



**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Башкирский государственный аграрный университет»**

Кафедра ТММП и химии

**Б1.О.16 ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

для выполнения расчетно-графической работы
(заочное обучение)

направление подготовки

19.03.02 Продукты питания из растительного сырья

19.03.03 Продукты питания животного происхождения

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания

Уфа - 2024

Рекомендовано к изданию методической комиссией факультета пищевых технологий

(протокол № 8 от « 21 » марта 2024 г.)

Составитель: к.х.н., доцент

Ярмухамедова Э.И.

Ответственный выпуск

зав. кафедрой ТММП и химии, д.б.н., проф.

Миронова И.В.

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия играет ведущую роль в развитии традиционных и создании новых отраслей науки и техники, получении органических веществ из природных объектов или путем синтеза, рациональном использовании природных богатств, охране окружающей среды, обеспечении человечества продуктами питания, развитии здравоохранения. Она является базовой в цикле естественнонаучных, общепрофессиональных и специальных дисциплин и служит теоретическим фундаментом современной технологии получения продуктов питания.

Задача данного курса – дать студентам необходимые знания об основных группах органических соединений, возможностях их синтеза, превращений и установления структуры органических веществ, о механизме реакций, об общих законах превращения органических соединений, их свойствах и путях использования.

Данное методическое пособие является практическим руководством для выполнения контрольной работы по дисциплине «Органическая химия», в котором представлены задания по основным разделам органической химии: углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, гидроксисоединения и их производные, оксисоединения, карбоновые кислоты и их производные, оксикислоты, углеводы, амины, аминокислоты и белки, гетероциклические соединения. По учебному плану самостоятельной работы направлений: 260200 Производство продуктов питания из растительного сырья и 260300 Технология сырья продуктов животного происхождения студент должен выполнить одну контрольную работу по органической химии. Задания выполняются согласно варианту, определяемому по последним двум цифрам номера зачетной книжки (таблица 1).

Контрольная работа выполняется в тетради и для проверки представляется преподавателю с титульным листком. Контрольную работу следует писать аккуратно, разборчиво. Для замечаний рецензента необходимо оставлять поля. Условие задачи записывать полностью и указывать номера задач в соответствии с вариантом.

При оформлении контрольной работы обратите внимание на необходимость давать названия всем соединениям (исходным и продуктам реакций).

Таблица 1. Варианты и задания к ним

варианты	номер задания											
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
00	1	27	48	68	89	109	140	160	180	190	222	244
01	2	28	49	69	90	110	141	161	181	191	223	245
02	3	29	50	70	91	111	142	162	182	192	224	246
03	4	30	51	71	92	112	143	163	183	193	225	247
04	5	31	52	72	93	113	144	164	184	194	226	248
05	6	32	53	73	94	114	145	165	185	195	227	249
06	7	33	54	74	95	115	146	166	186	196	228	250
07	8	34	55	75	96	116	147	167	187	197	229	251
08	9	35	56	76	97	117	148	168	188	198	230	252
09	10	36	57	77	98	118	149	169	189	199	231	253
10	11	37	58	78	99	119	150	170	180	200	232	254
11	12	38	59	79	100	120	151	171	181	201	233	255
12	13	39	60	80	101	121	152	172	182	202	234	256
13	14	40	61	81	102	122	153	173	183	203	235	257
14	15	41	62	82	103	123	154	174	184	204	236	258
15	16	42	63	83	104	124	155	175	185	205	237	259
16	17	43	64	84	105	125	156	176	186	206	238	260
17	18	44	65	85	106	126	157	177	187	207	239	261
18	19	45	66	86	107	127	158	178	188	208	240	262

19	20	46	67	87	108	128	159	179	189	209	241	244
20	21	47	48	88	89	129	140	160	180	210	242	245
21	22	27	49	68	90	130	141	161	181	211	243	246
22	23	28	50	69	91	131	142	162	182	212	222	247
23	24	29	51	70	92	132	143	163	183	213	223	248
24	25	30	52	71	93	133	144	164	184	214	224	249
25	26	31	53	72	94	134	145	165	185	215	225	250
26	1	32	54	73	95	135	146	166	186	216	226	251
27	2	33	55	74	96	136	147	167	187	217	227	252
28	3	34	56	75	97	137	148	168	188	218	228	253
29	4	35	57	76	98	138	149	169	189	219	229	254
30	5	36	58	77	99	139	150	170	180	220	230	255
31	6	37	59	78	100	109	151	171	181	221	231	256
32	7	38	60	79	101	110	152	172	182	190	232	257
33	8	39	61	80	102	111	153	173	183	191	233	258
34	9	40	62	81	103	112	154	174	184	192	234	259
35	10	41	63	82	104	113	155	175	185	193	235	260
36	11	42	64	83	105	114	156	176	186	194	236	261
37	12	43	65	84	106	115	157	177	187	195	237	262
38	13	44	66	85	107	116	158	178	188	196	238	244
39	14	45	67	86	108	117	159	179	189	197	239	245
40	15	46	48	87	89	118	140	160	180	198	240	246
41	16	47	49	88	90	119	141	161	181	199	241	247
42	17	27	50	68	91	120	142	162	182	200	242	248
43	18	28	51	69	92	121	143	163	183	201	243	249
44	19	29	52	70	93	122	144	164	184	202	222	250
45	20	30	53	71	94	123	145	165	185	203	223	251
46	21	31	54	72	95	124	146	166	186	204	224	252
47	22	32	55	73	96	125	147	167	187	205	225	253
48	23	33	56	74	97	126	148	168	188	206	226	254
49	24	34	57	75	98	127	149	169	189	207	227	255
50	25	35	58	76	99	128	150	170	180	208	228	256
51	26	36	59	77	100	129	151	171	181	209	229	257
52	1	37	60	78	101	130	152	172	182	210	230	258
53	2	38	61	79	102	131	153	173	183	211	231	259
54	3	39	62	80	103	132	154	174	184	212	232	260
55	4	40	63	81	104	133	155	175	185	213	233	261
56	5	41	64	82	105	134	156	176	186	214	234	262
57	6	42	65	83	106	135	157	177	187	215	235	244
58	7	43	66	84	107	136	158	178	188	216	236	245
59	8	44	67	85	108	137	159	179	189	217	237	246
60	9	45	48	86	89	138	140	160	180	218	238	247
61	10	46	49	87	90	139	141	161	181	219	239	248
62	11	47	50	88	91	109	142	162	182	220	240	249
63	12	27	51	68	92	110	143	163	183	221	241	250
64	13	28	52	69	93	111	144	164	184	190	242	251
65	14	29	53	70	94	112	145	165	185	191	243	252
66	15	30	54	71	95	113	146	166	186	192	222	253
67	16	31	55	72	96	114	147	167	187	193	223	254
68	17	32	56	73	97	115	148	168	188	194	224	255

69	18	33	57	74	98	116	149	169	189	195	225	256
70	19	34	58	75	99	117	150	170	180	196	226	257
71	20	35	59	76	100	118	151	171	181	197	227	258
72	21	36	60	77	101	119	152	172	182	198	228	259
73	22	37	61	78	102	120	153	173	183	199	229	260
74	23	38	62	79	103	121	154	174	184	200	230	261
75	24	39	63	80	104	122	155	175	185	201	231	262
76	25	40	64	81	105	123	156	176	186	202	232	244
77	26	41	65	82	106	124	157	177	187	203	233	245
78	27	42	66	83	107	125	158	178	188	204	234	246
79	1	43	67	84	108	126	159	179	189	205	235	247
80	2	44	48	85	89	127	140	160	180	206	236	248
81	3	45	49	86	90	128	141	161	181	207	237	249
82	4	46	50	87	91	129	142	162	182	208	238	250
83	5	47	51	88	92	130	143	163	183	209	239	251
84	6	27	52	68	93	131	144	164	184	210	240	252
85	7	28	53	69	94	132	145	165	185	211	241	253
86	8	29	54	70	95	133	146	166	186	212	242	254
87	9	30	55	71	96	134	147	167	187	213	243	255
88	10	31	56	72	97	135	148	168	188	214	222	256
89	11	32	57	73	98	136	149	169	189	215	223	257
90	12	33	58	74	99	137	150	170	180	216	224	258
91	13	34	59	75	100	138	151	171	181	217	225	259
92	14	35	60	76	101	139	152	172	182	218	226	260
93	15	36	61	77	102	109	153	173	183	219	227	261
94	16	37	62	78	103	110	154	174	184	220	228	262
95	17	38	63	79	104	111	155	175	185	221	229	244
96	18	39	64	80	105	112	156	176	186	190	230	245
97	19	40	65	81	106	113	157	177	187	191	231	246
98	20	41	66	82	107	114	158	178	188	192	232	247
99	21	42	67	83	108	115	159	179	189	193	233	248

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Объектами изучения химической науки являются химические соединения и их взаимопревращения. На конец 2006 года описано приблизительно 18 миллионов индивидуальных химических веществ, из которых около 80% составляют соединения углерода с такими элементами как Н, О, N, P, S, галогены.

Уникальная способность атомов углерода образовывать прочные простые и кратные связи не только с перечисленными выше элементами-органогенами, но также друг с другом, создавая при этом длинные линейные и разветвленные цепи, циклы разного размера и сложные каркасные структуры, обеспечивает возможность для существования бесчисленного множества углеродсодержащих соединений. Такие соединения составляют основу организмов растений и животных и по своим свойствам существенно отличаются от свойств соединений других элементов. Поэтому они получили название «органические соединения».

Органическая химия – это химия соединений углерода. Прогресс в развитии органической химии в последнее столетие был обусловлен несколькими причинами. Главная из них - практические потребности развития цивилизации. Органическая химия стала основным источником получения новых материалов, лекарств, средств защиты растений, красителей, топлив и других веществ, жизненно необходимых для общества. Сам человек представляет собой сложный комплекс органических соединений.

Органическая химия → пища (жиры, углеводы, белки);
→ одежда;
→ быт (лаки, краски, полимеры);
→ лекарства.

Применение органических веществ для практических целей началось еще в глубокой древности. Такие вещества, как уксус, масла, жиры, сахар, крахмал, различные лекарственные вещества, и такие процессы, как брожение виноградного сока, варка пива и мыла, крашение с помощью индиго и других органических веществ, были давно известны людям и успешно применялись в повседневной жизни.

В 1861 году А.М. Бутлеров создал теорию химического строения органических соединений. Эта теория служит с момента создания ее и по настоящее время путеводной нитью в развитии органической химии.

Одним из первых ученых, распространивших электронное представление на органические соединения, был отечественный ученый А. М. Беркенгейм. Дальнейшим развитием электронных представлений явились теория Косселя, Льюиса и Лэнгмюра.

При изучении каждого класса в органической химии выделяются следующие вопросы: определение и номенклатура каждого класса, особенности строения и функциональная группа, явление изомерии, способы получения, основные физические и химические свойства, важнейшие представители этого класса и их применение.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В составе любой органической молекулы можно выделить углеродный скелет – последовательность простых и кратных углерод-углеродных связей, с которыми связаны атомы водорода и гетероатомы. В зависимости от строения углеродных цепей выделяются следующие 2 ряда органических соединений:

УГЛЕВОДОРОДЫ

АЦИКЛИЧЕСКИЕ (НЕЦИКЛИЧЕСКИЕ)

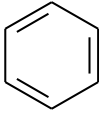
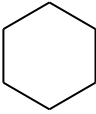
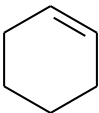
Соединения с открытой цепью атомов углерода. В зависимости от характера связей между атомами углерода эти соединения подразделяются на:

- а) предельные (насыщенные), которые содержат в молекулах только простые (одинарные) связи;
- б) непредельные (ненасыщенные), в молекулах которых имеются кратные (двойные или тройные) связи между атомами углерода.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ

Соединения с замкнутой цепью атомов углерода. Эти соединения в свою очередь подразделяются на:

- а) соединения ароматического ряда. Они характеризуются наличием особой циклической группировки из 6 атомов углерода – бензольного кольца;
- б) алициклические соединения, они различаются по числу атомов углерода и в зависимости от характера связей между атомами могут быть предельными и непредельными;
- в) гетероциклические соединения, к этой группе относятся вещества циклического строения, цикл которых состоит не только из атомов углерода, но и из атомов других элементов.

УГЛЕВОДОРОДЫ				
АЦИКЛИЧЕСКИЕ		ЦИКЛИЧЕСКИЕ		
ПРЕДЕЛЬНЫЕ	НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ	АРОМАТИЧЕСКИЕ	АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ	
			ПРЕДЕЛЬНЫЕ	НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ
АЛКАНЫ этан $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	АЛКЕНЫ этен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	бензол 	циклогексан 	циклогексен 
	АЛКИНЫ этин $\text{CH}\equiv\text{CH}$			
	ДИЕНЫ бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$			

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Алканы

Алканы (или парафины) – алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой σ -связью.

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} . По структуре они отличаются один от другого на единицу CH_2 и поэтому образуют *гомологический ряд*; отдельные члены ряда называются гомологами; группа CH_2 – *гомологической разницей*.

Атомы углерода в предельных углеводородах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Это значит, что углеродные атомы в алканах полностью насыщены водородом. Поэтому предельные углеводороды не вступают в реакции присоединения. Они проявляют при обычных условиях чрезвычайно высокую химическую инертность: не взаимодействуют с кислотами, щелочами, окислителями, активными металлами (например, металлический натрий можно хранить в керосине).

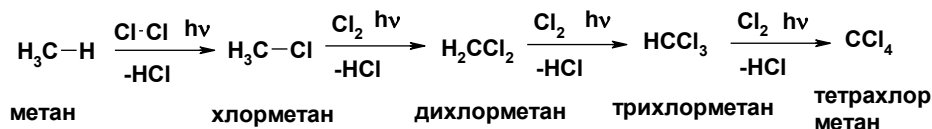
Основные химические превращения предельных углеводородов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (за счет нагревания или УФ-облучения). При этом происходит разрыв связи C–H с последующим замещением атома водорода на другие атомы, или разрыв молекулы по связи C–C.

Связи C–C и C–H, образованные по типу ковалентной и ковалентно-полярной, при разрыве образуют радикалы, т.е. этот разрыв идет по гомолитическому:

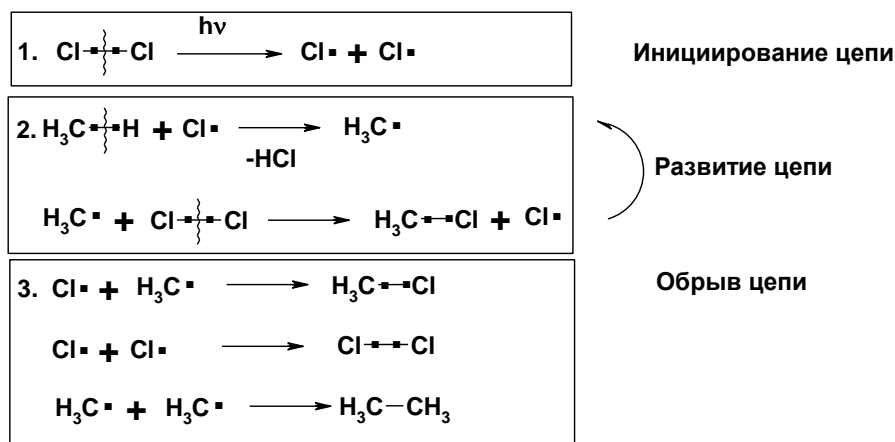
($A \cdot \vdots B \rightarrow A \cdot + B \cdot$), а не гетеролитическому механизму ($A \cdot \vdots B \rightarrow A^+ + :B^-$)

Таким образом, для предельных углеводородов различают два основных типа химических реакций: реакции замещения водорода с разрывом связи C–H (реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, сульфохлорирования) и реакции расщепления молекулы с разрывом C–C-связей.

Галогенирование:



Механизм реакции:



Вопросы для самоконтроля.

1. Какие углеводороды называются алканами?
2. В чем заключаются основные положения теории строения органических соединений?

3. Что такое гомологические ряды и их значение в органической химии?
4. Что такое изомерия? Напишите изомеры гексана и назовите их по ИЮПАК.
5. Дайте определение σ -связям.
6. Какие частицы называются свободными радикалами? Чем они отличаются от ионов?

Приведите примеры органических радикалов.

7. Что называется первичным, вторичным, третичным и четвертичным углеродными атомами?

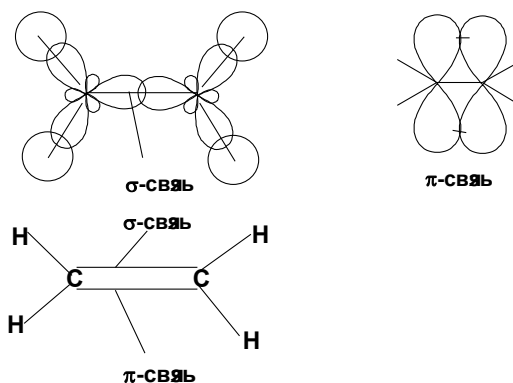
8. В чем различие между гетеролитическим и гомолитическим способом разрыва ковалентной связи?

2.2. Алкены

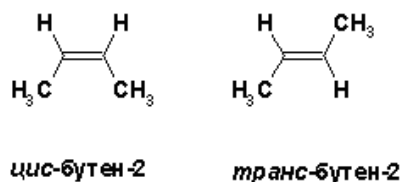
Алкенами называются углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь, состоящая из одной σ - и одной π -связи. Общая формула алкенов: C_nH_{2n} .



В алкенах атомы углерода находятся в состоянии sp^2 – гибридизации. Химические свойства алкенов определяет двойная углерод–углеродная связь.



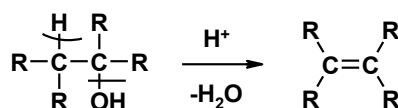
У алкенов встречаются следующие виды изомерии: структурная, изомерия положения двойной связи, стереоизомерия (цис-, транс- изомерия):



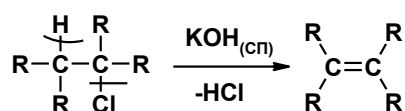
Способы получения

Следует отметить следующие способы получения алкенов:

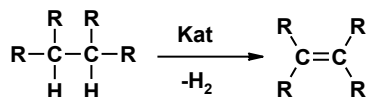
а) дегидратация спиртов:



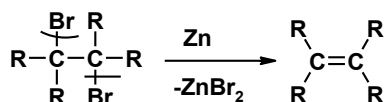
б) отщепление галогеноводородов от галогенопроизводных:



в) реакция дегидрирования алканов:



г) дегалогенирование 1,2-дигалогеналканов:

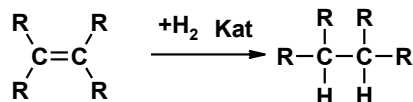


Химические свойства

При действии на двойную связь различных реагентов разрывается π -связь, как наименее прочная и более реакционноспособная. Это объясняется тем, что образующие ее р-электроны более доступны для электрофильного реагента, чем электроны σ -связи.

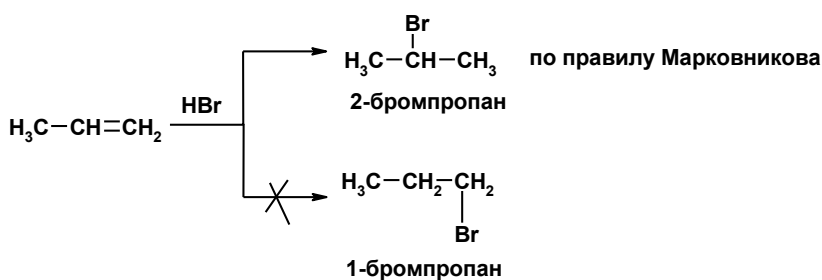
В химических превращениях алкены выступают в качестве доноров электронов. Поэтому электрофильные реагенты (H_2O , HCl , HOCl , H_2SO_4 и пр.) энергично взаимодействуют с ними.

а) Гидрирование:

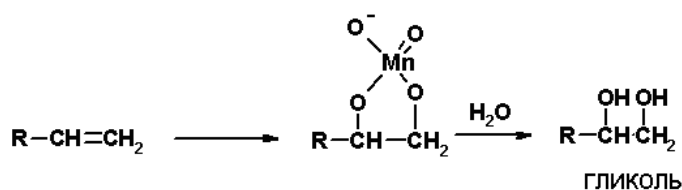


б) Присоединение галогенов;

в) Присоединение галогеноводородов и воды по правилу Марковникова В.В.:



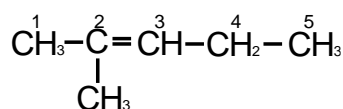
г) Окисление (озонирование и окисление по Вагнеру); направление окисления и характер образующихся продуктов зависят от строения алкенов, вида окислителя и условий окисления. Окисление KMnO_4 в нейтральной среде (реакция Вагнера):



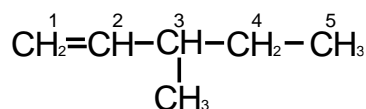
д) Полимеризация.

Эти реакции, протекающие по гетеролитическому механизму, называются реакциями электрофильного присоединения (A_E). Реакции с нуклеофильными реагентами, а также реакции присоединения, протекающие по гомолитическому механизму с участием свободных радикалов (A_R) для алкенов менее характерны.

При названии этиленовых углеводородов по ИЮПАК номенклатуре в качестве главной выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь, и нумеруют ее так, чтобы двойная связь получила наименьший порядковый номер. Называют длинную цепочку по количеству углеродных атомов так же, как и в случае предельных углеводородов, но вместо окончания –ан пишут окончания –ен. После окончания –ен пишется цифра, указывающая после какого углеродного атома длинной цепочки расположена двойная связь.



2- метилпентен- 2



3- метилпентен- 1

Вопросы для самоконтроля.

1. Какие углеводороды называются алкенами?
2. Напишите структурные формулы 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1. Изомерами какого углеводорода они являются?
3. В чем заключается правило Марковникова? Напишите уравнение реакции взаимодействия пропена с HCl.
4. В чем заключается правило Зайцева? Напишите уравнение реакции взаимодействия спиртового раствора щелочи с 2-бром-2-метилбутаном.

