: <http://www.ximicat.com/> (дата обращения: 24.05.2019). – Текст: электронный.

Перечень информационных справочных систем

1. **Электронная информационно-образовательная среда (ЭИОС) СамГМУ.** URL: <https://is.samsmu.ru/eios/>. Дистанционный курс в составе ЭИОС включает теоретический материал со ссылками на первоисточники, а также тесты и задания для самоконтроля и аттестации.
2. **Консультант студента:** электронная библиотечная система. URL: <http://www.studentlibrary.ru>