2.3. Алкины

Алкинами называют алифатические углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь, которая состоит из одной σ -связи и двух π -связей. Их общая формула C_nH_{2n-2} .

$HC \equiv CH$	этин (ацетилен)
$HC \equiv C - CH_3$	пропин-1
$HC \equiv C - CH_2CH_3$	бутин-1
$H_3C - C \equiv C - CH_3$	бутин-2

Называют ацетиленовые углеводороды так же, как и этиленовые, но вместо окончания –ен, пишут –ин. После окончания –ин пишется цифра, показывающая место положения тройной связи в длинной цепи углеродных атомов.

Для алкинов характерна структурная изомерия, т.е. изомерия углеродной цепи и изомерия положения тройной связи.

У атома углерода, связанного тройной связью, гибридизованы одна s- и одна p-орбиталь, поэтому он находится в состоянии sp-гибридизации. Две гибридные sp-орбитали каждого атома углерода, образуют одинарные σ -связи с атомом водорода и соседним углеродом. Оставшиеся две p-орбитали атома углерода перекрываются с аналогичными орбиталями другого углеродного атома и образуют две π -связи.

Межъядерное расстояние атомов углерода в этине (0,1203 нм) меньше, чем в этене (0,1332 нм) и этане (0,154 нм). Большая степень связывания атомов углерода тройной связью, чем двойной, приводит к ее упрочению и укорачиванию. Вследствие этого π -электроны в большей степени сконцентрированы в пространстве между ядрами, и поэтому внешние области

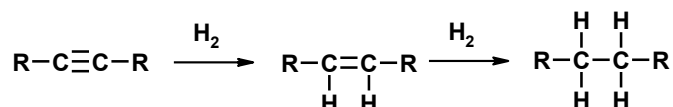
ядра оказываются относительно обедненными электронной плотностью. Этим объясняется меньшая активность ацетиленовой связи по сравнению с этиленовой к реакциям электрофильного присоединения (A_E) и большая склонность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами (S_N), которые замещают водород в молекуле алкина.

Изменение характера гибридизации атома углерода в ряду этан-этилен-ацетилен приводит к возрастанию его электроотрицательности. Поэтому sp -гибридизация обуславливает смещение σ -электронов связи $C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ к углероду и поляризацию связи, вследствие чего уменьшается межъядерное расстояние, увеличивается дипольный момент этой связи и усиливается способность водорода отрываться в виде протона. Действительно, кислотность этина по сравнению с этеном и этаном наибольшая.

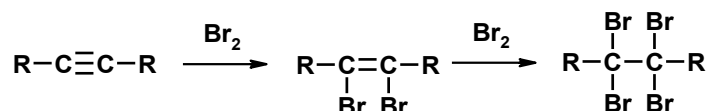
Можно предвидеть несколько направлений, по которым будут реагировать ацетиленовые углеводороды:

а) присоединение по месту разрыва тройной связи:

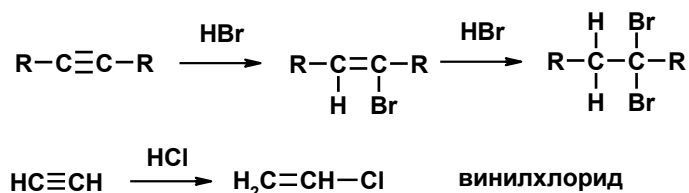
1. Гидрирование.



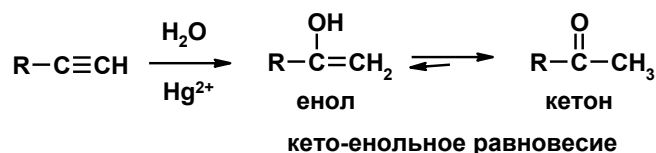
2. Галогенирование.



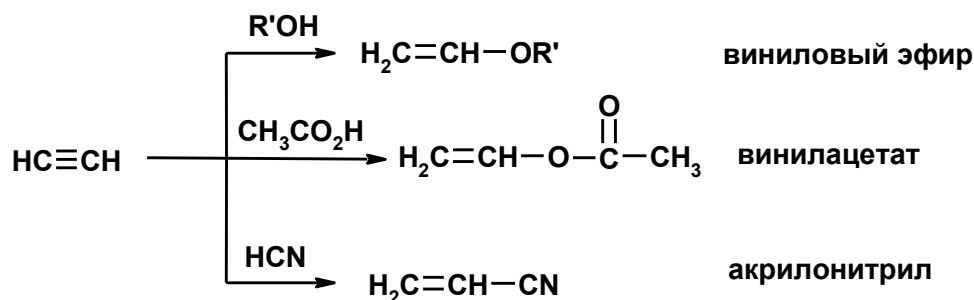
3. Гидрогалогенирование.



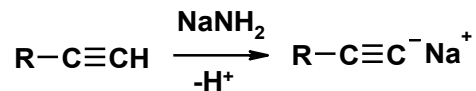
4. Гидратация. Реакции присоединения воды впервые была проведена М.Г. Кучеровым (реакция Кучерова).



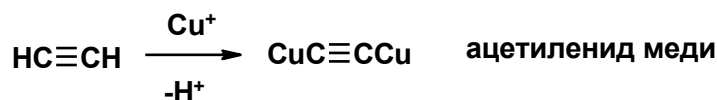
5. Большое значение имеют реакции присоединения к алкинам синильной кислоты, спиртов, карбоновых кислот, альдегидов и кетонов, так как продукты этих реакций используются в народном хозяйстве:



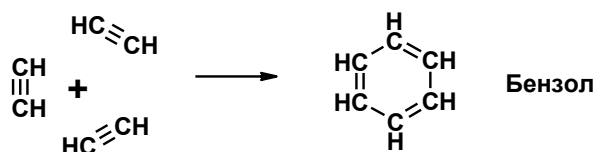
б) замещение водородных атомов у углерода при тройной связи:



Соли алкинов – ацетилениды



в) тримеризация:

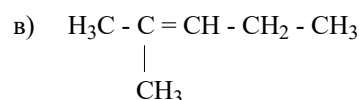
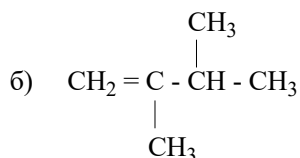
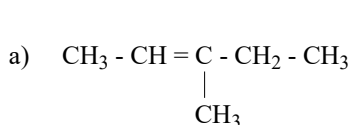


Вопросы для самоконтроля.

1. Какие углеводороды называются алкинами?
2. Напишите формулы следующих соединений: 3-метилбутин-1, 3-метилпентин-1.
3. Напишите уравнения реакций присоединения водорода, хлора, хлористого водорода к ацетилену. В каком случае нужно использовать правило Марковникова?
4. Напишите уравнение реакции взаимодействия ацетилена с водой. Как называется эта реакция?

Контрольные задания

1. Изложите основные положения теории химического строения. Напишите все изомеры гексана и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
2. Из каких дихлорпроизводных при взаимодействии с цинком можно получить следующие алкены:



3. Подействуйте на 2-метилпропан 1 молем хлора (при действии ультрафиолетового света). Сколько изомеров имеет это соединение? Напишите и назовите их по международной номенклатуре (ИЮПАК).
4. Какие хлорпроизводные могут быть получены замещением одного атома водорода на хлор: а) в пропане; б) в изобутане. Напишите схемы реакций хлорирования. Укажите условия проведения реакций. Назовите образующиеся монохлорпроизводные.
5. Какие хлорпроизводные могут быть получены замещением одного атома водорода на хлор: а) в бутане; б) в 2-метилбутане. Напишите схемы реакций хлорирования. Укажите условия проведения реакций. Назовите образующиеся монохлорпроизводные.
6. Напишите схемы реакций, протекающих при действии азотной кислоты (реакция нитрования, или реакция М.И.Коновалова) на предельные углеводороды: а) бутан; б) изобутан. Укажите условия протекания реакций. Назовите образующиеся нитросоединения.

7. Напишите схемы реакций, протекающих при действии азотной кислоты (реакция нитрования, или реакция М.И.Коновалова) на предельные углеводороды: а) пентан; б) 2-метилбутан. Укажите условия протекания реакций. Назовите образующиеся нитросоединения.

8. Какие углеводороды получают при действии металлического натрия на галогенпроизводные (синтез Вюрца): а) бромистый изопропил; б) 2-йод-2-метилпропан? Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

9. Какие углеводороды получают при действии металлического натрия на галогенпроизводные (синтез Вюрца): а) йодистый изобутил; б) 2-бромбутан? Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

10. Какие углеводороды образуются в синтезе Вюрца, если металлическим натрием действовать на следующие смеси галогеналкилов: а) бромистый этил и бромистый *втор*-бутил; б) 2-йодпропан и 2-йод-2-метилбутан. Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

11. Какие углеводороды образуются в синтезе Вюрца, если металлическим натрием действовать на следующие смеси галогеналкилов: а) бромистый этил и 2-йод-2-метилбутан; в) йодистый изобутил и йодистый пропил. Напишите схемы реакций и назовите образующиеся углеводороды.

12. Какие наиболее простые галогеналканы могут быть взяты для получения по реакции Вюрца следующих углеводородов: а) 2,2,3-триметилпентан; б) 2-метилбутан. Напишите в каждом случае основную (целевую) и побочные реакции. Назовите исходные галогеналканы и углеводороды, образующиеся в результате побочных реакций.

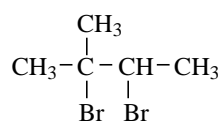
13. Какие наиболее простые галогеналканы могут быть взяты для получения по реакции Вюрца следующих углеводородов: а) 2,2,3-триметилпентан; б) 2-метилбутан; в) 2,2,4-триметилпентан; г) 2,4-диметилгексан. Напишите в каждом случае основную (целевую) и побочные реакции. Назовите исходные галогеналканы и углеводороды, образующиеся в результате побочных реакций.

14. Напишите реакции присоединения йодистого водорода при действии его на: а) 2-метилгексен-3; б) гексен-3. В каких из этих реакций не имеет значение правило Марковникова? В какой из них возможно образование смеси двух изомерных галогенпроизводных? Назовите образующиеся соединения.

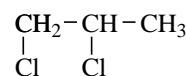
15. Напишите и объясните реакции гидратации углеводородов: а) 2-метилпропена; б) 2-метилпентена-2; в) 4-метилпентен-2. Укажите условия, при которых протекают эти реакции.

16. Напишите схемы реакций получения этиленовых углеводородов из дигалогенпроизводных:

а)



б)

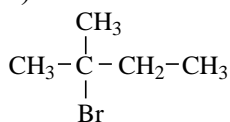


Назовите исходные галогенпроизводные и образующиеся углеводороды по номенклатуре ИЮПАК.

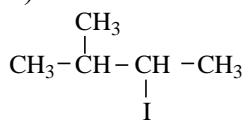
17. Напишите схемы реакций получения этиленовых углеводородов из галогенпроизводных: а) 3-хлоргексана; б) 2-хлорпентана; в) 3-хлорпентана. В каком случае следует ожидать образование смеси изомерных этиленовых углеводородов и почему? Назовите образующиеся углеводороды.

18. Напишите и объясните реакции получения этиленовых углеводородов действием спиртового раствора едкого калия на галогенпроизводные:

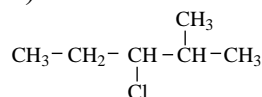
а)



б)



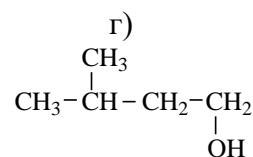
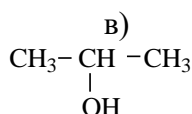
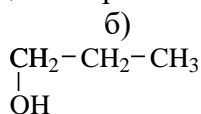
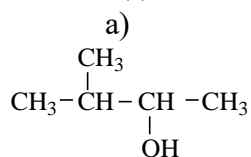
в)



Назовите образующиеся углеводороды.

19. Как можно получить бутен-2 из бутен-1? Напишите соответствующие уравнения реакций (три варианта).

20. Напишите и объясните реакции получения этиленовых углеводородов путем отщепления воды от следующих спиртов:



Назовите исходные спирты и образующиеся углеводороды.

21. Какие соединения получаются при действии избытка спиртового раствора гидроксида калия на следующие вещества: а) 1,1-дибромпропан; б) 2,3-дибромбутан; в) 3,4-дихлор-2-метилгексан? Назовите их.

22. Напишите, как протекают реакции действия: а) брома на бутин-1; б) хлора на бутин-2; в) брома на 3-метилбутин-1. Какая из этих реакций используется как качественная на кратную связь?

23. Напишите и объясните реакции ступенчатого присоединения при действии: а) бромистого водорода на 3-метилбутин-1; б) йодистого водорода на гексин-3. Назовите образующиеся галогенпроизводные.

24. Напишите и объясните реакции гидратации ацетиленовых углеводородов (реакция М.Г.Кучерова), взяв в качестве исходных следующие соединения: а) ацетилен; б) бутин-1; в) 4,4-диметилпентин-1; г) 3-метилбутин-1. К каким классам соединений относятся образующиеся вещества? Назовите их.

25. Напишите реакции гидратации ацетиленовых углеводородов, полученных из следующих дигалогенпроизводных действием спиртового раствора щелочи: а) 1,1-дибромбутана; б) 1,2-дихлор-4-метилпентана. Назовите образующиеся углеводороды.

26. Составьте схемы взаимодействия пропина: а) с метанолом; б) уксусной кислотой; в) синильной кислотой; г) ацетальдегидом. Назовите полученные соединения.

3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

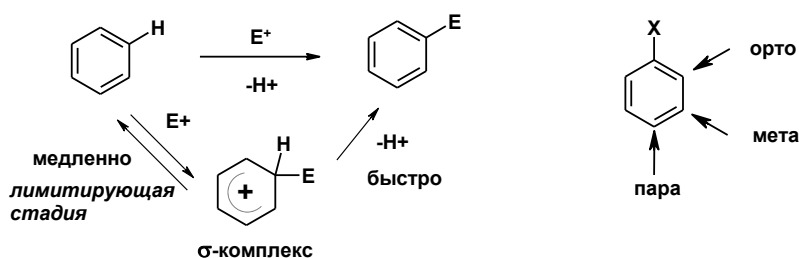
К ароматическим соединениям, или аренам, относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку, обладающую особыми физическим и химическими свойствами. К таким соединениям относятся, прежде всего, бензол и его гомологи и производные.



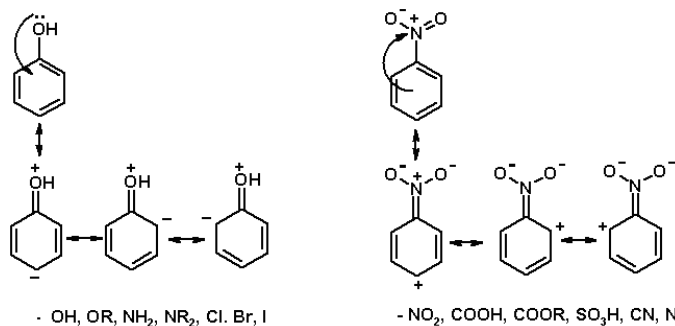
Главной особенностью ароматических соединений является равномерное распределение p -электронной плотности в молекуле. Наличие единой замкнутой системы p -электронов в молекуле – основной признак ароматичности. Ароматические соединения подчиняются правилу Э. Хюккеля: плоские моноциклические соединения, имеющие сопряженную систему p -электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно $4n+2$ (где $n = 0, 1, 2, 3$, и т.д.), т.е. число p -электронов может быть 2, 6, 10, 14 и т.д.).

Эти особенности обуславливают все важнейшие физические и химические свойства ароматических соединений. Например, они вступают преимущественно в реакции замещения, а не присоединения. В основном это реакции электрофильного замещения (S_E). К ним относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, реакции алкилирования и ацилирования (реакция Фриделя – Крафтса) и др.

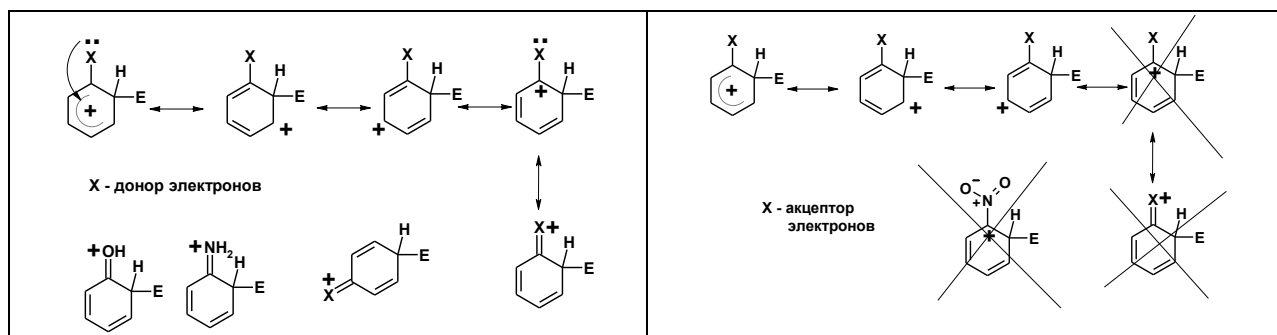
Электрофильное ароматическое замещение S_EAr



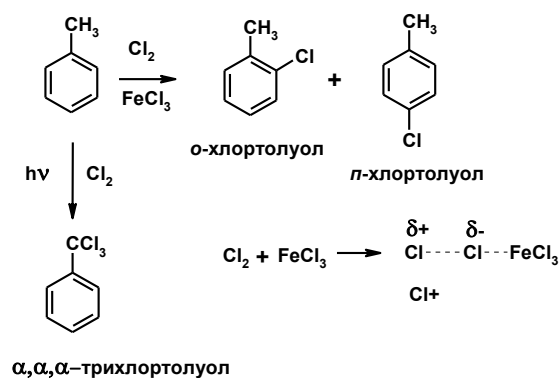
Влияние заместителей в бензольном кольце на реакцию S_EAr



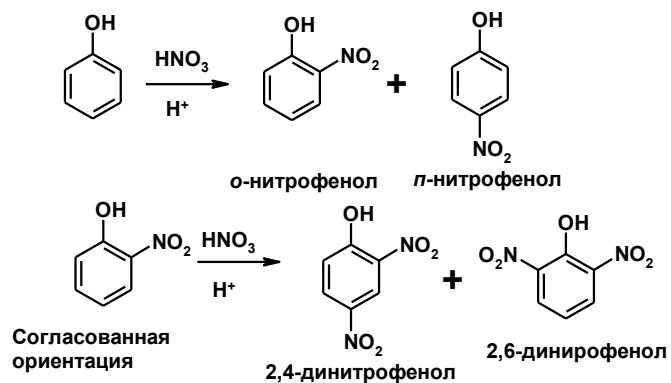
Заместители I рода – направляют реакцию в <i>орто</i> - и <i>пара</i> -положение	Заместители II рода – направляют реакцию в <i>мета</i> -положение и замедляют реакцию
CH ₃ (R), OH, OR, NH ₂ , NR ₂ (ускоряют реакцию), Cl, Br, I (замедляют)	NO ₂ , COOH, COOR, SO ₃ H, CN



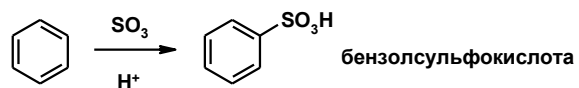
1. Хлорирование:



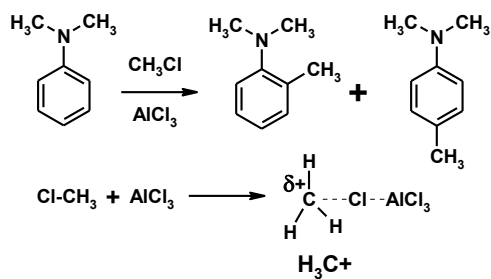
2. Нитрование:



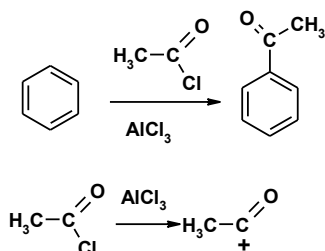
3. Сульфирование:



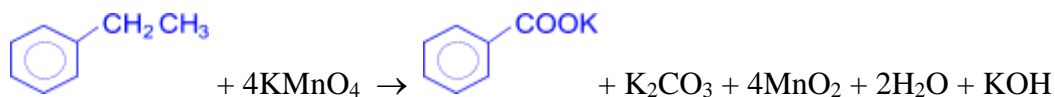
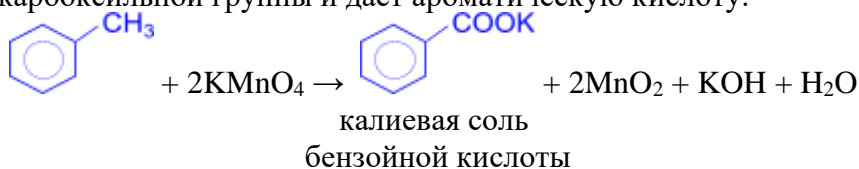
4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



5. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:

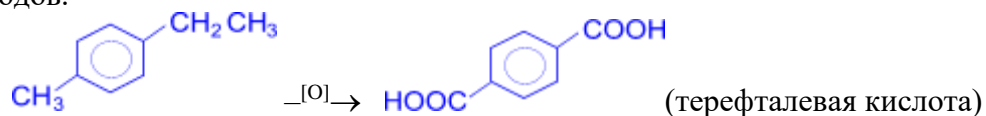


6. Окисление. Бензольное ядро более устойчиво к окислению, чем алканы. Даже перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода в обычных условиях на бензол не действуют. При действии же окислителей на гомологи бензола ближайший к ядру атом углерода боковой цепи окисляется до карбоксильной группы и дает ароматическую кислоту.

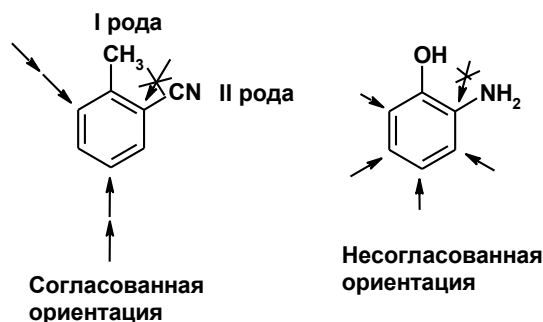


Во всех случаях, как видно, независимо от длины боковой цепи образуется бензойная кислота.

При наличии в бензольном кольце нескольких заместителей можно окислить последовательно все имеющиеся цепи. Эта реакция применяется для установления строения ароматических углеводородов.



Согласованная и несогласованная ориентация



Для ароматических углеводородов также известны реакции замещения, идущие по нуклеофильному (S_N) и радикальному (S_R) механизмам. Однако эти реакции менее характерны для них.

Ароматические соединения вступают в реакции присоединения в очень жестких условиях (гидрирование, присоединение галогенов). Гомологи ароматических углеводородов относительно легко окисляются по α -углеродному атому по отношению к бензольному кольцу.

Ароматические углеводороды получают при сухой перегонке каменного угля, переработке каменноугольной смолы и «ароматизацией нефти». Синтез гомологов бензола можно осуществить реакцией Фриделя-Крафтса и Фиттига, а бензола – из солей ароматических кислот и ацетилена.

Вопросы для самоконтроля.

1. Какие углеводороды называются ароматическими?
2. Напишите формулы изомеров ксилола.
3. Какие типы реакций характерны для ароматических углеводородов?
4. На какие группы делятся заместители по характеру своего направления действия?
5. Напишите уравнения реакций нитрования и бромирования бензола.
6. Что такое гексахлоран, как он получается и где применяется?

Контрольные задания

27. Напишите, пользуясь правилами замещения в бензольном ядре, схемы реакций между: а) бензойной кислотой и серной кислотой; б) бензойной кислотой и хлорметаном (в присутствии $AlCl_3$); в) толуолом и азотной кислотой (в присутствии H_2SO_4); г) фенолом и хлором (в присутствии $FeCl_3$).

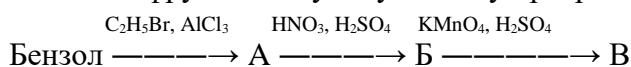
28. Напишите схемы бромирования толуола: а) в присутствии катализатора; б) при действии ультрафиолетового света.

29. Напишите для бензола уравнения реакций: а) сульфирования; б) нитрования; в) бромирования; г) хлорирования; д) алкилирования. Укажите условия протекания каждой реакции. Назовите образующиеся соединения.

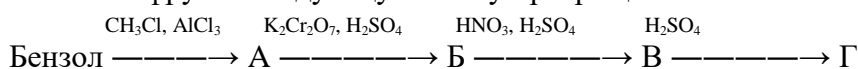
30. Напишите схемы реакций (с введением одной замещающей группы): а) нитрования этилбензола; б) бромирования фенола; в) сульфирования нитробензола. Назовите образующиеся соединения.

31. Напишите схемы реакций (с введением одной замещающей группы): а) сульфирования анилина (аминобензола); б) хлорирования бензолсульфокислоты; в) нитрования бензойной кислоты; г) хлорирования хлорбензола. Назовите образующиеся соединения.

32. Расшифруйте следующую схему превращений:



33. Расшифруйте следующую схему превращений:



34. Укажите необходимые реагенты и условия для получения из карбида кальция следующих соединений: а) *орто*-хлортолуол; б) *пара*-бромбензойная кислота; в) 1-хлор-2,4-динитробензол.

35. Какие вещества образуются при взаимодействии в присутствии хлорида алюминия (реакция Фриделя-Крафтса): 1) толуола и бромэтана; 2) *мета*-ксилола и изопропилхлорида. Какую роль в этих реакциях играет хлорид алюминия?

36. Составьте схемы реакций мононитрования следующих соединений: 1) фенола; 2) бензолсульфокислоты; 3) изопропилбензола; 4) нитробензола.

37. Образование каких продуктов следует ожидать при моноссульфировании соединений: 1) толуола; 2) нитробензола; 3) бензойной кислоты; 4) бромбензола.

38. В каком порядке следует вводить заместители при получении из бензола следующих соединений: 1) *мета*-нитрохлорбензола; 2) *орто*-нитроэтилбензола.

39. В каком порядке следует вводить заместители при получении из бензола следующих соединений: 1) *мета*-бромбензолсульфокислоты; 2) 2,4-динитротолуола; 3) *пара*-нитробромбензола.

40. Напишите уравнения реакций, учитывая ориентирующее действие заместителей между: 1) *мета*-нитротолуолом и хлором (в присутствии FeCl_3); 2) *мета*-ксилолом и азотной кислотой. Отметьте, в каких случаях проявляется согласованная ориентация заместителей, а в каких – несогласованная.

41. Напишите уравнения реакций, учитывая ориентирующее действие заместителей между: 1) *орто*-нитротолуолом и серной кислотой (дымящей); 2) *орто*-хлортолуолом и азотной кислотой. Отметьте, в каких случаях проявляется согласованная ориентация заместителей, а в каких – несогласованная.

42. Какие вещества преимущественно получатся при мононитровании следующих соединений: 1) *пара*-нитротолуола; 2) *мета*-дихлорбензола.

43. Какие вещества преимущественно получатся при мононитровании следующих соединений: 1) *мета*-хлортолуола; 2) *пара*-фенолсульфокислоты.

44. Исходя из бензола и используя последовательно необходимые реакции, получите: а) *орто*- и *пара*-бромнитробензолы; б) *мета*-бромнитробензол.

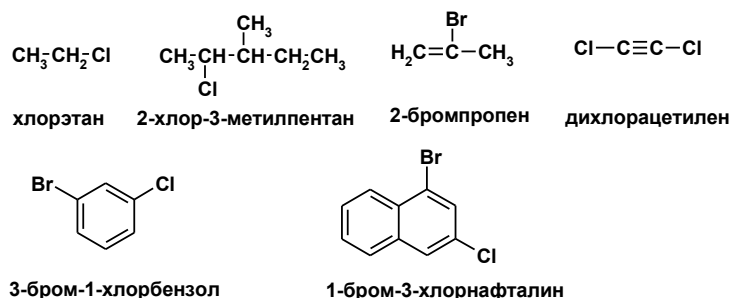
45. Исходя из толуола, получите: а) *орто*- и *пара*-нитробензойные кислоты; б) *мета*-нитробензойную кислоту.

46. Предложите схему получения *мета*-бромбензойной кислоты, исходя из ацетилена.

47. Получите *орто*-хлорнитробензол и *мета*-хлорнитробензол из бензола.

4. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные углеводородов – продукты замещения атомов водорода в углеводородах на один или несколько атомов галогена.



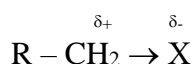
Следует запомнить следующие способы получения галогенопроизводных углеводородов:

- а) непосредственное действие галогенов на предельные углеводороды (см. алканы);
- б) присоединение галогенов к непредельным углеводородам (см. алкены, алкины);
- в) действием галогеноводородов на спирты:



Большинство галогенопроизводных углеводородов (галогеналкилов) – весьма реакционноспособные соединения. Наибольшее значение для соединений этого класса имеют реакции замещения и отщепления. Химические свойства галогеналкилов определяет прежде всего связь $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Связь $\text{C}-\text{X}$ в галогеналкилах характеризуется повышенной полярностью. Объясняется это большей электроотрицательностью атома галогена по сравнению с углеродом, с которым он связан.

Смещение электронной плотности происходит в сторону атома галогена ($-\text{I}$ эффект). Такое перераспределение электронной плотности приводит к тому, что на атоме галогена возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+):

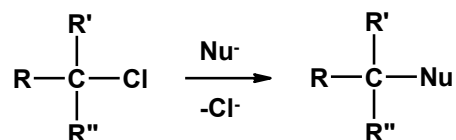


В результате σ -связь $\text{C}-\text{X}$ становится поляризованной. Пониженная электронная плотность на атоме углерода определяет высокую, в отличие от предельных углеводородов, реакционную способность галогенопроизводных, которые легко вступают в реакции нуклеофильного замещения (S_N) и отщепления (элиминирования) (E).

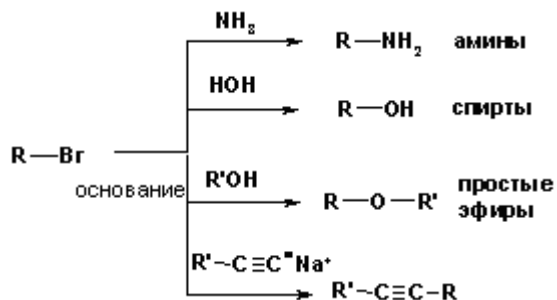
При изучении химических свойств необходимо запомнить реакции взаимодействия галогенопроизводных углеводородов со следующими реагентами: NaOH (H_2O), NaOH (спирт), NH_3 , Na (реакция Вюрца), KCN , AgNO_3 , Mg (эфир) и др.

Химические свойства

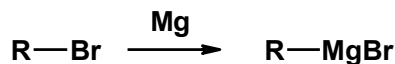
1. Отщепление галогеноводорода (см. получение алкенов и алкинов).
2. Реакция Вюрца (см. получение алканов).
3. Нуклеофильное замещение галогена (для алифатических галогенуглеводородов):



Реакцию можно рассматривать как введение остатка алифатического углеводорода (алкила) в другую молекулу – реакция алкилирования, а галогенуглеводород – алкилирующий агент:



5. Получение магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра):



Вопросы для самоконтроля.

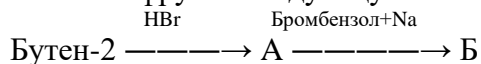
1. Приведите примеры галогенопроизводных углеводородов.
2. Напишите формулы изомеров хлорбутана и назовите их по международной номенклатуре.
3. Напишите формулы изомеров дибромбензола и назовите по международной номенклатуре.
4. Какими способами можно получить хлорэтан? Напишите соответствующие уравнения реакций?
5. Напишите уравнение реакции получения бутана из хлорэтана по реакции Вюрца.

Контрольные задания

48. В каких условиях осуществляется хлорирование пропена, изобутана, пропина, бензола, толуола (в ядро и боковую цепь). Назовите образующиеся соединения.

49. Из каких веществ и при помощи каких реагентов можно получить: а) 2-бромпентан; б) 1,2-дибромпропан.

50. Расшифруйте следующую схему превращений:



51. Каким образом из 1-бромпропана можно получить: а) пропанол-1; б) бутиронитрил; в) пентин-1? Напишите соответствующие уравнения реакций.

52. Какие вещества получатся при действии водного и спиртового растворов щелочи на соединения: а) 2-бром-2-метилбутан; б) 3-хлор-2-метилпентан?

53. Напишите схемы реакций гидролиза при действии водного раствора щелочи на моногалогенпроизводные: а) 1-хлор-3-метилбутан; б) 2-бром-3-метилгексан; в) 3-хлор-2,5-диметилгептан; г) *трет*-бутилбромид. К какому классу относятся образующиеся соединения? Назовите их.

54. Составьте схемы реакций и назовите вещества, образующиеся при действии бромоводорода на следующие вещества: 1) пентадиена-1,4; 2) изопрен; 3) пропин.

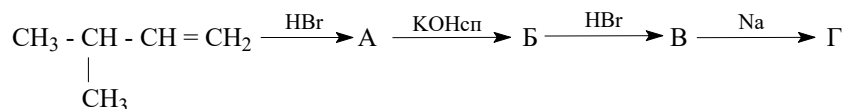
55. Напишите уравнения взаимодействия йодэтана со следующими веществами: цианидом калия, ацетатом натрия, натрием, магнием (в присутствии эфира), этилатом натрия.

56. Составьте уравнения взаимодействия с водным раствором щелочи галогенопроизводных: а) изобутилиодида; б) 1-хлор-2,2-диметилпропана; в) 1-бром-2-метилбутана.

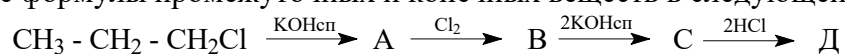
57. Какие соединения получаются при действии спиртового раствора щелочи на 2-бром-2,4,4-триметилпентан?

58. Как, имея изобутилиодид и необходимые неорганические реагенты, получить: 1) изобутан; 2) 2,5-диметилгексан?

59. Напишите формулы строения промежуточных и конечных соединений в следующей схеме:



60. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме:



61. Напишите схемы реакций получения 1,2 – дихлорэтана, 2 – хлорпропана и 1,2 – дибромпропана из соответствующих непредельных соединений.

62. Какие соединения образуются при обработке вещества, полученного из 2-метилпропена и йодистого водорода, следующими реагентами: а) водный раствор щелочи; б) цианид калия; в) HI при нагревании. Напишите уравнения реакций, назовите продукты реакций.

63. Напишите уравнения реакций присоединения:

а) брома к следующим углеводородам: пропен, бутен-2;

б) хлороводорода к 2-метилпентену-2;

64. Какие соединения получаются при гидрохлорировании следующих веществ: а) бутин-1; б) 4-метилпентин-2.

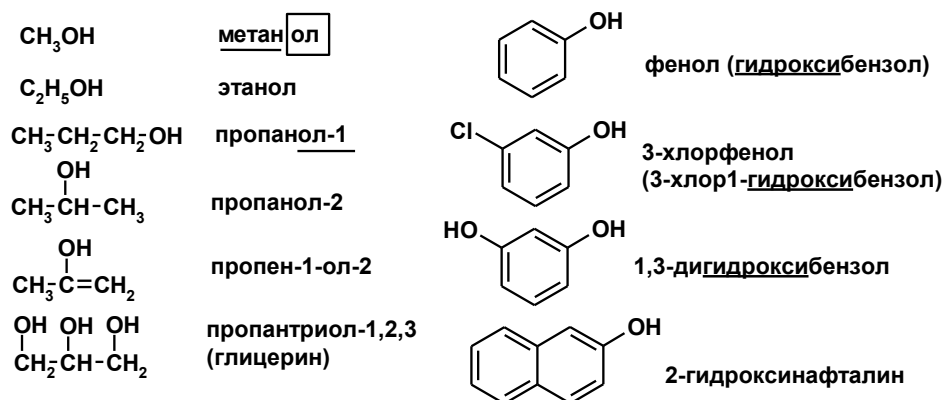
65. Какие соединения получаются при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих веществ: 1) 2-бром-3-метилбутан; 2) 1-йодэтан; 3) 3-хлорпентан.

66. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2-бром-2-метилбутана с водным и спиртовым раствором щелочи.

67. Составьте уравнения взаимодействия с водным раствором KOH галогенпроизводных: 1) 1-йод-2-метилпропана; 2) 1-хлор-2,2-диметилбутана.

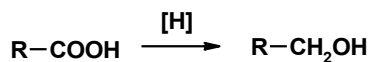
5. СПИРТЫ

Спирты, или алкоголи, - производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп (приставка для обозначения гидроксила – гидрокси, суффикс – ол). Фенолы - это органические соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную непосредственно с бензольным ядром.



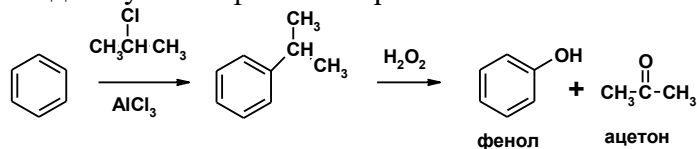
Получение спиртов.

1. Гидратация алкенов (см. алкены).
2. Замещение галогена на гидроксил (OH) (см. галогенуглеводороды).
3. Восстановление карбоновых кислот:

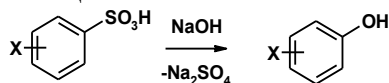


Получение фенолов

1. Кумольный метод получения фенола в промышленности:



2. Сплавление сульфокислот с щелочами:



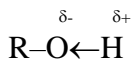
Химические свойства

Химические свойства спиртов определяются реакционноспособной гидроксильной группой и строением связанного с ней радикала.

Реакции, в которые вступают спирты, можно разбить на следующие группы:

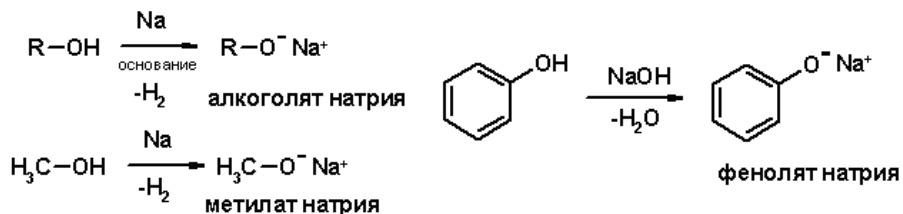
- I. Реакции, идущие с участием только атома водорода гидроксильной группы (разрыв связи O–H).
- II. Реакции, происходящие с замещением или отщеплением всей гидроксильной группы (разрыв связи C–O).
- III. Реакции окисления, в которых одновременно принимают участие гидроксильная группа, α-водородные атомы или соседние связи углерод–углерод.

1. Кислотность (способность отдавать протон). Атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен вступать в реакции замещения. Кислород как более электроотрицательный элемент, оттягивая электронную плотность в свою сторону, способствует поляризации связи O–H:



В результате происходит замещение атома водорода на щелочные или, при соответствующих условиях, на другие металлы (Ca, Al, Mg).

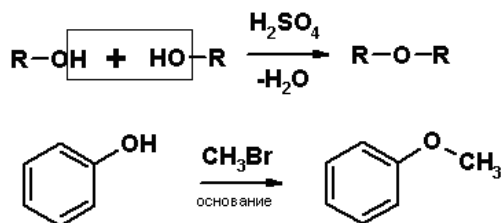
По способности отщепления водорода спирты можно расположить в такой ряд: первичные → вторичные → третичные.



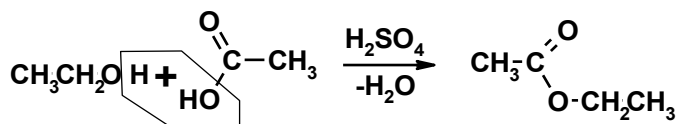
Кислотность фенолов выше, чем алифатических спиртов.

2. Реакции спиртов с галогеноводородами (S_N) (см. получение галогенугдеводородов).

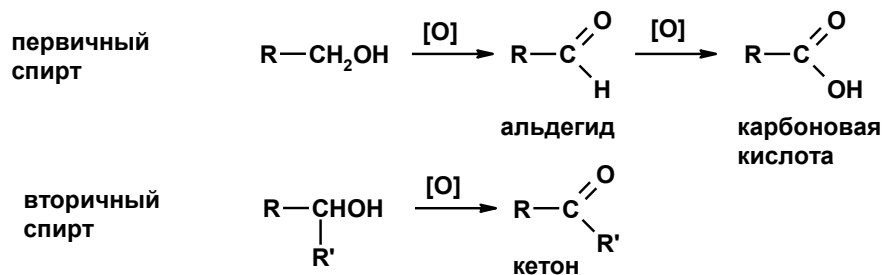
3. Образование простых эфиров:



4. Образование сложных эфиров (этерификация):



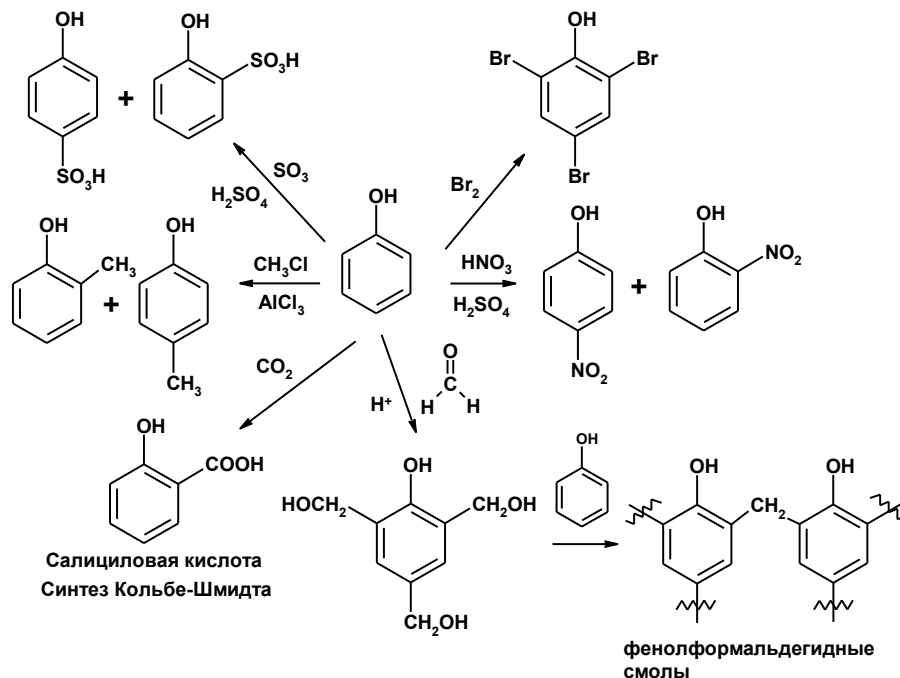
5. Окисление спиртов. При окислении спиртов образуются различные продукты. Первичные спирты при этом переходят в альдегиды, а вторичные – в кетоны:



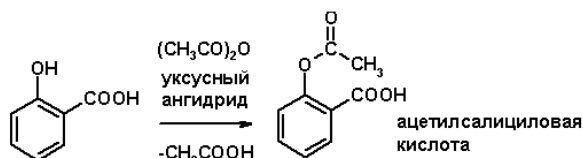
Третичные спирты наиболее стойки к действию окислителей. Поэтому при их окислении в жестких условиях происходит расщепление молекулы с образованием смеси кислот.

Для ароматического ряда фенолов характерны реакции замещения атома водорода в бензольном ядре: галогенирование, сульфирование, нитрование, ацилирование.

Под влиянием гидроксильной группы атомы водорода в бензольном ядре в *орто*- и *пара*-положении приобретают большую подвижность и способность к реакциям замещения. Электрофильное ароматическое замещение в фенолах (ОН – заместитель I рода) протекает в *орто*- и *пара*-положениях:



Ацилирование:



Вопросы для самоконтроля.

1. Что такое спирты? Укажите, какие бывают спирты в зависимости от количества гидроксильных групп.
2. Напишите пять первых представителей гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, назовите их и укажите, с какого представителя начинается изомерия.
3. Приведите примеры первичных, вторичных, третичных спиртов и объясните, чем они отличаются друг от друга.
4. Напишите уравнения реакций окисления первичного и вторичного спиртов.
5. Написать уравнение реакции образования эфира из пропанол- 2 и бутанол- 1.
6. Напишите уравнения реакции получения алкоглята, гликолята, глицерата.
7. Напишите уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с этиловым спиртом.
8. Напишите все изомеры двухатомного фенола.
9. Какие химические реакции свойственны одноатомным фенолам? Какие производные фенола применяются в сельском хозяйстве?
10. В чем выражается взаимное влияние гидроксила и бензольного ядра в молекуле фенола?

Контрольные задания

68. Какие спирты получаются при гидратации в кислой среде: а) 2-метилпропена; б) 2-метилпентена-1; в) 2-метилбутена-2? Напишите уравнения реакций, назовите продукты реакций.

69. Из каких этиленовых углеводородов путем гидратации могут быть получены следующие спирты: а) бутанол-2, б) 2,3-диметилбутанол-2. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные углеводороды.

70. Напишите уравнения реакций каталитического дегидрирования спиртов: а) пропанола-1; б) 2,4-диметилпентанола-3. В каких условиях протекают эти реакции? Назовите исходные спирты и укажите в каждом случае, к какому классу соединения относится продукт дегидрирования.

71. Напишите формулы: а) пропанола-1; б) бутанола-2; в) этанола; г) 3-метилбутанола-2. Как эти спирты относятся к действию окислителей? Напишите вначале схемы реакций окисления представленных здесь первичных, а затем вторичных спиртов. Что представляют собой в каждом случае продукты окисления?

72. Получите из пропена глицерин и напишите для него реакции с уксусной и азотной кислотами.

73. Напишите схемы реакций внутримолекулярной дегидратации спиртов: а) этилового; б) пропилового; в) изопропилового. Укажите условия протекания реакций. Назовите полученные соединения.

74. Напишите уравнения реакций: а) пропилового спирта с пентахлоридом фосфора; б) этилового спирта с трихлоридом фосфора; в) 3-метилбутанола-1 с трибромидом фосфора.

75. Напишите схемы реакций внутримолекулярной дегидратации спиртов: а) 3-метилбутанола-2; б) 2-метилбутанола-2; в) гексанола-3; г) 3-метилбутанола-1. Укажите условия протекания реакций. Назовите полученные соединения.

76. Напишите схемы реакций межмолекулярной дегидратации, протекающих пропускании над катализатором спиртов: а) изопропилового; б) этилового; в) изобутилового. Какие соединения образуются?

77. Напишите формулы: а) 3-метилбутанола-1; б) 2-метилбутанола-2; в) 2,2-диметилпропанола-1. Как эти спирты относятся к действию окислителей? Напишите вначале схемы реакций окисления представленных здесь первичных, а затем вторичных спиртов. Что представляют собой в каждом случае продукты окисления?

78. Напишите уравнения реакций каталитического дегидрирования спиртов: а) 2,2-диметилпропанола-1; б) 3-метилбутанола-2. В каких условиях протекают эти реакции? Назовите исходные спирты и укажите в каждом случае, к какому классу соединения относится продукт дегидрирования.

79. Напишите и объясните реакции получения спиртов путем гидратации этиленовых углеводородов: а) изобутилена; б) 2-метилпентена-2; в) 4-метилпентена-2. Назовите образующиеся спирты.

80. Из каких этиленовых углеводородов путем гидратации могут быть получены следующие спирты: а) 2,3,3-триметилбутанол-2; б) 4-метилпентанол-2. Напишите уравнения реакций. Назовите исходные углеводороды.

81. Какие спирты образуются при действии водного раствора щелочи на галогеналканы: а) 1-хлор-3-метилбутан; б) 1-бром-2,2-диметилгексан; в) 2-йод-3,3-диметилгептан; г) йодистый изопропил. Напишите схемы реакций. Назовите спирты.

82. Составьте уравнения взаимодействия бутанола-2: а) с металлическим натрием; б) с хлоридом фосфора (V); в) с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты; г) с хромовой смесью. Назовите продукты реакций.

83. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе промышленных методов получения фенола: а) из хлорбензола; б) из бензолсульфокислоты; в) из изопропилбензола.

84. Составьте уравнения реакций щелочного гидролиза: а) *пара*-нитрохлорбензола; б) хлорбензола; в) *орто*-нитрохлорбензола.

85. Составьте уравнения реакций между следующими веществами: а) фенолятом натрия и изопропилхлоридом; б) фенолятом натрия и йодметаном.

86. Какие реакции нужно провести, чтобы осуществить следующие превращения:

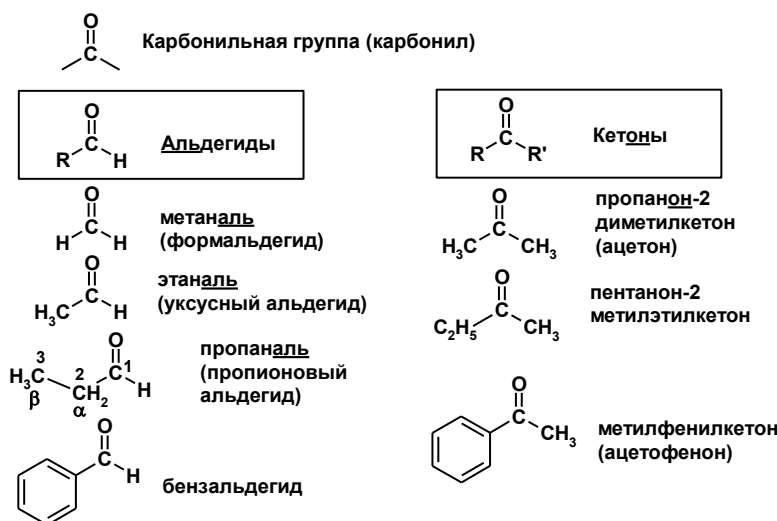


87. В промышленности бутанол-2 получают из углеводородов: бутена-1 и бутена-2, которые содержатся в продуктах крекинга нефти. Напишите уравнения этих реакций.

88. Напишите уравнения межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации пропанола-1 и пропанола-2 в присутствии серной кислоты. Укажите условия реакций.

6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

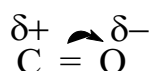
Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, в которых содержится одна или более карбонильных групп:



Если карбонильная группа связана с одним радикалом и водородом, то такие соединения называются альдегидами, соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя одинаковыми или разными радикалами, называются кетонами.

Высокая химическая активность альдегидов и кетонов определяется карбонильной группой - C = O.

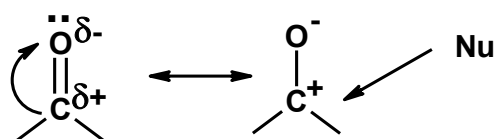
Двойная связь этой группы, как и в этиленовых углеводородах, состоит из одной σ - и одной π -связи. Однако, в отличие от обычной двойной углерод–углеродной связи двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована. Причина этого – в разности электроотрицательностей атомов кислорода и углерода. В результате происходит смещение π -электронной плотности в сторону атома кислорода:



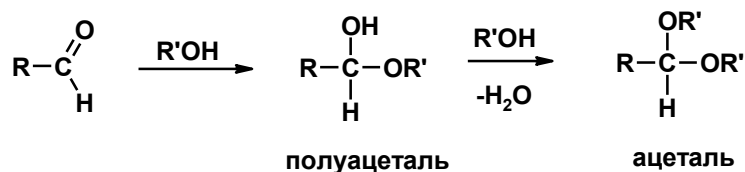
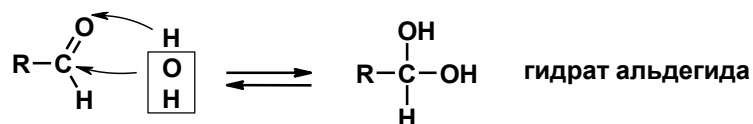
По этой причине альдегиды и кетоны обладают высокой реакционной способностью. Основными типами химических реакций, характерных для альдегидов и кетонов являются реакции:

- присоединения по карбонильной группе;
- замещения атома кислорода;
- α - водородного атома;
- окисления.

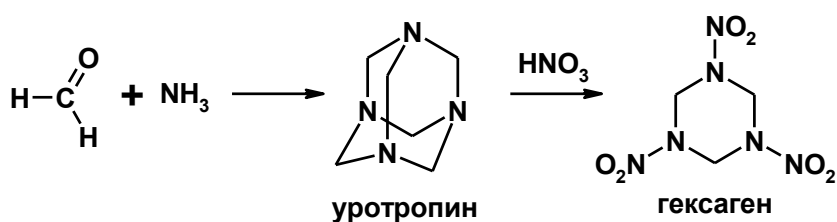
Химические свойства



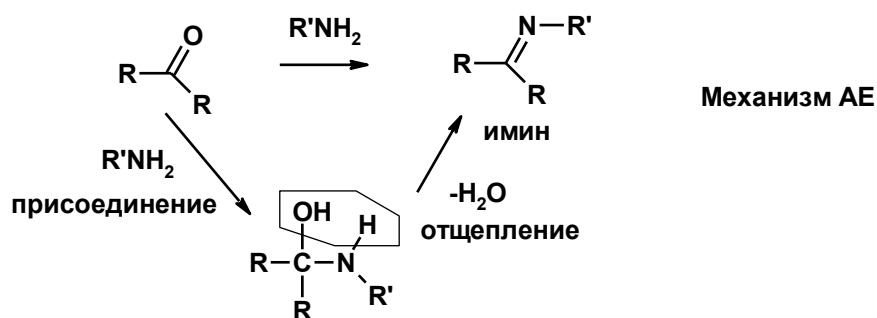
1. Реакции с водой и спиртами:



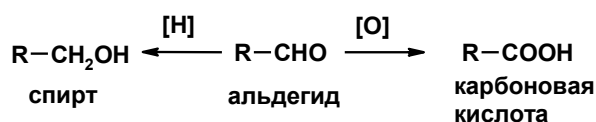
2. Реакции с аммиаком:



3. Реакции с аминами и их производными (присоединение-отщепление):

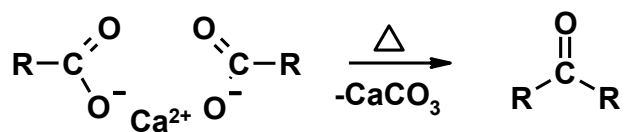


4. Окислительно-восстановительные реакции:

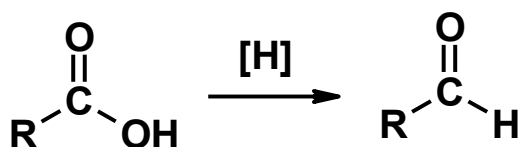


Методы получения

1. Реакция Кучерова (гидратация алкинов).
2. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов.
3. Окисление первичных и вторичных спиртов (смотри тему «Спирты»).
4. Озонолиз алкенов.
5. Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот:



6. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу (см. свойства аренов).
7. Восстановление карбоновых кислот и их производных:



Вопросы для самоконтроля.

1. Чем отличаются альдегиды и кетоны по своему строению?
2. Предложите схемы получения пропанона из пропанол-1.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия бутанала со следующими веществами: а) аммиак; б) гидразин; в) бром.
4. Напишите схему превращения бутанола в бутанон.
5. Напишите реакции альдольно-кетоновой конденсации для бутанала.

Контрольные задания

89. Какие кетоны получают, если подвергать гидратации по Кучерову: а) гексин-3; б) пропин; в) пентин-1. Напишите уравнения реакций, назовите образующиеся соединения.

90. Получите бутаналь окислением соответствующего спирта. Напишите для него уравнения реакций с пятихлористым фосфором, хлором, цианистоводородной (синильной) кислотой и гидроксилмином.

91. Напишите уравнения реакций окисления аммиачным раствором оксида серебра следующих альдегидов: а) пропионового; б) 2-метилпропаналя; в) 2,2-диметилпентанала. К какому классу соединений относятся продукты окисления? Почему эта реакция может служить качественной реакцией на альдегиды в отличие от кетонов? Как ее называют?

92. Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования следующих альдегидов: а) масляного; б) 2-метилбутанала; в) 3-метилбутанала. Назовите образующиеся соединения.

93. Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования следующих кетонов: а) бутанон-2; б) 2-метил-3-пентанон; в) ацетон; г) 2,6-диметилгептанон-4; д) 2-метилгексанон-3. Назовите образующиеся соединения.

94. Какие соединения получают при действии: а) этилового спирта на пропионовый альдегид; б) метилового спирта на уксусный альдегид? Назовите образующиеся соединения.

95. Напишите уравнение реакций действия пентахлорида фосфора PCl_5 : а) на пропаналь; б) на бутанон; в) на 2-метилгексанон-3. Назовите полученные соединения.

96. Напишите схемы реакций, при которых путем окисления соответствующих спиртов получают: а) 3-метилбутаналь; б) 3-метилпентанон-2; в) 2-метилбутаналь. Назовите исходные спирты.

97. Напишите уравнения реакций получения альдегидов и кетонов, которые образуются, если подвергать дегидрированию спирты: а) изопропиловый; б) 2-метилбутанол-1; в) 3-метилбутанол-1; г) 3-метилбутанол-2. Назовите образующиеся соединения.

98. Напишите схемы реакций образования альдегидов и кетонов при действии водного раствора щелочи на дигалогенпроизводные: а) 1,1-дихлор-2-метилбутан; б) 3,3-дихлор-2-метилпентан. Назовите образующиеся соединения.

99. Какие соединения получают при действии синильной кислоты: а) на пропионовый альдегид; б) на бутанон.

100. Напишите, где они возможны, уравнения реакций замещения водорода при действии Cl_2 : а) на пропионовый альдегид; б) пентанон-3; в) 2,2-диметилпропаналь. Назовите образующиеся соединения.

101. Составьте схемы реакций получения уксусного альдегида из следующих соединений: а) ацетилена; б) этилового спирта; в) 1,1-дибромэтана.

102. Как получить из уксусного альдегида и этилового спирта: а) полуацеталь; б) ацеталь? Напишите уравнения реакций.

103. Какие соединения образуются при взаимодействии этанала со следующими веществами: а) аммиачным раствором оксида серебра; б) хлоридом фосфора (V); в) гидразином. назовите образующиеся вещества.

104. Составьте схемы взаимодействия пропионового альдегида с веществами: а) синильной кислотой; б) водородом в присутствии никеля; в) гидросульфитом натрия.

105. какие карбонильные соединения получатся при окислении: а) бутанола-1; б) бутанола-2; в) 2,4-диметилпентанола-3?

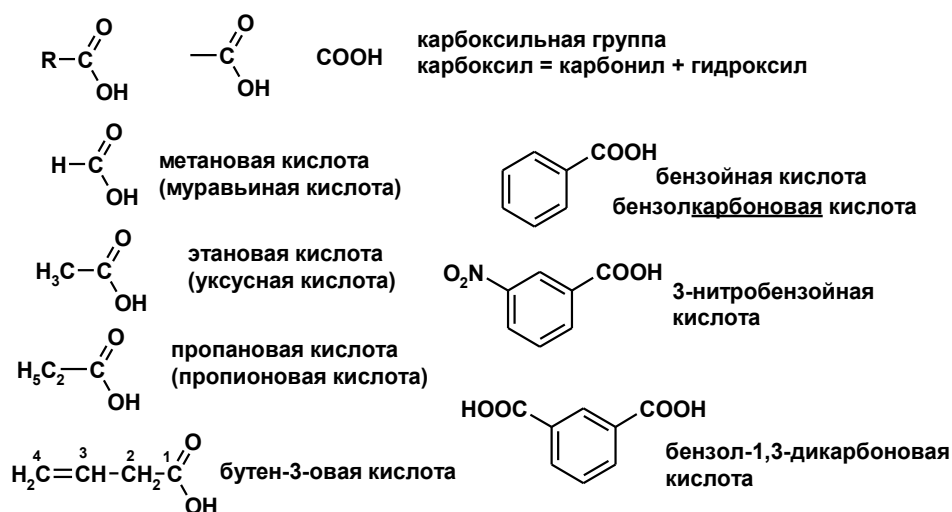
106. Какие карбонильные соединения получают при пиролизе смесей кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиной и пропионовой; б) уксусной и масляной?

107. Напишите схемы получения ацетона из: а) пропена; б) пропина; в) 2,2-дихлорпропана.

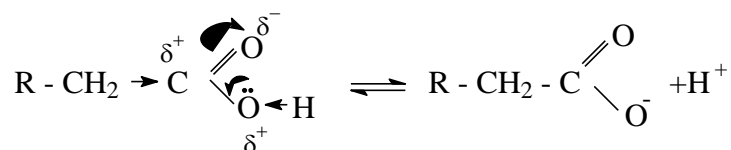
108. Напишите уравнения реакций присоединения водорода, синильной кислоты и гидросульфита натрия к следующим соединениям: а) пропионовый альдегид; б) ацетон.

7. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу.



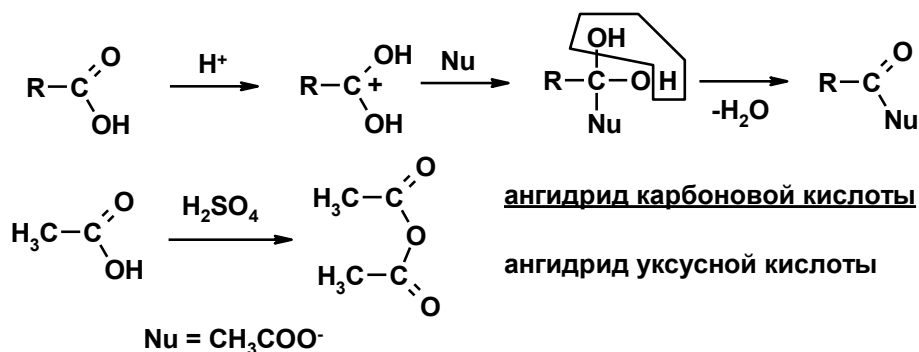
Кислотность карбоновых кислот определяется наличием карбоксильной группы. В карбоксильной группе смещение π -электронов двойной связи карбонильной группы к атому кислорода вызывает смещение электронной плотности от водорода в группе $\text{O}-\text{H}$, что облегчает его отрыв в виде протона:

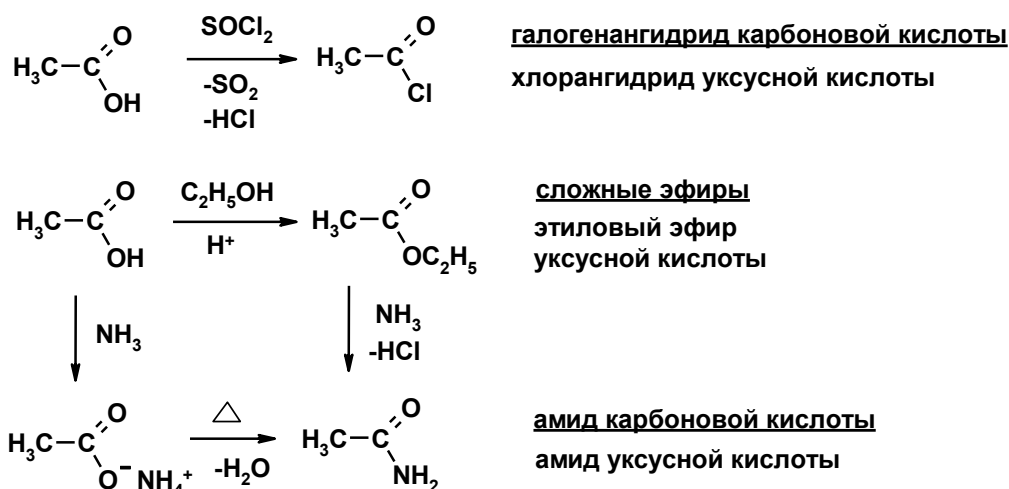


Активность карбонильной группы определяется величиной положительного заряда на атоме углерода. Величина положительного заряда (δ^+) зависит от природы радикала (R). Если в алкильном радикале атом водорода замещен на электронно-акцепторную группу, то (δ^+) заряд на атоме углерода увеличивается. Поляризация связи $\text{O}-\text{H}$ повышается и, следовательно, облегчает диссоциацию, увеличивая силу кислоты.

Для кислот наиболее типичны реакции, связанные с кислотными свойствами:

- а) образование солей – замещением водорода OH -группы;
- б) нуклеофильное замещение OH -группы с образованием функциональных производных (галогенангидридов, сложных эфиров, амидов, нитрилов и ангидридов);
- в) реакция декарбоксилирования;
- г) реакция замещения α -водородного атома.





Одним из важных моментов в химических свойствах кислот является образование жиров (глицеридов) и мыла.

Дикарбоновые кислоты можно получить окислением двухатомных спиртов (гликолей) с первичными спиртовыми гидроксилами и омылением нитрилов или цианидов.

Из характерных реакций следует знать декарбоксилирование (выделение из карбоксила CO_2) и образование из дикарбоновых кислот внутренних циклических ангидридов.

При изучении двухосновных ненасыщенных карбоновых кислот обратите внимание на способы получения, строение, свойства и значение двух геометрических (цис-, транс-) изомеров этилендикарбоновой кислоты: fumarовой, maleиновой.

Вопросы для самоконтроля.

1. Дайте определение одноосновным предельным карбоновым кислотам.
2. Напишите уравнение диссоциации пропионовой кислоты.
3. Напишите уравнения реакций образования: а) ацетата натрия; б) хлорангидрида уксусной кислоты; в) амида уксусной кислоты.
4. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из пропионовой кислоты и пропанол-2.
5. Напишите уравнение реакции гидрирования олеиновой кислоты.
6. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из акриловой кислоты и пропанол-2.
7. Напишите уравнение реакции образования ангидрида янтарной кислоты.
8. Напишите уравнения реакций образования кислого и среднего эфира янтарной кислоты и этанола.
9. Напишите уравнение реакции образования maleинового ангидрида.
10. Напишите уравнение реакции образования кислого и среднего эфира с fumarовой кислотой и этанолом.

Контрольные задания

109. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а) пропионовая кислота и пропионовый спирт; б) масляная кислота и изопропиловый спирт; в) 3-метилбутановая кислота и метиловый спирт; г) уксусная кислота и бутанол-2; д) изомасляная кислота и бутанол-1. Назовите образующиеся соединения. Как называются эти реакции? Какова особенность их протекания?

110. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании с водой (в присутствии серной или соляной кислоты) сложных эфиров: а) уксуснобутилового; б) пропионовоизобути-

лового; в) масляноизопропилового; г) валеарианопропилового; д) пропилацетата; е) метилформиата. Как называют реакции этого типа? Назовите образующиеся соединения.

111. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии: а) уксусной кислоты с PCl_5 ; б) пропионовой кислоты с PBr_5 ; в) масляной кислоты с PCl_5 ; г) 3-метилбутановой кислоты с PBr_5 . Назовите образующиеся производные кислот. Что называется кислотным остатком (ацилом)?

112. Напишите уравнения реакций действия воды: а) на хлорангидрид пропионовой кислоты; б) на бромангидрид масляной кислоты; в) на хлористый ацетил; г) на бромистый пропионил. Назовите образующиеся соединения.

113. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а) хлорангидридом масляной кислоты и метанолом; б) бромангидридом пропионовой кислоты и пропанолом-1; в) хлорангидридом валеариановой кислоты и пропанолом-2. Назовите образующиеся соединения.

114. Напишите схемы образования ангидридов при отнятии воды от: а) пропионовой кислоты; б) масляной кислоты; в) капроновой кислоты; г) 3-метилбутановой кислоты; д) смеси масляной и уксусной кислот; е) смеси пропионовой и уксусной кислот. Назовите образующиеся ангидриды.

115. Напишите уравнения реакций образования ангидридов кислот, взяв в качестве исходных следующие соединения: а) хлорангидрид уксусной кислоты и муравьинокислый калий; б) хлорангидрид пропионовой кислоты и натриевую соль этой же кислоты; в) бромангидрид изомасляной кислоты и изомаслянокислый калий; г) хлористый и ацетил и ацетат натрия; д) бромистый пропионил и пропионат калия.

116. Напишите уравнения реакций между следующими соединениями: а) пропионовым ангидридом и метанолом; б) масляным ангидридом и этиловым спиртом; в) ацетангидридом и изопропиловым спиртом; г) валеариановым ангидридом и бутанолом-2; д) ангидридом 3-метилбутановой кислоты и пропанолом-2. Назовите образующиеся соединения.

117. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот из аммониевых солей кислот: а) пропионовой; б) масляной; в) изомасляной; г) капроновой; д) 2-метилбутановой. Назовите образующиеся амиды.

118. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот при действии аммиака: а) на хлорангидрид пропионовой кислоты; б) на бромангидрид масляной кислоты; в) на хлористый ацетил; г) на бромистый пропионил. Назовите амиды.

119. Напишите уравнения реакций получения амидов кислот из ангидридов: а) пропионового; б) изомасляного; в) капронового; г) ангидрида 2,2-диметилпропановой кислоты. Назовите амиды.

120. Напишите уравнения реакций гидролиза: а) амида уксусной кислоты (ацетамида); б) амида масляной кислоты. Назовите продукты реакции.

121. Напишите схемы реакций получения нитрилов кислот из: а) амида пропионовой кислоты; б) амида бутановой кислоты; в) амида 2-метилбутановой кислоты; г) амида 4-метилпентановой кислоты. Назовите нитрилы.

122. Напишите схемы реакций получения карбоновых кислот из альдегидов: а) масляного; б) изомасляного; в) 2-метилпентанала; г) 2-метилбутанала. Назовите кислоты.

123. Напишите уравнения реакций получения карбоновых кислот: а) из хлороформа; б) из 1,1,1-трибромбутана; в) из 1,1,1-трихлор-3-метилбутана. Назовите кислоты.

124. Напишите схемы реакций нитрильного синтеза карбоновых кислот, взяв в качестве исходных: а) 1-бромпропан; б) бромистый этил; в) 2-бром-2-метилпропан; г) бромистый *втор-*бутил; д) 1-бром-2-метилпропан; е) 1-бром-3-метилбутан. Назовите полученные кислоты.

125. Напишите уравнения реакций между: а) щавелевой кислоты (1 молекула) и NaOH (2 молекулы); б) щавелевой кислоты (1 молекула) и NaOH (1 молекулы); в) щавелевой кислотой и Ca(OH)_2 ; г) янтарной кислотой (1 молекула) и NaOH (1 молекула). Назовите образующиеся соединения.

126. Напишите уравнения реакций между: а) щавелевой кислотой (1 молекула) и пропиловым спиртом (1 молекула); б) щавелевой кислоты (1 молекула) и пропиловым спиртом (2 молекулы); в) янтарной кислотой (1 молекула) и изопропиловым спиртом (1 молекула). Назовите образующиеся соединения.

127. Напишите уравнения реакций получения: а) диэтилового эфира щавелевой кислоты; б) моноэтилового эфира янтарной кислоты; в) диметилового эфира янтарной кислоты.

128. Напишите уравнения реакций, протекающих при действии PCl_5 (1 и 2 молекул) на кислоты: а) щавелевую; б) янтарную. Назовите образующиеся соединения.

129. Напишите уравнение реакций, протекающих при нагревании кислот: а) щавелевой; б) малоновой. Назовите образующиеся соединения.

130. Какие кислоты можно получить, взяв за исходные вещества 1-хлорбутан и 1-хлор-2-метилпропан?

131. Как, исходя из 1,1-дихлорпропана, можно получить пропионовую кислоту?

132. Напишите уравнения реакций получения масляной кислоты из йодпропана?

133. Составьте схемы взаимодействия уксусной кислоты со следующими веществами: а) гидроксидом натрия; б) хлором; в) хлоридом фосфора (V); г) метиловым спиртом (в присутствии серной кислоты).

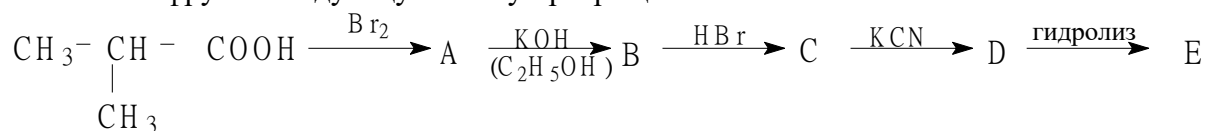
134. Какие ароматические кислоты можно получить при окислении следующих соединений: а) пропилбензол; б) *пара*-метилтолуол; в) толуол; г) 1,2-диэтилбензол. Назовите эти кислоты.

135. Напишите уравнения реакций получения хлорангидрида масляной кислоты тремя способами.

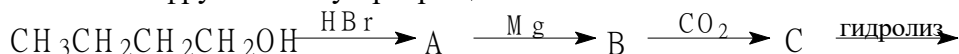
136. Какое соединение получится, если на пропионовую кислоту подействовать хлоридом фосфора (V) и полученное вещество обработать аммиаком?

137. Для 2-метилпропановой кислоты напишите уравнения реакций получения всех производных карбоновых кислот: солей, сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов, нитрилов.

138. Расшифруйте следующую схему превращений:



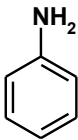
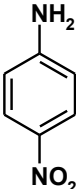
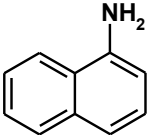
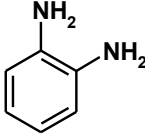
139. Расшифруйте схему превращений:

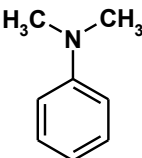
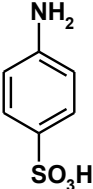
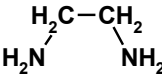


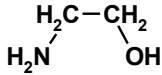
8. АМИНЫ

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомов водорода на группы –NH₂, –NHR или –NRR¹.

$R-NH_2$ алифатические амины	$Ar-NH_2$ анилины (ароматические амины)		
H_3C-NH_2 метиламин	$H_3C-NH-CH_3$ диметиламин	$H_3C-N(CH_3)-C_2H_5$ диметилэтиламин	$H_3C-N^+(CH_3)_3 Cl^-$ тетраметиламмоний хлорид
первичный амин	вторичный амин	третичный амин	четвертичная аммонийная соль

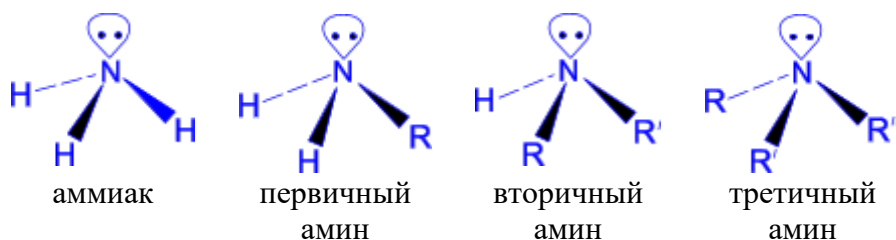
			
анилин (аминобензол)	p-нитроанилин	1-аминонафталин	1,2-диаминобензол

		
диметилфениламин N,N-диметиланилин	4-аминобензол сульфоокислота	1,2-диаминоэтан

		
		2-аминоэтанол

Амины можно рассматривать и как производные аммиака, в молекуле которого атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Однозамещенные производные аммиака называют первичными, двухзамещенные – вторичными, трехзамещенные – третичными аминами.

Атом азота в NH₃ и аминах находится в состоянии sp³-гибридизации.

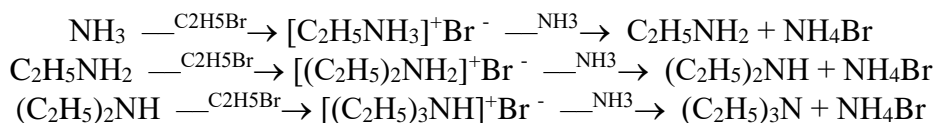


Изомерия

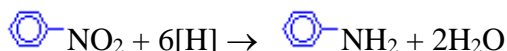
1. Изомерия углеродного скелета (начиная с бутиламина).
2. Изомерия положения аминогруппы (начиная с пропиламина).

Получение

1. Нагревание аммиака с алкилгалогенидами (реакция Гофмана) приводит к образованию смеси солей первичных, вторичных и третичных аминов, которые дегидрогалогенизируются под действием аммиака или оснований.



2. Восстановление нитросоединений обычно используют для получения первичных аминов ароматического ряда (реакция Зинина).



Атомарный водород образуется в момент выделения в результате реакции цинка (или алюминия) с кислотой или щелочью.

Химическое поведение аминов определяется наличием в их молекуле аминогруппы. На внешней электронной оболочке атома азота пять электронов, в молекуле амина, как и в молекуле аммиака, азот затрачивает на образование трех ковалентных связей три электрона, а два электрона остаются свободными (неподеленная пара электронов).

Ароматические амины обладают меньшей основностью, чем алифатические. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -электронами ароматического кольца и происходит «стягивание» электронной пары. Это вызывает понижение электронной плотности на атоме азота, повышая ее в орто- и пара-положениях бензольного ядра (в положениях 2,4,6), облегчая реакции электрофильного замещения.

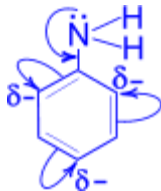
Основность аминов обусловлена способностью атома азота присоединять протон к неподеленной паре электронов с образованием катиона аммониевого типа. Поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства. Так, в водных растворах амины, присоединяя протон, образуют аммонийные соединения:



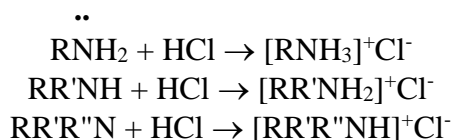
Эти растворы имеют щелочную реакцию, так как содержат в избытке ионы OH^- .

При этом наблюдается щелочная среда водного раствора. Основность амина тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота.

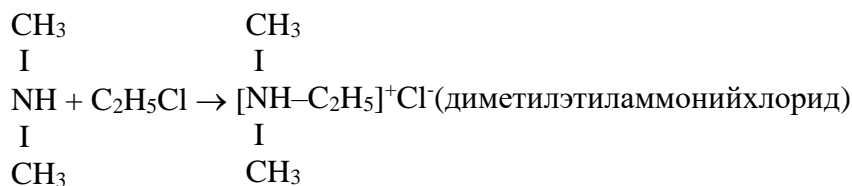
Ароматические амины (анилин, толуидины и др.) вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного ядра являются более слабыми основаниями, чем аммиак и алифатические амины.



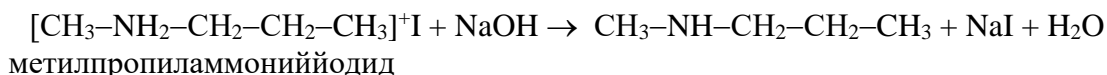
Амины реагируют с минеральными кислотами образуя соли аммониевого типа:



Алкилирование аминов галогеналканами приводит к солям аммония.

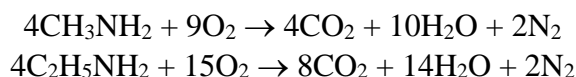


Под действием щелочей эти соли разлагаются до соответствующих аминов, например:



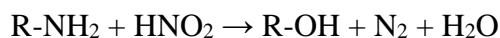
Ацилирование аминов производными карбоновых кислот (галогенангидридами, ангидридами) дает N- замещенные амиды.

Горение. Амины сгорают в кислороде, образуя азот, углекислый газ и воду.

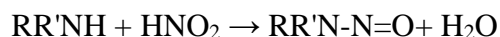


Амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием различных продуктов в зависимости от строения исходного спирта.

Первичные амины реагируют с HNO_2 с образованием спирта, при этом наблюдается выделение азота:



Вторичные амины образуют нитрозоамины:



Вопросы для самоконтроля.

1. Классификация аминов. Что такое первичный, вторичный и третичный амин?
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия аминов с соляной кислотой.
3. Как реагируют первичные, вторичные и третичные амины с азотистой кислотой?
4. Напишите уравнение реакции получения анилина по методу Н.Н. Зинина.
5. Почему амины обладают основными свойствами?
6. В чем различие химических свойств аминов жирного и ароматического ряда?

Контрольные задания

140. Составьте схемы реакций, которые возможны между следующими веществами: а) диэтиламин, хлорангидрид уксусной кислоты; б) пропиламин, азотистая кислота.

141. Какие амины образуются при восстановлении следующих соединений: 2-нитропентана, о-нитротолуола, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.

142. Получите из бензола: *para*-аминобензойную кислоту.

143. Составьте схемы реакций азотистой кислоты со следующими веществами: а) диэтиламин; б) триметиламин; в) изопропиламин.

144. Приведите примеры первичного, вторичного и третичного аминов. Напишите реакции взаимодействия этих аминов с азотистой кислотой. Назовите исходные и полученные вещества.

145. Йодэтан нагревали в спиртовом растворе с избытком аммиака (реакция Гофмана). Напишите уравнения происходивших при этом реакций.

146. Составьте уравнения реакций получения из соответствующих нитросоединений и нитрилов: 1) пропиламина; 2) *втор*-бутиламина; 3) 2-аминогексана.

147. Приведите уравнение реакции получения бутиламина из нитрила масляной кислоты.

148. Гидрированием кетонов (H_2/Ni) при избытке аммиака (восстановительное аминирование) получают первичные амины. Напишите уравнения реакций получения изопропиламина из соответствующего кетона.

149. Как можно получить из пропанола-1 следующие амины: 1) пропиламин; 2) бутиламин? Напишите уравнения реакций.

150. Составьте уравнения взаимодействия с соляной и серной кислотами следующих аминов: 1) пропиламина; 2) дипропиламина; 3) триметиламина.

151. Приведите уравнения взаимодействия всех изомерных аминов состава C_3H_9N с азотистой кислотой.

152. Напишите схему взаимодействия бутиламина и метилпропиламина с азотистой кислотой.

153. Напишите уравнения взаимодействия аминов состава C_3H_9N с ацетилхлоридом.

154. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) метилпропиламина с йодистым метилом; б) диметиламина с бромистым этилом. Назовите полученные соединения.

155. Сопоставьте отношение к действию азотистой кислоты: а) метиламина; диэтиламина; в) метилизопропиламина. Напишите уравнения реакций. Назовите образующиеся соединения.

156. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением нитросоединений: а) 1-нитропропана; б) 2-нитробутана.

157. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением: а) нитрила уксусной кислоты; б) нитрила изомасляной кислоты.

158. Получите из бензола м-аминобензойную кислоту.

159. С помощью каких реактивов можно осуществить следующие превращения:

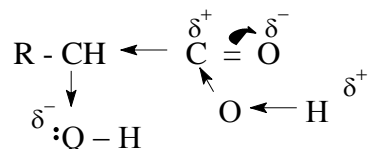
а) пропанон \rightarrow 2-аминопропан; б) бензол \rightarrow анилин?

9. ОКСИКИСЛОТЫ

Оксикислотами (или гидроокислотами) называют соединения, которые содержат в молекуле и спиртовый гидроксил и карбоксильную группу.

Они дают все реакции, характерные карбоксильной группы и спиртовому гидроксилу, а также реакции, характерные лишь для оксикислот.

Как кислоты они способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и т.д. Оксикислоты, как правило, являются более сильными кислотами, чем алифатические кислоты с тем же числом атомов углерода. Чем ближе спиртовой гидроксил находится к карбоксильной группе, тем сильнее данная кислота. Это связано с тем, что атом кислорода ОН-группы оттягивает часть электронной плотности от углеродного атома карбоксильной группы:



Вступая в химические реакции как спирты, оксикислоты дают алкоголяты, простые эфиры, сложные эфиры, галогенопроизводные. Подобно спиртам оксикислоты способны окисляться. При этом они превращаются в альдегидокислоты или кетонкислоты.

Однако оксикислоты обладают специфическими, присущими только им свойствам. Реакция дегидратации для оксикислот протекает легко при нагревании. Это связано со взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп. Реакция протекает с образованием различных продуктов, в зависимости от положения ОН-группы относительно СООН-группы. Так, β-оксикислоты отщепляют воду чрезвычайно легко, давая непредельные кислоты. α-Оксикислоты легко отщепляют воду с образованием циклических сложных эфиров – лактидов. γ и δ-оксикислоты легко образуют пяти- и шестичленные циклические внутренние эфиры – лактоны.

Способы получения оксикислот:

- неполное окисление гликолей;
- замена галогена на гидроксил в молекуле галогензамещенных кислот;
- омыление оксинитрилов.

Вопросы для самоконтроля.

1. Какие соединения называются оксикислотами? Как они классифицируются?
2. Напишите формулы всех изомеров оксимасляной кислоты.
3. Напишите уравнения реакций с молочной кислотой, характерные для спиртовой группы.
4. Напишите уравнения реакций с гликолевой кислотой, характерные для карбонильной группы.
5. Напишите формулы всех изомеров оксibenзойной кислоты.
6. Напишите уравнения реакций образования сложного эфира из салициловой кислоты и этанола.

Контрольные задания

160. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение ацетилена в молочную кислоту.

161. Получите из пропановой кислоты молочную кислоту и напишите для последней реакции с этиловым спиртом и аммиаком.

162. Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства молочной кислоты.

163. Составьте схемы реакций взаимодействия α-оксипропионовой кислоты: а) с хлороводородом; б) хлоридом фосфора (V); в) с этиловым спиртом.

164. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) оксиуксусной кислоты с уксусной кислотой (в присутствии кислотного катализатора); γ -оксимасляной кислоты с пропионовой кислотой (в присутствии кислотного катализатора); в) α -оксипропионовой кислоты с хлорангидридом уксусной кислоты; г) α -оксивалериановой кислоты с уксусным ангидридом. Назовите образующиеся соединения.

165. Напишите схемы реакций взаимодействия избытка хлористого водорода с кислотами: а) оксиуксусной; б) α -оксипропионовой; в) α,γ -диоксимасляной.

166. Напишите схему реакций окисления кислот: а) α -оксипропионовой; б) γ -оксимасляной; в) δ -оксивалериановой. Назовите образующиеся соединения.

167. Какие соединения образуются при действии водного раствора гидроксида натрия на следующие соединения: 1) β -хлорпропионовую кислоту, 2) α -хлормасляную кислоту, 3) хлорантарную кислоту.

168. Молочную кислоту получают: 1) из уксусного альдегида; 2) α -хлорпропановой кислоты; 3) из пировиноградной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.

169. Составьте схемы реакций, происходящих при нагревании следующих кислот: а) α -оксипропионовой; б) β -капроновой; в) γ -оксивалериановой.

170. Приведите схемы взаимодействия α -оксипропионовой кислоты: 1) с хлороводородом; 2) хлоридом фосфора (V); 3) с этиловым спиртом (в кислой среде); 4) уксусным ангидридом.

171. Оксикислоты могут быть получены при взаимодействии аминокислот с азотистой кислотой. Напишите уравнения реакций получения по этому способу кислот: 1) молочной; 2) 3-метил-2-оксипентановой.

172. Напишите уравнения реакций взаимодействия в присутствии серной кислоты между: а) α -оксимасляной кислотой и метанолом; б) γ -оксивалериановой кислотой и пропанолом-2; в) яблочной кислотой и 2 молекулами этанола. Назовите образующиеся соединения.

173. Напишите уравнения реакций между: а) оксиуксусной кислотой и NaOH; б) оксиуксусной кислотой и уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты).

174. В чем заключается оксинитрильный синтез α -оксикислот? Напишите уравнения последовательных реакций получения оксикислот по этому методу, взяв в качестве исходного: а) уксусный альдегид; б) бутаналь; в) ацетон.

175. Напишите схемы последовательных реакций получения оксикислот путем окисления следующих гликолей (двухатомных спиртов): а) этиленгликоля; б) 2-метилпропандиола-1,2.

176. Напишите уравнения реакций получения оксикислот: а) из глиоксалевого (оксоэтановой); б) из пировиноградной (2-оксопропановой). Назовите оксикислоты.

177. Напишите схемы реакций, используя которые можно получить: а) молочную кислоту из пропановой; б) яблочную кислоту из янтарной. Назовите промежуточные соединения.

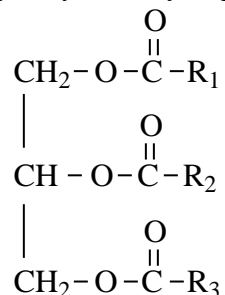
178. Особенности протекания реакции при нагревании с выделением воды у α -, β - и γ -оксикислот. Напишите уравнения реакций с оксимасляными кислотами.

179. Напишите уравнения реакций образования простого и сложного эфира из салициловой кислоты и этанола.

10. ЖИРЫ

Жиры (триглицериды) – сложные эфиры, образованные трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами.

Известно, что жиры животного и растительного происхождения представляют собой сложный комплекс органических соединений. Основной составной частью всех жиров являются сложные эфиры трехатомного спирта – глицерина и жирных кислот, называемые триглицеридами. Такие сложные эфиры имеют следующую общую формулу:

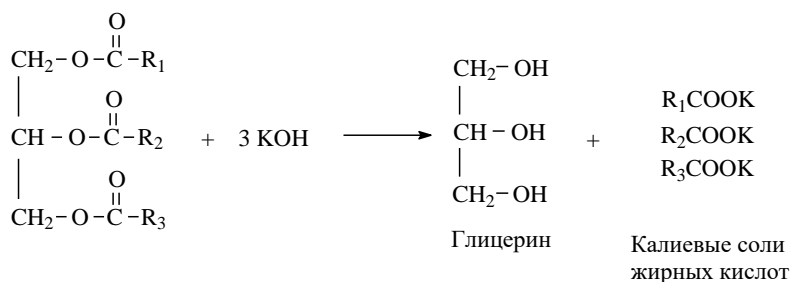


В состав триацилглицеринов входят остатки насыщенных и ненасыщенных кислот нормального строения, преимущественно с четным числом атомов углерода от 8 до 24. Наиболее часто встречаются в составе жиров высшие жирные кислоты: предельные кислоты – пальмитиновая и стеариновая, лауриновая и миристиновая; непредельные кислоты – олеиновая и линолевая и линоленовая.

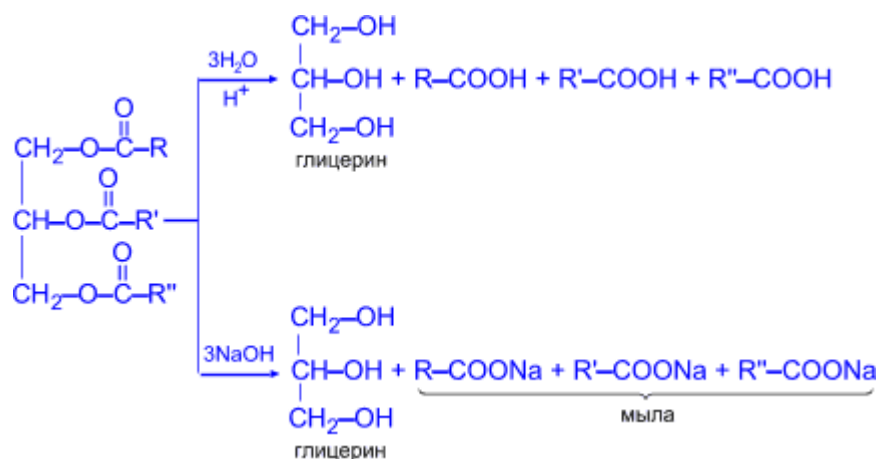
Естественные жиры в большинстве случаев представляют собой смесь разнокислотных триглицеридов (содержат остатки разных кислот). Однокислотные триглицериды в жирах бывают лишь в том случае, если одной из кислот значительно больше, чем остальных. Однокислотные триглицериды чаще встречаются в животных жирах, чем в растительных.

Обратите внимание, что единственным спиртом, участвующим в образовании составной части жиров – сложных эфиров – является трехатомный спирт – глицерин. Поэтому сложные эфиры жиров называют глицеридами.

Жиры под влиянием щелочей гидролизуются с образованием калиевых солей жирных кислот (мыла) и глицерина:

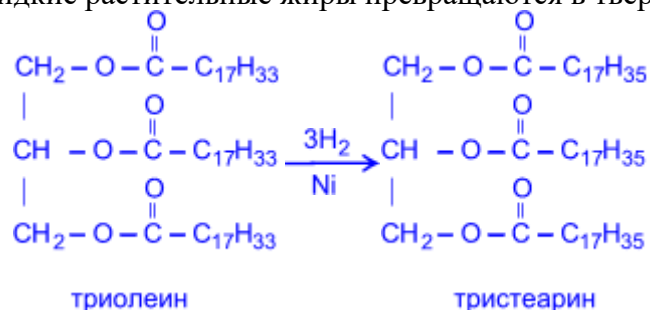


Гидролиз (омыление) в кислой или в щелочной среде, или под действием ферментов:



Мыла – соли высших жирных кислот. В медицине и ветеринарии часто применяется жидкое (калиевое) мыло, называемое медицинским мылом. Важнейшим этапом производства мыла является омыление (гидролиз) жиров едкими щелочами.

Гидрирование (гидрогенизация) – процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твёрдые (маргарин).



Вопросы для самоконтроля.

1. Какие соединения называются жирами?
2. Напишите уравнение реакции образования триолеина.
3. Что называется омылением? Мылом?

Контрольные задания

180. Какова химическая природа жиров? Напишите общую формулу триацилглицеринов. Приведите уравнение реакции образования жира. Какова консистенция этого жира?

181. Напишите схемы образования триацилглицеринов кислот: а) стеариновой; б) пальмитиновой; в) олеиновой. Назовите эти жиры.

182. Какие жирные кислоты встречаются в жирах наиболее часто? От чего зависит консистенция жира? Напишите реакцию получения триацилглицерина из любых трех приведенных выше кислот.

183. Чем различаются растительные и животные жиры? Что такое масла? Напишите схему образования триглицерида линоленовой кислоты.

184. Что такое воски? Напишите общую формулу восков. Чем воски отличаются от жиров? Напишите уравнение реакции получения олеодипальмитина.

185. Напишите уравнения реакций омыления тристеарина, трипальмитина, триолеина. Назовите продукты реакций. Что такое мыло?

186. Напишите уравнение реакции жидкого жира с водородом в присутствии катализатора при повышенных температурах и давлении. Какое промышленное значение имеет эта реакция? Сравните свойства исходного триглицерина и продукта реакции. Назовите оба соединения.

187. Чем различаются ферментативное и неферментативное окисление жиров? Получите сложный эфир из глицерина линоленовой кислоты. Назовите его.

188. Напишите уравнения реакций получения жира, образованного глицерином со следующими кислотами: а) стеариновой, пальмитиновой, олеиновой; б) двумя молекулами олеиновой и одной молекулой линоленовой кислот.

189. Напишите уравнения реакций: а) омыления олеодипальмитина; б) гидрирования олеолинолеолинолената. Назовите продукты реакций.

11. УГЛЕВОДЫ

Углеводы – органические соединения, содержащие в молекуле одновременно альдегидную или кетонную группу и несколько спиртовых групп. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и около 20% животных. Растения синтезируют углеводы из неорганических соединений – углекислого газа и воды (CO_2 и H_2O). Углеводы широко распространены в природе и выполняют в живых организмах различные важные функции. Они поставляют энергию для биологических процессов, а также являются исходным материалом для синтеза в организме других промежуточных или конечных метаболитов. Углеводы имеют общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, откуда и возникло название этих природных соединений.

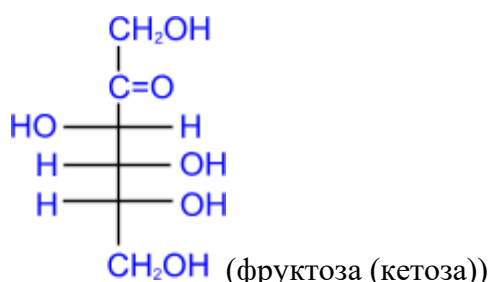
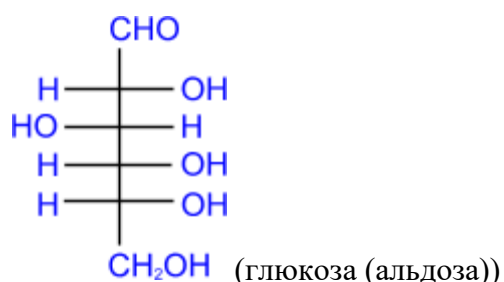
Все углеводы разделяются на две большие группы:

I. Простые углеводы (моносахариды или монозы). Эти углеводы не подвергаются гидролизу с образованием более простых углеводов.

II. Сложные углеводы (полисахариды или полиозы). Эти углеводы подвергаются гидролизу и образуют при этом простые сахара.

Моносахариды

Моносахариды являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах одновременно содержатся и карбонильная (альдегидная или кетонная), и несколько гидроксильных групп, т.е. моносахариды представляют собой полигидроксикарбонильные соединения – полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. В зависимости от этого моносахариды подразделяются на альдозы (в моносахариде содержится альдегидная группа) и кетозы (содержится кетогруппа). Например, глюкоза – это альдоза, а фруктоза – это кетоза.



В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахарид называется тетрозой, пентозой, гексозой и т.д. Если объединить последние два типа классификации, то глюкоза – это альдогексоза, а фруктоза – кетогексоза. Большинство встречающихся в природе моносахаридов – это пентозы и гексозы.

Для изображения пространственной конфигурации циклических форм моносахаридов пользуются проекционными формулами Фишера или перспективными формулами Хеуорса.

Моносахариды изображаются в виде проекционных формул Фишера, т.е. в виде проекции тетраэдрической модели атомов углерода на плоскость чертежа. Углеродная цепь в них записывается вертикально. У альдоз наверху помещают альдегидную группу, у кетоз – соседнюю с карбонильной первичноспиртовую группу. Атом водорода и гидроксильную группу при асимметрическом атоме углерода располагают на горизонтальной прямой. Асимметрический атом углерода находится в образующемся перекрестье двух прямых и не обозначается символом. С групп, расположенных вверху, начинают нумерацию углеродной цепи. (Дадим определение асимметрическому атому углерода: это атом углерода, связанный с четырьмя различными атомами или группами).

Существуют различные циклические таутомерные формы моносахаридов. Различия циклических таутомерных форм моносахаридов зависят от того, что циклы могут быть шести-

членными (пиранозными) и пятичленными (фуранозными); циклические таутомерные формы отличаются расположением в пространстве полуацетального (гликозидного) гидроксила.

Обычные полуацетали образуются при взаимодействии молекул двух соединений – альдегида и спирта. В процессе реакции разрывается двойная связь карбонильной группы, по месту разрыва к которой присоединяются атом водорода гидроксила и остаток спирта. Циклические полуацетали образуются за счет взаимодействия аналогичных функциональных групп, принадлежащих молекуле одного соединения – моносахарида. Реакция протекает в том же направлении: разрывается двойная связь карбонильной группы, к карбонильному кислороду присоединяется атом водорода гидроксила и образуется цикл за счет связывания атомов углерода карбонильной и кислорода гидроксильной групп.

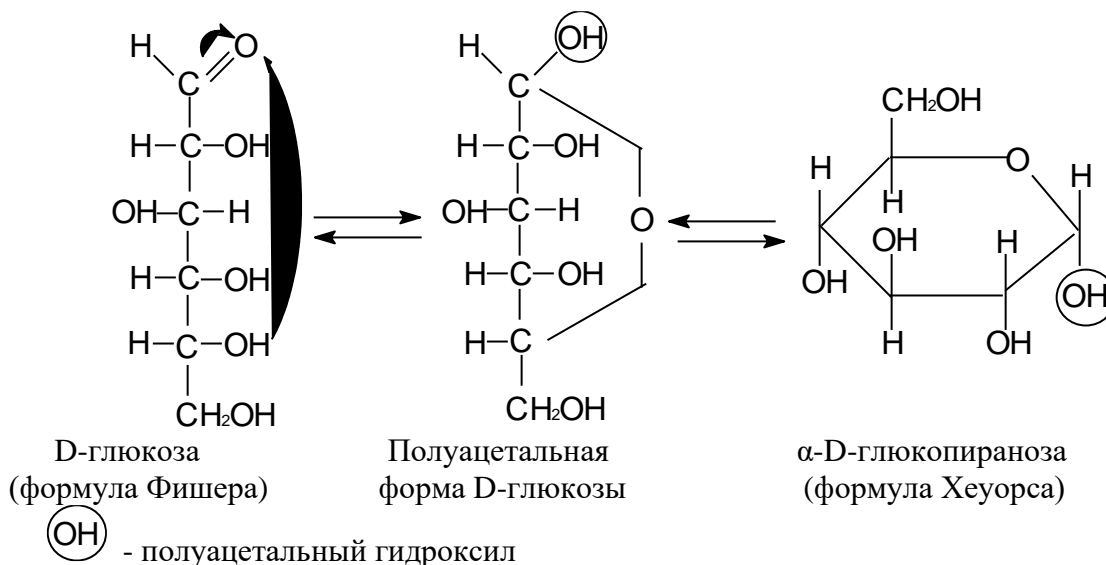
Наиболее устойчивые полуацетали образуются за счет гидроксильных групп при четвертом и пятом углеродных атомах. Возникающие при этом пятичленные и шестичленные кольца называют соответственно фуранозной и пиранозной формами моносахаридов. Эти названия происходят от названий пяти- и шестичленных гетероциклических соединений с атомом кислорода в цикле – фурана и пирана.

Моносахариды, имеющие циклическую форму, удобно изображать перспективными формулами Хеуорса. Они представляют собой идеализированные плоские пяти- и шестичленные циклы с атомом кислорода в цикле, дающие возможность видеть взаимное расположение всех заместителей относительно плоскости кольца.

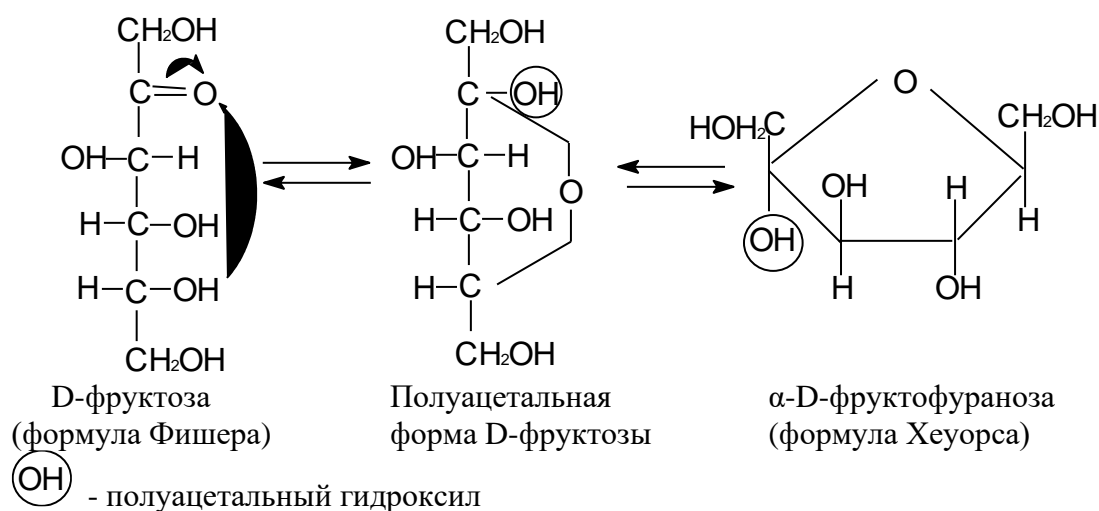
Возникающую в результате реакции гидроксильную группу называют гликозидной. Образование циклического полуацетала приводит к появлению нового асимметрического атома углерода, называемого аномерным. В результате возникают два диастереомера – α - и β -аномеры, различающиеся конфигурацией только первого углеродного атома.

Названия циклических форм моносахаридов включают в себя указания на конфигурацию аномерного центра (α - или β -), на название моносахарида и его ряда (D- или L-) и размер цикла (фураноза или пираноза). Например:

Глюкоза



Фруктоза

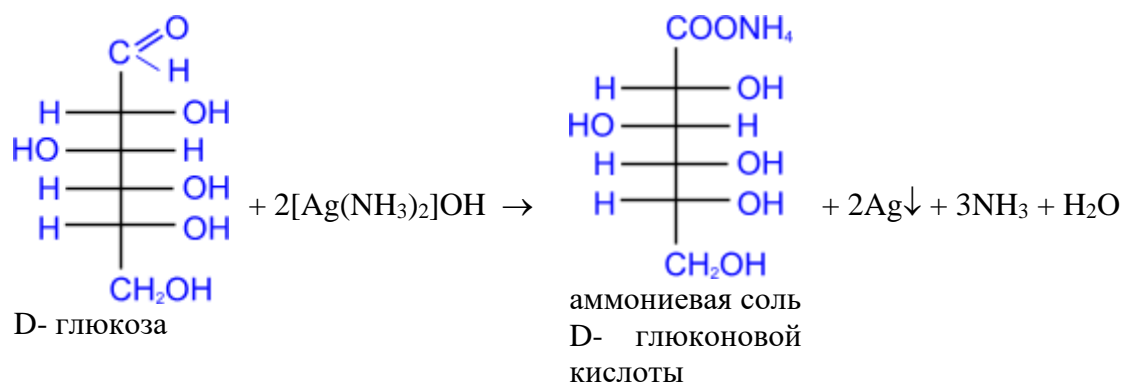


Моносахариды – соединения со смешанными функциями, так как они имеют в молекуле альдегидную и кетонную группы и несколько спиртовых. Химические свойства моносахаридов определяются присутствием этих функциональных групп. Все моносахариды, подобно альдегидам и кетонам, при восстановлении образуют спирты (многоатомные спирты). В зависимости от характера окислителя могут образовываться одноосновные или двухосновные кислоты. Действие алкилирующих агентов на моносахариды приводит к образованию неполных и полных простых эфиров. В результате ацилирования образуются сложные эфиры.

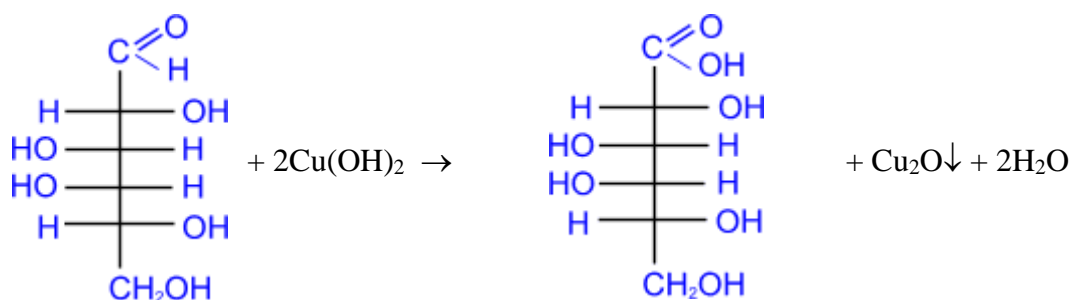
Реакции по карбонильной группе

1. Окисление.

Как и у всех альдегидов, окисление моносахаридов приводит к соответствующим кислотам. Так, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра образуется глюконовая кислота (реакция "серебряного зеркала"):



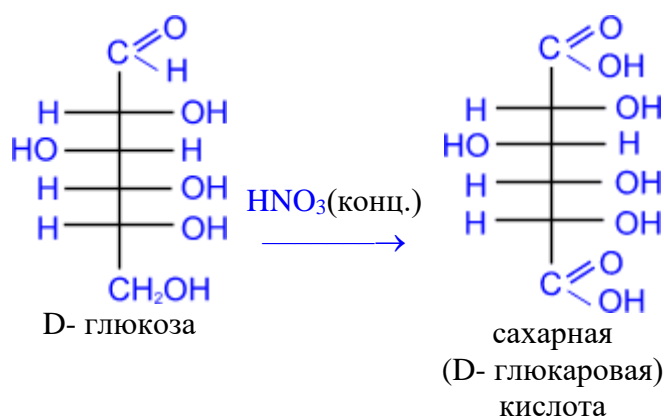
Реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании так же приводит к альдоновым кислотам:



D- галактоза

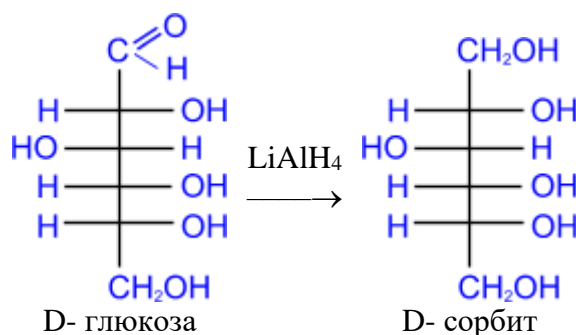
D- галактоновая кислота

Более сильные окислительные средства окисляют в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы, приводя к двухосновным сахарным (альдаровым) кислотам. Обычно для такого окисления используют концентрированную азотную кислоту:



2. Восстановление.

Восстановление сахаров приводит к многоатомным спиртам. В качестве восстановителя используют водород в присутствии никеля, алюмогидрид лития и др:



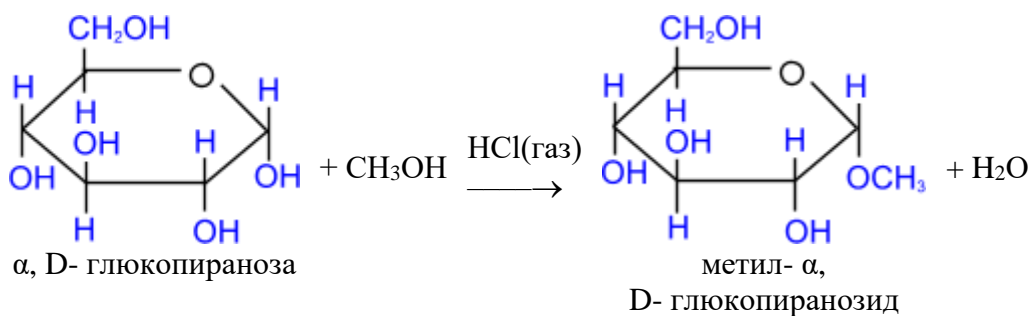
Несмотря на схожесть химических свойств моносахаридов с альдегидами, глюкоза не вступает в реакцию с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

Реакции по гидроксильным группам

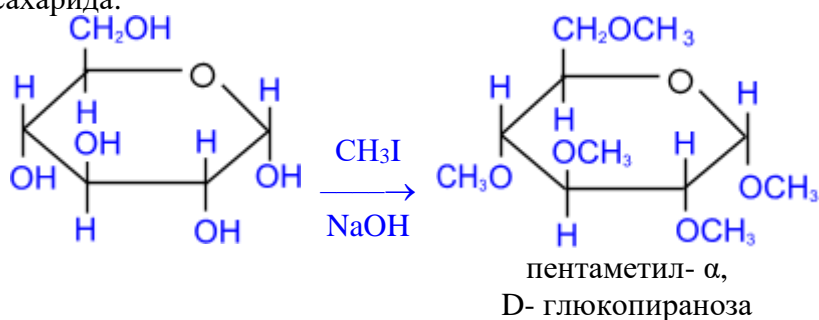
Реакции по гидроксильным группам моносахаридов осуществляются, как правило, в полуацетальной (циклической) форме.

1. Алкилирование (образование простых эфиров).

При действии метилового спирта в присутствии газообразного хлористого водорода атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу:

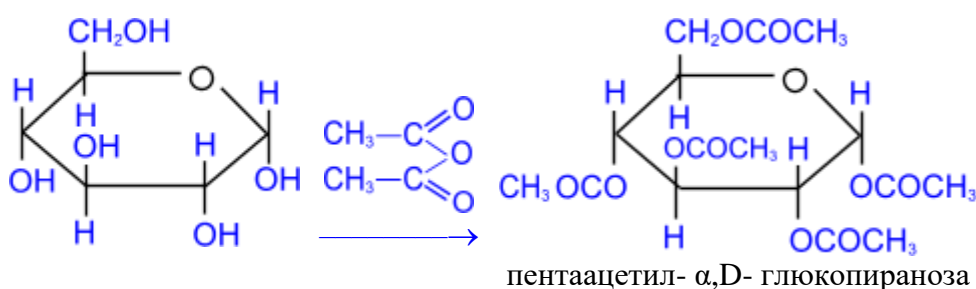


При использовании более сильных алкилирующих средств, каковыми являются, например, йодистый метил или диметилсульфат, подобное превращение затрагивает все гидроксильные группы моносахарида:



2. Ацилирование (образование сложных эфиров).

При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется сложный эфир – пентаацетилглюкоза:

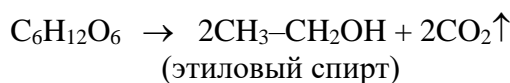


3. Как и все многоатомные спирты, глюкоза с гидроксидом меди (II) дает интенсивное синее окрашивание (качественная реакция).

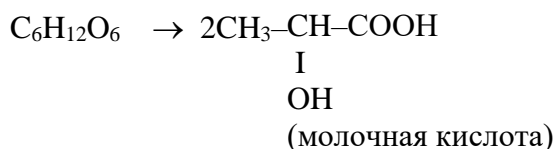
Специфические реакции

Кроме приведенных выше, глюкоза характеризуется и некоторыми специфическими свойствами - процессами брожения. Брожением называется расщепление молекул сахаров под воздействием ферментов (энзимов). Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Существует много видов брожения, среди которых наиболее известны следующие:

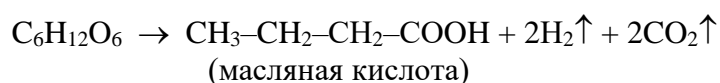
1) спиртовое брожение:



2) молочнокислое брожение:



3) маслянокислое брожение:



Упомянутые виды брожения, вызываемые микроорганизмами, имеют широкое практическое значение. Например, спиртовое – для получения этилового спирта, в виноделии, пивоварении и т.д., а молочнокислое – для получения молочной кислоты и кисломолочных продуктов.

Дисахариды и полисахариды

В зависимости от числа молекул моносахаридов, образующихся при гидролизе полисахаридов, последние подразделяются на олигосахариды (дисахариды, трисахариды) и полисахариды.

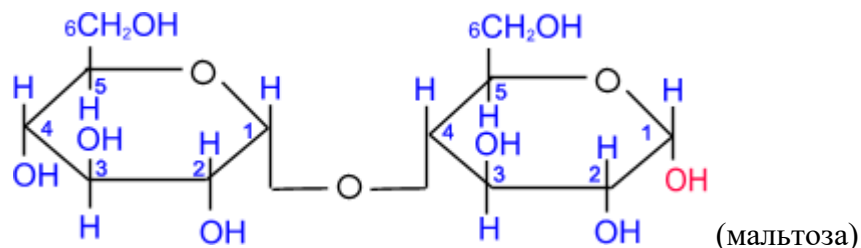
Наибольшее практическое значение имеют дисахариды. Дисахариды (биозы) при гидролизе образуют два одинаковых или разных моносахарида. Дисахариды подразделяются на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие.

Связь между двумя молекулами моносахаридов устанавливается с помощью двух гидроксильных групп – по одной от каждой молекулы монозы. Однако характер этой связи может быть различным. Если одна из молекул моносахарида всегда предоставляет свой полуацетальный (гликозидный) гидроксил, то вторая молекула участвует в этом либо полуацетальным гидроксилом (образуется гликозид – гликозидная связь), либо спиртовым гидроксилом (образуется гликозид – гликозная связь).

Отсутствие или наличие в молекуле дисахаридов полуацетального гидроксила отражается на свойствах дисахаридов. Если при образовании дисахаридов обе молекулы участвовали своими полуацетальными гидроксилами (гликозид – гликозидная связь), то у обоих остатков моноз циклические формы являются закрепленными, альдегидная группа такого дисахаридов образоваться не может. Такой дисахарид не обладает восстанавливающими свойствами и называется невосстанавливающим дисахаридом.

В случае гликозид – гликозной связи циклическая форма одного остатка моносахарида не является закрепленной, она может перейти в альдегидную форму, и тогда дисахарид будет обладать восстанавливающими свойствами. Такой дисахарид называется восстанавливающим. Восстанавливающие дисахариды проявляют реакции, характерные для соответствующих моносахаридов.

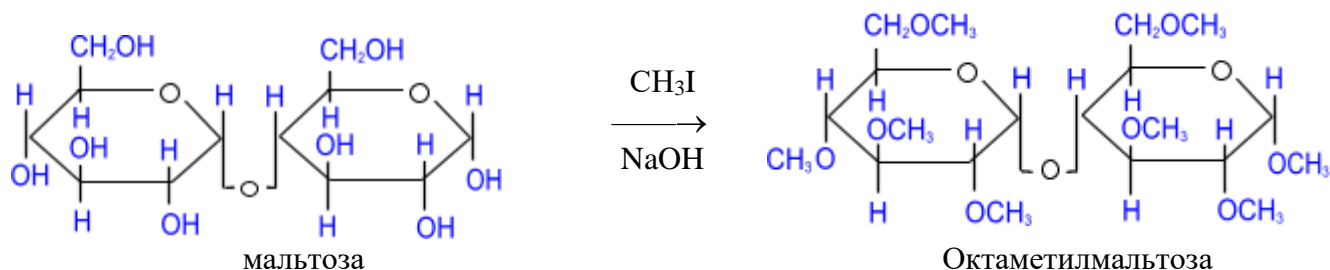
К восстанавливающим дисахаридам относится, в частности, мальтоза (солодовый сахар), содержащаяся в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.



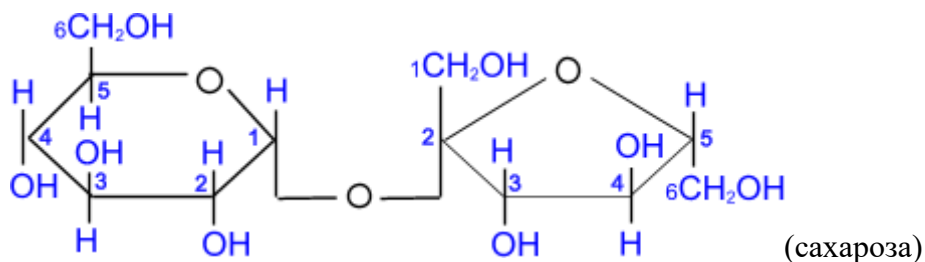
Мальтоза составлена из двух остатков D- глюкопиранозы, которые связаны (1–4) - гликозидной связью, т.е. в образовании простой эфирной связи участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил при четвертом атоме углерода другой молекулы моносахарида. Аномерный атом углерода (C_1), участвующий в образовании этой связи, имеет α -конфигурацию, а аномерный атом со свободным гликозидным гидроксилом (обозначен красным цветом) может иметь как α - (α - мальтоза), так и β - конфигурацию (β - мальтоза).

Мальтоза представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус, однако значительно меньше, чем у сахара (сахарозы).

Как видно, в мальтозе имеется свободный гликозидный гидроксил, вследствие чего сохраняется способность к раскрытию цикла и переходу в альдегидную форму. В связи с этим, мальтоза способна вступать в реакции, характерные для альдегидов, и, в частности, давать реакцию "серебряного зеркала", поэтому ее называют восстанавливающим дисахаридом. Кроме того, мальтоза вступает во многие реакции, характерные для моносахаридов, например, образует простые и сложные эфиры (смотри химические свойства моносахаридов).



К невосстанавливающим дисахаридам относится сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Она содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28% от сухого вещества), соках растений и плодах. Молекула сахарозы построена из α , D- глюкопиранозы и β , D- фруктофуранозы.



В противоположность мальтозе гликозидная связь (1–2) между моносахаридами образуется за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул, то есть свободный гликозидный гидроксил отсутствует. Вследствие этого отсутствует восстанавливающая способность сахарозы, она не дает реакции "серебряного зеркала", поэтому ее относят к невосстанавливающим дисахаридам.

Сахароза – белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде.

Для сахарозы характерны реакции по гидроксильным группам. Как и все дисахариды, сахароза при кислотном или ферментативном гидролизе превращается в моносахариды, из которых она составлена.

Полисахариды являются высокомолекулярными веществами. В полисахаридах остатки моносахаридов связываются гликозид – гликозными связями. Поэтому их можно рассматривать как полигликозиды. Остатки моносахаридов, входящие в состав молекулы полисахарида могут быть одинаковыми, но могут и различаться; в первом случае это гомополисахариды, во втором – гетерополисахариды.

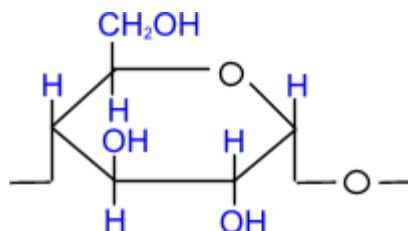
Важнейшие из полисахаридов – это крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они построены из остатков глюкозы. Общая формула этих полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. В образовании молекул полисахаридов обычно принимает участие гликозидный (при C_1 -атоме) и спиртовой (при C_4 -атоме) гидроксилы, т.е. образуется (1–4)-гликозидная.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α , D- глюкопиранозных звеньев: амилозы (10-20%) и амилопектина (80-90%). Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в виде "резервного" углевода в корнях, клубнях и семенах. Например, зерна риса, пшеницы, ржи и других злаков содержат 60-80% крахмала, клубни кар-

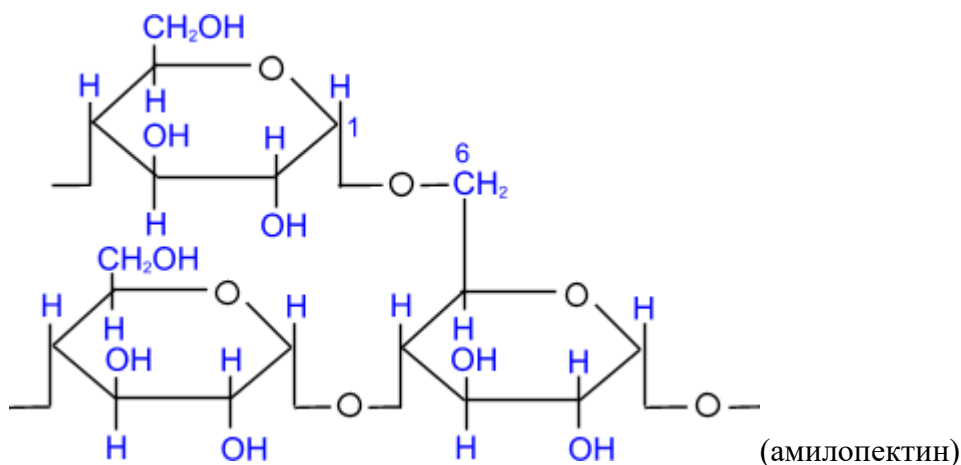
тофеля – 15-20%. Родственную роль в животном мире выполняет полисахарид гликоген, "запасющийся", в основном, в печени.

Крахмал – это белый порошок, состоящий из мелких зерен, не растворимый в холодной воде. При обработке крахмала теплой водой удастся выделить две фракции: фракцию, растворимую в теплой воде и состоящую из полисахарида амилозы, и фракцию, лишь набухающую в теплой воде с образованием клейстера и состоящую из полисахарида амилопектина.

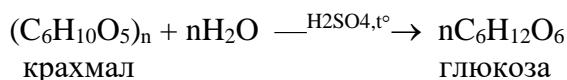
Амилоза имеет линейное строение, α , D- глюкопиранозные остатки связаны (1–4) - гликозидными связями. Элементарная ячейка амилозы (и крахмала вообще) представляется следующим образом:



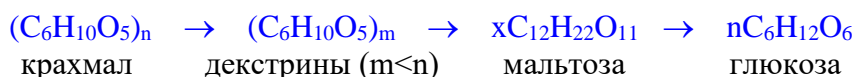
Молекула амилопектина построена подобным образом, однако имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В точках разветвления остатки моносахаридов связаны (1–6) -гликозидными связями. Между точками разветвления располагаются обычно 20-25 глюкозных остатков:



Крахмал легко подвергается гидролизу: при нагревании в присутствии серной кислоты образуется глюкоза:



В зависимости от условий проведения реакции гидролиз может осуществляться ступенчато с образованием промежуточных продуктов:



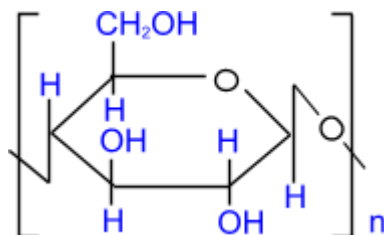
Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с йодом – наблюдается интенсивное синее окрашивание. Такое окрашивание появляется, если на срез картофеля или ломтик белого хлеба поместить каплю раствора йода.

Крахмал не вступает в реакцию "серебряного зеркала".

Крахмал является ценным пищевым продуктом. Для облегчения его усвоения продукты, содержащие крахмал, подвергают термообработке, т.е. картофель и крупы варят, хлеб пекут.

Процессы декстринизации (образование декстринов), осуществляемые при этом, способствуют лучшему усвоению организмом крахмала и последующему гидролизу до глюкозы. В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Применяется также для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т.д.

Целлюлоза – наиболее распространенный растительный полисахарид. Она обладает большой механической прочностью и исполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50-70% целлюлозы, хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу. Как и у крахмала, структурной единицей целлюлозы является D- глюкопираноза, звенья которой связаны (1-4) -гликозидными связями. Однако, от крахмала целлюлоза отличается β - конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением:



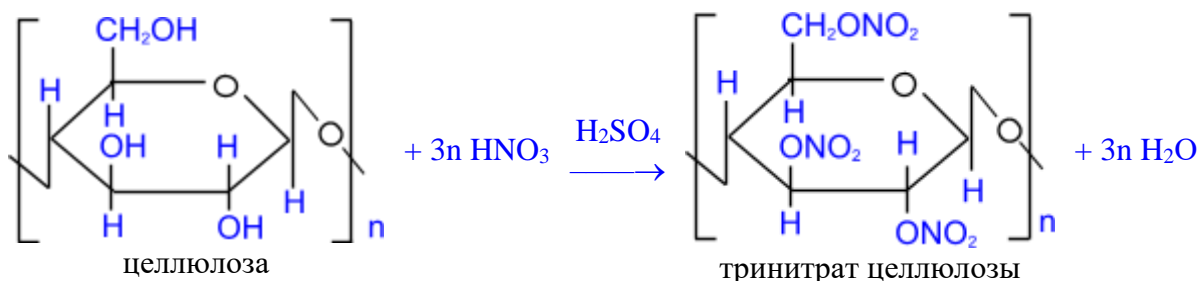
Целлюлоза состоит из нитевидных молекул, которые водородными связями гидроксильных групп внутри цепи, а также между соседними цепями собраны в пучки. Именно такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу идеальным материалом для построения клеточных стенок.

β - Гликозидная связь не разрушается пищеварительными ферментами человека, поэтому целлюлоза не может служить ему пищей, хотя в определенном количестве является необходимым для нормального питания балластным веществом. В желудках жвачных животных имеются ферменты, расщепляющие целлюлозу, поэтому такие животные используют клетчатку в качестве компонента пищи.

Несмотря на нерастворимость целлюлозы в воде и обычных органических растворителях, она растворима в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди в аммиаке), а также в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

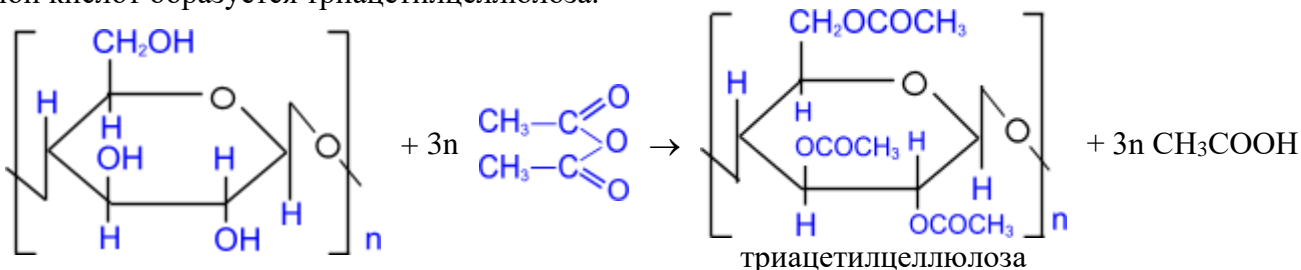
Как и крахмал, целлюлоза при кислотном гидролизе дает глюкозу.

Целлюлоза – многоатомный спирт, на элементную ячейку полимера приходится три гидроксильных группы. В связи с этим, для целлюлозы характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров). Наибольшее практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом.



Полностью этерифицированная клетчатка известна под названием пироксилин, который после соответствующей обработки превращается в бездымный порох. В зависимости от условий нитрования можно получить динитрат целлюлозы, который в технике называется коллоксилином. Он так же используется при изготовлении пороха и твердых ракетных топлив. Кроме того, на основе коллоксилина изготавливают целлулоид.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии уксусной и серной кислот образуется триацетилцеллюлоза.



Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) является ценным продуктом для изготовления негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Для этого ацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола и этот раствор продавливают через фильеры в поток теплого воздуха. Растворитель испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити ацетатного шелка.

Целлюлоза не дает реакции "серебряного зеркала".

Говоря о применении целлюлозы, нельзя не сказать о том, что большое количество целлюлозы расходуется для изготовления различной бумаги. Бумага – это тонкий слой волокон клетчатки, проклеенный и спрессованный на специальной бумагоделательной машине.

Из приведенного выше уже видно, что использование целлюлозы человеком столь широко и разнообразно, что применению продуктов химической переработки целлюлозы можно посвятить самостоятельный раздел.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите альдегидные формулы D- глюкозы, D- фруктозы.
2. Что такое L- и D-, α- и β- формы сахара?
3. Напишите возможные циклические формы глюкозы.
4. Что такое полуацетальный гидроксил? Какие химические свойства сахаров он определяет?
5. Напишите уравнения реакций образования мальтозы и целлобиозы. Чем отличаются формулы этих дисахаридов?
6. Приведите примеры восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.
7. Гидролиз крахмала и клетчатки. Какие промежуточные и конечные продукты при этом образуются?

Контрольные задания

190. Напишите реакции окисления (в разных условиях) и восстановления D-глюкозы.
191. Напишите проекционные формулы по Фишеру следующих моносахаридов: а) D- и L-галактозы; б) D- и L-фруктозы. Для галактозы напишите уравнения реакций окисления.
192. Изобразите перспективные (по Хеуорсу) формулы моносахаридов: а) α- и β-D-глюкопиранозы; б) α- и β-D-галактопиранозы. Для одной из них напишите уравнение реакции взаимодействия с этиловым спиртом в присутствии хлороводорода.
193. Составьте схемы реакций восстановления D-глюкозы и D-рибозы. К каким группам моносахаридов они относятся?
194. Напишите уравнения реакций окисления D-глюкозы и D-рибозы аммиачным раствором гидроксида серебра (до альдоновых кислот). Назовите.
195. Напишите уравнения реакций окисления D-глюкозы: а) бромной водой (образование альдоновой кислоты); б) азотной кислотой (образование альдаровой кислоты); в) пероксидом водорода в присутствии хлорида железа (III).
196. Напишите уравнение реакции взаимодействия D-глюкозы с гидроксидом меди (II)? Какая кислота при этом образуется?

197. Напишите уравнения реакций D-глюкозы со следующими веществами: а) азотной кислотой; б) синильной кислотой; в) водородом (в присутствии никеля). Назовите полученные вещества.

198. Напишите уравнения реакций D-глюкозы со следующими реагентами: а) C_2H_5OH в присутствии сухого; б) уксусным ангидридом; в) йодистым этилом.

199. В чем проявляются особые свойства полуацетального (гликозидного) гидроксила по сравнению со спиртовыми гидроксилами? Напишите схемы взаимодействия (в присутствии HCl как катализатора) α - и β -D-глюкопиранозы с пропиловым спиртом. К какому классу относятся образующиеся соединения?

200. Напишите уравнения реакций с хлорангидридом уксусной кислоты: а) для D-фруктозы в фуранозной форме; б) α -D-галактопиранозы.

201. Напишите схемы образования: а) мальтозы; б) целлобиозы. К каким типам дисахаридов они относятся? Почему?

202. Напишите схемы образования: а) лактозы; б) сахарозы. К каким типам дисахаридов они относятся? Почему?

203. Напишите схемы действия метилового спирта (в присутствии катализатора HCl): а) на мальтозу; б) на лактозу.

204. Напишите схемы реакций, протекающих при действии избытка хлорангидрида уксусной кислоты на целлобиозу в α -форме.

205. Способна ли сахароза к таутомерии? В чем сходство и различие сахарозы с мальтозой в следующих реакциях: а) отношение к гидролизу; б) отношение к окислению аммиачным раствором серебра?

206. Напишите схему реакции гидролиза сахарозы. В чем заключается явление инверсии? Что такое инвертный сахар?

207. С помощью каких химических реакций можно отличить сахарозу от лактозы?

208. Напишите схемы реакций гидролиза мальтозы и сахарозы. Какие соединения при этом образуются?

209. При осторожном окислении мальтозы образуется мальтобионовая кислота. Напишите уравнение этой реакции.

210. Напишите уравнение реакции окисления целлобиозы в мягких условиях.

211. Напишите уравнение реакции окисления лактозы в мягких условиях.

212. Напишите фрагменты строения крахмала и целлюлозы, поясните сходства и различия в строении их молекул.

213. Укажите, чем отличается амилоза от амилопектина. Приведите их структурную формулы. Напишите схему гидролиза крахмала. Какие промежуточные и какой конечный продукт получают при его гидролизе?

214. С помощью каких качественных реакций можно различить глюкозу, сахарозу и крахмал? Приведите пояснения и уравнения реакций.

215. Изобразите перспективные формулы (по Хеуорсу) следующих дисахаридов: а) мальтоза; б) целлобиоза; в) сахароза; г) лактоза. Какие из перечисленных дисахаридов относятся к восстанавливающим и какие - к невосстанавливающим? В чем сходство и различие в строении?

216. Какое вещество получится при взаимодействии лактозы с метиловым спиртом в присутствии сухого хлороводорода?

217. Напишите уравнение реакции сахарозы с избытком уксусного ангидрида. Назовите полученное вещество.

218. Напишите схемы гидролиза: а) крахмала; б) целлюлозы. Какие промежуточные продукты образуются? Что получается при полном гидролизе?

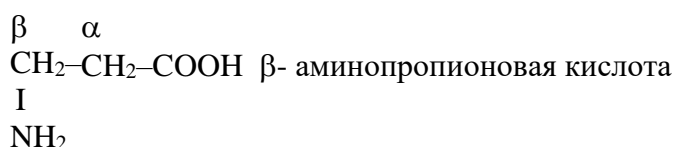
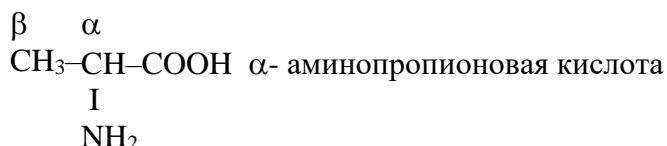
219. Напишите схемы образования эфиров целлюлозы: а) нитрата; а) ацетата. Каково их практическое значение?

220. Напишите схемы реакций действия на сахарозу: а) избытка хлористого ацетила; б) избытка уксусного ангидрида. Назовите продукты реакций.

221. Напишите схемы реакций, протекающих при действии избытка хлорангидрида уксусной кислоты а) на мальтозу в α -форме; б) на лактозу в β -форме. Назовите продукты реакций.

12. АМИНОКИСЛОТЫ, БЕЛКИ

Аминокислотами называются соединения, в молекуле которых содержатся одновременно аминные и карбоксильные группы. Аминокислоты можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в углеводородном радикале которых атомы водорода замещены на одну или более аминогрупп. Аминокислоты, которые не синтезируются в организме животных, называются незаменимыми. Аминокислоты важны тем, что из них синтезируют белок, в которых они связаны пептидной связью.



Чаще всего термин "аминокислота" применяют для обозначения карбоновых кислот, аминогруппа которых находится в α -положении, т.е. для α -аминокислот. В зависимости от природы радикала (R) – аминокислоты делятся на алифатические, ароматические и гетероциклические.

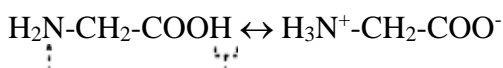
Способы получения

1. Важнейший источник аминокислот – природные белки, при гидролизе которых образуются смеси α -аминокислот. Разделение этой смеси – довольно сложная задача, однако по обыкновению одна или две аминокислоты образуются в значительно больших количествах, чем все другие, и их удастся выделить достаточно просто.

2. Синтез аминокислот из галогенозамещенных кислот действием аммиака.

Химические свойства

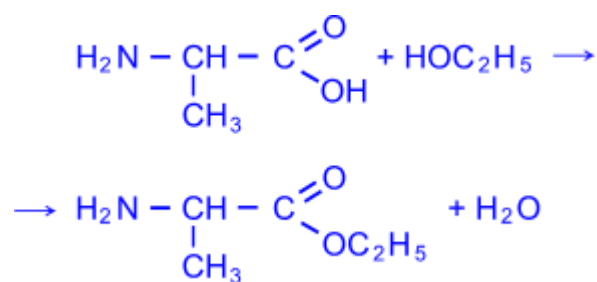
1. Некоторые свойства аминокислот, в частности высокая температура плавления, объясняется своеобразным их строением. Кислотная (---COOH) и основная (---NH_2) группы в молекуле аминокислоты взаимодействуют друг с другом, образуя внутренние соли (биполярные ионы). Например, для глицина



2. Вследствие наличия в молекулах аминокислот функциональных групп кислотного и основного характера α -аминокислоты являются амфотерными соединениями, т.е. они образуют соли как с кислотами, так и со щелочами.

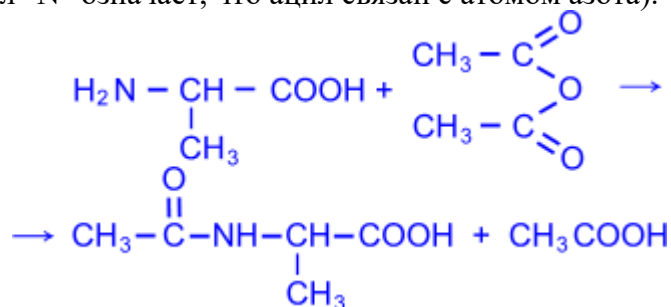


3. В реакции со спиртами образуются сложные эфиры.

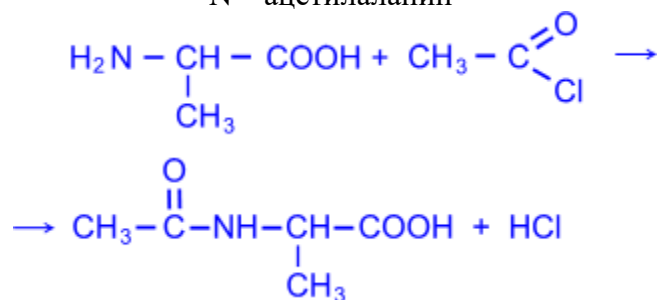


Этиловый эфир аланина

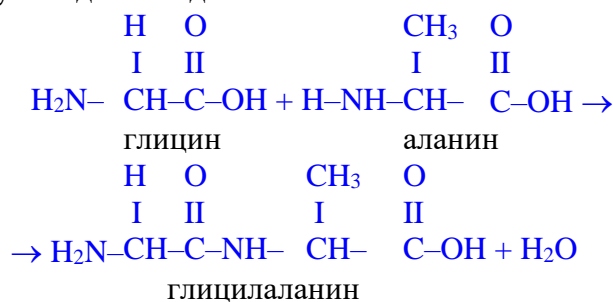
4. α- Аминокислоты можно ацилировать, в частности, ацетилировать, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом. В результате образуются N- ацильные производные α- аминокислот (символ "N" означает, что ацил связан с атомом азота).



N – ацетилаланин



5. α- Аминокислоты вступают друг с другом в реакцию поликонденсации, приводя к амидам кислот. Продукты такой конденсации называются пептидами. При взаимодействии двух аминокислот образуется дипептид:



При конденсации трех аминокислот образуется трипептид и т.д.

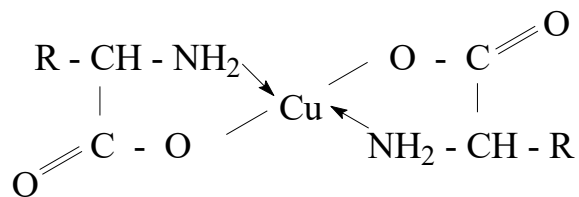


Связь $-\text{C}-\text{NH}-$ называется пептидной связью.

6. При действии азотистой кислоты на аминокислоты реакция протекает так же, как и в случае аминов. Из первичных аминов образуются спирты, из аминокислот - оксикислоты.

Особую группу составляют реакции, связанные с наличием и взаимным влиянием аминно- и карбоксильных групп. Это отношение аминокислот к нагреванию. α-Аминокислоты при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения – дикетопиперазины. β-Аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты. γ-

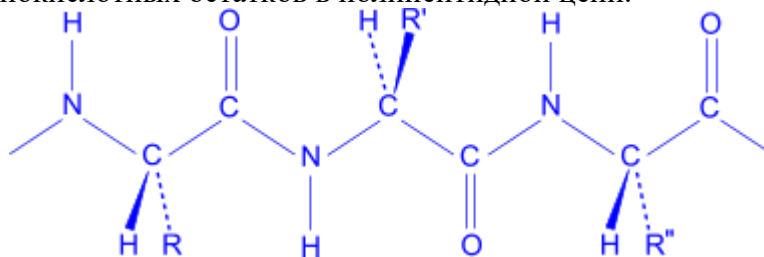
α -Аминокислоты при взаимодействии с гидроксидом меди (II) образуют комплексные соли:



Ни один из известных нам живых организмов не обходится без белков. Белки служат питательными веществами, они регулируют обмен веществ, исполняя роль ферментов – катализаторов обмена веществ, способствуют переносу кислорода по всему организму и его поглощению, играют важную роль в функционировании нервной системы, являются механической основой мышечного сокращения, участвуют в передаче генетической информации и т.д. Как видно, функции белков в природе универсальны. Белки входят в состав мозга, внутренних органов, костей, кожи, волосяного покрова и т.д. Основным источником α -аминокислот для живого организма служат пищевые белки, которые в результате ферментативного гидролиза в желудочно-кишечном тракте дают α -аминокислоты. Многие α -аминокислоты синтезируются в организме, а некоторые необходимые для синтеза белков α -аминокислоты не синтезируются в организме и должны поступать извне. Такие аминокислоты называются незаменимыми. К ним относятся валин, лейцин, треонин, метионин, триптофан и др. (см. таблицу). При некоторых заболеваниях человека перечень незаменимых аминокислот расширяется.

Конструкция полипептидной цепи одинакова для всего многообразия пептидов и белков. Эта цепь имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся метиновых (CH) и пептидных (CONH) групп. Различия такой цепи заключаются в боковых радикалах, связанных с метиновой группой, и характеризующих ту или иную аминокислоту. Один конец цепи со свободной аминогруппой называется N- концом, другой, на котором находится аминокислота со свободной карбоксильной группой, называется C- концом. Пептидные и белковые цепи записываются с N- конца. Иногда пользуются специальными обозначениями: на N- конце пишется NH- группа или только атом водорода -H, а на C- конце - либо карбоксильная COOH- группа, либо только гидроксильная OH- группа.

Первичная структура белка - специфическая аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура белка - конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.

Третичная структура белка - трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет дисульфидных мостиков –S–S– между цистеиновыми остатками и ионных взаимодействий.

Четвертичная структура белка - структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина.

Химические свойства

1. Денатурация. Утрата белком природной (нативной) конформации, сопровождающаяся обычно потерей его биологической функции, называется *денатурацией*. С точки зрения структуры белка – это разрушение вторичной и третичной структур белка, обусловленное воздействием кислот, щелочей, нагревания, радиации и т.д. Первичная структура белка при денатурации сохраняется. Денатурация может быть обратимой (так называемая, ренатурация) и необратимой. Пример необратимой денатурации при тепловом воздействии – свертывание яичного альбумина при варке яиц.

2. Гидролиз белков – разрушение первичной структуры белка под действием кислот, щелочей или ферментов, приводящее к образованию α -аминокислот, из которых он был составлен.

3. Качественные реакции на белки:

а) Биуретовая реакция – фиолетовое окрашивание при действии солей меди (II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.

б) Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

в) Реакция Миллона.

г) Нингидринная реакция.

Вопросы для самоконтроля

1. Как подразделяются аминокислоты в зависимости от строения углеродного радикала, количества карбоксильных и аминогрупп, входящих в молекулы аминокислоты?

2. Напишите реакции диссоциации аминокислот. Объясните, почему они обладают амфотерными свойствами?

3. Какие соединения называются полипептидами?

4. Классификация белков. Какие белки называются простыми, сложными?

5. Назовите основные качественные реакции на белки.

Контрольные задания

222. Подвергните нагреванию α -, β -, γ -аминобутановые кислоты. Назовите полученные соединения.

223. В чем заключается амфотерность аминокислот? Напишите уравнения соответствующих реакций.

224. Напишите уравнения реакций действия соляной кислоты: а) на глицин; б) на аланин. Назовите полученные соединения.

225. Напишите уравнения реакций KOH: а) с аланином; б) лейцином. Назовите полученные соединения.

226. Напишите схемы реакций, при которых образуются: а) метиловый эфир глицина; б) этиловый эфир аланина.

227. Напишите уравнения реакций получения амида аланина, хлорангидрида глицина.

- 228.** Напишите уравнения действия азотистой кислоты на: г) глицин; б) аланин; в) лизин. Назовите полученные соединения.
- 229.** Напишите уравнения реакций взаимодействия следующих соединений: а) глицина и хлористого ацетила; б) аланина и хлорангидрида пропионовой кислоты.
- 230.** Напишите уравнения реакций ацилирования при действии уксусного ангидрида на аминокислоты: а) глицин; б) аланин; в) глутаминовую кислоту.
- 231.** Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании: а) γ -аминовалериановой кислоты; б) β -аминоизомасляной кислоты; в) α -аминомасляной кислоты. Назовите образующиеся соединения.
- 232.** Напишите уравнения реакций получения аминокислот, исходя из: а) α -хлормасляной кислоты; б) α -хлоризомасляной кислоты. Назовите аминокислоты.
- 233.** Напишите схему последовательных превращений при оксинитрильном синтезе α -аминокислот, если в качестве исходных соединений взять: а) пропионовый альдегид; б) бутанон. Назовите аминокислоты и промежуточные соединения.
- 234.** Напишите схемы образования дипептидов: а) из глицина; б) из аланина; в) из серина. Назовите дипептиды.
- 235.** Напишите схемы образования дипептидов: а) из глицина и аланина; б) из аланина и глицина; в) из глицина и лейцина.
- 236.** Получите дипептид фенилаланил-глицин.
- 237.** С глицином проведите следующие реакции: а) с метиловым спиртом; б) с аммиаком; в) с гидроксидом натрия.
- 238.** Получите трипептид аланил-глицил-серин.
- 239.** Напишите схему получения трипептида из глицина, аланина, цистеина.
- 240.** Напишите уравнение реакции 2-метилпропановой кислоты с бромом, и полученного соединения с избытком аммиака.
- 241.** Напишите уравнения реакций взаимодействия глицина с водным раствором щелочи и соляной кислотой.
- 242.** Подвергните нагреванию α -, β -, γ -аминопентановые кислоты.
- 243.** Что такое полипептиды? Какие соединения называются белками? Напишите формулу трипептида глицил-серил-аланина. Отметьте пептидную связь.

13. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения широко распространены в природе и имеют большое биологическое и практическое значение. Многие из них имеют связь с алкалоидами, белками и некоторыми природными красящими веществами. Большое практическое значение имеют пяти- и шестичленные соединения, содержащие азот.

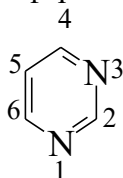
Циклические соединения, у которых циклы образованы не только углеродными атомами, но и атомами других элементов – гетероатомами (O, S, N), - называются гетероциклическими. Гетероциклические соединения делят по размерам цикла и числу гетероатомов в цикле.

Среди этих соединений наибольшее значение имеют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения. Типичные гетероциклические соединения обладают ароматическим характером. Однако, наличие гетероатома сказывается на распределении электронной плотности. Например, в пятичленных гетероциклах (в фуране, тиофене, пирроле) электронная плотность смещена от гетероатома в сторону кольца и максимальна в α -положениях. Поэтому в α -положениях наиболее легко идет реакция электрофильного замещения (S_E).

Ароматический характер пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом обусловлен взаимодействием четырех π - электронов 4- углеродных атомов с двумя свободными p- электронами гетероатома.

В шестичленных циклах (например, пиридине) гетероатом, связанный с углеродом двойной связью, оттягивает на себя π -электронную плотность цикла, поэтому электронная плотность в молекуле пиридина понижена в α и γ -положениях. Это согласуется с предпочтительной ориентацией в эти положения реагентов при нуклеофильном замещении (S_N). Так как в пиридине электронная плотность больше в β - положении, то электрофильный реагент ориентируется в β - положение.

При изучении гетероциклов с двумя гетероатомами особо обратить внимание на пиримидин и его производные: урацил, тимин, цитозин. Пиримидиновое ядро встречается в многочисленных природных продуктах: витаминах, коферментах и нуклеиновых кислотах:



пиримидин

Электрофильное замещение для пиримидина проходит в положении 5; нуклеофильное (как и для пиридина) затруднено и атаке подвергается атом углерода в положениях 4 и 6.

Сложная гетероциклическая система, состоящая из двух конденсированных гетероциклов – пиримидина и имидазола называется ядром пурина.

Пуриновая группировка лежит в основе многих соединений, прежде всего нуклеиновых кислот, в которые она входит в виде пуриновых оснований: аденина (6-аминопурин) и гуанина (2-амино-6-оксипурин).

Интерес представляет кислородное производное пурина - мочевая кислота (2,6,8 – три-оксипурин).

Вопросы для самоконтроля.

1. Объясните, что представляют собой гетероциклы, напишите структурные формулы гетероциклов пурина, пиримидина.
2. Напишите структурные формулы гетероциклов, входящих в состав аминокислот.
3. Чем отличается ДНК от РНК?

Контрольные задания

244. Что такое гетероциклические соединения? Дайте определение, приведите примеры пяти- и шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом.

245. Напишите уравнения реакций гидрирования: а) фурана; б) тиафена. Назовите образующиеся соединения.

246. Напишите уравнения реакций (с одной молекулой реагента): а) хлорирования фурана; б) сульфирования тиафена. Назовите образующиеся соединения.

247. Напишите уравнения реакций (с одной молекулой реагента): а) нитрования тиафена; б) бромирования тиафена. Назовите образующиеся соединения.

248. Напишите для фурфурола уравнения реакций: а) окисления; б) восстановления альдегидной группы. Назовите образующиеся соединения.

249. Напишите схемы реакций окисления: а) α -метилпиридина; б) β -метилпиридина. Назовите образующиеся соединения. Какое из них называется никотиновой кислотой.

250. Напишите для пиридина уравнения следующих реакций: а) бромирования; б) нитрования; в) сульфирования. Назовите образующиеся соединения.

251. Напишите уравнения реакций образования солей пиридина при действии на него кислот: а) соляной; б) серной. Почему пиррол в отличие от пиридина не обладает основными свойствами?

252. Напишите схемы электронного строения пятичленных гетероциклов – фурана, пиррола, тиафена – и поясните, почему они обладают свойствами ароматических соединений?

253. Приведите реакции, иллюстрирующие ароматичность пятичленных гетероциклов.

254. Напишите формулы известных Вам алкалоидов. Производными каких гетероциклов они являются?

255. Ю.К. Юрьевым (1936) был найден общий способ превращения пятичленных гетероциклов. Приведите схему данных реакций.

256. Какой гетероцикл лежит в основе строения триптофана? Приведите схему метаболизма триптофана в живом организме.

257. Что представляют собой АТФ, АДФ, АМФ? Напишите их формулы. Какова биологическая роль?

258. Напишите схемы образования нуклеозидов: а) аденозина; б) гуанидина.

259. Напишите схемы образования нуклеозидов: а) 2-дезокситимидина; б) 2-дезоксцитидина.

260. Напишите схемы образования нуклеозидов: а) уридина; б) цитидина.

261. Из каких составных частей состоят нуклеиновые кислоты? Напишите соответствующие структурные формулы.

262. Напишите формулы азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот.

Список рекомендуемой литературы

1. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для бакалавров / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. - 8-е изд. - М. : Юрайт, 2013. - 608 с. - (Бакалавр. Базовый курс).
2. Грандберг, И. И. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебник для бакалавров : рек. УМО по образованию / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. - 8-е изд. -М. : Юрайт, 2013. - 608 с. – Режим доступа: <http://biblio.bsau.ru/metodic/20901.pdf>
3. Сафаров М.Г., З.Валеев Ф.А., Сафарова В.Г., Файзуллина Л.Х. Основы органической химии. М.: Химия. 2012. 536 с.
4. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия: учебник для студентов вузов. М.: Дрофа, 2010.-543 с.